

203. Georg W. A. Kahlbaum: Weitere Belege für die Differenz von Siedepunkt und Kochpunkt.

[I. Abhandlung.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Bannow.)

Die von mir nachgewiesene Differenz in den Resultaten der statischen und der dynamischen Methode der Dampfspankraftmessung¹⁾ hat mich seinerzeit dahin geführt, zu behaupten, dass für das, was der Chemiker »Siedepunkt« zu nennen gewohnt ist und wofür ich den Namen »Kochpunkt« vorgeschlagen habe, bei niederen Drucken die landläufige Definition: »Siedepunkt ist diejenige Temperatur, bei welcher die Dämpfe einer Flüssigkeit einer Quecksilbersäule von bekannter Höhe das Gleichgewicht halten« nicht zutreffend ist.

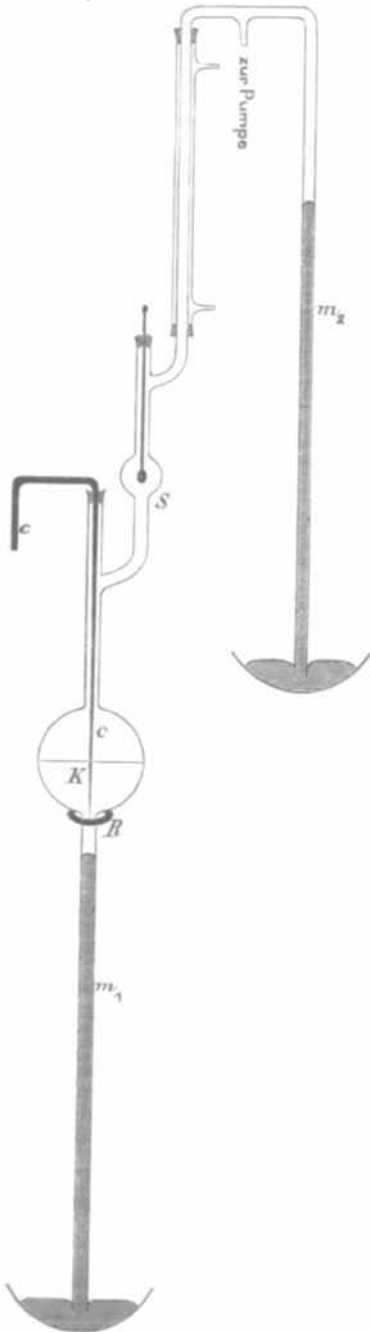
In allen Fällen habe ich seinerzeit aus angeführten Gründen in gleicher Weise und im gleichen Apparat gearbeitet. Wie meine Arbeit selbst direct dem praktischen Leben im chemischen Laboratorium entsprungen war, so war auch der angewandte Apparat demselben entlehnt. Es war, unwesentliche Modificationen abgerechnet, der gleiche Apparat, der tagtäglich in allen Laboratorien zur Bestimmung des Kochpunktes bei vermindertem Druck angewendet wird. Bei Bestimmungen mit eben diesem Apparat zeigte sich die Differenz zwischen Siedepunkt und Kochpunkt. Es blieb nachzuweisen, dass Druck und Temperatur, die beiden Grössen, die allein in Betracht kommen, in einem derartigen Apparat wirklich richtig gemessen werden; dass nicht etwa in Folge von Stauungen oder Reibungen der Dampfdruck vom Manometer geringer angegeben wird als es der ist, unter welchem die Flüssigkeit thatsächlich kocht; dass nicht etwa mechanische Ueberheizung es ist, welche die Temperatur höher erscheinen lässt. In Folgendem werde ich mich bemühen nachzuweisen, dass keines von beiden der Fall, dass die manometrischen wie thermometrischen²⁾ Angaben den thatsächlichen Verhältnissen entsprechen.

