

190. Alex. Naumann: Ueber die Kahlbaum'sche sogenannte »specifische Remission« als Ausdruck der Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Luftdruck.

(Eingegangen am 28. März.)

G. Kahlbaum¹⁾ hat das Sieden zahlreicher organischer Flüssigkeiten in einer Platinblase unter Luftdurchleiten bei verschiedenen sehr niedrigen Drucken im luftverdünnten Raum und dann für jeden Fall auch bei 760 mm untersucht. Die gefundenen Zahlen wurden der Art graphisch dargestellt, dass auf der Abscissenaxe eines Coordinatensystems die Druckhöhen und als Ordinaten die entsprechenden Siedetemperaturen aufgetragen, die so gewonnenen Punkte durch eine stetige gekrümmte Linie zu der Siedekurve verbunden und diese bis zum Drucke von 760 mm verlängert wurde, unter Behandlung der Kurve als gerade Linie für die Punkte über ± 100 mm. Die Betrachtung dieser Kurven führte dann zu einer Reihe von a. a. O. mitgetheilten Schlüssen.

Kahlbaum hat aber ferner geglaubt durch die Einführung einer neuen Grösse, der »specifischen Remission«, deren Werthe ebenfalls als Kurven dargestellt wurden, einen besonders ausgiebigen Einblick in die Wechselbeziehungen zwischen Siedetemperatur und Druck sowohl für die nämliche als auch für verschiedene Verbindungen gewonnen zu haben.

Die folgenden kurzen Darlegungen sollen zeigen, dass die Verhältnisse und Regelmässigkeiten, welche Kahlbaum aus der Vergleichung der specifischen Remissionen folgert, entweder viel sicherer und deutlicher schon aus den ursprünglichen Siedepunktskurven erhellen, oder in weitaus bezeichnenderer Gestaltung nach der bislang üblichen Betrachtungsweise sich ergeben, oder ganz werthlos sind.

Kahlbaum nennt specifische Remission das Verhältniss der Siedetemperaturabnahme zu der entsprechenden Druckabnahme, wobei immer vom Siedepunkt bei 760 mm Druck ausgegangen wird. Es sei S der Siedepunkt beim Druck $p = 760$ mm und S_1 der Siedepunkt beim Druck p_1 , so ist die specifische Remission $\frac{S - S_1}{p - p_1}$.

Durch die Vergleichung seiner ursprünglichen Versuchswerthe war Kahlbaum zu dem Ergebniss gelangt: »Die Siedekurven sind für

¹⁾ Diese Berichte 1883, XVI, 2476 bis 2484 und 1884, XVII, 1245 bis 1272; ausführlicher mit Zeichnungen und vielen Kurventafeln in einer Sonderschrift: »Siedetemperatur und Druck in ihren Wechselbeziehungen«. Studien und Vorarbeiten von Georg W. A. Kahlbaum. Leipzig, Joh. Ambr. Barth 1885.

alle Körper verschieden, doch tritt die Verschiedenheit, die zwar im ganzen Verlauf ausgedrückt ist, erst bei niederem Druck besonders deutlich hervor«; und: »Die Siedetemperatur nimmt erst vom Druck ± 50 mm an bedeutend ab. Ein Sieden im halben oder viertels Vacuum ist werthlos.« Hiernach muss es schon von vornherein ganz besonders Wunder nehmen, dass trotzdem Kahlbaum die Siedepunktsabnahmen auf einen Druck von 760 mm bezieht, dass Er das Wesen der Verhältnisse und Regelmässigkeiten von einem äusserst entfernten Standpunkte aus am besten wahrnehmen zu können wähnt, obgleich nach seiner eigenen Meinung auf dem weiten Wege dorthin, wenigstens von ± 100 mm bis 760 mm, nichts Werthvolles liegt.

