

## Ueber Dampftemperaturen bei vermindertem Druck.

Von Georg W. A. Kahlbaum.

---

Es wird dem Leser der folgenden Abhandlung ein gewisses unsicheres Schwanken, ein Mangel an Stätigkeit der Beweisführung in dem Teile derselben, der sich mit den Ramsay- und Young'schen Angriffen und Einwürfen beschäftigt, nicht wohl entgehen können; ich möchte deshalb im Voraus die Erklärung dazu geben. Die Angriffe der Herren waren grad, was den experimentellen Teil meiner Untersuchung betraf, überaus heftig, sie nannten meine Beobachtungen kurzweg und mit grosser Standhaftigkeit „werthlos“. Ich musste demnach wohl annehmen, dass ihre Einwürfe wenigstens insoweit begründet, als sie thatsächlich von den meinen abweichende Resultate gefunden hätten, und dass, da sie weiter die aus diesen Resultaten abgeleitete Differenz von Siedepunkt und Kochpunkt für illusorisch erklärten, ihre Beobachtungen mit denen Landolt's übereinstimmten. Da ich mich nun ein für allemal nicht für berechtigt halte, Zahlen, die mit den meinen nicht übereinstimmen, aus diesem Grund allein für „werthlos“ zu erklären, so suchte ich, immer die Verschiedenheit unserer Resultate voraussetzend, nach anderweitigen Aufklärungen.

Von dieser Voraussetzung aus wurden alle mit Bezug auf die Einwürfe der Herren gemachten Versuche angestellt; sehr viel später erst stellte sich heraus, dass

meine Gegner nicht abweichende, nicht die Landolet'schen, sondern meine Beobachtungen voll- auf bestätigende Resultate gefunden hatten, dass deshalb auch alle ihre Angriffe auf meine Zahlen durchaus grundlos. Hätte ich das früher wissen können, so wäre selbstverständlich auch die Art der Vertheidigung eine ganz andere gewesen, nachträglich aber wirkt das zu wissen ungünstig auf die ruhige Darlegung des früher unter so ganz anderen Voraussetzungen eingeschlagenen Weges.

Basel, 15. Mai 1887.

---

Die Beobachtung, dass die alte Dalton'sche<sup>1)</sup> Regel, nach der: *allen Substanzen bei Temperaturen, welche eine gleiche Anzahl von Graden über oder unter dem Siedepunkt bei gewöhnlichem oder atmosphärischem Druck liegen, eine übereinstimmende Dampftension zukomme*, und der daraus abgeleitete Satz: *dass dem Sinken des Barometers um 1<sup>em</sup> ein Sinken des Thermometers um 1° C. entspräche*, falsch sei, haben mich seinerzeit veranlasst, eine grössere Anzahl von Körpern auf ihre Kochpunkte hin bei vermindertem Druck zu prüfen.

Den praktischen Theil der Aufgabe habe ich damals in meinem Laboratorium in Berlin bearbeitet, und erst nachdem das gesammte Material experimentell untersucht war, ging ich, und zwar hier in Basel, an die Verarbeitung der gewonnenen Beobachtungen. Diese wenig natürliche, nur durch die besondern Verhältnisse entschuld- bare Zweitheilung der Arbeit hat sich entschieden ge- rächt, da eine Reihe von Einwendungen, die gegen die

---

<sup>1)</sup> Manchester, Phil. Soc. Mem. Vol. 5, P. 2, pag. 550.

gewonnenen Resultate zu machen auf der Hand lag, nun nicht, wie angemessen, im Voraus widerlegt werden konnten, vielmehr dieser Mangel verschiedenerseits ausgenützt zu heftigen Angriffen Veranlassung gab.

Es wird also die Aufgabe der nachfolgenden Blätter sein:

- 1) Die gemachten Einwendungen zu widerlegen und
- 2) etwa noch möglich scheinende durch neues experimentelles Material im Voraus zu entkräften, wodurch sich die Arbeit kennzeichnet als das was sie sein soll: Bestätigung und Erweiterung der früher gewonnenen Resultate.

Der schon angeführte Ausgangssatz meiner Untersuchungen, dass dem Sinken des Barometers um 1<sup>em</sup> ein Sinken der Kochtemperatur um 1° C. entspräche, führte mich nothwendiger Weise dazu, das Verhältniss der Siedetemperaturabnahme zur Druckabnahme näher in's Auge zu fassen, ich belegte dieses Verhältniss  $\frac{S-S_1}{p-p_1}$ , das mathematisch ausgedrückt sich als die Tangente des Winkels darstellt, den die Abscissenachse mit einer durch die Punkte  $p$  und  $p_1$  der Ordinaten gehenden Geraden bildet, mit dem Namen spezifische Remission = *Sp. R.* Die *Sp. R.* gab mir zunächst, indem ich dieselbe für die Tensionszahlen des Wassers nach Regnault<sup>1)</sup> und Magnus<sup>2)</sup> berechnete, eine recht einfache Beziehung zu erkennen, nämlich die:

„Für die Temperaturen von 1° bis  $\pm$  70° C. nimmt die *Sp. R.* für Wasser für jeden °C. etwa um eine Einheit in der dritten Dezimale ab.“

Ich glaube nicht, dass es einen einfacheren Weg gibt, aus gegebenem Druck und gegebener Temperatur

1) Paris Mém. Acad. Sci. T. XXI (1847).

2) Poggend. Annal. Bd. LXI.

die Spannkraft des Wasserdampfes für eine gegebene Temperatur oder die einer gegebenen Spannkraft entsprechende Temperatur in den angegebenen Grenzen zu berechnen, als diesen.

Eine gleich einfache Regel liess sich für die andern von mir untersuchten Körper nicht aufstellen, doch fand ich, dass die *Sp. R.* im gleichen Sinne wie der *Sdp.* eines Körpers durch Ein- oder Austreten eines Atoms oder Atomcomplexes geändert werde.

