

studiren zu können, Arbeiten, welche mir sehr erleichtert werden durch die Liberalität, mit der die Actiengesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin mir das für diese Untersuchung nöthige Material zur Verfügung gestellt hat, wofür ich derselben auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

München, den 15. November 1885.

612. Georg W. A. Kahlbaum: Ergiebt die statische und die dynamische Methode der Dampfspannungsmessung verschiedene Resultate?

(Eingegangen am 26. November.)

Auf S. 2855 dieser Berichte machen die HHrn. Prof. W. Ramsay und Dr. S. Young Mittheilung über die »wahre Beziehung zwischen Druck und Siedetemperatur der Flüssigkeiten« und erklären, da die von mir mitgetheilten Zahlen¹⁾ mit von ihnen gewonnenen nicht übereinstimmen und sich in eine neue, von ihnen zum Schluss der Mittheilung skizzirte Theorie nicht recht einfügen zu wollen scheinen, dieselben kurzweg für »werthlos«. Die Herren Verfasser glauben ihren Ausspruch im Wesentlichen durch ein gutes Uebereinstimmen ihrer Zahlen mit von Regnault gefundenen zu stützen.

Es wäre, meine ich, Pflicht der HHrn. Verfasser gewesen, genau anzugeben, auf welche Weise sie zu ihren Zahlen gelangt sind. Die HH. haben das leider versäumt, und ich befinde mich in der schlimmen Lage, meine Vertheidigung zum Theil auf dem schwankenden Grund der Annahme aufbauen zu müssen, der Annahme, dass die von ihnen a. a. O. mitgetheilten Zahlen mit dem gleichen Apparat gewonnen sind, den sie in dem Chem. Soc. Journ. No. 266, pag. 42, Januar 1885 beschreiben und der dann allerdings ein Nichtübereinstimmen ihrer Zahlen mit den meinigen nicht nur erklärt, sondern geradeaus einen schlagenden Beweis für meine Ansichten abgiebt. Zu der Annahme halte ich mich deshalb berechtigt, weil die HH. Verfasser die genannte Abhandlung

¹⁾ Siedetemperatur und Druck in ihren Wechselbeziehungen. Studien und Vorarbeiten von Georg W. A. Kahlbaum. Leipzig, J. A. Barth, 1885. Es wäre wünschenswerth gewesen, die HH. Verfasser hätten für ihre Beurtheilung nicht die Auszüge in diesen Berichten, sondern diese ausführlichere Bearbeitung benützt.

mit den Worten schliessen: »Wir hoffen, dass spätere Forscher diese Methode gleichfalls wählen werden, weil die auf gewohntem Wege erhaltenen Resultate wenig Vertrauen verdienen«.

Bevor ich jedoch zur Besprechung dieser ihrer Methode und der damit erhaltenen Zahlen selbst übergehe, bin ich durch den Vorwurf der HHrn. Verfasser gezwungen, den Werth des von mir gesammelten Zahlenmaterials noch einmal kurz zu beleuchten, wie ich das in meiner Schrift selbst des Oefteren gethan habe, da ich mich vor Allem vor dem Vorwurf bewahren möchte, als wolle ich meinen Zahlen einen grösseren Werth beilegen, als ihnen von Rechtswegen zukömmt.

»Es ist nicht sowohl mein Bestreben gewesen, absolut genaue Zahlen zu ermitteln, sondern ich wollte zunächst unter einander gut vergleichbare Werthe gewinnen (vergl. pag. 59 meiner Schrift), im Allgemeinen aber habe ich doch nur Näherungswerthe geben wollen« (vergl. diese Berichte XVIII, 2102). Wenn ich trotzdem aus dem Vergleich meiner Zahlen mit denjenigen anderer Forscher etwas schliessen zu dürfen glaubte, so geschah das, weil die sich zeigenden Differenzen so bedeutende, dass auch »Näherungswerthe« vollwerthig erschienen.

Ich erhielt meine Zahlen, indem ich auf gewöhnlichem Wege in einer Platinblase bei vermindertem Druck kochte. Zur Controle meiner Zahlen war Hr. Dr. Beutnagel so freundlich, ohne weitere Vorsichtsmassregeln in gleicher Weise aus Glas den Kochpunkt bei verschiedenen Drucken zu bestimmen ¹⁾. Folgende kleine Tabelle zeige das Resultat. Unter B. gebe ich die Werthe, die Hr. Dr. Beutnagel gefunden, unter K. die meinen, unter d die Differenzen.

