

151. J. M. Crafts: Ueber die Correctionen der Siedepunkts-temperaturen bei wechselndem Barometerstand.

(Eingegangen am 9. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der letzten Nummer der vorjährigen Berichte, pag. 3100, veröffentlicht Hr. Kahlbaum eine allgemeine Correctionstabelle für Siedepunkte, fussend auf seine eigenen Beobachtungen.

Er hat für Aethyläther und Isovaleriansäure die Siedepunkte nur bei gewöhnlichem atmosphärischem Druck bestimmt (720—750 mm) und daraus geschlossen, dass für gleiche Barometerdifferenzen auch die Unterschiede der Siedetemperaturen die nämlichen seien und zwar sowohl für diese beiden Körper, als auch für das Wasser, überhaupt für alle Körper, deren Siedepunkte zwischen 30° und 180° liegen.

Er fügt dann bei: »Mit Ausnahme der Siedepunkte des Wassers, die von Herrn General Broch nach den Messungen von Herrn Regnault berechnet worden sind, kenne ich keine genauen Bestimmungen für regelmässige Druckintervalle.«

Ich habe eine solche Tabelle für das Naphtalin und das Benzophenon veröffentlicht,¹⁾ Substanzen, die in ausnahmsweise grosser Reinheit leicht erhalten werden können und gerade aus diesem Grunde dazu dienen können, um alle thermometrischen Angaben zu controlliren. Man kennt gleicherweise die Dampfspannungen noch vieler anderer Körper, aus welchen sich die in Frage stehenden Correctionen leicht berechnen lassen. — Wenn man nun, um nicht die Methode Kahlbaum's anzuwenden, den Druck variiren lässt, um in den Siedepunkts-temperaturen Unterschiede zu erhalten von 15°—30°, so kann man die wahre Form der Kurve, welche die Beziehungen zwischen Druck und Temperatur ausdrückt, leicht aufstellen und eine Function ableiten $\frac{dt}{dp}$, welche sich auch auf kleine Barometervariationen anwenden lässt.

Diese Kurven sind schon von einigen Autoren studirt worden, sowohl für einige Kohlenwasserstoffe und ihre Chlor- und Brom-derivate, als auch für Methyl- und Aethylalkohol, für gewöhnlichen Aether, ferner für Anilin und besonders auch für Säuren und deren Aether.

Beispiele jeder dieser Kategorien finden sich in nachstehender Tabelle zusammengestellt, mit Ausnahme der Säuren; ich habe mich nun noch damit beschäftigt, diese Untersuchungen auf Phenole, Sulfone. Chinone und Säureanhydride auszudehnen.

Das Aceton war, als Regnault seine Arbeiten ausführte, noch ein etwas seltener Körper, und das Product, über das er verfügte,

¹⁾ Bull. de la Soc. chim. 1883, pag. 282.

American. Chem. Journ., Vol. 5, pag. 307.

war möglicherweise unrein; so viel ist gewiss, dass die Kurve, die er dafür angiebt, gegen 800 mm Druck starke Unregelmässigkeiten zeigt. Aus diesem Grunde habe ich mich bemüsstigt gefunden, die Bestimmungen zu wiederholen in den Druckgrenzen von 640—922 mm mit einem von Herrn Silva dargestellten sehr reinen Aceton und fand ein ganz normales Resultat.

Ich habe im Ferneren noch Benzophenon zugefügt und die Reihe der Kohlenwasserstoffe noch vervollständigt durch Hinzufügen der Beobachtungen für das Naphtalin und noch anderer hoch siedender Kohlenwasserstoffe.

Die einzige Säure, die ich studirt habe, die Benzoësäure, hat mir eine unregelmässige Kurve gegeben; übrigens ist bekannt, dass auch andere Säuren in dieser Beziehung sich durch Unregelmässigkeiten auszeichnen. Dieser Gegenstand bietet in der That einige specielle Schwierigkeiten, die zu lösen sich neuerdings einige Autoren und besonders die Herren Ramsay und Young auferlegt haben. Ich habe in dieser Tabelle die Correctionen für diese Säure nicht angegeben, indem ich es gern diesen Herren überlasse, ihre Betrachtungen darüber anzustellen.