Herr Prof. Alex. Naumann hat in einer Besprechung<sup>1)</sup> meiner Arbeit, die sich besonders eingehend mit der *Sp. R.* beschäftigt, sich ganz ausdrücklich gegen den oben angeführten Satz gewendet, indem er auf pag. 975 ff. sagt:

„Wie wenig sich Kahlbaum über die eigentliche Bedeutung der *Sp. R.* klar ist, ergibt sich in schlagender Weise aus folgendem besonders betonten Resultat und aus seiner Auffassung desselben: „In gleichem Sinne wie der Siedepunkt eines Körpers durch Ein- oder Austreten eines Atoms oder Atomcomplexes geändert wird, ändert sich auch die *Sp. R.* So einfach dieses Abhängigkeitsverhältniss ist, so ist es doch nicht, wie es wohl scheinen möchte, selbstverständlich.“ (Ich nenne dieses aus meiner Schrift citirte Abhängigkeitsverhältniss: Resultat I.)

Herr Prof. Naumann fährt dann fort: „Und doch ist es selbstverständlich! Die Versuche, deren Ergebnisse durch die Kurven dargestellt werden, lehren, dass die Differenzen der Siedepunkte und zwar nicht allein homologer Körper bei niederm Druck geringer sind als bei gewöhnlichem Luftdruck und überhaupt mit steigendem Druck zunehmen. . . .“ (Ich nenne diesen meiner Arbeit entlehnten Aufschluss über die Siedepunktdifferenzen zweier Körper bei wechselndem Druck: Resultat II.)

---

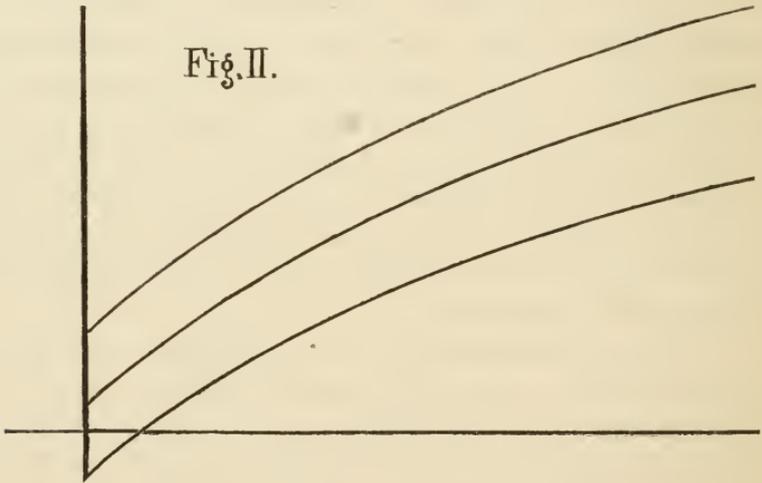
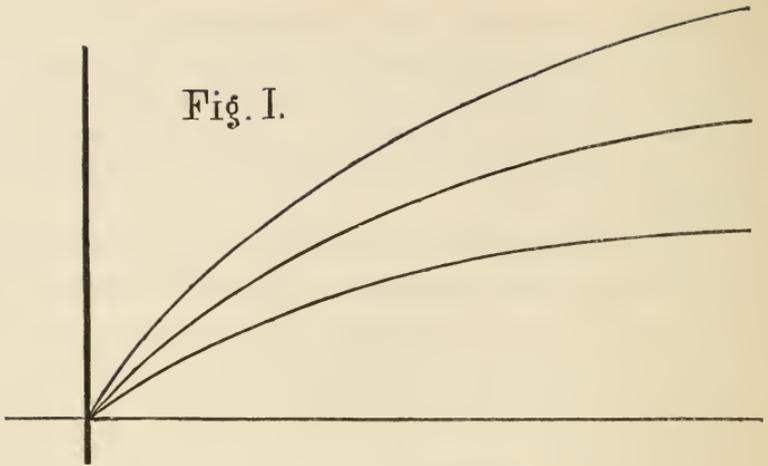
<sup>1)</sup> Deutsch. Chem. Gesell. Ber. Bd. 18, pag. 973.

Nein! Resultat I ist durchaus nicht selbstverständlich. Es wird es erst durch Resultat II. Da nun aber Resultat II erst sehr viel später gefunden werden konnte, ist die Behauptung, Resultat I bewaise wie wenig ich mir selbst über den Werth der *Sp.R.* klar gewesen sei, unhaltbar.

Die Naumann'sche Behauptung von der Selbstverständlichkeit des Resultates I erkläre ich mir am einfachsten durch eine unrichtige Voraussetzung, zu der die meiner Arbeit beigedruckten Zeichnungen möglicherweise mit Veranlassungen gegeben haben können. Bei flüchtigem Betrachten derselben, ich betone flüchtig, macht es allerdings den Eindruck, als ob die Kurven sich sämtlich in oder doch nahezu im Nullpunkt des Coordinatennetzes trafen, so etwa, wie ich es in Fig. 1 angedeutet habe. Wäre das in der That der Fall, dann wäre natürlich Resultat I selbstverständlich; denn wenn stetig gekrümmte Kurven sich im Nullpunkt des Coordinatennetzes treffen, ist es ganz klar, dass die Tangenten sich verhalten müssen wie die Neigungswinkel und diese könnten dann in unserm Falle nur von der Höhe des Siedepunktes abhängen.

Diese Voraussetzung ist aber durchaus unrichtig. Nach Massstab meiner Zeichnungen würden z. B. die Schnittpunkte der Siedekurven des Propylacetats und des Isoamylbenzoats, ich will einmal annehmen, die Zahlen wären richtig gefunden, mit der Ordinate  $O$  118<sup>mm</sup> von einander entfernt liegen, die Kurven treffen sich demnach durchaus nicht in einem gemeinsamen Nullpunkt, sondern liegen in einem Coordinatennetze nach Art der Fig. 2.