	Druck	B.	K.	d
Ameisensäure	22 mm	26 ⁰	20.3 ⁰	— 5.7 ⁰
Propionsäure	22 »	58 ⁰	57.1 ⁰	— 0.9 ⁰
Buttersäure	22 »	77 ⁰	74.8 ⁰	— 2.2 ⁰
»	14 »	71 ⁰	67.9 ⁰	— 3.1 ⁰
Isovaleriansäure . . .	22 »	88 ⁰	85.8 ⁰	— 2.2 ⁰
»	16 »	81 ⁰	79.6 ⁰	— 1.4 ⁰

Neuerdings hat Hr. Dr. O. Schumann ²⁾ in einem sehr sinnreich construirten Apparat meine Beobachtungen einer Prüfung unterzogen, deren Resultate er in die Worte zusammenfasst: »Ich habe diese Wiederholung für normale Buttersäure in einem Apparat ausgeführt, der mir jeden Zweifel an der Richtigkeit der Kahlbaum'schen Beobachtung zu heben scheint«. Hr. Dr. Schumann notirt beim Druck 36 mm den Kochpunkt der Buttersäure mit 84⁰. Ich fand

¹⁾ Meine Schrift pag. 140. Diese Berichte XVII, 1271.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2085.

bei diesem Druck 83.7°. Ich darf wohl auch noch auf das vollständige Uebereinstimmen des bei weitem grössten Theils meiner Resultate mit den mir leider zuerst entgangenen, werthvollen Beobachtungen ¹⁾ des Hrn. Dr. Schumann aufmerksam machen, das doch wohl auch für den Werth meiner Zahlen einigermassen spricht.

Ein Versuch über den Kochpunkt der Isovaleriansäure bei vermindertem Drucke, den ich im Sommer dieses Jahres anstellte, behufs Zurückweisung des mir brieflich gemachten Einwurfes, die von mir beobachteten Differenzen seien möglicher Weise auf Reibungswiderstände zurückzuführen, da bei meinem Apparat das Barometer verhältnissmässig weit von der Blase entfernt sei, gab für die Drucke 21 und 30 mm gleichfalls genügend übereinstimmende Zahlen.

Soweit der Vergleich meiner Zahlen mit sonstigen mir bekannten und zur Controle geeigneten Beobachtungen. Es sei mir gestattet, nunmehr die von den Hrn. Ramsay und Young bisher veröffentlichten ²⁾ Zahlen gleichfalls einer vergleichenden Prüfung zu unterziehen. Ich beginne mit den zuerst veröffentlichten Tensionsbestimmungen der Essigsäure, die ich mit den Bestimmungen Landolt's und Wüllner's vergleiche.

Essigsäure ³⁾.

Druck in mm	Ramsay-Young Temp.	Landolt Temp.	Wüllner Temp.
10	17.5°	6.4°	—
20	30.0°	20.8°	—
30	37.2°	30.2°	28.6°
40	43.0°	37.5°	36.6°
50	47.5°	43.0°	42.2°
60	51.3°	47.5°	46.1°
70	54.5°	51.5°	49.5°
80	57.4°	54.9°	52.5°
90	60.0°	58.0°	55.5°
100	62.6°	60.9°	58.3°

¹⁾ Wied., Ann. XII, pag. 40.

²⁾ a. a. O. pag. 45.

³⁾ Eine ähnliche Tabelle drucken die HH. Ramsay und Young (a. a. O.) ohne Quellenangabe aus Landolt, Liebig's Ann. Suppl.-Bd. 6, pag. 158, ab und citiren dabei als Originalarbeit falsch Wüllner: Poggendorff's Ann. 103, pag. 529. Auch ich musste die Zahlen von Wüllner den Landolt'schen Angaben entnehmen, da mir die Originalarbeit Wüllner's (voraussichtlich Bonn. Sitz.-Ber. Niederrhein. Gesellsch. 1867) auch nicht zu Gebote stand. Während die Landolt'sche Tabelle auf gleiche Temperaturen sich bezieht, habe ich dieselbe mit Hilfe graphischer Interpolation auf gleiche Drucke bezogen.

Ein Vergleich der innerhalb der Beobachtungsgrenzen auftretenden Differenzen zwischen den Angaben von Wüllner, Landolt und Ramsay und Young ergibt:

Maximaldifferenz.