Die Tafel enthält also die Correctionen nur für eine kleine Anzahl Körper, die jedoch in den verschiedenen erwähnten Klassen gewählt sind. Die beiden letzten horizontalen Linien geben bei gleichem Druck die charakteristischen Ziffern jeder Klasse an, welche dienen können, um die Correctionen für jeden andern Körper herzuleiten nach einer einzigen Siedepunktsbestimmung bei irgend einem Barometerstand.

Die Linie F der Tabelle giebt die Siedepunktsvariationen, die einem Druckunterschied von 50 mm entsprechen, d. h. 720—770, getheilt durch die absolute Siedetemperatur bei 760 mm.

Die Linie H giebt den Quotienten des oben stehenden Bruches an. Man bedient sich dieser Zahlen auf folgende Weise, um Correctionen für andre Körper zu erhalten:

Man bestimmt den Siedepunkt irgend eines Körpers, corrigirt denselben annäherungsweise nach dem Normaldruck, fügt zur Temperatur 273 zu, um die absolute Temperatur zu erhalten. Indem man nun die für jede Körperklasse charakteristische Zahl H mit dieser absoluten Siedetemperatur multiplicirt, erhält man die Totalcorrection für einen Barometerwechsel von 50 mm.

Die Namen der Beobachter sind bezeichnet mit R = Regnault, R + Y = Ramsay und Young, C = Crafts.

Andere Autoren haben sich noch mit den Säuren und ihren Aethern befasst, und wenn ich dieselben hier nicht aufführe, geschieht es ausschliesslich, weil diese Zusammenstellung nicht Ansprüche auf Vollständigkeit machen will, sondern lediglich nur dazu bestimmt ist, in jeder der andern Körperklassen Repräsentanten zu haben, deren

Siedepunkte möglichst weit auseinander liegen, um als Vergleichspunkte zu dienen zum vollständigen Studium der betreffenden Klasse.

Sucht man eine genaue Formel aufzustellen, welche der Beziehung zwischen allen Drucken und den betreffenden Siedepunktstemperaturen Ausdruck giebt, so findet man schon zahlreiche Versuche von den verschiedensten Beobachtern.

Diejenige Kahlbaum's ist nichts anderes als das Dalton'sche Gesetz, welches sagt, dass alle Flüssigkeiten die gleichen Dampfspannungen ausüben bei gleichen Temperaturabständen von ihren Siedepunkten.

Watt's Dictionnär, III. Band, pag. 94, fügt bei, dass dieses Gesetz, obwohl ungenau, dennoch dazu dienen könne, die Temperaturänderungen nach den betreffenden Variationen des Barometers in den gewöhnlichen Grenzen zu bestimmen, indem man für alle Körper die gleiche Correctur anwende wie für das Wasser.

(Siehe folgende Tabellen auf Seite 712 und 713.)

Die mächtige Einbildungskraft Dalton's und die Richtigkeit seines Gesichtspunktes haben ihn dennoch zu seinen grossen Entdeckungen geführt ungeachtet seiner Ungeschicklichkeit als Experimentator. Zumeilen sind seine Beobachtungsfehler aus einem glücklichen Zufall ihm zu Hilfe gekommen und haben andere begangene Irrtümer ausgeglichen.¹⁾ In unserem Fall ist dieses zwar nicht eingetroffen, denn die Correctionen, welche man für Wasserdampf anwenden kann, passen nur für eine sehr begrenzte Körperreihe, und die Beobachtungen Kahlbaum's genügen nicht, um das Dalton'sche Gesetz zu bestätigen, nicht einmal für Temperaturen unter 180°. Zu bemerken ist, dass wahrscheinlich unter den Säuren sich eine gewisse Anzahl findet, auf welche das Gesetz Dalton's Anwendung finden könnte. Ich habe dieselben aber hier ganz weggelassen.

Die unter H aufgeführten Zahlen erweisen, dass für gleichen Barometerwechsel die Temperaturwechsel fast mit den absoluten Temperaturen proportional sind und nicht gleich sind denjenigen des Wassers, wie Dalton es voraussetzt. Diese Beziehung tritt erst recht hervor, wenn man diese Beobachtungen ausdehnt auf eine grosse Anzahl sehr hoch und niedrig siedender Körper.

Für die gewöhnlichen Laboratoriumsarbeiten genügt diese Tabelle, um die Correctionen nach einer einzigen Siedepunktsbestimmung zu berechnen.

