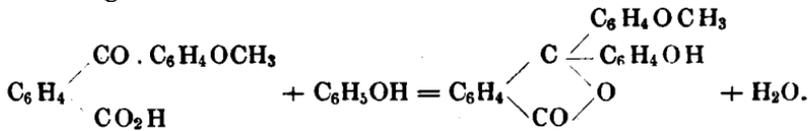


Ammoniak, Barytwasser und kohlensaurem Natron mit rothvioletter Farbe löslich. Leicht löst er sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Essigsäure und Benzol, nicht aber in Wasser. Die Condensation hatte den Zweck, den Monomethyläther des Phenolphtaleins nach folgender Gleichung darzustellen:



Die Verbrennungen stimmten mit der Formel dieses Aethers ungenügend; da aber der Körper die Eigenschaften eines Phtaleins zeigte, so darf man wohl annehmen, dass ein Phtalein vorlag, das aber nicht rein genug erhalten wurde.

Diese Arbeit ist im Winter 1882—1883 im Laboratorium der Universität Genf ausgeführt worden. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem berühmten Lehrer, dem Herrn Prof. C. Graebe, hier für seine werthvolle Unterstützung und sein ununterbrochenes Wohlwollen meinen besten Dank auszusprechen.

436. W. Ramsay und S. Young: Ueber die statischen und dynamischen Methoden der Dampfdrucksbestimmung.

(Eingegangen am 8. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Folgende Zeilen sollen den von Regnault aufgestellten Satz beweisen, nämlich dass mit reinen Substanzen die Curven, welche die Beziehung zwischen Druck und Temperatur eines gesättigten Dampfes anzeigen, identisch sind, sei die Methode eine dynamische, d. h. beruhend auf einer Messung der Temperaturen, worunter die Flüssigkeit bei bestimmten Drucken siedet, oder eine statische, d. h. beruhend auf einer Messung der Erniedrigung einer Quecksilbersäule in einem Barometerrohr bei bestimmten Temperaturen durch den im leeren Raum sich befindlichen Dampf.

Dieses möchte wohl eine unnütze Aufgabe erscheinen, doch da es von Kahlbaum, Schumann und anderen Chemikern bezweifelt worden ist, halten wir es für eine Pflicht, die Wahrheit wieder hervorzubringen.

Wir beabsichtigen erstens, Regnault für sich sprechen zu lassen; zweitens, einen experimentalen Beweis seiner Behauptungen zu liefern; und drittens einige Gründe aufzuführen, welche die abnormen Resultate Kahlbaum's erklären dürften.

1. Regnault schrieb (Mémoires de l'Académie, 26, S. 341):
 »J'ai déjà fait voir, dans mon mémoire sur les forces élastiques de la vapeur aqueuse (dasselbe, 21, S. 524), que cette coincidence est parfaite pour l'eau; les deux méthodes (statique et dynamique) donnant des valeurs identiques aux mêmes températures. Je montrerai qu'il en est de même pour les autres liquides volatils pourvu qu'ils soient à l'état de pureté parfaite. Mais, lorsqu'un liquide renferme une portion, même extrêmement petite d'une autre substance volatile, les deux méthodes donnent des valeurs différentes pour les forces élastiques de sa vapeur à la même température, et c'est une méthode extrêmement délicat pour juger de l'homogénéité d'une substance volatile.«

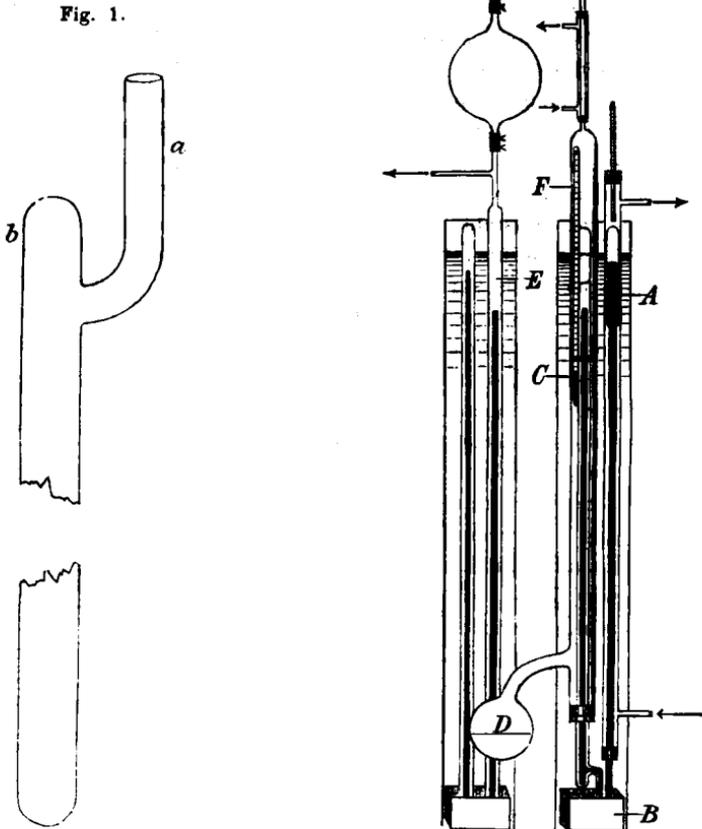
Wiederum, S. 390: »On peut déduire également de ces expériences sur l'éther que les forces élastiques de la vapeur, déterminées par la méthode statique et par la méthode dynamique, coïncident parfaitement, lorsque la substance est homogène.« Und in manchen anderen Stellen wird dieselbe Ansicht hervorgehoben.