Wüllner-Landolt	= 2.6 ⁰	} für entsprechende Drucke.
Wüllner-Ramsay und Young =	8.6 ⁰	
Landolt-Ramsay und Young =	11.1 ⁰	

In einer letzthin erschienenen Arbeit¹⁾ untersuchen die HH. Ramsay und Young eine Anzahl Körper auf ihre Dampfspannung in einem anderen als dem vorher erwähnten Apparat, die sich in Folge dessen wohl zur Vergleichung mit meinen eignen. In folgenden Tabellen gebe ich diejenigen Körper, die von uns gleichzeitig untersucht worden sind. Ich habe sie ebenfalls, wie alle folgenden Zahlen, auf gleiche Drucke bezogen und die Zahlen der HHrn. Ramsay und Young (R. u. Y.) durch graphische Interpolation gewonnen. Meine Zahlen (K.) sind der Tabelle: diese Berichte XVIII, 2107 entnommen. Die letzte Colonne (d) zeigt die Differenzen.

Anilin.				Chlorbenzol.			
mm	R. u. Y.	K.	d	mm	R. u. Y.	K.	d
20	81.0 ⁰	83.0 ⁰	1.9 ⁰	12.5	27.2 ⁰	29.7 ⁰	2.5 ⁰
22.5	83.6 ⁰	85.1 ⁰	1.5 ⁰	15	30.3 ⁰	32.6 ⁰	2.3 ⁰
25	85.7 ⁰	87.2 ⁰	1.5 ⁰	17.5	33.1 ⁰	35.6 ⁰	2.5 ⁰
50	102.1 ⁰	100.9 ⁰	1.2 ⁰	20	35.6 ⁰	37.2 ⁰	1.6 ⁰
				22.5	37.3 ⁰	39.1 ⁰	1.8 ⁰
				25	40.0 ⁰	41.0 ⁰	1.0 ⁰
				50	49.5 ⁰	52.3 ⁰	2.8 ⁰

Brombenzol.

mm	R. u. Y.	K.	d
12.5	45.2 ⁰	45.7 ⁰	0.5 ⁰
15	48.7 ⁰	49.6 ⁰	0.9 ⁰
17.5	51.8 ⁰	52.8 ⁰	1.0 ⁰
20	54.6 ⁰	55.7 ⁰	1.1 ⁰
22.5	57.0 ⁰	58.1 ⁰	1.1 ⁰
25	59.1 ⁰	60.1 ⁰	1.0 ⁰
50	74.2 ⁰	70.7 ⁰	4.5 ⁰

¹⁾ Chem. Soc.-Journ. No. 274, p. 640, Septbr. 1885.

Um die Grösse dieser Differenzen einigermaassen zu charakterisieren, diene folgende Tabelle der Dampfspannung der Essigsäure zweier verschiedenen Darstellungen Regnault's ¹⁾:

mm	Präparat I	Präparat II	d
7	10.4°	13.5°	3.1°
8	12.5°	15.5°	3.0°
9	14.4°	17.5°	3.1°
10	16.0°	19.1°	3.1°

Bei Anwendung entsprechender Methoden finden sich demnach folgende Temperaturdifferenzen für gleiche Drucke beobachtet:

Namen der Beobachter	Differenzen	
	Mittel	Maximum
Schumann - Kahlbaum	—	0.3°
Ramsay - Regnault ²⁾	0.4°	0.8°
Ramsay - Kahlbaum	1.7°	4.5°
Landolt - Wüllner	1.8°	2.6°
Beutnagel - Kahlbaum	2.6°	5.7°
Regnault [verschiedene Präparate] ¹⁾	3.1°	3.1°
Ramsay - Landolt	5.0°	11.1°
Ramsay - Wüllner	5.5°	8.6°

Ich habe der Tabelle noch beizufügen, dass ich nicht etwa gewählt, sondern alle mir zu Gebote stehenden Zahlen verglichen habe. Die vorstehenden Zahlen zeigen, dass zwischen den Resultaten aller der verschiedenen Beobachter sich stets mehr oder weniger bedeutende Differenzen zeigen und dass aus dem Nichtübereinstimmen verschiedener, selbst gleichartiger Beobachtungen nicht sofort ein »werthlos« abgeleitet werden darf.

Natürlich habe ich nur solche Zahlen mit einander verglichen, die jeweilen auf entsprechende Weise beobachtet wurden, so die Kochpunkte für Anilin, Chlorbenzol, Brombenzol der HHrn. Ramsay und Young mit den meinen, die denn auch eine ausreichende Uebereinstimmung zeigen. Die erstgenannten HH. haben, wie schon gesagt, jedoch auch noch auf andere Weise beobachtet, wie das beim Alkohol der Fall gewesen zu sein scheint. Finden sie dabei ein Nichtübereinstimmen ihrer Zahlen mit den meinen, so wird das nicht als ein Beweis gegen, es wird im Gegentheil als ein Beweis für meine Ansicht aufgefasst werden müssen.