Macht man eine Reihe von Beobachtungen bei möglichst verschiedenen Drucken, so kann man die Temperaturcorrectionen durch

¹⁾ Gilbert, Annalen 1803, Band 14, p. 267.

P mm	R H ₂ O	R Aethyl- alkohol	C Propyl- alkohol	C Amyl- alkohol	C Methyl- oxalat	R + Y Methyl- salicylat	C Phthal- saure- anhydrid	C Phenol	R + Y Anilin	C Aceton	C Benzophenon	C Sulfo- benzid	C Anthra- chinon
720	1.50	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
725	1.31	1.18	1.52	1.65	1.87	2.31	2.71	2.00	2.09	1.56	2.59	2.73	3.01
730	1.12	1.01	1.33	1.44	1.63	2.01	2.35	1.75	1.82	1.34	2.26	2.38	2.62
735	0.93	0.84	0.94	1.02	1.16	1.43	1.64	1.23	1.29	0.97	1.60	1.79	1.86
740	0.74	0.67	0.75	0.81	0.92	1.14	1.31	0.97	1.03	0.77	1.27	1.34	1.48
745	0.56	0.50	0.56	0.61	0.69	0.86	0.98	0.74	0.78	0.58	0.95	1.00	1.11
750	0.37	0.33	0.37	0.40	0.46	0.57	0.65	0.49	0.52	0.38	0.64	0.67	0.74
755	0.18	0.17	0.19	0.20	0.23	0.28	0.32	0.25	0.26	0.19	0.32	0.33	0.37
760	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
765	0.18	0.16	0.18	0.20	0.23	0.28	0.30	0.25	0.25	0.19	0.32	0.32	0.37
770	0.36	0.32	0.37	0.39	0.45	0.56	0.60	0.49	0.50	0.38	0.63	0.65	0.73
F	1.86	1.68	1.89	2.04	2.32	2.87	3.31	2.49	2.59	1.94	3.22	3.38	3.74
	373	351	370	403	437	496	559	456	457	330	579	652	650
H	0.00500	0.00480	0.00482	0.00505	0.00556	0.00600	0.00593	0.00547	0.00566	0.00587	0.00556	0.00520	0.00577

P mm	R C S ₂	C ₆ H ₄ Br ₃ Aethylen- Bromid	R C ₆ H ₆	R + Y C ₆ H ₅ Cl Chlor- Benzol	C Meta- Xylo	R + Y Bromo- Benzol	R Terpentin	C Naphthalin	C Diphenyl- methan	R + Y Naphthalin- bromid	C Anthracen	C Triphenyl- methan
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
720	1.66	1.93	1.73	2.01	2.08	2.12	2.28	2.38	2.69	2.59	2.74	2.78
725	1.45	1.69	1.50	1.76	1.80	1.85	1.99	2.07	2.34	2.26	2.39	2.41
730	1.24	1.45	1.27	1.49	1.53	1.58	1.70	1.77	2.00	1.94	2.04	2.05
735	1.03	1.20	1.06	1.23	1.26	1.31	1.42	1.47	1.66	1.61	1.69	1.71
740	0.83	0.96	.84	0.98	1.00	1.05	1.13	1.18	1.33	1.28	1.35	1.36
745	0.62	0.72	0.63	0.73	0.74	0.79	0.85	0.88	0.99	0.96	1.01	1.02
750	0.41	0.48	0.42	0.48	0.49	0.52	0.56	0.59	0.66	0.64	0.67	0.68
755	0.20	0.24	0.21	0.23	0.24	0.26	0.28	0.29	0.33	0.32	0.33	0.34
760	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
765	0.20	0.24	0.21	0.23	0.23	0.26	0.28	0.29	0.33	0.32	0.33	0.34
770	0.40	0.48	0.42	0.47	0.46	0.51	0.56	0.58	0.66	0.63	0.66	0.67
F	2.06 319	2.41 405	2.15 353	2.476 405	2.54 412	2.63 429	2.84 432	2.96 491	3.35 538	3.22 553	3.40 616	3.45 626
H	0.00646	0.00590	0.00610	0.00611	0.00618	0.00615	0.00657	0.00604	0.00623	0.00583	0.00551	0.00550

allgemeine Formeln ausdrücken, die sowohl Rechnung tragen der Beziehung zwischen Dampfspannung und Temperatur, als auch aller erzeugten Pressionen.