2. Um die Richtigkeit dieses Satzes zu prüfen, bestellten wir von der Firma C. A. F. Kahlbaum in Berlin eine Probe »chemisch reine« normale Buttersäure. Bei der Destillation fing das Sieden bei 159.5° an, und bei 174° waren bloß einige Cubikcentimeter im Siedefäß zurückgeblieben. Das Präparat war also nicht »chemisch rein«; doch gelang es uns nach zehnmal wiederholter Fractionirung, ungefähr die Hälfte davon als reine Säure zu gewinnen, welche bei 755.6 mm Druck zwischen 163.55° und 163.8° siedete. Mit diesem Theile stellten wir folgende Versuche an, deren Princip darin besteht, daß ein Theil der Buttersäure bei gewissen bekannten Drucken kocht, während ihr Dampf ein Barometerrohr umhüllt, welches einen anderen Theil derselben Säure über Quecksilber stehend enthält.

Da die Methode, wobei die Flüssigkeit in das Barometerrohr eingeführt wurde, einen gewissen Vortheil darbietet, erlauben wir uns eine nähere Beschreibung davon zu geben. Das Barometerrohr hatte folgende Gestalt. (Siehe Fig. 1.) Es wurde mittelst des Rohres a leer gepumpt, und sodann durch ein Seitenrohr Quecksilber in den leeren Raum eingelassen. Das Quecksilber wurde zunächst ausgekocht und nachdem das Rohr von der Pumpe entfernt worden war, wurde

die zu untersuchende Flüssigkeit eingeführt. Dann wurde das Rohr wieder mittelst der Sprengel'schen Luftpumpe ausgeleert und die Flüssigkeit gelinde erwärmt, um die letzten Spuren der Luft auszutreiben. Schliesslich wurde Quecksilber eingelassen, wobei die Flüssigkeit in das obere Ende *b* des Rohrs gelangte. Das Barometerrohr wurde dann, wie in Fig. 2 zu ersehen ist, aufgestellt.

Fig. 2.



A ist ein mit Wasser umhülltes Barometer, welches in der Wanne *B* steht. Das Barometerrohr *C*, welches in derselben Wanne steht, ist von einem Siedefäss *D* umgeben, das mit derselben Flüssigkeit, die sich im Barometerrohr befindet, versorgt ist.

Das Sieden der Flüssigkeit geschah unter verschiedenen Drucken, welche auf einem Manometer *E* gemessen wurden. Eine auf Spiegelglas geätzte Skala stand hinter dem Barometerrohr und dem Baro-

meter, worauf die Drucke bis zu 0.1 Millimeter abgelesen werden konnten. Die Temperatur wurde am Thermometer *F* abgelesen.

Folgende Correctionen wurden gemacht:

1. Die Barometerhöhen wurden auf 0° reducirt.
2. Da im Barometerrohr *C* die obere Hälfte auf eine höhere Temperatur erhitzt wurde, als die untere Hälfte, wurden beide Hälften separat corrigirt.
3. Der Dampfdruck des Quecksilbers wurde zu der Höhe des Quecksilbers im Barometerrohr addirt.
4. Die auf dem Quecksilber ruhende Flüssigkeit wurde auf Quecksilber reducirt und dazu addirt.
5. Die zwei Barometerröhren *A* und *C* hatten dieselbe Lichtweite, daher machten wir für Capillarität keine Correction.
6. Die Temperaturen sind diejenigen eines Luftthermometers. Mit dem ungereinigten Präparat wurden Versuche angestellt, die später erwähnt werden sollen. Die Hauptmasse der Kahlbaum'schen Buttersäure wurde fractionirt, und nach zehnmal wiederholter Fractionirung gelang es uns, wie schon erwähnt, eine grosse Portion, welche zwischen 163.55° und 163.8° siedete, bei einer Barometerhöhe von 755mm zu gewinnen. Mit dieser gereinigten Säure erhielten wir folgende Resultate:

