

So kann man zum Beispiel aus Quecksilberäthyl leicht das Aethyltellurid gewinnen, für das ich in Uebereinstimmung mit Michaelis (diese Berichte 21, 2045) den Siedepunkt 137° beobachtete.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

349. Georg W. A. Kahlbaum: Werden mit der dynamischen Methode die normalen Siedepunkte oder abnorme Kochpunkte überhitzter Flüssigkeiten gemessen?

(Eingegangen am 15. Juli.)

In den Beiblättern zu Wiedemann's Annalen berichtet C. G. Schmidt¹⁾: »Bei den Kahlbaum'schen Zahlen muss ferner in Betracht gezogen werden, dass dieselben nicht die normalen Siedetemperaturen, sondern vielfach die Kochpunkte überhitzter Flüssigkeiten darstellen.«

Zwar handelt es sich hier nur um einen Bericht, doch ist der Ausdruck so gewählt, dass nicht gezweifelt werden kann, der Erstatte theile die Ansicht und bestätige, dass meine Zahlen, weil an überhitzten Flüssigkeiten gemessen, thatsächlich zu hoch gefunden seien.

An anderer Stelle²⁾ sagt derselbe C. G. Schmidt: »Der Apparat von Kahlbaum ist nicht einwandfrei; die wahren Siedepunkte sind in allen Fällen höher als die beobachteten u. s. w.«

Hier wird also behauptet, meine Zahlen seien zu niedrig gefunden.

Die Berechtigung meiner Methoden ist von mir und meinen Schülern durch vergleichende Zusammenstellung eigener und fremder Messungen wiederholt nachgewiesen worden. Der Berichterstatte nimmt jedoch davon keine Notiz und verkündet urbi et orbi, meine Zahlen seien falsch, also werthlos! —

Bei dem mit Recht maassgebenden Einfluss, dessen sich die »Beiblätter« erfreuen, sei es mir gestattet, das absolut Unberechtigte jener Kritik durch eine erneute Prüfung meiner Zahlen nachzuweisen; ich verwende dazu selbstverständlich nur neues, bisher nicht veröffentlichtes Zahlenmaterial.

Ich messe in zwei verschiedenen Apparaten, erstens, indem ich direct überdestillire und nach jeder Bestimmung die Destillation unter-

¹⁾ Beiblätter zu den Ann. d. Physik 19, 1895, S. 321.

²⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. 7, 438.

breche; das geschieht im Allgemeinen innerhalb der Druckgrenzen ± 1 bis ± 25 mm; 2) indem ich am Rückflusskühler beständig kochen lasse, das geschieht meist von ± 12 mm Druck an aufwärts. Die grosse Flüchtigkeit aller Flüssigkeiten bei sehr niederen Drucken gebietet diese Trennung; mit derselben wird jedoch erreicht, dass von ± 12 bis 25 mm Druck die Siedecurve in zwei verschiedenen Apparaten bestimmt wird, wodurch sich die stets benutzte Gelegenheit bietet, diese beiden Curvenstücke auf ihr Uebereinstimmen hin zu prüfen; fallen beide zusammen, so ist der Beweis der Berechtigung meiner, d. h. der dynamischen Methoden einwandfrei erbracht.

In Gemeinschaft mit Hrn. E. Tönnies habe ich die Siedecurve des Toluols bestimmt; die hohe Tension schon bei niederen Temperaturen einerseits, die hohen sommerlichen Lufttemperaturen andererseits verboten in diesem Falle, die Beobachtungen unter 30 mm Druck auszudehnen; es wurde somit die Uebereinstimmung beider Curven bei höheren Drucken geprüft.

Zunächst wurde die Siedecurve aus 81 Einzeldestillationen innerhalb der Druckgrenzen von ± 30 bis 75 mm bestimmt und die Beobachtungen graphisch interpolirt, wobei, wie üblich, 1 cm der Ordinate 1° C. und 1 cm der Abscissen 1 mm Druck entsprach. Aus der Curve wurden die folgenden Zahlen abgelesen.

Tabelle I.
Spannkraft des Toluols.