Wegen der grossen Differenzen mussten die Coordinatennetze in meinen Tafeln für jeden einzelnen Körper



verschoben werden und die auf denselben unter den Körpernamen befindlichen Zahlen bei  $h$  und  $v$  geben, was zur Abscissenaxe und zur Ordinatenaxe addiert werden muss, um die wahre Lage der Kurve in einem allen gemeinsamen Coordinatennetze zu finden. Die Annäherung, die z. B. die beiden Kurven der Buttersäure und der Propionsäure mit sinkendem Druck bis zu dem

Punkt meiner tiefsten Beobachtung etwa  $10^{\text{mm}}$  zeigen, beträgt für den Gesamtverlauf derselben, d. h. auf die ganze Länge von  $750^{\text{mm}}$  im Massstab meiner Zeichnungen etwa  $8^{\text{mm}}$ . In dem für mich wichtigsten Theile von  $50^{\text{mm}}$  Druck an beträgt diese Annäherung etwa zwei Millimeter. Hätte ich beide Kurven in dasselbe Coordinatennetz gezeichnet, so wäre diese Annäherung voraussichtlich übersehen worden, sie aber von zwei getrennten Blättern mit verschobenem Coordinatensystem direkt ablesen wollen, ist unmöglich. Die beobachteten Punkte aber lehren, da sie nicht gleichen Drucken angehören, in dieser Beziehung absolut nichts. Damit fällt aber auch die ganze Beweisführung des Hrn. Prof. Naumann zusammen, der immer nur dadurch, dass er das nicht gefundene und aus den Siedekurven direkt nicht ablesbare Resultat II voraussetzt, mich der Unbekanntschaft mit der von mir selbst eingeführten Grösse zeihen zu dürfen glaubt.

Ich habe es nicht nöthig erachtet, nach dem auf Seite 72 meiner Schrift durch Zeichnung Erläuterten und Gesagten noch die oben ausgesprochene mathematische Definition der *Sp. R.* besonders zu geben; Herr Prof. Naumann hat mir das einigermassen verübelt und daher diesen Punkt besonders betont, ja er sagt direct: „Wäre sich Kahlbaum bewusst gewesen, dass seine spezifischen Remissionen die Tangenten der Winkel darstellen u. s. w.“ Ich glaube nicht bereuen zu sollen, dass ich die Definition der *Sp. R.* auszusprechen vermieden habe, denn ich würde es nicht für einen Vortheil meiner Schrift ansehen können, wenn auch ich mich zu dem unter andern von Hrn. Prof. Naumann vorgeschlagenen und wie er ihn nennt, „einfachern und anschaulichern“ Ausdruck für die oben besprochene Beziehung hätte verleiten lassen: „Es sind die entsprechenden Differenzialquotienten, welche identisch sind mit den Tan-

genten der Neigungswinkel entsprechender Kurvenstücke zur Abscissenaxe, für den höher siedenden Körper grösser als für den niedriger siedenden.“

Herr Prof. Naumann tadelt das Einführen der *Sp. R.* überhaupt, er hat offenbar übersehen, dass sich mir die Grösse von selbst bot und dass doch nichts natürlicher, als dass man eine neue Grösse, die man nothgedrungen wegen des zu widerlegenden Ausgangssatzes zu betrachten hat, auch nach andern Richtungen hin beleuchtet.

Statt der *Sp. R.* gibt mir Herr Prof. Naumann den Rath (S. 975 a. a. O.), die Tangenten der Winkel, die kleine Kurvenstücke mit der Abscissenaxe bilden, zu vergleichen, folgendermassen fortfahrend: „Diese Tangenten werden in wesentlich andern Beziehungen stehen, als die Kahlbaum'schen *Sp. R.* und zwar gerade für den Verlauf der Kurve bei niedern Drucken, welchen ja Kahlbaum fast ausschliesslichen Werth beilegt.“

Es ist von Hrn. Prof. Naumann nicht gesagt worden, wozu die Tangenten in wesentlich andern Beziehungen stehen sollen, doch scheint mir aus dem Satz hervorzugehen, dass das Verhalten derselben in Gegensatz zu dem Verhalten der *Sp. R.* überhaupt gestellt werden soll.

Wiewohl nun nichts ein solch wesentlich anderes Verhalten voraussetzen lässt, vielmehr das gerade Gegentheil zu behaupten bei weitem näher liegend erscheinen muss, habe ich mich doch der keineswegs mühelosen Arbeit unterzogen und aus meinen Siedekurven solche Tangenten oder doch diesen entsprechende Zahlen abgeleitet.

Ich habe aus den für die Drucke 5, 10, 15, 20 und 25<sup>mm</sup> berechneten Siedepunkten der von mir untersuchten Körper (vergl. S. 83 bis 99 meiner Schrift<sup>1)</sup>) diese

---

<sup>1)</sup> Siedetemperatur und Druck in ihren Wechselbeziehungen. Studien und Vorarbeiten von Georg W. A. Kahlbaum. Leipzig, Johann Ambrosius Barth. 1885.

Abschnitte der Siedekurven neu construirt und zwar in der Weise, dass, da  $1^{\text{mm}}$  Quecksilberdruck durch  $4^{\text{mm}}$  der Zeichnung wiedergegeben, die ursprüngliche Siedekurve in vierfachem Massstabe ausgeführt wurde, dann habe ich immer von  $2,5^{\text{mm}}$  zu  $2,5^{\text{mm}}$  die entsprechenden Schnittpunkte der Kurven mit den Ordinaten abgelesen und die Differenzen solcher zwei aufeinander folgender Ordinaten notirt.

Die wirklichen Tangenten, resp. die Differenzialquotienten stehen sehr nahezu in demselben Verhältniss wie die Differenzen der Ordinatenabschnitte; in Folge dessen werden die Verhältnisse dieser Differenzen sehr angenähert das Gleiche lehren müssen, was die Tangenten, resp. die Differentiale lehren würden.

