

**549. W. Ramsay und S. Young: Ueber die sogenannte »spezifische Remission« von Kahlbaum und die wahre Beziehung zwischen Druck und Siedetemperatur der Flüssigkeiten.**

(Eingegangen am 19. October.)

G. W. A. Kahlbaum<sup>1)</sup> hat eine Reihe von Versuchen beschrieben, durch die er die Siedepunkte von zahlreichen Flüssigkeiten bei verschiedenen Drucken, und dabei eine neue charakteristische Grösse gefunden zu haben glaubt, welche er »spezifische Remission« genannt hat. Seine Abhandlungen sind in neuerer Zeit von Naumann<sup>2)</sup> kritisiert worden und nach unserer Meinung mit grosser Berechtigung. Es wird daher nicht nöthig sein, diese Kritik unsererseits zu wiederholen; dagegen sei es uns erlaubt, erstens die Unrichtigkeit der Kahlbaum'schen experimentellen Bestimmungen zu beweisen, und zweitens die wahre gesetzmässige Beziehung zwischen Druck und Siedepunkt anzudeuten.

In einer früheren Abhandlung<sup>3)</sup> haben wir bewiesen, dass bei einem festen Körper, z. B. Campher, für jeden Druck eine constante Temperatur besteht, bei welcher der Körper sich verflüchtigt. Diese Temperatur haben wir die Verflüchtigungstemperatur genannt (Volatilising-point) und behaupten, dass sie dasselbe für einen festen Körper bedeutet, was der Siedepunkt für eine Flüssigkeit ist. Bei einem constanten Druck kann diese Temperatur nicht überschritten werden. Wird durch stärkeres Heizen dem festen Körper mehr Wärme zugeführt, so verdampft er schneller, doch wird seine Temperatur dabei nicht erhöht. Dies wird durch genaue Versuche bestätigt in einer zweiten Abhandlung<sup>4)</sup>. Zuletzt haben wir zwei Abhandlungen<sup>5)</sup> veröffentlicht, in deren erster wir zeigen, dass die vorgeschlagene Methode auch für Bestimmungen der Dampfspannung von Flüssigkeiten sich anwenden lässt, und in deren zweiter wir eine Methode beschreiben, bei welcher beliebige constante Temperaturen erreicht und erhalten werden können, indem der zu erhitzende Apparat durch einen Dampf umhüllt wird, welcher seine constante Temperatur behält, indem er aus einer unter constantem Druck siedenden Flüssigkeit sich entwickelt.

Wir haben in den oben citirten Abhandlungen genügend bewiesen, dass Ueberhitzung eines in Dampf steckenden Thermometers nur dann vermieden wird, wenn man die Kugel mit Baumwolle oder dergleichen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2476; XVII, 1245; XVIII, 2100.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 1973.

<sup>3)</sup> Transactions of the Royal Society Part I, 1884.

<sup>4)</sup> Transactions of the Royal Society Part II, 1884.

<sup>5)</sup> Journ. of the Chemical Society.

Material sorgfältig einwickelt; denn dann und nur dann findet Verdampfung an der Oberfläche statt. Es ist gewiss wahr, dass, wenn das Thermometer sich weit von der siedenden Flüssigkeit im Dampf befindet, die Ueberhitzung eine unbeträchtliche ist. Doch ist es immerhin nöthig, sich sorgfältig dagegen zu wahren. Diese Versuche haben nach unserer Meinung vollständig bewiesen, was von keinem Physiker bezweifelt worden ist, bis Carnelley seine jetzt aufgegebene Entdeckung des warmen Eises publicirte, nämlich dass die statischen und die dynamischen Methoden der Messung von Dampfspannungen identische Resultate ergeben. Dass eine Flüssigkeit sich überhitzen lässt und dass der aus ihr steigende Dampf auch überhitzt werden kann, lässt sich nicht bezweifeln. Doch ist es wohl bekannt, dass dies von der Beschaffenheit des Gefässes abhängt, in dem die Flüssigkeit siedet. Selbst wenn die Flüssigkeit sich nicht überhitzt, kann doch der Dampf sich überhitzen, wenn er mit einer heissen Oberfläche in Berührung kommt. Dies wird natürlich um so mehr der Fall sein, wenn diese Oberfläche ein guter Wärmeleiter ist. Anstatt gegen diese Ueberhitzung zu schützen, hat Kahlbaum seinen Apparat wirklich so construirt, dass eine Ueberhitzung kaum zu vermeiden wäre, indem sein Destillirkolben aus Platin, einem vortrefflichen Wärmeleiter, besteht.