Druck mm	Temperatur $^{\circ}$ C.	Druck mm	Temperatur $^{\circ}$ C.	Druck mm	Temperatur $^{\circ}$ C.	Druck mm	Temperatur $^{\circ}$ C.
30	25.8	38	30.5	46	34.5	54	37.9
31	26.4	39	31.1	47	34.9	55	38.3
32	27.1	40	31.6	48	35.4	56	38.7
33	27.7	41	32.1	49	35.8	57	39.1
34	28.3	42	32.6	50	36.3	58	39.5
35	28.8	43	33.1	51	36.7	59	39.9
36	29.4	44	33.5	52	37.1	60	40.3
37	30.0	45	34.0	53	37.5	75	45.2

Im zweiten Apparat, also beständig am Rückflusskühler kochend, führte Hr. Tönnies allein innerhalb der gleichen Druckgrenzen eine zweite Bestimmungsreihe aus. Diese directen Beobachtungen habe ich in die erstconstruirte Curve eingetragen und die den beobachteten Drucken entsprechenden Temperaturen aus der Curve abgelesen, wobei der gewählte grosse Maassstab noch 0.01° C. zu schätzen gestattete. Das Resultat bringt Tabelle II; ausdrücklich will ich jedoch bemerken, dass ich nicht etwa ausgesuchte, sondern sämtliche, von Hrn. Tönnies im zweiten Apparat gemachten Beobachtungen mittheile.

Tabelle II.

Druck	Be- obachtet	Ab- gelesen	Differenz	Druck	Be- obachtet	Ab- gelesen	Differenz
mm	°C.	°C.	°C.	mm	°C.	°C.	°C.
32.8	27.5	27.54	+ 0.04	48.6	35.8	35.62	- 0.18
33.3	28.0	27.88	- 0.12	49.3	36.0	35.95	- 0.05
35.0	28.9	28.85	- 0.05	50.5	36.4	36.48	+ 0.08
35.6	29.3	29.20	- 0.10	51.6	36.9	36.95	+ 0.05
36.7	30.0	29.81	- 0.19	53.0	37.7	37.54	- 0.16
38.1	30.6	30.58	- 0.02	57.1	39.1	39.16	+ 0.06
39.0	31.1	31.08	- 0.02	60.3	40.4	40.37	- 0.03
40.1	31.7	31.64	- 0.06	63.9	41.6	41.62	+ 0.02
41.3	32.3	32.24	- 0.06	67.9	43.0	42.98	- 0.02
43.6	33.4	33.38	- 0.02	72.2	44.4	44.36	- 0.04
44.9	33.9	33.97	+ 0.07	76.0	45.5	45.54	+ 0.04
48.0	35.5	35.38	- 0.12	76.5	45.6	45.69	+ 0.09

Die in den beiden principiell verschiedenen Apparaten gewonnenen Zahlen stimmen, wie man sieht, ausserordentlich gut, ja, da ich nur bis auf 0.1° C. genau beobachte und die mittlere Differenz 0.07° C. beträgt, stimmen die Zahlen vollkommen überein.

Diese vollkommene Uebereinstimmung ist ein Beweis für die Exactheit meiner Beobachtungs- und Interpolationsmethoden und ein Beleg dafür, dass mittels dieser Siedemethoden die normalen Siedepunkte, nicht aber abnorme Kochpunkte willkürlich überhitzter Flüssigkeiten gemessen werden; denn Niemand wird doch im Ernst behaupten wollen, dass Fehler, wie sie den Temperaturmessungen überhitzter Flüssigkeiten anhaften, sich in zwei principiell verschiedenen Apparaten bis auf Hundertstel Grade genau wiederholen.

Zu den oben gegebenen Zahlen sei jedoch ausdrücklich bemerkt, dass ich keineswegs behaupten will, all' die Tausende, und es sind deren Tausende, von mir veröffentlichten Zahlen könnten auf den gleichen Grad von Exactheit Anspruch erheben. Die Vielzahl der Einzelablesungen und Reductionen für jede Siedepunktsbestimmung verbietet das an sich und ebenso, neben dem rein persönlichen Moment der Veranlagung des Beobachters, der nicht immer gleiche Reinheitsgrad der untersuchten Substanzen; vor Allem aber widerspricht einer solchen Möglichkeit die Natur der Siedecurve selbst, ganz abgesehen davon, welcher Bestimmungsmethode man sich bedient. Der Einfluss gleicher Druckschwankungen auf die Siedetemperatur ist bei den verschiedenen Drucken ein so ausserordentlich verschiedener, dass, für alle Theile der Siedecurve den gleichen Grad von Exactheit beanspruchen zu wollen, wie er, die Zahlen beweisen es, für mittlere Drucke erreicht wird und werden kann, ein geradezu unverständiges Verlangen ist. Die Tension des Wasserdampfes beträgt