| Temperatur | Druck im Barometerrohr | Druck beim Sieden | Temperatur | Druck im Barometerrohr | Druck beim Sieden |
|------------|------------------------|-------------------|------------|------------------------|-------------------|
| Grad | mm | mm | Grad | mm | mm |
| 66.5 | 12.75 | 12.85 | 111.5 | 119.55 | 118.3 |
| 76.15 | 21.9 | 22.75 | 117.8 | 152.75 | 151.55 |
| 85.85 | 36.85 | 36.9 | 123.1 | 187.7 | 186.5 |
| 93.0 | 51.9 | 51.95 | 127.4 | 222.9 | 221.9 |
| 99.3 | 70.25 | 69.8 | 133.7 | 281.1 | 281.45 |
| 105.1 | 90.65 | 90.0 | | | |

Wie ersichtlich ist die Uebereinstimmung eine vollkommene.

Wir haben auch eine Messung des Drucks im Barometerrohr bei 20.3° gemacht, dieser beträgt 0.35 mm, welches bedeutend verschieden ist von Landolt's Zahl bei 20°, nämlich 7.3 mm. Es ist kaum zu zweifeln, dass Landolt's Barometerrohr eine ziemliche Quantität Luft enthalten haben muss. Da unsere Methode (Journ. Chem. Soc., 1885, S. 42) bloß für reine Substanzen geeignet ist, und da diese Probe Buttersäure, wie wir sahen, nicht ganz rein war, war es nicht

zu erwarten, dass die bei unserer Methode gewonnenen Resultate sich ganz als übereinstimmend erweisen würden. Noch haben wir den Dampfdruck mittelst unserer Methode gemessen, und zwar mit folgenden Resultaten:

| Temp. Grad | Druck mm | Temp. Grad | Druck mm | Temp. Grad | Druck mm |
|---------------|-------------|---------------|-------------|---------------|-------------|
| 57.8 | 9.05 | 108.4 | 103.85 | 143.1 | 384.6 |
| 66.8 | 13.05 | 103.5 | 85.7 | 146.3 | 436.3 |
| 72.9 | 19.0 | 108.35 | 103.65 | 149.7 | 484.3 |
| 78.5 | 25.7 | 112.6 | 123.45 | 153.1 | 536.4 |
| 83.4 | 32.9 | 116.6 | 143.85 | 155.6 | 585.6 |
| 88.2 | 41.15 | 121.8 | 173.50 | 158.3 | 635.0 |
| 93.0 | 51.9 | 125.8 | 203.7 | 160.1 | 686.5 |
| 98.1 | 67.2 | 130.1 | 245.0 | 163.7 | 760.1 |
| 98.6 | 68.2 | 134.2 | 284.3 | bis 163.9 | |
| 103.9 | 86.4 | 139.15 | 334.5 | | |

Mit Hilfe dieser Zahlen haben wir eine Curve gezeichnet, und die Drucke für runde Temperaturzahlen abgelesen.

| Temp. Grad | Druck mm | Temp. Grad | Druck mm | Temp. Grad | Druck mm |
|---------------|-------------|---------------|-------------|---------------|-------------|
| 50 | 5.2 | 90 | 44.5 | 130 | 241.5 |
| 60 | 9.5 | 100 | 78.1 | 140 | 345.7 |
| 70 | 16.3 | 110 | 110.2 | 150 | 488.5 |
| 80 | 27.5 | 120 | 164.3 | 160 | 676.3 |

Es muss jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass der Unterschied zwischen den Temperaturen bei unserer und bei den anderen Methoden niemals mehr als einige Zehntelgrade ausmacht.

Der Siedepunkt bei 760 mm auf der Curve stimmt mit dem beobachteten Punkt überein. In Landolt's Bestimmung¹⁾ ist dies nicht der Fall. Während er den beobachteten Siedepunkt zu 163° angiebt, berechnet er 161.8° bei 762.4 mm oder 160.8° bei 760.0 mm.

