

644. Georg W. A. Kahlbaum: Der Einfluss des atmosphärischen Druckwechsels auf den Kochpunkt der Körper.

(Eingegangen am 4. Decbr.; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mehrfach im Verlaufe meiner Arbeiten z. B. bei Anwendung des von mir angegebenen Thermoregulators¹⁾, der ja, wie seiner Zeit schon bemerkt, nicht vom täglichen Wechsel des Luftdruckes unabhängig, schien es von Interesse, mich durch das Experiment von dem Einfluss eben dieses Wechsels auf den Kochpunkt der Körper zu belehren.

Ausser den vom Hrn. General Broch²⁾ aus Hrn. Regnault's³⁾ Messungen berechneten: »Températures d'ébullition de l'eau pure« liegen meines Wissens genauere Bestimmungen für regelmässige Druckintervalle nicht vor. Ich unternahm es deshalb mittelst einer grossen Menge von Einzelbestimmungen, die ich im Verlaufe von 4 Monaten fast täglich anstellte, für einen Aethyläther vom specifischen Gewicht 0.720 eine solche Reihe aufzustellen.

Wie schon bei früheren Arbeiten war, um unter sich gut vergleichbare Zahlen zu erhalten, mein Hauptaugenmerk darauf gerichtet, immer unter möglichst gleichen Umständen zu beobachten. Deshalb wurde natürlich immer im gleichen Apparat mit dem gleichen Material gearbeitet und weiter die Wärmezufuhr auf möglichste Gleichmässigkeit geregelt. Als Thermometer wurde ein in 0.1° getheiltes Normalthermometer von Geissler verwendet, welches, um etwaige Aenderung der Fixpunkte zu verhindern, während der ganzen Dauer der Bestimmungen, also etwa 4 Monate hindurch auf der Temperatur des kochenden Aethers gehalten wurde.

Ich schlage diese Art, sich der Unveränderlichkeit der Fixpunkte der Thermometer bei derlei Versuchen versichert zu halten, deshalb vor, weil ich glaube, dass es die einzige ist, die einigermaassen zum Ziele führt. War die Gefahr störender Veränderungen bei einer Erwärmung auf nur etwa 30° wie in diesem Falle auch nur gering, so hat sich eine Berücksichtigung eben dieser Veränderungen bei Untersuchung höher siedender Flüssigkeiten — ich habe ganz ähnliche Versuche mit Isovaleriansäure, Kochpunkt 174° , angestellt — als durchaus nöthig erwiesen; und ist es doch auch sehr viel einfacher, das Thermometer mit Watte umhüllt sogleich nach dem Gebrauch wieder in ein Glasrohr zu thun, das in einem Kolben mit Rückflusskühler steckt, in dem die gleiche Substanz kocht als nach jeder Bestimmung — und das wäre bei genauen Messungen durchaus nothwendig — die Fixpunkte von Neuem zu nehmen⁴⁾.

1) Diese Berichte XIX, 2860, 1886.

2) Trav. et Mém. du Bureau internat. des Poids et Mes. I. A. p. 43, 1881.

3) Paris, Mém. Acad. Sci. Tome XXI, 1847.

4) Abgesehen von den Unzuträglichkeiten, welche die Geissler'schen Normalthermometer mit Milchglasskala solchen Bestimmungen bieten.

Gekocht wurde in einer etwa 300 ccm fassigen Platinblase und stets, wenn von den angewendeten 150 ccm deren 50 übergegangen waren, der Kochpunkt bestimmt. Als Barometer diente ein vorzügliches Aneroid von Naudet in Paris, das ebenso wie das Thermometer mit der Lupe abgelesen wurde.

Aus den auf diese Weise erhaltenen Zahlen wurde mittelst graphischer Interpolation folgende Reihe bestimmt:

Kochpunkte eines Aethyläthers. Spec. Gew. 0.720.