Bevor ich die Zahlen selbst folgen lasse, bemerke ich noch, dass alle neu construirten Kurven auf das genaue Hineinfallen der beobachteten Punkte geprüft wurden, dass ich gewissenhaft alle Aenderungen, die etwa an den Ausgangszahlen vorgenommen werden mussten, in den Anmerkungen zur Tabelle mitgetheilt habe und dass weiter die Zahlen der Tabelle absichtlich ohne die geringste Aenderung genau, wie ich sie ablesen konnte, aufgeführt sind. Nicht mit in den Bereich dieser Untersuchung habe ich solche Körper gezogen, bei denen sich Beobachtungen unter dem Druck  $20^{\text{mm}}$  nicht fanden. Bei einigen ergab es sich, dass die gewonnenen Punkte ohne wesentliche Aenderung sich in dem um das Vierfache vergrösserten Massstabe zu einer stetig gekrümmten Kurve nicht wohl vereinigen liessen; auch solche Körper wurden selbstredend ausgeschlossen. Geordnet habe ich in der Tabelle I die Körper nach der Grösse des Neigungswinkels der Siedekurve zur Abscissenaxe und den Zahlen das Molekulargewicht, wie auch den Siedepunkt bei  $760^{\text{mm}}$  beigefügt.

**Tabelle I.**

N a m e.	7.5	10	12.5	15	17.5	20	M.-Gr.	Sdp.
	bis 10	bis 12.5	bis 15	bis 17.5	bis 20	bis 22.5		
								Grad
Isoamylbenzoat <sup>1)</sup> . .	618	380	340	327	323	310	192	262.0
Isoamylisovalerat . .	568	490	430	350	290	235	172	194.0
Brombenzol . . . .	518	425	385	320	294	231	157	156.0
Xylidin . . . . .	512	451	392	328	277	195	121	211.5
Cuminol <sup>12)</sup> . . . .	498	480	400	298	262	235	148	232.0
Phenylsenföf <sup>2)</sup> . .	490	425	390	365	340	280	135	218.5
Isobutylbenzoat . .	490	423	397	355	315	272	178	237.0
Aethylsalicylat . .	490	445	385	315	285	265	166	231.0
Aethyloxalat <sup>3)</sup> . .	430	390	320	270	275	213	142	185.3
Allylsenföf . . . .	430	362	328	285	265	203	99	148.2
Pikolin <sup>4)</sup> . . . . .	426	375	335	312	278	252	93	126.2
Isovaleriansäure <sup>5)</sup> .	400	363	318	282	250	242	102	173.0
Benzylchlorid . . .	396	279	250	240	231	222	126.5	179.0
Bromal . . . . .	380	330	300	253	237	220	281	174.0
Bromtoluol . . . .	377	330	310	275	265	229	171	183.0
Pyridin . . . . .	370	320	290	245	235	215	79	114.5
Parachlortoluol <sup>6)</sup> .	368	325	274	247	223	214	126.5	161.5
Mesityloxyd . . . .	365	335	305	269	241	234	98	130.0
Chlorbenzol . . . .	364	344	292	243	215	190	112.5	129.0
Isoamylalkohol . .	360	325	280	232	208	190	88	129.7
Nitrobenzol . . . .	355	305	285	265	250	223	123	205.0
Propionsäureanhydrid	348	316	286	265	253	237	130	167.0
Anilin . . . . .	340	292	268	243	272	210	93	182.0
Benzaldehyd <sup>7)</sup> . .	322	260	240	225	215	200	106	180.0
Dichlorhydrin <sup>8)</sup> . .	318	267	237	228	215	200	129	182.0
Bromoform <sup>9)</sup> . . .	309	255	235	222	211	205	253	150.0
Buttersäure . . . .	295	270	245	220	210	202	88	161.5
Isobuttersäure <sup>10)</sup> .	290	268	234	242	216	190	88	152.0
Oenanthol . . . . .	275	260	240	200	190	180	114	155.0
Phenaethol . . . .	280	240	230	205	202	185	122	172.0
Isobutylacetat . . .	270	243	217	193	182	170	116	112.0
Propionsäure <sup>11)</sup> . .	260	250	225	210	205	185	74	139.4
Essigsäureanhydrid .	255	245	235	220	200	180	102	136.4

## Anmerkungen zur Tabelle I.

Ich gebe alle Aenderungen an, soweit sie 0.1° C. des Kochpunktes übersteigen.

- 1) **Isoamylbenzoat**: Die Kurve wurde geändert und der Kochpunkt bei 15<sup>mm</sup> 22.0° für 21.6° und bei 25<sup>mm</sup> 34.4° für 34.8° gesetzt.
- 2) **Phenylsenföf**: Kochpunkt bei 15<sup>mm</sup> 99.2° für 99.4°.
- 3) **Aethyloxalat**: Die Kurve ist im obern Theil kaum richtig. Kochpunkt bei 15<sup>mm</sup> 21.0° für 21.6°.
- 4) **Pikolin**: Kochpunkt bei 25<sup>mm</sup> 42.2° für 42.0°.
- 5) **Isovaleriansäure**: Kochpunkt bei 10<sup>mm</sup> 71.8° für 70.9°. Dieser Punkt beruht offenbar auf einer Unrichtigkeit, da die beiden beobachteten Punkte bei 10.58 und 10.68<sup>mm</sup> mit der geänderten Kurve gut übereinstimmen.
- 6) **Parachlortoluol**: Kochpunkt bei 15<sup>mm</sup> 54.9° für 54.2°.
- 7) **Benzaldehyd**: Kochpunkt bei 20<sup>mm</sup> 23.7° für 23.4°.
- 8) **Dichlorhydrin**: Die Kurve war unrichtig; bei der neu konstruirten fallen die beobachteten Punkte bei 8.27, 10.28 und 24.30<sup>mm</sup> genau in die Kurve. Doch hat dieselbe, da sie nicht fortgeführt, nur bedingten Werth.
- 9) **Bromoform**: Kochpunkt bei 20<sup>mm</sup> 50.2° für 49.0°.
- 10) **Isobuttersäure**: Kochpunkt bei 15<sup>mm</sup> 60.8° für 60.4°.
- 11) **Propionsäure**: Kochpunkt bei 15<sup>mm</sup> 51.3° für 51.6°.
- 12) **Cuminol**: Die Kurve dürfte kaum ganz richtig sein.