bei $-19^{\circ}\text{C.} = 1.029\text{ mm}$, um die Tension um rund 1 mm zu steigern, muss die Temperatur um 8°C. erhöht werden; bei -11°C. ist die Tension auf 1.988 mm gewachsen, bei 99°C. beträgt dieselbe 733 mm, bei 100°C. 760 mm. Die Steigerung um 1°C. erhöht also in diesem Falle die Tension um 27 mm. Bei solchen Unterschieden kann natürlich von einer überall gleichwerthigen Exactheit nicht die Rede sein. Die Beweiskraft aber, zu Gunsten meiner Methoden, die in der vollkommenen Uebereinstimmung der oben gegebenen Zahlen liegt, wird durch etwaige Mängel einzelner anderer Bestimmungen in keiner Weise herabgemindert.

Die folgende Tabelle III bezieht die Siedepunkte des Toluols, die aus directer Destillation abgeleitet wurden, auf die am Rückflusskühler erhaltenen Werthe für Benzol und auf Regnault's statisch bestimmte Tensionen des Wasserdampfes.

Tabelle III.

Druck mm	Benzol $^{\circ}\text{C.}$	Differenz $^{\circ}\text{C.}$	Toluol $^{\circ}\text{C.}$	Differenz $^{\circ}\text{C.}$	Wasser $^{\circ}\text{C.}$	Druck mm
35	5.4	+ 23.4	28.8	+ 3.0	31.8	35
36	5.9	+ 23.5	29.4	+ 2.9	32.3	36
37	6.4	+ 23.6	30.0	+ 2.8	32.8	37
38	6.9	+ 23.6	30.5	+ 2.8	33.3	38
39	7.4	+ 23.7	31.1	+ 2.7	33.8	39
40	7.8	+ 23.8	31.6	+ 2.6	34.2	40
41	8.3	+ 23.8	32.1	+ 2.6	34.7	41
42	8.8	+ 23.8	32.6	+ 2.5	35.1	42
43	9.2	+ 23.9	33.1	+ 2.4	35.5	43
44	9.6	+ 23.9	33.5	+ 2.4	35.9	44
45	10.1	+ 23.9	34.0	+ 2.3	36.3	45
46	10.5	+ 24.0	34.5	+ 2.3	36.8	46
47	10.9	+ 24.0	34.9	+ 2.2	37.1	47
48	11.3	+ 24.1	35.4	+ 2.2	37.5	48
49	11.7	+ 24.1	35.8	+ 2.1	37.9	49
50	12.1	+ 24.2	36.3	+ 2.0	38.3	50
51	12.5	+ 24.2	36.7	+ 1.9	38.6	51
52	12.8	+ 24.3	37.1	+ 1.9	39.0	52
53	13.2	+ 24.3	37.5	+ 1.9	39.4	53
54	13.5	+ 24.4	37.9	+ 1.8	39.7	54
55	13.9	+ 24.4	38.3	+ 1.7	40.0	55
56	14.2	+ 24.5	38.7	+ 1.7	40.4	56
57	14.6	+ 24.5	39.1	+ 1.6	40.7	57
58	15.0	+ 24.5	39.5	+ 1.5	41.0	58
59	15.3	+ 24.6	39.9	+ 1.5	41.4	59
60	15.7	+ 24.6	40.3	+ 1.4	41.7	60

Die ausserordentliche Regelmässigkeit in der Bewegung der in der 3. und 5. Spalte verzeichneten Siedepunktsdifferenzen giebt einen neuen, durchschlagenden Beweis zu Gunsten meiner Methoden. Wären

solche Regelmässigkeiten unter den Resultaten dreier verschiedener, auf drei verschiedene Stoffe ausgedehnter Beobachtungsmethoden wirklich denkbar, wenn nicht immer die gleiche Constante, hier also der normale Siedepunkt, sondern wenn mit der einen Methode, der statischen, dieser, mit der anderen Methode, der dynamischen, dagegen abnorme Kochpunkte überhitzter Flüssigkeiten beobachtet würden!