Druck in mm	Temp. °C.	Druck in mm	Temp. °C.	Druck in mm	Temp. °C.
721	33.13	731	33.55	741	33.93
722	33.17	732	33.59	742	33.96
723	33.22	733	33.63	743	34.00
724	33.26	734	33.67	744	34.03
725	33.30	735	33.71	745	34.07
726	33.34	736	33.75	746	34.10
727	33.38	737	33.78	747	34.14
728	33.43	738	33.82	748	34.17
729	33.47	739	33.86	749	34.21
730	33.51	740	33.89	750	34.24

Da es mir einzig auf die durch den Druckwechsel hervorgebrachte Verschiebung des Kochpunktes ankam, wollen und sollen meine Zahlen nicht als absolute gelten, wohl aber darf ich annehmen, dass eben diese Verschiebung mit ausreichender Genauigkeit wiedergegeben sein wird.

Um den Grad dieser Genauigkeit einigermaassen beurtheilen zu können, will ich einige der gleichen Druckintervallen entsprechenden Differenzen, wie sie sich aus meinen Zahlen ergeben, mit denjenigen vergleichen, die sich aus den schon erwähnten, von Hrn. Dr. Broch aus den Regnault'schen Beobachtungen berechneten ableiten lassen.

Es findet sich demnach folgendes als Verschiebung der Kochpunkte von Wasser und Aethyläther:

Druck in mm	Wasser		Aethyläther	
	Temperatur	Verschiebung	Temperatur	Verschiebung.
721	98.54 °C.		33.13 °C.	
725	98.69 »	0.15 °C.	33.30 »	0.17 °C.
726	98.73 »		33.34 »	
730	98.88 »	0.15 »	33.51 »	0.17 »
731	98.92 »		33.55 »	
735	99.07 »	0.15 »	33.71 »	0.16 »
736	99.11 »		33.75 »	
740	99.26 »	0.15 »	33.89 »	0.14 »
741	99.30 »		33.93 »	
745	99.44 »	0.14 »	34.07 »	0.14 »
746	99.48 »		34.10 »	
750	99.63 »	0.15 »	34.24 »	0.14 »

Es ist wohl gestattet die Zahlen des Hrn. Dr. Broch als absolut richtige anzusehen. Vergleicht man die für gleiche Druckintervalle von mir gefundenen Werthe damit, so ergiebt sich, dass der Verlauf der von mir beobachteten Kurve, zwischen 730 und 720 mm Druck wenigstens, zwar ein wenig zu steil gefunden wurde, die Differenzen müssten ja geringere sein als beim Wasser, dass jedoch der Fehler kaum 0.03° erreichen wird. Dennoch lehrt das Experiment deutlich, dass die Siedekurven des Wassers und des Aethers innerhalb der Schwankungsgrenzen des atmosphärischen Luftdrucks so gut wie parallel verlaufen. Gilt dies für einen Körper, dessen Kochpunkt bei 760 mm um $\pm 70^{\circ}$ unter demjenigen des Wassers liegt, so wird die Annahme erlaubt sein müssen, dass das Gleiche auch für Körper vom Kochpunkte bis 170° mit dem gleichen Grade von Genauigkeit Geltung haben werde, d. h. innerhalb der Drucke 720—780 mm werden die aus der Siedekurve des Wassers zu berechnenden Werthe für die Verschiebung des Kochpunktes mit einer für den Chemiker durchaus hinreichenden Genauigkeit auf alle zwischen $\pm 30^{\circ}$ und etwa 180° C. kochenden Körper direkt übertragen werden können.

