

149. W. Marckwald und A. Chwolles:
Ueber die Siedepunktsbestimmung wässriger Lösungen im
Beckmann'schen Apparate.

[Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 9. April.)

Die in der vorstehenden Abhandlung mitgetheilten Untersuchungen erforderten möglichst genaue Bestimmungen der Siedepunkte wässriger Lösungen der Cinchonintartrate. Da die bei dieser Gelegenheit gesammelten Erfahrungen allgemein bei der Anwendung des Beckmann'schen Apparates zur genauen Bestimmung des Siedepunktes wässriger Lösungen verwerthet werden können, so wollen wir unsere Versuchsanordnung und die Ergebnisse im Folgenden mittheilen. Denn es hat sich gezeigt, dass man bei Einhaltung aller Vorsichtsmaassregeln mit diesem Apparate sehr viel bessere Resultate erhalten kann, als dies die Angaben in der Literatur¹⁾ vermuthen liessen.

Zunächst ist es beim Arbeiten mit wässrigen Lösungen unbedingt erforderlich, sich von den Schwankungen des Luftdruckes dadurch unabhängig zu machen, dass man zwei Siedeapparate neben einander aufstellt, von denen der eine mit reinem Wasser, der andere mit der Lösung beschickt ist, sodass sich der Siedepunkt der Lösung aus der Differenz zwischen den Thermometerständen beider Apparate berechnet. Ruft doch die Aenderung des Barometerstandes um 0.1 mm bereits eine Aenderung des Siedepunktes um 4 Tausendstel Grad hervor!

Thermometer.

Um die Fixpunkte der beiden Beckmann'schen Thermometer mit einander zu vergleichen, wurden beide Apparate zuerst mit reinem Wasser beschickt. Dabei zeigte sich, dass die Differenz der Thermometerstände, anstatt constant zu sein, sich beständig verkleinerte, wie aus Tabelle I zu ersehen ist.

Tabelle I.

Ablesungen.		Differenz.
3.300 ⁰	0.760 ⁰	2.540 ⁰
388	750	538
282	744	538
271	737	534
251	722	529
3.266 ⁰	0.741 ⁰	2.525 ⁰
260	738	522
253	739	514
236	732	504
227	723	504
3.143 ⁰	0.639 ⁰	2.504 ⁰
140	643	497

¹⁾ Vergl. P. Fuchs, Zeitschr. f. phys. Chem. 22, 72.

Die Ablesungen sind sowohl hier, wie auch später, in Stundenpausen gemacht worden. Die durch einen Strich getheilten Beobachtungen sind im Laufe je eines Tages ausgeführt worden. Diese constante Abnahme konnte nur durch eine elastische Nachwirkung bei einem der Thermometer erklärt werden. Im Laufe von $2\frac{1}{2}$ Tagen hat sich die Differenz um 0.043° verkleinert.

Daher wurden beide Thermometer einen Monat lang täglich in Glycerin auf $120-160^{\circ}$ erhitzt und jeden Abend in der Flüssigkeit langsam erkalten gelassen.

Nachdem die Thermometer auf diese Weise behandelt waren, wurden wieder die fixen Punkte der Thermometer für siedendes Wasser bestimmt. Die Tabelle II giebt die erhaltenen Zahlen an; wie man sieht, schwanken die Differenzgrößen um das Mittel von 2.615° , die Abweichungen nach oben und nach unten betragen nicht mehr als 0.005° .

Tabelle II.

Ablesungen		Differenz	Mittel
4.627 ⁰	2.017 ⁰	2.610 ⁰	2.615 ⁰
629	017	612	
638	020	618	
638	022	616	
4.640 ⁰	2.025 ⁰	2.615 ⁰	
647	027	620	
647	030	617	
648	035	613	

Nachdem die später anzuführenden Versuche ausgeführt waren, was etwa 2 Monate in Anspruch genommen hat, wurden wiederum die fixen Punkte der Thermometer für siedendes Wasser bestimmt. In Tabelle III sind diese Angaben zusammengestellt.

Tabelle III.

Ablesungen		Differenz	Mittel
4.373 ⁰	1.758 ⁰	2.615 ⁰	2.613 ⁰
370	760	610	
359	743	616	
348	733	615	
358	747	611	

Der Mittelwerth der Differenzen weicht allerdings hier von demjenigen der Tab. II ab, aber nur um den minimalen Betrag von 0.002° . Die Abweichungen nach oben und unten betragen hier nicht mehr als 0.003° .

Berechnet man den mittleren und wahrscheinlichen Fehler jeder einzelnen Beobachtung f_m und f_w der Tabellen II und III und diejenigen der Gesamtmittel F_m und F_w nach der Methode der kleinsten

Quadrate, so ergibt sich in Tab. II $f_m = \pm 0.003^0$, $f_w = \pm 0.002^0$, $F_m = \pm 0.001$, $F_w = \pm 0.0008$ und genau dieselben Grössen in Tabelle III.