Betrachtet man den Gang der Differenz zwischen Benzol und Toluol, so beträgt diese bei 35 mm Druck 23.4° C., bei 60 mm 24.6° C.; dieselbe hat sich demnach um 1.2° C. verschoben; zwischen Wasser und Toluol beträgt die Verschiebung der gleichen Differenz 1.6° C. Da dieser kleine Unterschied von nur 0.4° C. sich auf 26 Bestimmungen vertheilt, für jede einzelne sich also nur auf 0.016° C. bewerthet, so würde er zweifelsohne von Gesetzmässigkeitsschwärmern als Versuchsfehler zu Gunsten naturgesetzlich gleichmässiger Verschiebung der Differenzen ausgemerzt werden. Dieser kleine Betrag ist jedoch keineswegs ein Fehler, in seiner Geringfügigkeit ist er vielmehr ein schlagender Beweis für die Vorzüglichkeit meiner Beobachtungs- wie Interpolationsmethoden. Trotzdem auch die Methode graphischer Interpolation vor C. G. Schmidt's Augen keine Gnade findet, verkündet er doch, dass sie der mathematischen um Vieles nachstehe¹⁾, ja, Hr. Dühring, der ihre Anwendung offenbar gar nicht kennt, hat sogar behauptet, dass dieselbe im Gegensatz zur analytischen Methode nicht einmal fehlerausgleichend sei²⁾.

Nun lehrt uns diese Methode einen so kleinen Betrag von in Summa 0.4° C. bei 26 Bestimmungen kennen. Ich sage dieser kleine Betrag ist kein Fehler, sondern ein Beweis für die Exactheit meiner Methoden, und dem ist thatsächlich so, denn, vergleicht man mit Hülfe der folgenden Tabelle IV die Verschiebung der Siedepunktdifferenzen zwischen Benzol und Toluol nun von 760 bis 35 mm mit derjenigen zwischen Wasser und Toluol in gleichem Druckintervall, so ergiebt sich die erstere zu 6.8° C., die andere zu 13.4° C.; der Unterschied der nach der III. Tabelle, für das geringe Druckintervall 60—35 mm, nur 0.4° C. betrug, wächst sich also für den ganzen Verlauf der Curve von 760 auf 35 mm zu 6.6° C. aus, damit die Richtigkeit des Ersteren beweisend. Auch diese Werthe für das Toluol sind von Hrn. E. Tönnies am Rückflusskühler, die für Benzol in Tabelle III und IV von Hrn. Dr. v. Wirkner und mir bestimmt worden.

1) C. G. Schmidt, Dissertation, S. 52.

2) Diese Berichte 27, 3030.

Tabelle IV.

Druck mm	Benzol °C.	Differenz °C.	Toluol °C.	Differenz °C.	Wasser °C.	Druck mm
100	26.0	+25.8	51.8	— 0.1	51.7	100
150	35.7	+26.3	62.0	— 1.8	60.2	150
200	42.2	+27.4	69.6	— 3.1	66.5	200
250	47.9	+28.0	75.9	— 4.3	71.6	250
300	52.5	+27.4	80.9	— 5.0	75.9	300
350	56.9	+28.6	85.5	— 5.6	79.7	350
400	61.0	+28.7	89.7	— 6.7	83.0	400
450	64.4	+28.8	93.2	— 7.2	80.0	450
500	67.5	+29.0	96.5	— 7.8	88.7	500
550	70.1	+29.3	99.4	— 8.2	91.2	550
600	72.9	+29.6	102.5	— 9.0	93.5	600
650	75.5	+29.5	105.3	— 9.8	95.7	650
700	77.8	+30.0	107.6	—10.1	97.7	700
760	80.2	+30.2	110.4	—10.4	100.0	760

Auch sonst noch zeigen die Tabellen des Interessanten genug. Nach Tabelle III wächst mit wachsendem Druck die Differenz der Siedetemperaturen von Benzol und Toluol, während für Toluol und Wasser diese Differenz mit wachsendem Druck abnimmt. In Tabelle IV dagegen zeigen die beiden Differenzen einen gleichartigen Gang, beide wachsen mit wachsendem Druck; denn die Siedecurven des Wassers und des Toluols durchschneiden sich etwa bei 100 mm Druck. Trotzdem also das Toluol unter 760 mm Druck um volle 10° höher als das Wasser siedet, kocht es unter 30 mm dennoch um 4° niedriger; nach Regnault ist der Siedepunkt des Wassers unter diesem Druck 29.7° C., der des Toluols nach Tabelle I 25.8° C. Innerhalb des Druckintervalls 760 bis 30 mm, erfährt also die Siedetemperaturabnahme des Toluols gegenüber der des Wassers eine Beschleunigung um ganze 14° C.