An einem Beispiel soll die starke Unrichtigkeit der Zahlen Kahlbaum's nachgewiesen werden. Nehmen wir Aethylalkohol, dessen Dampfspannung von Regnault untersucht und durch manchen späteren Beobachter bestätigt worden ist. Da auch wir diese Substanz theilweise untersucht haben, auch bei sehr niedrigen Drucken, unter voller Bestätigung von Regnault's Arbeit, so citiren wir nebenbei auch die von uns gefundenen Zahlen.

Dampfspannung von Aethylalkohol, nach Kahlbaum (K.), Regnault (R.) und Ramsay und Young (R. und Y.).

Druck	Temperatur		
	K.	R.	R. und Y.
5 mm	+ 1.5 <sup>0</sup>	— 13.75 <sup>0</sup>	—
10 mm	6.5 <sup>0</sup>	— 3.6 <sup>0</sup>	— 2.85 <sup>0</sup>
15 mm	9.5 <sup>0</sup>	+ 2.5 <sup>0</sup>	+ 2.80 <sup>0</sup>
20 mm	12.4 <sup>0</sup>	6.95 <sup>0</sup>	7.35 <sup>0</sup>
25 mm	14.4 <sup>0</sup>	10.45 <sup>0</sup>	10.75 <sup>0</sup>
50 mm	23.5 <sup>0</sup>	21.95 <sup>0</sup>	22.15 <sup>0</sup>
75 mm	29.0 <sup>0</sup>	29.20 <sup>0</sup>	29.20 <sup>0</sup>

Hieraus ist ersichtlich, wie werthlos die Kahlbaum'schen Zahlen sind. Und wenn dies für den Aethylalkohol erwiesen ist, so darf man auch vermuthen, dass bei den anderen von Kahlbaum untersuchten Substanzen ähnliche Fehler sich entdecken lassen werden. Hr. Arthur

Richardson in Bristol hat in neuester Zeit eine Reihe von Säuren und Alkoholen in Betreff der Dampfspannungen untersucht. Seine Resultate, welche in kurzer Zeit veröffentlicht sein werden, beweisen, dass für diejenigen Substanzen, die von ihm und von Kahlbaum untersucht worden sind, sich gerade eben solche Differenzen vorfinden, wie wir sie für den Aethylalkohol nachgewiesen haben. Doch beschränken wir uns auf das einzige Beispiel des Aethylalkohols, weil dieser auch für den Meister in Experimentaluntersuchungen dieser Art, Regnault, der Gegenstand einer ausführlichen Arbeit gewesen ist.

Die Uebereinstimmung zwischen Regnault's Zahlen und den unsrigen ist leicht ersichtlich. Dabei ist ganz besonders zu bemerken, dass Regnault's Resultate durch die statische und die unsrigen durch die dynamische Methode gewonnen sind.

Nun erlauben wir uns eine vorläufige Skizze von einer Abhandlung zu geben, die im Philosophical Magazine im December dieses Jahres mit vollen Details veröffentlicht werden soll, um die nach unserer Meinung wahre Beziehung zwischen Temperatur und Druck einer siedenden Flüssigkeit anzudeuten.

Für die wohlbekanntete Gleichung,

$$\frac{L}{s_1 - s_2} = \frac{dp}{dt} \cdot \frac{t}{T},$$

(wo L die latente Wärme eines gesättigten Dampfes,  $s_1$  sein Volum,  $s_2$  das Volum der Flüssigkeit,  $\frac{dp}{dt}$  der Zuwachs an Druck für eine Temperaturerhöhung von einem Grad, unter der Voraussetzung, dass dieser Zuwachs gleichförmig bleibt, t die absolute Temperatur und T das Wärmeäquivalent der Arbeit), hat der eine von uns schon 1877 in einer nicht veröffentlichten Abhandlung, die vor der Philosophical Society von Glasgow gelesen wurde, gezeigt, dass der Werth von  $\frac{L}{s_1 - s_2}$  eine approximative Constante für manche Flüssigkeiten ist.

