

14. W. Ramsay und S. Young: Ergeben die statische und die dynamische Methode der Dampfspannungsmessung verschiedene Resultate? Eine Entgegnung auf Hrn. Georg W. A. Kahlbaum's Antwort¹⁾.

(Eingegangen am 15. Januar.)

Hr. Kahlbaum hat versucht, unsere Einwürfe gegen seine Behauptung, dass die statische und die dynamische Methode der Dampfspannungsmessung verschiedene Resultate ergeben, zu widerlegen, indem er behauptet, 1) dass die Differenzen zwischen den von uns ermittelten Werthen für Essigsäure und denen von Landolt, von Willner und von Regnault erlangten, beträchtlich sind, und dass es daher unwahrscheinlich ist, dass verschiedene Methoden und verschiedene Präparate identische Resultate zu liefern im Stande sind; und 2) dass die von uns empfohlene Methode²⁾ der Dampfspannungsmessung keineswegs den Kochpunkt misst, sondern nur die Dampfspannung, und noch hinzufügt, dass der Mangel an Uebereinstimmung zwischen unseren Resultaten und den seinigen als Beweis für die Richtigkeit seiner Ansichten zu betrachten sei.

Zuerst wollen wir die Resultate unserer Experimente mit Essigsäure besprechen, und darnach auf seine andere Behauptung unsere Aufmerksamkeit lenken.

In unserer Mittheilung an die Royal Society³⁾ geben wir 11 Reihen von Beobachtungen an, in denen wir neben der statischen auch unsere eigene Methode, welche eine wahre dynamische ist, anwenden und nicht nur eine sehr befriedigende (sogar fast genaue) Uebereinstimmung in den einzelnen Werthen jeder Methode für sich finden, sondern auch eine volle Uebereinstimmung in den Resultaten der zwei Methoden, unter sich verglichen. Wir geben auch an, wie es uns gelungen ist, Essigsäure in absoluter Reinheit zu erhalten; dieselbe war nämlich während einiger Jahre umkrystallisirt worden und die flüssigen Theile der Säure abgossen, während die festen Theile zurückblieben. Es scheint uns unwahrscheinlich, dass die von andern Forschern benutzte Säure dieselbe Reinigung besessen habe, und die obenerwähnte Uebereinstimmung halten wir für den besten Beweis der Richtigkeit unserer Zahlen. Da aber diese Resultate zu gleicher Zeit einen schlagenden Beweis der Unrichtigkeit von Hrn. Kahlbaum's Behauptung liefern, werden wir später auf sie zurückkommen.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3146.

²⁾ Chem. Soc. Journ. 1885, 42.

³⁾ Trans. Roy. Soc. 1884, II, 461.

Wir glauben noch immer, dass seine Resultate ohne Werth sind, und zwar aus folgenden Gründen: Die von uns empfohlene Methode, die Dampfspannungen zu messen, ist eine reine dynamische Methode. Die Moleküle der Flüssigkeit verlassen die Oberfläche der Baumwollenumhüllung des Thermometers und geben dabei der Flüssigkeit sowie auch dem Thermometer die wahre Verdampfungstemperatur. Es wird der Flüssigkeit Wärme zugeführt, und diese Wärme erzeugt eine solche Verdampfung, dass die Temperatur unmöglich über eine gewisse Grenze steigen kann. Dieses giebt Hr. Kahlbaum zu. Doch lässt sich vermuthen, dass in unserm Apparat wie bei jeder dynamischen Methode eine wirkliche Differenz zwischen dem Druck in der Nähe der erhitzten Flüssigkeit um das Thermometer herum und in dem Kühler existiren muss, denn warum sollten sonst die Moleküle die Flüssigkeit verlassen? Doch ist dies eine so winzige Differenz, dass dieselbe auf keine Weise zu beobachten ist. Dass die dynamische und die statische Methode ganz gleiche Resultate liefern, kann man am besten aus unseren Versuchen mit der Essigsäure ersehen, und wir halten es für rathsam, unsere Resultate mit dieser Substanz zu citiren.

(Siehe Tabellen auf Seite 71 und 72.)