Ehe ich zur Beschreibung der Apparate und Versuche selbst übergehe, bemerke ich, dass in allen Fällen die Druckmessungen einfach durch Anlegung eines Millimeterstabes vorgenommen wurden, dass weder die Barometerhöhen auf 0° reducirt, noch die Thermometer corrigirt sind, da bei den niedrigen Drucken, bei denen ich be-

¹⁾ Siehe Kahlbaum, Siedetemperatur und Druck in ihren Wechselbeziehungen, Leipzig, Barth 1885, p. 135 und diese Berichte XVII, p. 1263 ff.

²⁾ Bei den thermometrischen Messungen natürlich mit der Einschränkung, soweit ein Quecksilberthermometer überhaupt im Stande ist, die wahre in einem Raume herrschende Temperatur anzugeben.

Fig. 1.



obachtete, die Differenzen von Siedepunkt und Kochpunkt so bedeutend, dass genannte Beobachtungsfehler für das Gesamtergebnis von zu vernachlässigendem Einfluss sind.

Sämtliche Versuche wurden mit Buttersäure angestellt, und zwar aus dem Grunde, weil Hr. Dr. Schumann¹⁾ ebenfalls mit dieser Säure neben meinen Angaben auch noch die Tensionsbestimmungen des Hrn. Prof. Landolt²⁾ kontrollirt hat.

I. Druckmessung.

Es würde zu viel des schon so vielfach in Anspruch genommenen Raumes der Berichte erfordern, wollte ich die verschiedenen Apparate beschreiben, die ich nach und nach angewendet habe, um alle Einwendungen, die gegen jede Art der Druckmessung vorgebracht werden können, zu wiederlegen, das mag an anderer Stelle geschehen. Ich will mich hier darauf beschränken, den endgültig angewendeten Apparat zu beschreiben, da gegen die damit vorgenommenen Druckmessungen Einwendungen nicht wohl werden erhoben werden können.

Der nebenstehend abgebildete Apparat Fig. 1 ist leicht verständlich. Das Glaskölbchen *K* vom Inhalte ± 500 ccm war auf dem Manometerrohr *M*₁ aufgeschmolzen und trug an seinem Halse angeschmolzen das Siederohr *S*, in welchem an der zur Kugel auf-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2085.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. Supplbd. VI, 129.

geblasenen Stelle sich die Thermometerkugel befand. Durch einen aufrecht stehenden Kühler führte das Siederohr nach doppelter Biegung zu dem zweiten Manometer M_2 , während ein Ansatzstück zu einer Wasserluftpumpe führte. Durch den Hals von K führte eine Capillare C bis in den oberen Theil des Manometers M_1 . Ein ringförmiger Brenner R wurde um M_1 bis dicht unter K geschoben. Nachdem die unteren Oeffnungen von M_1 und M_2 durch Quecksilber verschlossen, wurde die Pumpe in Gang gesetzt, wodurch natürlich in beiden Manometern das Quecksilber bis zu der, dem Druck im Apparate entsprechenden Höhe stieg. Stand alles ein, so wurde durch die aussen U-förmig gebogene Capillare C Buttersäure in den Apparat saugen gelassen. Der Druck der Flüssigkeit erniedrigte selbstverständlich den Quecksilberstand in M_1 . War der Apparat wieder in Ruhe, so wurde der Stand des Quecksilbers in den Manometern markirt und das Gas entzündet.

Es bedarf einer Auseinandersetzung nicht, dass das Manometer M_1 da es ja die Flüssigkeit selbst wägt, durchaus den Druck messen muss, unter welchem die Flüssigkeit kocht. Stimmen dann die Manometer M_1 und M_2 überein, so ist der einwandlose Beweis geliefert, dass die gewöhnliche Art der Druckmessung in der That auch den auf einer kochenden Flüssigkeit lastenden Druck angiebt. Das ist thatsächlich der Fall. Unter keiner Bedingung zeigten die Manometer ersichtliche Differenzen, bei willkürlichen Druckänderungen bewegten sie sich vielmehr gleichmässig und ergaben mit meinen früheren Angaben über mein Erwarten genau übereinstimmende Resultate.