Um also den normalen Kochpunkt irgend eines Körpers bei 760 mm anzugeben, ist den Beobachtungen hinzuzufügen:

bei mm	bei °C.						
720.5	+ 1.48	730.5	+ 1.10	740.5	+ 0.72	750.5	+ 0.35
721	+ 1.46	731	+ 1.08	741	+ 0.70	751	+ 0.33
721.5	+ 1.44	731.5	+ 1.06	741.5	+ 0.69	751.5	+ 0.31
722	+ 1.42	732	+ 1.04	742	+ 0.67	752	+ 0.29
722.5	+ 1.41	732.5	+ 1.02	742.5	+ 0.65	752.5	+ 0.28
723	+ 1.39	733	+ 1.01	743	+ 0.63	753	+ 0.26
723.5	+ 1.37	733.5	+ 0.99	743.5	+ 0.61	753.5	+ 0.24
724	+ 1.35	734	+ 0.97	744	+ 0.59	754	+ 0.22
724.5	+ 1.33	734.5	+ 0.95	744.5	+ 0.57	754.5	+ 0.20
725	+ 1.31	735	+ 0.93	745	+ 0.56	755	+ 0.18
725.5	+ 1.29	735.5	+ 0.91	745.5	+ 0.54	755.5	+ 0.17
726	+ 1.27	736	+ 0.89	746	+ 0.52	756	+ 0.15
726.5	+ 1.25	736.5	+ 0.87	746.5	+ 0.50	756.5	+ 0.13
727	+ 1.23	737	+ 0.85	747	+ 0.48	757	+ 0.11
727.5	+ 1.21	737.5	+ 0.84	747.5	+ 0.46	757.5	+ 0.09
728	+ 1.20	738	+ 0.82	748	+ 0.44	758	+ 0.07
728.5	+ 1.18	738.5	+ 0.80	748.5	+ 0.42	758.5	+ 0.06
729	+ 1.16	739	+ 0.78	749	+ 0.41	759	+ 0.04
729.5	+ 1.14	739.5	+ 0.76	749.5	+ 0.39	759.5	+ 0.02
730	+ 1.12	740	+ 0.74	750	+ 0.37	760	+ 0.00

Für die Drucke über 760 bis 780 mm dürfen ohne weiteres die entsprechenden zwischen 740 und 760 oben gegebenen Werthe abgezogen werden, da die Differenz höchstens 0.01° beträgt.

Aus der oben angeführten Tabelle berechnet sich die Verschiebung des Kochpunktes demnach zwischen

720—730 mm	= + 0.038 ^o	für jeden mm
730—740 »	= + 0.037 ^o	» » »
740—750 »	= + 0.037 ^o	» » »
750—760 »	= + 0.037 ^o	» » »
760—770 »	= - 0.036 ^o	» » »
770—780 »	= - 0.036 ^o	» » »

Dem entspräche etwa für:

$$0.1^{\circ} \text{ C.} = 2.69 \text{ mm.}$$

Diese Zahl stimmt, wie man sieht, vorzüglich mit der schon vor 30 Jahren von Hrn. H. Kopp ¹⁾ angegebenen

$$2.7 \text{ mm für } 0.1^{\circ} \text{ C.}$$

Jedoch natürlich auch nur für einen beschränkten Umfang des Druckwechsels. Die Angabe von Hrn. H. Landolt ²⁾ für 1 mm 0.043° C. ist, da sie aus niederen Drucken abgeleitet wurde, als Mittel etwas zu hoch gefunden ³⁾.

Basel, den 1. December 1886.

645. Fr. Kehrman: Ueber eine neue Klasse von Salzen des Kobaltoxydes.

(Eingegangen am 7. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Sesquioxyde der Metalle der Eisengruppe und des Aluminium lösen sich bekanntlich in Form ihrer Hydrate leicht in wässriger Oxalsäure, und diese Lösungen geben mit den Oxalaten der Alkali und Erdalkalimetalle sehr gut krystallisirende, leicht lösliche Doppelsalze. Von diesen krystallisiren die mit Kalium und Ammon monoklin und bilden eine isomorphe Gruppe von der allgemeinen Formel



¹⁾ Ann. Chem. und Pharm. Bd. 94, pag. 266, 1855.

²⁾ Ann. Chem. und Pharm. Suppl.-Bd. 6, pag. 175, 1868.

³⁾ Vergl. auch F. Kohlrausch, Leitfaden der prakt. Physik pag. 77 (4. Auflage 1880).