In dieser Tafel haben wir die Drucke der festen Säure nicht angegeben, weil sie die Sache nicht berühren. Die in den Spalten I bis VIII inclusive angegebenen Spannungen sind durch unsere dynamische Methode ermittelt worden, während die in den Spalten IX bis XIII gegebenen Zahlen mittelst der statischen Methode bestimmt wurden. Werden sie graphisch dargestellt, so lässt sich sogleich ersehen, dass beide Methoden dieselben Resultate liefern.

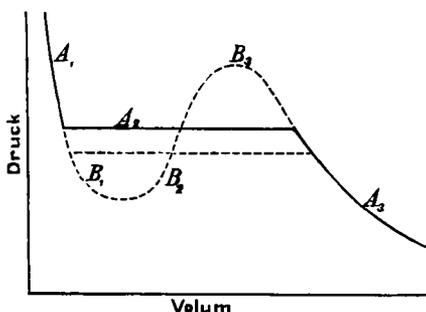
Ferner: Die Spannungen von Anilin, Chlorbenzol und Brombenzol wurden nicht nur, wie Hr. Kahlbaum zu glauben scheint, mit der kochenden Flüssigkeit bestimmt, sondern auch durch die schon citirte Methode, wobei die Baumwolleumhüllung benutzt wurde; doch haben wir keine Verschiedenheit in den Resultaten bemerken können. Für die niedrigeren Temperaturen haben wir aber nur unsere eigene Methode gebraucht, weil bei niedrigeren Drucken das Stossen der kochenden Flüssigkeit zu gross ist, um die andere Methode zu ermöglichen. Hr. Kahlbaum hat daher nur gezeigt, dass seine Kochpunkte von Anilin, Chlorbenzol und Brombenzol nicht viel höher sind als die Temperaturen, die wir mit unserem Apparat gefunden haben. Ferner haben wir noch die Dämpfe dieser Flüssigkeiten selbst als Heizmittel für Barometerröhren gebraucht, in denen die nämlichen Flüssigkeiten erhitzt wurden, und dabei identische Resultate gewonnen; das heisst, die Temperatur des umhüllenden Dampfes der unter einem gewissen Drucke kochenden Flüssigkeit erzeugte in dem Rohre, worin

Serie I.		II.		III.		IV.		V.		VI.		VII.		VIII.		IX.		X.		XI.		XII.	
T.	D.	T.	D.	T.	D.	T.	D.	T.	D.	T.	D.	T.	D.	T.	D.	T.	D.	T.	D.	T.	D.	T.	D.
83.9	236.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
78.8	194.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	78.1	190.7	77.95	188.1
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	75.5	170.1	74.6	164.5
73.2	156.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	73.4	157.0	72.95	153.6
—	—	—	71.6	146.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	71.1	142.5	70.05	136.1
69.1	131.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	68.7	127.7	68.15	126.0
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	66.0	113.4	66.15	114.6
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	63.2	100.7	63.2	101.2
61.8	96.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	60.2	88.5	59.9	86.5
57.4	78.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	57.6	77.4	57.0	75.5
53.5	66.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	54.9	68.3	53.2	63.6
49.2	53.7	50.5	58.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	51.5	58.7	49.6	52.9
48.5	51.7	48.2	51.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	48.1	49.9	45.1	42.65
43.8	41.7	40.1	34.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	43.8	39.7	40.8	34.5
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	39.2	32.2	—	—
36.1	28.3	36.9	28.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35.6	26.45	37.4	29.2
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	34.4	24.25	34.3	25.25
32.7	22.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	33.2	23.2	—	—

die nämliche Flüssigkeit sich befand, den nämlichen Druck. Es wäre leicht möglich, viele Beispiele von dieser Art anzugeben, und wenn es nöthig wäre, könnten wir sie aufführen. Doch halten wir die oben citirten Resultate mit Essigsäure für einen genügenden Beweis.