Z. B. Bei einem Versuche betrug der Luftdruck 743 mm, die Höhe der Buttersäure über dem Quecksilber in M_1 ± 90 mm, daher Quecksilber in M_1 725 mm, in M_2 dagegen 730 mm. Der Druck im Apparat also 13 mm, die beobachtete Temperatur 67° C. Aus den früheren von mir angegebenen Zahlen berechnet sich der Kochpunkt bei 13 mm auf 66.8° C., also völliges Uebereinstimmen; dagegen giebt Prof. Landolt für den gleichen Druck 40° C. an, also eine Differenz von 27° C. Der Temperatur von 76° entspräche nach Hrn. Landolt ein Druck von 36 mm, also eine Druckdifferenz von 23 mm.¹⁾

Nach vorgesaigtem scheint es mir erwiesen, dass nicht fehlerhafte Druckmessungen es sind, die die Differenz von Siedepunkt und Kochpunkt erklären.

¹⁾ Uebrigens stand, da durch das Durchsaugen der Luftbläschen durch die Capillare die Flüssigkeit ohne jedes Stossen kochte, die darunter befindliche Quecksilberkuppe so ruhig, dass der Apparat auch zu feineren Messungen unter Anwendung eines Kathetometers z. B. durchaus gut zu verwenden wäre.

II. Temperaturmessung.

Offenbar waren die Einwendungen, die gegen die von mir gewählte Art der Temperaturmessung vorgebracht werden konnten, sehr viel weniger schwerwiegend. Bei dem durch das eigenthümlich geformte Siederrohr von der Flüssigkeitsoberfläche verhältnissmässig weit entfernt angebrachten Thermometer, bei dem siedererleichternden Einfluss der fortwährend durch die heftig bewegte Flüssigkeit durchstreichenden Luftbläschen, lagen kaum zwingende Gründe vor, an eine Ueberheizung des sich fortwährend condensirenden Dampfes zu glauben. Da aber der einmal gemachte Einwand trotz dieser Ueberlegungen und trotz der Uebereinstimmung meiner Beobachtung mit den von anderen Forschern und in anderen Apparaten gemachten nicht aufgegeben wurde, musste wohl auch der experimentelle Nachweis seiner Unhaltbarkeit noch erbracht werden.

Hatte wirklich eine mechanische Ueberheizung des Dampfes statt, so musste dieselbe mit der Entfernung von der überheizten Flüssigkeit abnehmen und es musste durch gesteigerte Wärmezufuhr Flüssigkeit und Dampf beliebig überheizt werden können.

Bei dem ersten Versuche waren in einem nach dem gleichen Princip wie der Fig. 1 abgebildete, jedoch ohne das Manometer M_1 hergestellten Apparat an dem Kolben K noch zwei Glas-Tubuli angebracht, durch die zwei Thermometer derart eingeführt wurden, dass T_1 dicht über der Flüssigkeit sich befand und T_2 in die Flüssigkeit selbst tauchte, während das dritte T_3 sich an der gleichen Stelle in dem Siederrohr befand, wie es Fig. 1 zeigt. Der Apparat wurde in Gang gesetzt. Die Druckmessung ergab 24 mm, die Thermometer zeigten T_1 75°, T_2 77°, T_3 75° C. Früher hatte ich angegeben 76° C., Hr. Landolt dagegen hatte 55° C. für diesen Druck beobachtet.