In seinem Artikel über »Wärme« giebt Sir Wm. Thomson in der englischen Encyclopädie eine Gleichung über diese Beziehung, welche auf die mechanische Wärmetheorie gegründet ist. Er drückt dieselbe aus als eine Function der Dampfdichte und der Flüssigkeit selber mit einem Ausdruck JK, welcher gleich ist der während der Umwandlung der Flüssigkeit in Dampf verwendeten Arbeit.

Eine sehr wichtige Arbeit von Raoul Pictet,¹⁾ die aus demselben Jahre datirt, enthält eine Gleichung, in welcher dieselben Grössen eingeführt sind. Sie trägt in sehr ähnlicher Weise der zur Umwandlung von Flüssigkeit in Dampf nöthigen Umsetzungsarbeit Rechnung, um eine Beziehung zu erhalten zwischen Dampfspannung und Temperatur. Pictet hatte diese Gleichung angewendet, um die Temperatur zu berechnen, die er mit seinem Schwefigsäure-Thermometer gemessen. Sie bietet eine ebenso interessante Lösung dieser Frage vom theoretischen, als vom practischen Gesichtspunkte aus.

In der allgemeinen Chemie von Ostwald²⁾ finden sich die Formeln von Winkelmann und van der Waals angegeben, welche die allgemeinen Beziehungen zwischen Dampfspannung und Temperatur aller Körper enthalten. Für unseren Fall ist es nicht nöthig, diesen Rechnungen zu folgen, da diese Beziehung viel einfacher wird, wenn man den Druck als gegeben ansieht und die Siedepunktstemperaturen verschiedener Körper bei constantem Druck in's Auge fasst.

Nehmen wir z. B. das Wasser zur Vergleichung und setzen wir t_w und $t_{w,n}$ gleich den Siedepunktstemperaturen bei den Drucken p und p_n , ferner seien t und t_n die Siedepunkte irgend eines andern Körpers bei den gleichen Drucken p und p_n , so kommen wir nach Dühring zu folgender Gleichung:

$$\frac{t_{w,n} - t_w}{t_n - t} = q$$

wobei q eine Constante ist, die für jeden andern Körper wechselt. In gewissen Fällen sind die Werthe von q proportional den absoluten Temperaturen. Setzen wir nun, von diesem ausgehend, t_w und $t_{w,n}$ nicht gleich den gewöhnlichen Temperaturen, sondern sowohl t_w und $t_{w,n}$ als auch t und t_n gleich den absoluten Siedepunktstemperaturen, so haben Ramsay und Young³⁾ folgende Beziehung gefunden:

$$\frac{t_w}{t} = R \text{ und } \frac{t_{w,n}}{t_n} = R + C(t_{w,n} - t_w)$$

¹⁾ Comptes Rendus, Band 90, p. 1072.

²⁾ Ostwald, allgemeine Chemie, I. Band, p. 285 u. 306.

³⁾ Philosophical Magazine, Jan. 1886.

Sowohl R als C sind constante Grössen; C ist jedoch so klein, dass man ohne einen wesentlichen Irrthum zu begeben (in Folge des Dühring'schen Gesetzes setzen kann $C(t_{\text{an}} - t_w) = C'(t_a - t)$

Die Beobachtungen, die Ramsay und Young veröffentlicht haben, sind von sehr hohem Werth und haben nicht nur den Zweck, obige Formeln zu verificiren, sondern auch an dieselben allgemeine Be trachtungen anzuknüpfen über die während der Verflüchtigung der Substanzen verbrauchte Arbeit. Die erhaltenen Resultate stimmen mit ihren Voraussetzungen überein.

Ich habe das Naphtalin als maassstabgebende Substanz gewählt und nach der angegebenen Methode eine Reihe von Vergleichungen gemacht zwischen seiner Dampfspannung und derjenigen anderer von mir studirter Körper. Den Druck liess ich variiren von 500—900 mm¹⁾.

Wenn ich die erhaltenen Resultate vergleiche mit den nach der Formel von Ramsay und Young berechneten, so überschreiten die Unterschiede die möglichen Beobachtungsfehler nicht.