Nun hat der Andere von uns die Entdeckung gemacht, dass für den Ausdruck  $\frac{dp}{dt} \cdot \frac{t}{T}$  dies auch behauptet werden kann, und dass, wenn man zwei Körper A und B bei zwei verschiedenen Drucken  $p_1$  und  $p_2$  vergleicht,

$$\frac{\frac{dp}{dt} \cdot \frac{t}{T} \text{ für A bei } p_1}{\frac{dp}{dt} \cdot \frac{t}{T} \text{ für B bei } p_1} = \frac{\frac{dp}{dt} \cdot \frac{t}{T} \text{ für A bei } p_2}{\frac{dp}{dt} \cdot \frac{t}{T} \text{ für B bei } p_2},$$

und dass diese Beziehung zwischen weit entfernten Drucken bestehen bleibt.

Es ist auch möglich, diese Beziehung in anderer Weise auszudrücken. Setzt man  $T_A$  und  $T_B$  für die absoluten Temperaturen von

A resp. B, und vergleicht man die absoluten Temperaturen, bei welchen A und B unter  $p_1$  und  $p_2$  siedend, so findet man

$$\frac{T_A}{T_B} \text{ bei } p_1 = \frac{T_A}{T_B} \text{ bei } p_2,$$

wenn nahe verwandte Substanzen, z. B. Aethylchlorid, -bromid und -jodid, und Chlor- und Brombenzol mit einander verglichen werden. Wenn aber die Substanzen nicht verwandt sind, so hat die erste Hälfte obiger Gleichung eine gewisse Proportionalität zur zweiten Hälfte. Setzt man zunächst

$$R = \frac{T_A}{T_B} \text{ bei } p_1,$$

$$R' = \frac{T'_A}{T'_B} \text{ bei } p_2$$

und

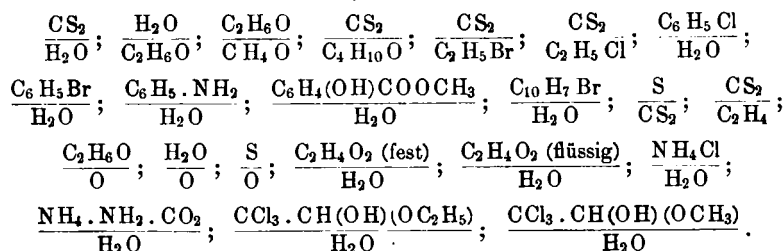
$$r = \text{constant},$$

dann ist

$$R' = R + r (T'_A - T_A).$$

Es ist möglich,  $r$  in folgender Weise zu erhalten. Macht man die absoluten Temperaturen von A oder B zu Ordinaten und die Werthe von  $R$ ,  $R'$  u. s. w. zu Abscissen, so fallen die Werthe von  $R$ ,  $R'$  u. s. w. in eine gerade Linie, und der Werth von  $r$  bei irgend welcher Temperatur von A oder B lässt sich leicht berechnen. Daraus folgt, dass, wenn man die Beziehungen zwischen Druck und Temperatur für irgend einen Körper genau weiss, und auch die Dampfspannungen eines zweiten Körpers, eines festen oder flüssigen, dissociationsfähigen oder beständigen, bei zwei oder drei von einander genügend entfernten Temperaturen kennt, es möglich ist, die ganze Dampfspannungcurve für den zweiten Körper abzuleiten.

Die Möglichkeit dieser Berechnung hängt natürlich an dem Beweis, dass in allen Fällen  $r$  einen constanten Werth besitzt. Dies ist schon bewiesen worden für folgende Substanzen:



Schliesslich finden wir, dass  $\frac{\text{Hg}}{\text{H}_2\text{O}}$  auch eine Constante giebt, doch nicht mit den von Regnault gegebenen Zahlen, wohl aber mit den von uns bestimmten.

University College Bristol, October 1885.