In dem Apparat, in dem die Kochpunkte von Anilin, Chlorbenzol und Brombenzol bestimmt wurden, scheinen die untersuchten Körper

¹⁾ Mém. de l'Acad. XXVI, 755. Landolt, Liebig's Ann. Suppl. 6, 160.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2856.

in der That gekocht zu haben. Deutlich ist das allerdings aus der Arbeit und der sie begleitenden Zeichnung auch nicht zu ersehen, doch lässt das Uebereinstimmen mit meinen Zahlen darauf schliessen; in dem anderen von den HHrn. Beobachtern für Spannkraftsmessungen so warm empfohlenen Apparat¹⁾ kann aber von Kochen gar nicht die Rede sein.

In diesem Falle beobachteten die HH. Prof. Ramsay und Dr. Young im Wesentlichen folgendermaassen: In ein gläsernes, cylinderförmiges Siedegefäss, dass durch ein seitliches Ansatzrohr über einer gekühlten Vorlage mit einer Sprengel'schen Pumpe in Verbindung stand, führte durch einen doppelt durchbohrten Kautschukverschluss ein Thermometer, dessen Kugel mit Baumwolle sorgfältig umwickelt war, und ein mit einem Hahn verschliessbares Trichterrohr, dessen untere Oeffnung so gebogen war, dass sie eben das Thermometer berührte. Umhüllt war das Siedegefäss durch ein anderes weiteres, das als Wärmequelle diente, indem in demselben irgend ein passender Körper gekocht wurde, dessen Dampf alsdann das eigentliche Siedegefäss umspülte. Sollte eine Beobachtung angestellt werden, so wurde der Hahn am Trichterrohr geöffnet und langsam so viel Flüssigkeit am Thermometer hinablaufen gelassen, bis die Wolle vollkommen mit Flüssigkeit durchtränkt erschien. Dann wurde erwärmt und Temperatur und Druck abgelesen. In welcher Weise die Ablesungen am Manometer vorgenommen wurden, ist nicht mitgetheilt. In diesem Apparate wurden die Messungen der Spannkräfte der Essigsäure vorgenommen, voraussichtlich auch die des Alkohols und der anderen ungenannten Körper, die meine Zahlen werthlos machen sollen.

Es bedarf keiner langen Auseinandersetzung, dass in diesem Apparat der untersuchte Körper in der That keineswegs kochte, sondern dass er nur an der durch die Baumwolleumbüllung der Thermometerkugel sehr vergrösserten Oberfläche verdampft, dass aber bei vermindertem Druck nur von der Oberfläche abgegebene Molekel genügen, Maximalspannkkräfte zu erzielen, ist bekannt. Es wird also, trotzdem alle Molekeln der Flüssigkeit ohne Aenderung des äusseren Druckes in den dehnbaren Aggregatzustand übergehen, in diesem Falle nicht der Kochpunkt der Flüssigkeit bestimmt werden; also müssen die in dem Apparat und in der Weise vorgenommenen Bestimmungen von den meinen abweichen.

An den Regnault'schen Angaben für Alkohol bemerkte ich zuerst die Differenzen, die die Bestimmungen der Dampfspannung auf dynamischen und auf statischem Wege zeigen, die dort beobachteten Differenzen mussten mir jédoch, um daraus Schlüsse ziehen zu wollen,

¹⁾ Chem. Soc. Journ. No. 266. pag. 45.

viel zu geringfügig erscheinen; wie ich oben gezeigt habe, differiren die eigenen Angaben Regnault's für Essigsäure verschiedener Darstellung bei dem gleichen Druck um 3° . Was will da eine Differenz wie die grösste von mir für Alkohol beobachtete von 5° bedeuten? Nur die Bewegung der Differenz schien auffallend und veranlasste mich, weiter zu forschen, doch auch die anderen etwa vergleichbaren Regnault'schen Zahlen, z. B. für Benzol, schienen mir wenig geeignet¹⁾. Anders ging es mit den Zahlen von Landolt. Der Werth derselben erschien mir damals nicht zweifelhaft, und auch heute, trotz der bedeutenden Unterschiede, die die Zahlen der HHrn. Ramsay und Young zeigen, ist mein Glaube kaum erschüttert. Hier lagen für eine Reihe chemisch verwandter Körper doppelte Beobachtungen vor, die so bedeutende Differenzen innerhalb der Beobachtungsgrenzen wiesen, dass an Beobachtungsfehler doch wohl kaum gedacht werden konnte. Stiegen doch innerhalb dieser Grenzen die Differenzen bis auf 40° .