Etwas Aehnliches, nur in geringerem Maasse, spielt sich zwischen dem Toluol und Benzol ab. Die Beschleunigung für das Toluol gegenüber dem Benzol beträgt jedoch nur rund 7° C., wengleich der Siedepunkt bei 760 mm um 30° höher liegt, als der des Benzols.

Es würde keinerlei Schwierigkeiten bieten, diese Beschleunigung in Form einer Constanten, in irgend eine, die Siedecurve z. B. des Wassers ausdrückende Formel einzuführen und so aus der des Wassers die Siedecurve des Toluols zu berechnen. Damit wäre aber durchaus nichts gewonnen, das wäre erst dann der Fall, wenn diese Beschleunigung auch thermodynamisch begründet und erklärt wäre. Diese Aufgabe bleibt jedoch noch zu lösen, da es zur Zeit an den nöthigen Daten noch fehlt.

Aus dem Vorstehenden geht zur Genüge hervor, dass die Zahlenreihen für Wasser, Toluol und Benzol auf einen hohen Grad

von Genauigkeit Anspruch erheben dürfen, daher wird es von Interesse sein, gerade an diesen Zahlen Dühning's Gesetz der correspondirenden Siedepunkte zu prüfen. Das geschehe in Tabelle V, in welcher die, aus Wasser und aus Benzol berechnete Siedecurve des Toluols mit der gefundenen verglichen werden soll.

Tabelle V.

Druck mm	Toluol aus H ₂ O °C.	Differenz °C.	Toluol gefunden °C	Differenz °C.	Toluol aus C ₆ H ₆ °C.	Druck mm
700	107.6	-0.2	107.8	0.0	107.8	700
650	105.3	0.0	105.3	0.0	105.3	650
600	102.6	+0.1	102.5	0.0	102.5	600
550	99.9	+0.5	99.4	-0.1	99.3	550
500	96.9	+0.4	96.5	-0.1	96.4	500
450	93.7	+0.5	93.2	-0.1	93.1	450
400	90.1	+0.4	98.7	-0.3	89.4	400
350	86.2	+0.7	85.5	-0.4	85.1	350
300	81.6	+0.7	80.9	-0.6	80.3	300
250	76.5	+0.6	75.9	-0.8	75.1	250
200	70.4	+0.8	69.0	-0.8	68.8	200
150	62.9	+0.9	62.0	-0.5	61.5	150
100	52.7	+0.9	51.8	-0.4	51.4	100
75	45.9	+0.7	45.2	-0.3	44.9	75
60	40.7	+0.4	40.3	-0.2	40.1	60
55	38.8	+0.5	38.3	-0.3	38.0	55
50	36.7	+0.4	36.3	-0.2	36.1	50
45	34.3	+0.3	34.0	0.0	34.0	45
40	31.8	+0.2	31.0	-0.2	31.4	40
35	28.9	+0.1	28.8	0.0	28.8	35

Berechnet sind die obigen Zahlen, indem die Siedepunkte des Toluols unter 760 und 30 mm Druck als bekannt vorausgesetzt wurden; demnach ist nur interpolirt worden; dennoch bestätigen die Zahlen das Gesetz nicht, vielmehr werden, wird Wasser als Bezugsflüssigkeit gewährt, die Siedepunkte stets zu hoch, wird dagegen auf Benzol bezogen, dieselben stets zu niedrig gefunden.

Dass die Abweichungen nicht übermässig gross ausgefallen sind, liegt darin, dass nur interpolirt wurde, wäre extrapolirt worden, indem z. B. die Siedepunkte bei 760 und 300 mm Druck als bekannt vorausgesetzt worden wären, so hätten die Differenzen erheblich höhere Werthe, bei 35 mm bis zu 4° angenommen und das nicht wegen mangelhafter Beobachtungen, sondern wegen der Fehlerhaftigkeit des Gesetzes der correspondirenden Siedetemperaturen, welche, was auf der Hand liegt, bei Extrapolation um so deutlicher in die Augen springen muss.

Basel, am 12. Juli 1895.