Die Tabelle lehrt, dass ein Ordnen der verschiedenen Körper nach der Grösse des Neigungswinkels der Siedekurve zur Abscissenaxe allein Aufschluss über irgend welche Beziehung der Körper zu einander nicht zu geben vermag, und dass ebenso wenig wie das Molekulargewicht allein massgebend ist für die Höhe des Siedepunktes bei 760<sup>mm</sup>, es massgebend ist für die Krümmung der Siedekurve, vielmehr wohl beide Grössen (Siedepunkt und Krümmung) durch den Bau der Molekel beeinflusst werden und zwar, wie ich anzunehmen geneigt bin, der Siedepunkt durch den innern Bau, die Siedekurve durch die absolute Grösse der Molekel (vergl. auch meine

Schrift S. 103). Recht deutlich zeigen die Zahlen das Flacherwerden der Kurve und geben damit einen gleich deutlichen Beweis für die Richtigkeit meiner Auffassung des Verlaufs überhaupt, wie auch des Theils derselben, welchem ich allerdings den wesentlichsten Werth beilegen zu dürfen glaubte. Dass die Zahlen den Verlauf der Krümmung nicht immer als einen ganz regelmässigen erscheinen lassen, darf nicht Wunder nehmen, da ich wiederholt betont, dass die von mir erhaltenen Zahlen nur als Näherungswerthe gelten können, dass die ursprüngliche Kurve um das Vierfache vergrössert wurde, dass weiter nur sehr wenige Punkte zur Konstruktion der ursprünglichen Kurven verwendet wurden, und dass endlich die hier durch dreistellige Ziffern dargestellten Differenzen thatsächlich nur geringe sind.

In der folgenden Tabelle II habe ich die Zahlen dem Siedepunkte und der chemischen Zusammensetzung nach geordnet; theils um dieselben nicht sämmtlich wiederholen zu müssen, theils auch um die Sache anschaulicher zu machen, gebe ich nur die den Drucken 7.5 bis  $10^{\text{mm}}$  und 20 bis  $22.5^{\text{mm}}$  entsprechenden Differenzen der Ordinatenabschnitte zugleich mit der *Sp. R.* für  $0^{\text{mm}}$  und dem Siedepunkte für  $760^{\text{mm}}$ . Fortgelassen habe ich alle Körper, die sich in eine der vertretenen chemischen Gruppen nicht einordnen liessen.

Tabelle II.

N a m e.	Sdp.	Sp. R.	7.5—10 mm.	20 — 22.5 mm.
	Grad			
Isoamylbenzoat . . . .	262.0	0.2060	618	310
Isobutylbenzoat . . . .	237.0	0.2018	490	272
Aethylsalicylat . . . .	231.0	0.1993	490	265
Isoamylisovalerat . . . .	194.0	0.1980	568	235
Aethyloxalat . . . . .	185.3	0.1660	430	213
Isobutylacetat . . . . .	112.0	0.1402	270	170
Isovaleriansäure . . . .	173.0	0.1580	400	242
Buttersäure . . . . .	161.5	0.1480	295	202
Isobuttersäure . . . . .	152.0	0.1475	290	190
Propionsäure . . . . .	139.4	0.1378	260	185
Propionsäureanhydrid . .	167.0	0.1645	348	237
Essigsäureanhydrid . . .	136.4	0.1442	255	180
Cuminol . . . . .	232.0	0.2073	498	235
Benzaldehyd . . . . .	180.0	0.1755	322	200
Oenanthol . . . . .	155.0	0.1622	275	180
Phenylsenföf . . . . .	218.5	0.2005	490	280
Allylsenföf . . . . .	148.2	0.1758	430	203
Pikolin . . . . .	126.2	0.1635	426	252
Pyridin . . . . .	114.5	0.1575	370	215
Xylidin . . . . .	211.5	0.1900	512	195
Anilin . . . . .	182.0	0.1664	340	210
Nitrobenzol . . . . .	205.0	0.1800	355	223
Brombenzol . . . . .	156.0	0.1845	518	231
Chlorbenzol . . . . .	129.0	0.1608	364	190
Bromtoluol . . . . .	183.0	0.1825	377	229
Parachlortoluol . . . . .	161.5	0.1755	368	214

„Es genügt eine einzige aus dieser Tabelle ersichtliche Thatsache anzuführen, um sämtliche Erscheinungen, die diese Grösse zeigt, gleichzeitig auszudrücken:

Die Grösse ändert sich direkt proportional dem Siedepunkt, will sagen in gleichem Sinne wie der Siedepunkt eines Körpers durch Ein- oder Austreten eines Atoms oder Atomcomplexes geändert wird, ändert sich auch diese Grösse.“

Vorstehendes sind die Worte, die sich auf Seite 103 meiner Schrift an die Tabelle der *Sp. R.* anschliessen, ich habe nur für „*Sp. R.*“ dort hier „Grösse“ gesetzt. Es ist damit der oben angeführte Satz des Hrn. Prof. Naumann<sup>1)</sup>, nach dem die betreffenden Tangenten in wesentlich anderen Beziehungen stehen sollten als die *Sp. R.*, völlig widerlegt.