Diese Differenzen, die doch einmal nicht fortzuleugnen sind, erklären die HH. Ramsay und Young aus Ueberheizen des Apparates und dadurch hervorgerufenem Ueberhitzen des Dampfes. Nun wird wohl die »Ueberhitzung« des Dampfes nicht bestritten werden können, insofern er ja in der That wärmer ist, als die statische Methode voraussetzen lässt. Es fragt sich nur, ist diese »Ueberhitzung« wirklich nur eine »Ueberheizung«, d. h. ist dem Dampf gewissermaassen nur zufällig unnötig ein Plus an Wärme zugeführt oder bedarf er derselben, um eine Kraft zu lösen, die er in einem Falle zu überwinden, im andern Falle nicht zu überwinden hat. Ist somit die Ueberhitzung eine aus der Zusammensetzung des Körpers geregelte Grösse oder ist sie es nicht? Ich habe schon in meiner Schrift, pag. 130, mich dahin ausgesprochen, dass ich eine im Körper selbstwirkende Kraft für die Urheberin dieser Erscheinung halte; die von den HHrn. Ramsay und Young aufgestellte Behauptung, dass nur Ueberheizen der Grund sei, will mir aus folgenden Ueberlegungen wenig einleuchten.

- 1) War das Thermometer durch das eigenthümlich geformte Siederohr verhältnissmässig weit von der Platinblase entfernt²⁾,
- 2) musste das fortwährende Durchleiten von Luftblasen auf überheizten Dampf kühlend wirken³⁾,
- 3) war die bewegte Flüssigkeit wenig geeignet, Ueberheizung eintreten zu lassen,

¹⁾ Vergl. pag. 95 meiner Schrift, Anmerkung und Tafel 6, Fig. 35.

²⁾ Vergl. Tafel A meiner Schrift.

³⁾ Ich erinnere daran, dass ich durch starkes Luftdurchblasen den Kochpunkt des Chinolins von 238° bis auf 208° hinabdrücken konnte (S. 56 meiner Schrift).

- 4) habe ich fast alle meine Kochpunkte für 760 mm Druck sowohl, als auch, soweit andere Kochpunkte für niedere Drucke mir bekannt, niedriger als alle anderen Beobachter gefunden,
- 5) spricht doch wohl die eigenthümliche Bewegung der Differenzen zwischen den Landolt'schen und meinen Zahlen dagegen; während einmal die Differenzen mit wachsender Temperatur, wie vorauszusehen, wachsen:
- | | | | | |
|-------------------|-------------------|-------|-------|-------|
| Buttersäure . . . | bei 20 mm Kchpkt. | 19.9° | Diff. | 8° |
| Isovaleriansäure | » 20 » | » | 83.6° | » 27° |
- sinken sie im Gegentheil das andere Mal:
- | | | | | |
|------------------|-------------------|-----|-------|-------|
| Isovaleriansäure | bei 10 mm Kchpkt. | 70° | Diff. | 36° |
| » | » 50 » | » | 100° | » 15° |

Findet nun, wenn ich so sagen darf, eine mechanische Ueberheizung statt, wie die HH. Ramsay und Young annehmen, so sollten doch mit steigenden Temperaturen in allen Fällen die Differenzen wachsen.

Und ein anderes Beispiel:

Maximaltension der Propionsäure bei 25 mm verlangt 46.5°,
 der Kochpunkt 59.0°, Differenz 12.5°

Maximaltension der Isovaleriansäure bei 15 mm verlangt 46.8°,
 der Kochpunkt 78.5°, Differenz 31.7°.

Warum sollte, da der Druck also offenbar eine der Verdampfung entgegengesetzte Kraft noch vermindert, der Dampf der Isovaleriansäure so viel mehr überheizt werden, als der der Propionsäure, da doch zum Verdampfen beider die gleiche Wärmemenge nöthig!

Ich glaube in der That, der Gedanke der einfachen Ueberheizung ist aufzugeben, die Ueberhitzung des Dampfes ist in der Constitution des Körpers begründet, dann wird aber auch diese Grösse eine constante sein und die beiden Methoden der Dampfspannkraftbestimmung, die dynamische und die statische, werden übereinstimmende Resultate nicht geben.

Basel, den 22. November 1885.