Wenn ferner Kahlbaum die Ueberzeugung ausspricht: »Zweifels- ohne ist der Druck 760 mm, den als Normaldruck anzunehmen man sich gewöhnt hat, ein ziemlich willkürlich gewählter«; so darf man um so mehr erstaunt sein, warum Kahlbaum des Vergleichs halber die specifischen Remissionen nicht auch einmal auf einen anderen Druck, z. B. auf 100 mm bezogen hat, zumal Derselbe gerade von ± 100 mm bis zu 760 mm ohnehin die Siedekurven nur durch eine gerade Linie darstellt. Bei Anstellung dieses vergleichenden Versuchs würde Kahlbaum nicht die gleichen Beziehungen zwischen den Differenzen der specifischen Remissionen mit dem Ausgangspunkt 100 mm gefunden haben, wie derjenigen mit dem Ausgangspunkt 760 mm. Er würde die Entdeckung gemacht haben, dass seine willkürliche Betrachtungsweise nur in entferntem Zusammenhang mit dem wirklichen Verlauf der Kurven steht, welcher für jeden Punkt derselben nicht einfacher und unmittelbarer bezeichnet werden kann als durch den jeweiligen Neigungswinkel zur Abscissenaxe, dessen Tangente zugleich das Verhältniss der Siedepunktszunahme zur Druckzunahme, den Differentialquotienten ausdrückt. Freilich würde Kahlbaum bei diesem Vergleich die Grössenänderungen der beiderseitigen specifischen Remissionen in gleichem Sinne wahrgenommen haben, da sein Verfahren der Verquickung mit Unwesentlichem zwar die vorhandenen für den jeweiligen Verlauf der Kurven bezeichnenden Merkmale fast bis zur Unkenntlichkeit abschwächt, immerhin aber die unmittelbaren Folgerungen des allgemeinen Erfahrungssatzes nicht ganz zu verwischen vermag, dass die gleichen Druckänderungen zugehörigen Siedetemperaturänderungen mit steigendem Druck abnehmen.

Fasst man die Kahlbaum'sche specifische Remission geometrisch auf, so ist das Verhältniss $\frac{S-S_1}{p-p_1}$ nichts anderes als die Tangente des Winkels, welchen die durch die Endpunkte der Ordinaten S und S₁ gehende gerade Linie mit der Abscissenaxe bildet. Da nun die mit zunehmendem Druck stets ansteigende Siedepunktskurve concav zur Abscissenaxe ist und S für den nämlichen Körper stets das

gleiche bleibt, so müssen für abnehmende S_1 die Winkel und somit auch deren Tangenten immer grösser werden.

Will man den Verlauf der Siedekurve durch eine Winkelfunktion darstellen, so liegt doch nichts näher und führt nichts besser zum Ziele, als für jeden Punkt derselben den vorhin schon erwähnten Winkel zu Grunde zu legen, welchen die Kurve selbst mit der Abscissenaxe bildet. Die Tangente eines solchen Winkels würde für zwei so nahe gelegene S_1 und S_2 , dass die gerade Verbindungslinie ihrer auf der Kurve gelegenen Endpunkte mit dem zwischen diesen liegenden Kurvenstück als zusammenfallend angesehen werden darf, das Verhältniss $\frac{S_1 - S_2}{p_1 - p_2}$ darstellen, also unmittelbar das Verhältniss der Siedepunktänderung zur Druckänderung für zwei nahe gelegene Drucke und zugehörige Siedepunkte, oder mit einem anderen Worte den Differentialquotienten $\frac{dS}{dp}$, das Verhältniss einer sehr kleinen Siedetemperaturänderung zu der zugehörigen Druckänderung für den betreffenden sehr kleinen Kurvenabschnitt. Auch diese Winkel der verschiedenen kleinen Kurvenabschnitte zur Abscissenaxe werden mit abnehmendem S immer grösser. Dieselben sind aber an sich schon und besonders für niedere Drucke bedeutend grösser als die entsprechenden den Kahlbaum'schen specifischen Remissionen zu Grunde liegenden sekundären Winkel. In Folge dessen werden ihre Tangenten in wesentlich anderen Beziehungen stehen als die Kahlbaum'schen specifischen Remissionen und zwar gerade für den Verlauf der Kurve bei niedrigeren Drucken, welchem ja Kahlbaum fast ausschliesslichen Werth beilegt.