Obiges Resultat birgt aber auch durchaus nichts Neues, denn es sagt nur, dass die Neigungswinkel der Siedekurven zweier Körper sich für jeden Punkt der Kurven in gleichem Sinne wie der Siedepunkt bei 760<sup>mm</sup> Druck ändern, mithin wird dadurch nur das früher schon Gefundene bestätigt. Allerdings hätte ich neben der *Sp. R.* seiner Zeit auch noch etwa die Tangenten der Neigungswinkel bestimmen können, ohne jedoch, wie ich eben zeigte, zu anderen oder auch nur sprechenderen Resultaten zu gelangen. Da nun die ursprünglichen Siedekurven zu derartigen Betrachtungen an sich nicht geeignet waren, so hätte zu den zweien noch eine dritte Reihe Kurven konstruirt und berechnet werden müssen und das mit einem Arbeitsaufwand, der durch die zu gewinnenden Resultate in keiner Weise gerechtfertigt worden wäre.

In Vorstehendem ist das Wesentliche der Einwendungen des Hrn. Prof. Naumann widerlegt. Was mir

---

<sup>1)</sup> A. a. O. p. 975.

H. Prof. Naumann füglich hätte entgegenhalten können, wäre gewesen, dass die Zahlen der *Sp. R.* die Erscheinungen, die sie erläutern sollen, gewissermassen nur verdünnt wiedergeben. Das ist allerdings richtig, erklärt sich aber aus dem schon oben angedeuteten Weg, der zur *Sp. R.* führen musste. Was ich in meinen Resultaten von der *Sp. R.* selbst glaubte behaupten zu dürfen, habe ich mit allem äussersten Vorbehalt gegeben (s. z. B. S. 111 m. Schrift), weil ich mir der für Derartiges unzureichenden Genauigkeit meiner Zahlen deutlichst bewusst war.

Im Uebrigen ist die *Sp. R.* für das Ganze meiner Arbeit durchaus nebensächlich, wie das auch aus der Zusammenstellung der Resultate auf S. 141 und 142 m. Schrift mit wünschenswerthester Deutlichkeit hervorgeht. Ich hätte deshalb auch die Kritik des Hrn. Prof. Naumann kaum zu beantworten brauchen, wenn nicht die thatsächlichen unrichtigen Einwendungen mich dazu gezwungen hätten. Die *Sp. R.* war für mich nur die gegebene Leiter, die zur Erreichung anderer Resultate führte. Ist sie nicht mehr nöthig, wohl — so mag sie verlassen werden.

Anschliessend will ich noch die Kochpunkte der Körper für den Druck 7.5—22.5<sup>mm</sup>, und zwar von 2.5 zu 2.5<sup>mm</sup>, wie sich dieselben aus den neukonstruirten Kurven ablesen liessen, mittheilen. Ich habe die Körper nach dem Molekulargewicht geordnet.

Tabelle III.

Name.	Kochpunkt bei einem Druck von						
	7.5 mm.	10 mm.	12.5 mm.	15 mm.	17.5 mm.	20 mm.	22.5 mm.
Isoamylbenzoat . . .	120.6	124.8	128.6	132.0	135.3	138.4	141.5
Isoamylisovalerat . . .	65.3	71.0	75.9	80.2	83.7	86.6	88.9
Brombenzol . . . . .	36.3	41.5	45.7	49.6	52.8	55.7	58.1
Xylidin . . . . .	88.0	93.1	97.6	101.6	104.8	107.6	109.6
Cuminol . . . . .	98.5	103.5	108.3	112.3	115.3	117.9	120.3
Phenylsenföl . . . . .	86.3	91.2	95.4	99.2	102.8	106.2	109.0
Isobutylbenzoat . . .	104.7	109.5	113.7	117.7	121.2	124.4	127.1
Aethylsalicylat . . . .	99.4	104.8	109.3	113.0	116.2	119.0	121.7
Aethyloxalat . . . . .	79.6	83.9	87.8	91.0	93.7	96.5	98.6
Allylsenföl . . . . .	37.2	41.5	45.1	48.4	51.3	53.8	55.8
Pikolin . . . . .	20.2	24.4	28.2	31.5	34.6	37.4	39.4
Isovaleriansäure . . .	67.8	71.8	75.3	78.5	81.2	83.7	86.1
Bromal . . . . .	58.6	62.4	65.7	68.7	71.2	73.5	75.2
Bromtoluol . . . . .	59.6	63.4	66.7	69.8	72.6	75.2	77.4
Pyridin . . . . .	11.7	15.4	18.6	21.5	24.0	26.3	27.5
Parachlortoluol . . . .	45.1	48.9	52.1	54.9	57.7	59.6	61.7
Mesityloxyd . . . . .	22.8	26.5	29.9	32.8	35.5	37.9	40.2
Chlorbenzol . . . . .	22.6	26.3	29.7	32.6	35.6	37.2	39.1
Isoamylalkohol . . . .	37.7	41.4	44.6	47.4	49.7	51.8	53.7
Nitrobenzol . . . . .	83.5	87.0	90.0	92.9	95.5	98.1	100.3
Anilin . . . . .	69.3	72.7	75.6	78.3	80.7	83.0	85.1
Propionsäureanhydrid .	55.6	59.1	62.3	65.1	67.8	70.4	72.8
Benzaldehyd . . . . .	61.2	64.3	66.9	69.3	71.6	73.7	75.7
Dichlorhydrin . . . . .	67.0	70.2	72.8	75.1	77.4	79.5	81.5
Bromoform . . . . .	37.8	40.9	43.5	45.8	48.7	50.2	52.3
Buttersäure . . . . .	60.6	63.6	66.3	68.7	70.9	73.0	75.0
Isobuttersäure . . . . .	52.9	55.8	58.5	60.8	63.2	65.4	67.5
Oenanthol . . . . .	42.7	45.5	48.1	50.5	52.5	54.4	56.2
Phenaethol . . . . .	58.4	61.2	63.6	65.9	67.9	70.0	71.8
Isobutylacetat . . . . .	16.1	18.8	21.2	23.3	25.2	27.0	28.7
Propionsäure . . . . .	43.9	46.5	49.0	51.2	53.4	55.4	57.2
Essigsäureanhydrid . .	37.2	39.9	42.6	44.9	47.0	49.2	50.8
Benzylchlorid . . . . .	63.5	66.0	68.8	71.3	73.8	76.1	78.3