Es wurden auch ein Paar Versuchsreihen mit der ungereinigten Substanz ausgeführt. Sie sind jedoch unserer Meinung nach nicht der

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Supplementband VI, 163, 165, 170.

Mühe werth hier beschrieben zu werden. Es genüge zu sagen, dass es möglich war, eine willkürliche Uebereinstimmung zwischen den durch die statischen und dynamischen Methoden gemessenen Dampfdrucken durch eine Regulirung des Siedens im Kolben zu erzeugen. Wenn die Flamme gross war, verdampfte sich eine grössere Menge der Substanz mit höherem Siedepunkt, und in Folge dessen sank das Quecksilber im Barometerrohr. Der Temperaturunterschied zwischen der unreinen und reinen Substanz war nach Belieben von 4.5° bis 9° .

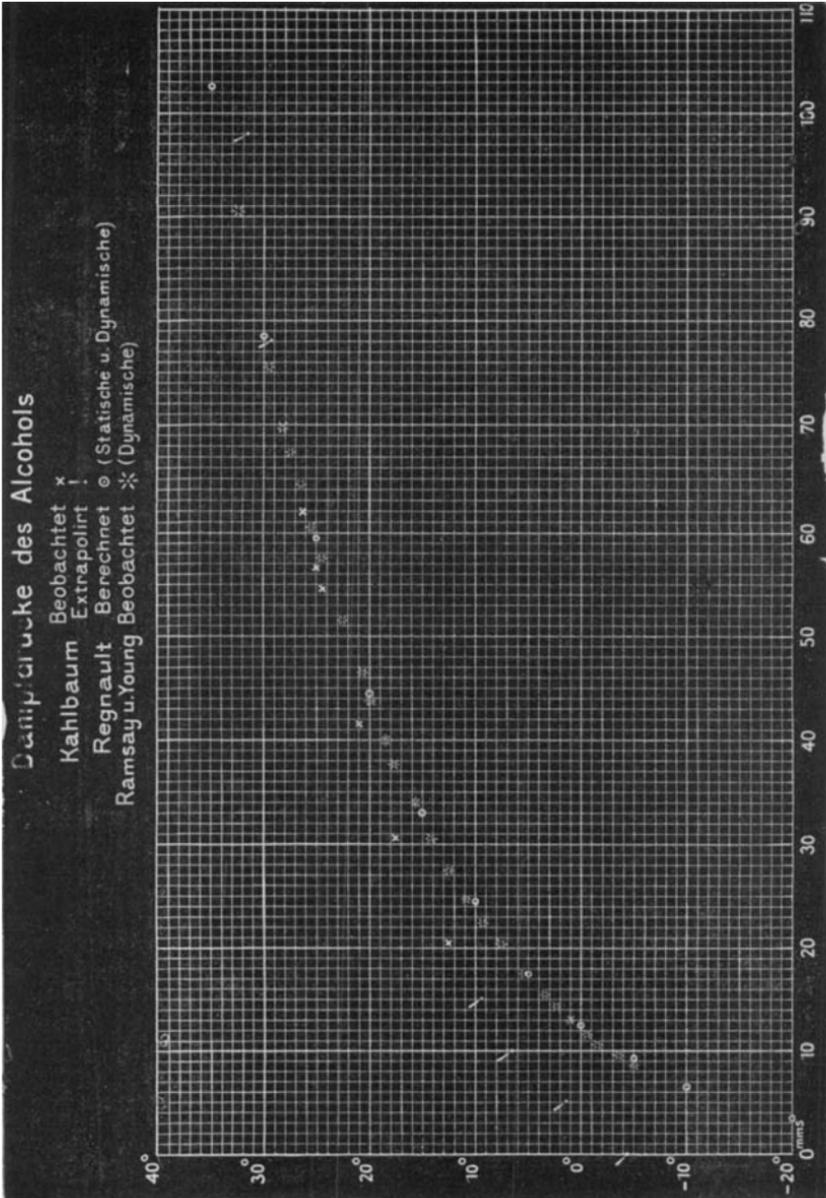
3. Die Richtigkeit des Regnault'schen Satzes kann also als bewiesen angenommen werden. Es fragt sich nun nur noch: Wie kommt es, dass Hr. Kahlbaum entgegengesetzte Resultate erreicht hat? Es ist zwar sehr unangenehm, eine solche Frage zu beantworten, doch muss es geschehen. — Erstens, weil er vermuthlich unreine Substanzen angewendet hat. Darüber berichtet er selbst:

»Die Präparate, die ich benutzte, waren solche, wie sie in möglichster Reinheit aus dem Laboratorium meines Vaters hervorgingen. Die mir genügend bekannte Sorgfalt, die dort auf die Darstellung der verschiedenen Körper verwandt wird, und die aus eigenen Arbeiten geschöpfte Erfahrung, dass es für viele Körper leichter ist, sie im Grossen rein darzustellen, als im Kleinen, waren mir Bürge, dass die von mir angewandten Körper auf das Prädicat »chemisch rein« begründeten Anspruch erheben konnten. Ich glaubte deshalb auf ein jeweiliges Prüfen des Reinheitsgrades wie auf etwaige weitere Reinigungsversuche verzichten zu können, um so mehr, als ich in fast allen Fällen frisch dargestellte Körper, bei denen ich sicher war, dass sie nicht durch Stehen oder durch das Sonnenlicht theilweise zersetzt waren, in Arbeit nahm.«

Zweitens, weil er annimmt, dass die Temperaturen, welche er an seinem Thermometer abliest, wo der dasselbe umhüllende Dampf eine niedrigere Temperatur besitzt, als die der umgebenden Luft, richtig sind; während sie in allen Fällen zu hoch sind, oder, anders ausgedrückt, der wahre Siedepunkt niedriger ist als der von ihm beobachtete. Die Luft wirkt nämlich erhitzend auf die Thermometerkugel (Fig. 2, siehe Seite 2109). Dies haben wir oft bemerkt, und unsere Erfahrung wird von Regnault bestätigt, indem er schreibt: »Mais le réservoir du thermomètre doit plonger dans le liquide bouillant, tout que la température d'ébullition est inférieure à celle de l'air ambiant. Si le réservoir se trouvait dans la vapeur, le thermomètre pourrait indiquer une température trop élevée: ce serait celle de la vapeur suréchauffée par l'air ambiant.« Dieser Fehler zeigt sich hauptsächlich bei Kahlbaum's Beobachtungen mit Alkohol und Benzol.

Drittens, weil er selbst zugiebt, dass seine Versuche ohne specielle Sorgfalt ausgeführt worden sind. Es sind keine Correctionen für seine Thermometer- oder für die Barometerhöhen eingeführt.

Fig. 8.



Viertens, weil seine Theorie sich auf Landolt's Angaben stützt. In Bezug darauf haben wir zu bemerken, dass, wenn Landolt's Angaben richtig sind, unsere Kritik wegfällt. Doch erhielt Landolt viel höhere Resultate als andere Beobachter¹⁾. Mit Essigsäure und mit Buttersäure geben unsere Messungen bei beiden Methoden viel niedrigere Zahlen²⁾. Wir haben in der letzten Zeit bewiesen, dass in der Gleichung $R' = R + c(t' - t)$ [für eine Erklärung dieser Arbeit müssen wir auf unsere Originalmittheilungen verweisen³⁾] c für mehr als 50 Substanzen constant ist. Die einzigen Ausnahmen, die wir in Bezug darauf bemerkt haben, sind Quecksilber [als von Regnault angegeben, und seine Bestimmungen sind von uns als unrichtig bewiesen worden⁴⁾] und Landolt's Bestimmungen mit Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure. Diese Bestimmungen sind in der letzten Zeit im hiesigen Laboratorium von Hrn. Dr. Richardson wiederholt worden, und in seinen Resultaten sowie auch in den unserigen ist c constant.

Schliesslich, weil von einigen mit Fehlern beladenen Zahlen Hr. Kahlbaum oftmals den unteren Theil seiner Curve extrapolirt und dasselbe benutzt, um seine Schlüsse zu ziehen. Dies wird durch einen Blick auf die Curve in Figur 3 (S. 2113) ersichtlich.

Wir haben nämlich die Beobachtungen von Regnault, Kahlbaum und von uns selbst mit Aethylalkohol dargelegt, da hier keine Frage über die Reinheit der Substanz vorkommen kann.

Es ist zu bemerken, dass alle Resultate von Regnault und von uns, die zugleich bei den statischen und dynamischen Methoden gewonnen worden sind, mit einander eine glatte Curve bilden, im Gegentheil zeigen die Beobachtungen des Hrn. Kahlbaum, welche mit Kreuzen \times repräsentirt sind, eine Abweichung, welche durch die erhitzende Wirkung der Luft zu erklären ist; und die Ausrufungszeichen ! zeigen die Extrapolation, welche Hr. Kahlbaum sich erlaubt hat.

¹⁾ loc. cit. S. 154.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 1885, 45.

³⁾ Phil. Mag. 1886, 33.

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. 1886, 37.