Hrn. Kahlbaum's Resultate können wir nur zum Theil erklären. Er selbst giebt manche Umstände an, welche seine Temperaturen beeinflussen könnten. Würde Hr. Kahlbaum uns wohl erlauben, ihm zu empfehlen, einige seiner Versuche mit einem mit Baumwolle umhüllten Thermometer zu wiederholen? Wir zweifeln nicht, dass er in den meisten Fällen keine abnormen Resultate bekommen würde; doch würde er auch finden, dass, wenn er versucht, die Temperatur seines Thermometers unter die Temperatur des Zimmers durch den Dampf einer unter niedrigem Drucke siedenden Flüssigkeit zu reduciren, dann, solange die Flüssigkeit nicht die Baumwolle netzt, eine »mechanische Ueberhitzung« gewiss stattfinden wird, und er falsche Resultate erhalten wird.

Bekanntlich hat Andrews ¹⁾ diagrammatisch die Beziehungen zwischen Volum, Druck und Temperatur der Kohlensäure dargestellt, und es ist auch möglich, mit Hilfe solcher Curven Hrn. Kahlbaum's Ansichten zum Theil zu repräsentiren. In folgendem Holzschnitt be-



deute A_1 , A_2 , A_3 eine Isotherme für irgend einen Körper, wo A_1 den Flüssigkeitszustand, A_2 die Flüssigkeit in Berührung mit ihrem Dampf und A_3 den Dampfzustand bezeichnen. Nun will dies sagen, dass bei einer nicht sehr hohen Temperatur das Volum der Flüssigkeit beinahe unabhängig vom Druck ist; doch wenn Dampf und Flüssigkeit mit einander in Berührung existiren, lässt sich das Volum ändern, während der Druck constant bleibt. Nun scheint es Hrn. Kahlbaum's Ansicht zu sein, dass bei diesem Drucke die entsprechende Temperatur eine höhere ist, oder, wie umgekehrt in dem Holzschnitte repräsentirt

¹⁾ Trans. Roy. Soc. 1869, II, 565.

wird, bei dieser Temperatur der entsprechende Druck ein niedriger ist, und die punktirte Linie mag diese Ansicht vorstellen.

Dies ist aber kein neuer Begriff, da es schon im Jahre 1871 von James Thomson vermuthet wurde, dass die Linie in der Wirklichkeit eine continuirliche Curve sei, und zwar ungefähr der Richtung B_1 , B_2 , B_3 folgen könnte. Nun aber lässt sich die Temperatur des Dampfes bei irgend einem gewissen Druck unter diesen Umständen nicht bestimmen, und zwar deshalb, weil dieselben so veränderlich sind. Wenn eine fast luftfreie Flüssigkeit mit grosser Sorgfalt in einem ganz reinen Gefäss erhitzt wird, so kann man einen Theil der Curve B_1 realisiren, doch bald fängt Stossen an und der Druck hebt sich sogleich, bis er mit der geraden Linie A_2 zusammenfällt. Der niedrigste Punkt der Curve $B_1 B_2$ sollte in der Wirklichkeit die Cohäsion der Flüssigkeit darstellen, doch ist dies nie experimentell erreicht worden und wird wahrscheinlich nie erreicht werden, denn Hr. Fitzgerald von Dublin hat in der letzten Zeit aus Clausius's Formel berechnet, dass beim Alkohol, dessen Verhalten gegen die Wärme wir genau untersucht haben, dieser Zustand einem Minusdruck von mehreren Tausenden Millimetern entspricht. Es kann also kaum bezweifelt werden, dass das, was Hr. Kahlbaum zum Theil gemessen hat, bloß ein kurzer Theil der Linie B_1 ist, und dass die ziemliche Regelmässigkeit seiner Resultate darauf beruht, dass er seine Versuche unter ziemlich gleichen Bedingungen ausgeführt hat.

In dem »Philosophical Magazine« für Januar 1886 haben wir eine Beziehung zwischen den sogenannten Siedetemperaturen von Körpern beschrieben, und da die Siedepunkte von den meisten der Körper zum Theile durch die statische, zum Theile durch die dynamische Methode bestimmt werden sind, scheint es unzweifelhaft, dass keine wirkliche Differenz existiren kann. Es ist vielleicht möglich, dass Hr. Kahlbaum nur die Auszüge unserer Mittheilungen gesehen; wenn das der Fall ist, wird es uns viel Vergnügen machen, ihm Abdrücke derselben zuzuschicken.