Neben der Feststellung der Kochpunkte einer größeren Zahl von Körpern bei niederen Drucken und den daraus sich ableitenden Regeln und Gesetzmässigkeiten ist besonders ein Resultat meiner Arbeit von Wichtigkeit, nämlich das, aus dem ich das Nichtübereinstimmen der mittelst der statischen und der dynamischen Methode der Dampfspannkraftsmessung zu erhaltenden Resultate ableiten zu dürfen glaubte, und das sich am deutlichsten in der Vergleichung der von Hrn. Landolt beobachteten mit den von mir erhaltenen Zahlen für die Ameisen-, Propion-, Butter- und Isovaleriansäure ausspricht. Ich will an dieser Stelle die schon früher gegebene Tabelle vervollständigt und in etwas anderer Form noch einmal wiederholen, theils der Deutlichkeit wegen, theils weil ich über den eigenthümlichen Gang der Differenz noch einige Worte hinzufügen möchte.

**Tabelle IV.**

Druck in mm.	Ameisensäure.			Essigsäure. <sup>1)</sup>			Propionsäure.		
	Stat.	Dyn.	Diff.	Stat.	Dyn.	Diff.	Stat.	Dyn.	Diff.
10	—	—	—	6.0	17.2	11.2	24.1	46.5	22.4
15	—	—	—	14.8	24.8	10.0	34.0	51.6	17.6
20	11.6	19.9!	8.3	21.3	30.1	9.8	41.1	55.4!	14.3
25	15.7	22.0	6.3	26.5	34.2	8.7	46.5	59.0	12.5
30	19.2	23.7	4.5	30.8	37.4	6.6	51.0	62.8	11.8
35	22.1	25.6	3.5	34.5	40.3	5.8	55.0	65.7	10.7
40	24.7	27.3	2.6	37.7	43.0	5.3	58.3	68.0	9.7
45	27.2	29.1	1.9	40.6	45.5	4.9	61.4	70.0	8.6
50	29.3	30.7	1.4	43.2	47.9	4.7	64.2	71.6	7.4

<sup>1)</sup> Die Zahlen für Essigsäure habe ich einer Arbeit des Herrn Richardson: „Determination of Vapour Pressures of Organic Alcohols and Acids, Bristol 1886“, entnommen, auf welche Arbeit zurückzukommen ich noch später Gelegenheit haben werde. Die Ausrufungszeichen (!) hinter den Zahlen zeigen die Beobachtungsgrenzen. Unter „Stat.“ sind die Beobachtungen des H. Prof. Landolt, unter „Dyn.“ die meinigen verzeichnet.

Druck in mm.	Buttersäure.			Isovaleriansäure.		
	Stat.	Dyn.	Diff.	Stat.	Dyn.	Diff.
10	28.9	63.6!	34.7	34.7	71.8!	37.1
15	40.8	68.7	27.9	46.8	78.5	31.7
20	49.3	73.0	23.7	56.0	83.7	27.6
25	55.8	76.9	21.1	63.2	88.4	25.2
30	61.3	80.5	19.2	69.1	91.6	22.5
35	66.5	83.2	16.7	73.9	94.6	21.0
40	70.0	85.9	15.9	78.2	97.0	18.8
45	73.5	87.8	14.3	82.0	99.8	17.8
50	76.7	90.3	13.6	85.9	100.7	14.8

Zeigen auch die Differenzen mit ihren einzelnen Unregelmässigkeiten zur Genüge, dass wir es hier nicht mit absolut genauen Werthen zu thun haben, so ist doch der Gang derselben ein so auffallender und deutlich ersichtlicher und die Grösse eine so beträchtliche, dass sie, so scheint es mir, jedenfalls nicht ohne Weiteres durch Annahme von Beobachtungsfehlern erklärt und aus der Welt geschafft werden dürfen.

Einmal wachsen die Differenzen bei gleichem Druck mit wachsenden Temperaturen, nämlich wenn auch der C-Gehalt wächst.

	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>
Druck .	20 mm				
Temp. <sup>1)</sup> .	11.6	21.3	41.1	49.3	56.0
Diff. . .	8.3	9.8	14.3	23.7	27.6

Andererseits nehmen sie mit steigenden Temperaturen und steigendem Druck ab, wenn der C-Gehalt der gleiche bleibt.

<sup>1)</sup> Hier wie in der folgenden kleinen Tabelle sind unter „Temp.“ die von Hrn. Landolt erhaltenen Zahlen gesetzt.

Druck.	Ameisen- säure.		Essig- säure.		Propion- säure.		Butter- säure.		Isovalerian- säure.	
	Temp.	Diff.	Temp.	Diff.	Temp.	Diff.	Temp.	Diff.	Temp.	Diff.
20 mm	11.6	8.3	21.3	9.8	41.1	14.3	49.3	23.7	56.0	27.6
50 mm	29.3	1.4	43.2	4.7	64.2	7.4	76.7	13.6	85.9	14.8

Oder in anderer Form:

Bei gleichen Temperaturen steigen die Differenzen mit dem C-Gehalt.