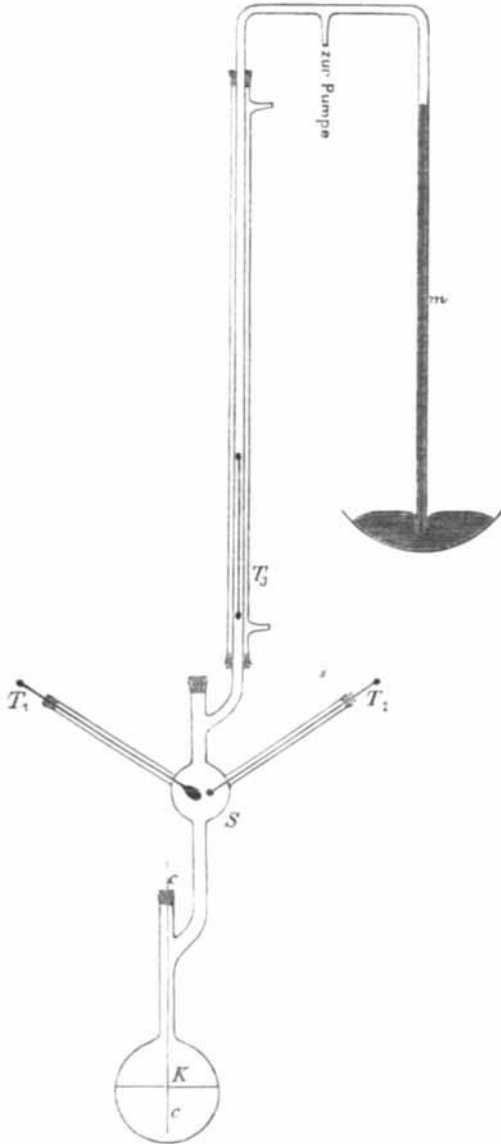
Es zeigt der Versuch, dass die Temperatur der Flüssigkeit wenig höher als die des Dampfes gefunden wird, gleichgültig ob dieselbe dicht über oder in ziemlicher Entfernung von der kochenden Flüssigkeit gemessen wird.

In pag. 73 dieses Jahrganges der Berichte schreiben die Herren Prof. Dr. Ramsay und Dr. Young: »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«.

Wiewohl ich nicht recht einzusehen vermag, warum ein mit Baumwolle umhülltes Thermometer so wesentlich andere Temperaturen angeben sollte, als ein nicht mit dieser Hülle versehenes und wiewohl ich es, darf ich sagen fast pflichtgemässer gefunden hätte, die Herren selbst hätten die Güte gehabt einige meiner Versuche zu

wiederholen, bevor sie dieselben »werthlos« nannten, habe ich ihrem Wunsche doch gern Folge gegeben und konnte feststellen, dass in der That die Baumwollhülle, sie sei vorher benetzt oder nicht, ohne irgend welchen nennenswerthen Einfluss auf die Temperaturangaben des Thermometers ist.

Fig. 2.



Vorstehende Figur 2 zeigt den angewendeten Apparat, der sich wohl leicht von selbst erklärt. T_1 war ein mit Baumwolle umhülltes, T_2 ein gewöhnliches Thermometer, ausserdem befand sich noch ein freihängendes auf und ab bewegliches Thermometer T_3 im Kühlrohr. C ist wiederum die Capillare.

Den folgenden Versuch entnehme ich meinem Tagebuch:

Zeit	T_1	T_2	T_3	Druck
4 ^h 50 ^m	19.0 ^o	18.5 ^o	10.0 ^o	—
5 ^h 05 ^m	70.0 ^o	70.5 ^o	10.5 ^o	19 mm
5 ^h 20 ^m	70.5 ^o	71.0 ^o	10.5 ^o	19.5 »

Früher fand ich bei dem gleichen Druck 72^o C., Hr. Prof. Landolt 52^o C. T_1 und T_2 befanden sich 200mm über dem Flüssigkeitsspiegel, T_3 1070 mm über demselben. Eine Baumwollenumhüllung ist demnach auf die Temperaturangaben des Thermometers wie vorauszusehen war, einflusslos.

Offenbar wurde T_3 in dieser Stellung von den Dämpfen noch nicht berührt. Ich konnte jedoch im Kühler deutlich die Stelle wahrnehmen, an welcher sich Condensationsnebel bildeten. Desshalb liess ich bei einem weiteren Versuch T_3 soweit herab, dass die Kugel des freihängenden, die Kühlerwand nirgends berührenden Thermometers, sich gerade an dieser Stelle befand.