Siederohr.

Am haltbarsten und besten zeigten sich die Siederohre aus Jenesser Glas mit eingeschmolzenem dünnem Platindraht.

Die Rohre aus Thüringer Glas mit dickem Platindraht oder mit einfacher Einschmelzung von einem Tropfen rothen Glases sprangen an der Einschmelzstelle schon nach 1—2-tägigem Gebrauch.

Brenner.

Zum Heizen wurden Kranzbrenner benutzt, welche im Durchmesser etwas weiter waren als die Porcellanmäntel, und fast rechtwinklig gebogene, mit einer gewöhnlichen Gasbrennerdüse versehene Messingröhren, welche eine lange, dünne, leuchtende Flamme lieferten, die unter das Siederohr, jedoch ohne dasselbe zu berühren, kam. Sowohl diese Mittelflamme, wie die Kranzbrenner waren, nach dem Vorgange von Beckmann, an Stative geschraubt, welche ungefähr 10 cm vom Apparate entfernt waren, sodass dadurch die Gefahr, dass die Gummischläuche von der Hitze oder beim Zurückschlagen der Flamme schmelzen könnten, ausgeschlossen war. Die Schläuche waren sämtlich mit Schraubklemmen versehen, welche die Regulirung der einzelnen Flammen ermöglichten. Beim Anfang des Versuches wurden nur die Kranzflammen, und diese auch nur sehr klein, angezündet, und nachdem die Thautropfen vom Siederohre verschwunden waren (was durch die Glimmerplättchen im Porcellanmantel zu sehen war), wurden allmählich die Flammen vergrössert und nur zuletzt die mittlere Flamme mit derselben Vorsicht angezündet. Bis die Temperatur sich constant einstellte, dauerte es gewöhnlich (von Anfang an gerechnet) $1\frac{1}{4}$ — $1\frac{1}{2}$ Stunden.

Um den Luftzug abzuhalten, waren die Apparate mit Papptafeln, welche mit Natronwasserglas bestrichen waren, geschützt.

Beobachtungen.

Es ist überflüssig, zu erwähnen, dass alle schon früher besonders von Beckmann vorgeschriebenen Vorsichtsmaassregeln beachtet worden sind.

Wie die Lösungen der Cinchonitartrate unter Berücksichtigung ihres Krystallwassergehaltes für die Versuche bereitet worden sind, ist bereits in der vorausgehenden Abhandlung mitgetheilt worden, wo sich auch das Endergebniss der Versuche zusammengestellt befindet. Die folgenden Tabellen verzeichnen die einzelnen Beobachtungen unter Gegenüberstellung der Resultate, welche bei gleich concentrirten Lösungen von *d*- und *l*-weinsaurem Cinchonin erhalten wurden. Die erste Columne giebt den Siedepunkt der Lösung, die zweite den gleich-

zeitig beobachteten des reinen Wassers an, die dritte die Differenz. In der vierten Columne sind nach einander aufgeführt: 1. Die durchschnittliche Differenz der ganzen Beobachtungsreihe, 2. der aus dieser Zahl berechnete Werth der Siedepunktserhöhung, welche das gelöste Salz dem Wasser ertheilt, 3. die grösste Abweichung vom Mittelwerth. In Bezug auf 2. ist zu bemerken, dass als Differenz der Fixpunkte der Thermometer auf Grund der in Tabelle II und III mitgetheilten Beobachtungen die Zahl 2.614⁰ in Rechnung gestellt ist.

Bei den Beobachtungen der Tabelle V und der einen Hälfte (rechts) von Tabelle VII sind die Thermometer in den Apparaten absichtlich vertauscht worden.

Tabelle IV.

10-proc. Lösung <i>d</i> -weins. Cinchonin				10-proc. Lösung <i>l</i> -weins. Cinchonin			
Siedepunkt der Salzlösung	Siedepunkt des reinen Wassers	Differenz	1. Durchschnitt. 2. Siedep.-Erhöhung. 3. Grösste Abweich. v. Mittelwerth	Siedepunkt der Salzlösung.	Siedepunkt des reinen Wassers.	Differenz	1. Durchschnitt. 2. Siedep.-Erhöhung. 3. Grösste Abweich. v. Mittelwerth
4.809 ⁰	2.032 ⁰	2.777 ⁰	1. 2.779 ⁰ 2. 0.165 ⁰ 3. +0.006 ⁰	4.915 ⁰	2.135 ⁰	2.780 ⁰	1. 2.779 ⁰ 2. 0.165 ⁰ 3. -0.004 ⁰
808	027	781		909	130	779	
806	026	780		917	140	777	
805	020	785					
4.878 ⁰	2.100 ⁰	2.778 ⁰		4.840 ⁰	2.065 ⁰	2.775 ⁰	
870	093	777		840	058	782	
870	092	778		840	060	780	

Tabelle V.