Wie wenig sich Kahlbaum über die eigentliche Bedeutung seiner specifischen Remissionen klar ist und dadurch deren Berechtigung als »Forschungsmethode« überschätzt, ergibt sich z. B. in schlagender Weise aus folgendem besonders betonten Resultate und seiner Auffassung desselben: »Im gleichen Sinne wie der Siedepunkt eines Körpers durch Ein- oder Austreten eines Atoms oder Atomkomplexes geändert wird, ändert sich auch die specifische Remission. So einfach dieses Abhängigkeitsverhältniss ist, so ist es doch nicht, wie es wohl scheinen möchte, selbstverständlich.«

Und doch ist es selbstverständlich! da ja die Versuche, deren Ergebnisse durch die Curven dargestellt werden, lehren, dass die Differenzen der Siedepunkte und zwar nicht allein homologer Körper bei niederem Druck geringer sind als bei gewöhnlichem Luftdruck und überhaupt mit steigendem Drucke zunehmen. Wäre sich Kahlbaum bewusst gewesen, dass seine specifischen Remissionen die Tangenten der Winkel darstellen, welche die Verbindungslinien der den Drucken p mm und 760 mm entsprechenden Siedepunktordinatenendpunkte mit der Abscissenaxe bilden, so würde ihn die einfache Construction

dieser Winkel belehrt haben, dass derjenige für die höher siedende Substanz stets grösser ist als derjenige für die niedriger siedende, und er hätte so äusserst bequem die obige Beziehung erschliessen können. In gewöhnlicher Sprache und in üblicher Anschauungsweise, welche den Kahlbaum'schen Begriff »specifische Remission« nicht kennen, drückt sich aber das ganze Verhältniss noch viel einfacher und anschaulicher, und zwar in verschiedenen beliebigen Variationen, folgendermassen aus: da die Siedepunktsdifferenzen zweier Körper mit steigendem Druck zunehmen: so steigt, von zu gleichem Druck gehörigen Punkten an, die Siedetemperaturcurve des höher siedenden Körpers steiler an als diejenige des niedriger siedenden; oder, so ist das Verhältniss der Siedepunktszunahme zur Druckzunahme für den höher siedenden Körper grösser als für den niedriger siedenden; oder, so sind die entsprechenden Differentialquotienten, welche identisch sind mit den Tangenten der Neigungswinkel entsprechender Curvenstücke zur Abscissenaxe, für den höher siedenden Körper grösser als für den niedriger siedenden.

Ohne Zweifel wird sich Kahlbaum an die wiederholt angedeutete übliche Betrachtungsweise anlehnen und seine specifischen Remission als hinderlichen Ballast über Bord werfen müssen, um bezüglich des Abhängigkeitsverhältnisses der Siedetemperatur vom Luftdruck in seinen jedenfalls werthvollen Versuchsergebnissen weitere Beziehungen und Gesetzmässigkeiten zu erkennen, welche mit denselben in engem wesentlichen Zusammenhange stehen. Den dem Drucke von 0mm entsprechenden Siedepunkt würde er durch Construction der Differentialquotientencurve und weitere Ausdehnung derselben mit demjenigen Genauigkeitsgrade finden können, den Construction und die ihr zu Grunde liegenden Beobachtungswerthe überhaupt zu erreichen gestatten. Der von ihm gewählten Bestimmung desselben durch Verlängerung der Curve der specifischen Remissionen darf nach vorstehenden Ausführungen die Verlängerung der ursprünglichen Siedepunktscurven his zum Durchschnitt mit der Ordinatenaxe entschieden vorgezogen werden.

Hiermit glaube ich dem oben vorgesteckten Ziele zur Genüge entsprochen und nachgewiesen zu haben, dass sich Kahlbaum bezüglich des Werths seiner »specifischen Remission« in eine irreleitende Selbsttäuschung verstrickt hat. Wenn ich auch nicht voraussetzte, dass diese sich auf die Leser seiner betreffenden Entwicklungen übertragen werde, so wollte ich doch Letzteren und Herrn Kahlbaum selbst durch die vorgelegten kurzen Andeutungen die Urtheilsbildung erleichtern, die wohl zu keinem andern Schlusse führen wird, als dass die Einführung des Kahlbaum'schen Begriffs der specifischen Remission ein verfehlttes Beginnen ist.

Giessen, 27. März 1885.