Beim Beginn dieses wurde ungefähr gleich stark gekocht, wie bei dem vorigen Versuche. Die Baumwollhülle war diesmal mit Flüssigkeit völlig durchtränkt. Ich notirte:

Zeit	T_1	T_2	T_3	Druck
7 ^h 10 ^m	28 ^o	31 ^o	11.5 ^o	— mm
7 ^h 25 ^m	72 ^o	72 ^o	40 ^o	21.5 »

Es wurde nun stärker erhitzt und während T_1 und T_2 sich durchaus constant erhielten stieg T_3 auf 60^o. Es wurde noch mehr Feuer gegeben, so dass das Sieden zu sehr grosser Heftigkeit gesteigert wurde, ohne dass in Folge des beständigen Durchleitens von Luft jedoch ein Stossen auftrat. T_1 und T_2 erhielten sich weiter absolut constant auf 72^o, T_3 stieg auf 70^o C.

Da eine weitere Erhöhung der Heftigkeit des Siedens für den Apparat selbst hätte gefährlich werden können, so wurde die Wärmezufuhr nicht mehr gesteigert und es blieben nunmehr alle 3 Thermometer constant. Ich fand:

Zeit	T_1	T_2	T_3	Druck
8 ^h	72 ^o	72 ^o	70 ^o	21.5 mm

Aus meinen früheren Angaben berechnet sich für diesen Druck die Temperatur auf 73.8^o C., aus denjenigen des Hrn. Prof. Landolt auf 55.8^o C.

Da bei diesem Versuch die Kugel des Thermometers T_3 etwa 70 mm vom unteren Ende des Kühlers sich entfernt befand, die Dämpfe also, um bis an das Thermometer zu gelangen, einen 70 mm langen Wassermantel von der Temperatur $\pm 10^\circ$ zu passiren hatten, da weiter trotz der sehr bedeutenden Steigerung der Wärmezufuhr T_1 und T_2 sich absolut constant verhielten. kann doch wohl von einer »mechanischen Ueberheizung«, wie sie von den HHrn. Ramsay und Young angenommen wurde, und festgehalten wird, nicht wohl die Rede sein.

Unter den verschiedensten Bedingungen, ob in der Flüssigkeit selbst dicht über oder weiter entfernt von ihrem Spiegel, ja innerhalb des Kühlers selbst gemessen, finden sich immer die gleichen Kochpunkte. ein deutlicher Beweis doch wohl, dass wir es thatsächlich mit Fixpunkten zu thun haben. Unter allen Bedingungen zeigt sich die Ueberhitzung des Dampfes auf eine ganz bestimmte Temperatur, doch wohl ein Beweis für die, wenn ich mich so ausdrücken darf, innere Nothwendigkeit dieser Erscheinung.

Alle von mir angestellten Versuche, nicht nur die wenigen hier mitgetheilten, bestätigen ausnahmslos meine früheren Angaben, und liefern in wünschenswerthester Deutlichkeit weitere Belege für die Differenz von Siedepunkt und Kochpunkt.

Basel. den 6. April 1886.

204. Paul Jannasch und Victor Meyer: Ueber organische Elementaranalyse.

(Vorgetragen in der Sitzung am 12. April von Hrn. V. Meyer.)

Durch Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen in einer Atmosphäre von reinem, im Versuchsrohr selbst entwickelten Sauerstoff, — welcher die Luft aus dem Apparat zunächst vollständig verdrängt — und Absorption des Sauerstoffs durch eine Lösung von Chromchlorür, lässt sich der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt organischer Körper in ein und derselben Substanzprobe bestimmen.¹⁾ Das

¹⁾ Ueber ältere, das gleiche Ziel anstrebende Verfahren vergl. man besonders: Schulze, Zeitschr. f. analyt. Chem. 5, 269; Frerichs, Ber. 10, 26; Hempel, Zeitschr. f. analyt. Chem. 17, 409; Beilstein, Org. Chem. 2. Aufl., 1885, p. 10.