7.5-proc. Lösung <i>d</i> -weins. Cinchonin				7.5-proc. Lösung <i>l</i> -weins. Cinchonin			
Siedepunkt der Salzlösung	Siedepunkt des reinen Wassers	Differenz	1. Durchschnitt. 2. Siedep.-Erhöhung. 3. Grösste Abweich. v. Mittelwerth	Siedepunkt der Salzlösung	Siedepunkt des reinen Wassers	Differenz	1. Durchschnitt. 2. Siedep.-Erhöhung. 3. Grösste Abweich. v. Mittelwerth
1.307 ⁰	3.793 ⁰	2.486 ⁰	1. 2.486 ⁰ 2. 0.128 ⁰ 3. +0.004 ⁰	1.568 ⁰	4.055 ⁰	2.487 ⁰	1. 2.485 ⁰ 2. 0.129 ⁰ 3. +0.005 ⁰
280	763	483		564	054	490	
221	711	490		580	061	481	
1.191 ⁰	3.679 ⁰	2.488 ⁰		1.593 ⁰	4.073 ⁰	2.480 ⁰	
188	673	485		630	112	482	
				647	135	488	

Tabelle VI.

5-proc. Lösung <i>d</i> -weins. Cinchonin				5-proc. Lösung <i>l</i> -weins. Cinchonin			
Siedepunkt der Salzlösung	Siedepunkt des reinen Wassers	Differenz	1. Durchschnitt. 2. Siedep.-Erhöhung. 3. Grösste Abweich. v. Mittelwerth	Siedepunkt der Salzlösung	Siedepunkt des reinen Wassers	Differenz	1. Durchschnitt. 2. Siedep.-Erhöhung. 3. Grösste Abweich. v. Mittelwerth
4.279 ⁰ 283	1.579 ⁰ 579	2.700 ⁰ 704		4.528 ⁰ 534	1.830 ⁰ 832	2.698 ⁰ 702	1. 2.702 ⁰ 2. 0.088 ⁰
				538	835	703	
4.483 ⁰ 487 487	1.787 ⁰ 788 789	2.696 ⁰ 699 698	1. 2.699 ⁰ 2. 0.085 ⁰ 3. + 0.005 ⁰	4.639 ⁰ 647	1.936 ⁰ 943	2.703 ⁰ 704	3. - 0.004 ⁰

Tabelle VII.

3-proc. Lösung <i>d</i> -weins. Cinchonin				3-proc. Lösung <i>l</i> -weins. Cinchonin			
Siedepunkt der Salzlösung.	Siedepunkt des reinen Wassers.	Differenz.	1. Durchschnitt. 2. Siedep.-Erhöhung. 3. Grösste Abweich. v. Mittelwerth	Siedepunkt der Salzlösung	Siedepunkt des reinen Wassers	Differenz	1. Durchschnitt. 2. Siedep.-Erhöhung. 3. Grösste Abweich. v. Mittelwerth
3.993 ⁰ 974 956 952	1.313 ⁰ 291 273 276	2.680 ⁰ 683 683 676		2.013 ⁰ 1.979 ⁰	4.558 ⁰ 526	2.545 ⁰ 547	1. 2.549 ⁰ 2. 0.065 ⁰
				953	501	548	
3.952 ⁰ 953 954 953	1.273 ⁰ 271 270 268	2.679 ⁰ 682 684 685	3. - 0.006 ⁰	1.483 ⁰ 470 456 449	4.037 ⁰ 020 008 003	2.554 ⁰ 550 552 552	3. 0.005 ⁰

Der mittlere Fehler jeder einzelnen Beobachtung f_m der Tabelle IV beträgt nicht mehr, als $\pm 0.003^0$, derjenige des Gesamtmittels $F_m \pm 0.001^0$; der wahrscheinliche Fehler jeder einzelnen Beobachtung $f_w \pm 0.002^0$, derjenige des Gesamtmittels $F_w \pm 0.0008$. In der Tabelle V ist f_m nicht grösser, als $\pm 0.004^0$, $F_m \pm 0.002^0$, $f_w \pm 0.002^0$, $F_w \pm 0.001^0$. In der Tabelle VI beträgt f_m nicht mehr, als $\pm 0.003^0$, $F_m \pm 0.001^0$, $f_w \pm 0.002^0$, $F_w - \pm 0.0009^0$. In der Tabelle VII ist f_m nicht grösser, als $\pm 0.003^0$, $F_m \pm 0.001^0$, $f_m \pm 0.002$ und $F_w \pm 0.0008$.

Berlin, im April 1898.