Die Werthe für R sind von 1.54—0.75 und von C = 0.0—0.0005.

In fast allen von mir untersuchten, mit Naphtalin verglichenen Fällen hat C einen positiven Werth, das heisst $\frac{t_{(\text{napht.})}}{t'}$ nimmt mit zunehmender Temperatur zu.

Die Werthe für H (siehe Tabelle) und von C (in obiger Formel) hängen durch die Gleichung zusammen:

$$H = H_{(\text{napht.})} - C t H_{(\text{napht.})}$$

Das C constant bleibt für bedeutende Druckabweichungen, so lässt sich der Werth von H für einen kleinen Druckwechsel mit sehr grosser Genauigkeit berechnen.

Wird C = 0 und H = H, so bekommt man aus der Formel Ramsay's und Young's die Formel Dühring's, als einen speciellen Fall ersterer. Die Factoren q und q' etc. sind gleich R und R' etc., sind folglich den absoluten Temperaturen proportional. Letzteres tritt besonders ein, wenn man, statt Wasser oder Naphtalin als Vergleichspunkte zu nehmen, 2 Substanzen derselben Klasse wählt, noch genauer, wenn dieselben beinahe gleichen Siedepunkt haben.

In der Gruppe der Kohlenwasserstoffe, sowie ihrer Chlor- und Bromderivate liegen die Werthe für H zwischen 0.000583 und 0.000618 mit Ausnahme des Terpentinöls, des Anthracens und des Triphenylmethans. Die Abweichung letzterer Körper lässt sich erklären aus ihrem Verhalten, da es nicht zu vermeiden ist, dass sich dieselben bei längerem Kochen und besonders unter Druck theilweise zersetzen.

¹⁾ Diese Druckdifferenz genügt, wenn die Beobachtungen ausschliesslich dazu dienen, Correctionen aufzustellen für die 10 Mal kleineren Differenzen des Barometerdrucks. Wenn das Gesetz genau ist, genügen dazu 2 Bestimmungen.

Im ferneren sind die Messungen dieser sehr hohen Temperaturen schwierig und die Beobachtungsfehler mehr zu berücksichtigen.

Dieselben Bemerkungen mögen gelten für Sulfobenzid und Anthrachinon.

Alle Temperaturen beziehen sich auf Messungen mit dem Wasserstoff-Thermometer. Die Unterschiede sind genau.

Ich habe die absoluten Siedepunktstemperaturen bei 760 mm nicht genauer gegeben als auch 0,5°, aus Gründen, die ich in einer späteren Mittheilung entwickeln werde.

152. A. Polis: Ueber aromatische Bleiverbindungen.

(Erste Mittheilung.)

[Aus dem Laboratorium der chemischen Fachschule, Realschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 11. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von metallorganischen Verbindungen der aromatischen Reihe sind bis jetzt nur Quecksilber-, Zinn-, Silicium- und Wismuthverbindungen dargestellt worden. Es schien mir daher nicht uninteressant, Versuche zur Darstellung von aromatischen Derivaten anderer Metalle anzustellen. Die Reaction, welche von Michaelis und Reese¹⁾ zur Erhaltung aromatischer Antimonverbindungen, von Paetow²⁾ zu Arsenverbindungen und mir³⁾ zur Darstellung von aromatischen Siliciumverbindungen mit Vortheil verwendet wurde, scheint sich zur Gewinnung anderer aromatischer metallorganischer Verbindungen nicht zu eignen. Lässt man beispielsweise Natrium auf ein mit Aether, Benzol oder Ligroin verdünntes Gemisch von Zinntetrachlorid und Chlorbenzol mit oder ohne Zusatz von Essigester einwirken, so tritt heftige Reaction ein, indem sich der Kolbeninhalt roth färbt. Nach Beendigung der Einwirkung gelang es jedoch nur, eine kleine Menge von Diphenyl aus dem Reactionsproducte zu erhalten. Unter denselben Bedingungen reagirt Titan-tetrachlorid jedoch noch viel energischer, indess resultirte auch hier neben harzigen Producten nur etwas Diphenyl, während zugleich eine wenigstens theilweise Reduction des Titan-tetrachlorids zu Titan-trichlorid constatirt werden konnte. Auch

¹⁾ Diese Berichte XV, 2876.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 41.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 1540; XIX, 1012.