Temp.	Ameisensäure.	Essigsäure.	Propionsäure.	Buttersäure.	Isovalerians.
34°	1° 1	6° 8	17° 6	30° 0	36° 2

Bei dieser Temperatur wird ein Druck ausgeübt von  
 65 mm      35 mm      15 mm      12.5 mm      10 mm

Während also einmal das Wachsen der Differenzen mit steigenden Temperaturen wie mit sinkendem Druck die Annahme von Beobachtungsfehlern nahe legt, ist umgekehrt das Sinken derselben bei erhöhten und das Wachsen bei gleichen Temperaturen wie gleichen Drucken mit wachsendem Kohlenstoffgehalt dieser Annahme entschieden widersprechend. In keinem Falle durften, bei so eigenthümlichen Gänge, die beobachteten Differenzen einfach übersehen oder kurzab als Beobachtungsfehler angesehen werden. Die Schwierigkeit aber, die ihre theoretische Erklärung verursacht, musste Veranlassung geben die Zahlen selbst, und zunächst die von mir erhaltenen, auf ihre Richtigkeit hin noch einmal eingehend zu prüfen.

Vergegenwärtigen wir uns den Apparat, der bei der Ausführung der ersten Versuche angewendet wurde, so ist ein Einwurf zunächst wohl naheliegend: wird in diesem Apparat wirklich der Druck gemessen, unter dem die Flüssigkeit kocht? Diese Frage ist nicht nur nahe-

liegend, sie ist auch sehr berechtigt, denn bei der verhältnissmässig grossen Entfernung, in der sich das Manometer von der kochenden Flüssigkeit befand, bei den verschiedenen engen Röhren, die Dämpfe und condensirte Flüssigkeit zu durchstreifen hatten, war es nicht unschwer möglich, dass durch Stauung oder Reibung ein wesentlicher Theil des Druckes, unter dem die Flüssigkeit kochte, zurückgehalten wurde und am Manometer demnach nicht mehr zur Geltung kam; dem widersprach allerdings das beständige Durchleiten von Luft, jedenfalls mussten zunächst hier, bei den Druckmessungen, die Kontrolversuche einsetzen.

Der Versuch, der zuerst angestellt wurde, war eine einfache Wiederholung der früheren und daher in entsprechendem Apparat ausgeführt, nur dass die sämtlichen Leitungsröhren und vor allem natürlich das Siederrohr viel enger und länger gewählt wurde, und zwar in der Art, dass etwa die Entfernung des Manometers von der siedenden Flüssigkeit dreimal so weit gewählt wurde und der Durchmesser sämtlicher Röhren nur den dritten Theil der früher angewendeten betrug. Ausserdem trug das Siederrohr noch einen seitlichen Stutzen, an welchem ebenfalls ein Manometer angebracht war. Die Versuche wurden mit Isovaleriansäure ausgeführt und ergaben vollkommen übereinstimmende Angaben so der beiden Manometer unter einander wie auch mit den früheren Zahlen. Zu weiteren Versuchsreihen eignete sich jedoch der Apparat nicht, weil es nicht gut zu vermeiden war, dass ein wenig der kochenden Flüssigkeit in das an das Siederrohr angebrachte zweite Manometer hineindestillirte.

Nachdem diese bestätigenden Versuche ausgeführt waren, erschien eine Arbeit des Herrn Dr. Schumann in Tübingen, der in einem besonders hübsch konstruirten

Apparat gleichzeitig die dynamische und statische Methode der Dampfspannkraftmessung anwandte und dabei sowohl die von Herrn Landolt, als auch die von mir erhaltenen Zahlen vollauf bestätigen konnte. Auf Grund seiner Versuche sagt er wörtlich<sup>1)</sup>: „ich habe die Wiederholung für normale Buttersäure mit einem Apparate ausgeführt, der mir jeden Zweifel an der Richtigkeit der Kahlbaum'schen Beobachtungen zu heben scheint.“ Weiter weist Herr Dr. Schumann auf das vollständige Uebereinstimmen des bei weitem grössten Theiles seiner Resultate mit seinen mir leider zuerst entgangenen werthvollen Beobachtungen<sup>2)</sup> hin, welches Uebereinstimmen doch wohl auch für die Richtigkeit und den Werth meiner Beobachtungen spricht.

Herr Dr. Schumann hatte seine neueren Versuche mit Normalbuttersäure angestellt; da er zugleich auch die Angaben des Herrn Landolt kontrolirte, habe ich in der Folge für alle meine weiteren Versuche ebenfalls Normalbuttersäure verwendet; denn trotz der bisher erlangten Bestätigung meiner Angaben erschien es mir auch von principieller Wichtigkeit, die allgemein gebräuchliche Art der Druckmessung, die auch ich angewendet hatte, auf den Grad ihrer Genauigkeit hin zu untersuchen.

Wie ich schon oben ausführte, wäre es denkbar, dass die in der kleinen Platinblase sich entwickelnden Dämpfe mangels an Ausbreitungsraum einen Druck auf die kochende Flüssigkeit ausübten, der sich auf dem weiten Wege bis zu dem messenden Manometer und durch die auf diesem Wege eingetretene Condensation wieder ausglich und sich in Folge dessen nicht mehr

---

<sup>1)</sup> Deutsch. Chem. Gesell. Ber. Bd. 18, p. 1271. 1885.

<sup>2)</sup> Wied. Ann. 12, p. 40. 1881.

nachweisen liess, so dass das Manometer zwar den Druck in einem Theile des Apparates, nicht aber den, unter welchem die Flüssigkeit wirklich kochte, anzeigte. War das der Fall, so durfte mit einiger Sicherheit vorausgesetzt werden, dass eine plötzliche und wesentliche Volumänderung sich in den Druck-, somit auch in den Temperaturangaben bemerkbar machen würde.

Der Apparat, der zu den Versuchen benutzt wurde, war der in umstehender Fig. III mitgetheilte.

Das auf dem Kölbchen *K* vom Inhalt  $\pm 250$  <sup>ccm</sup> aufgeschmolzene Siederohr *S* war dreifach gegabelt. Während die mittlere Zinke nur als Durchlass für die Capillare *c* diente, führte die rechte, in gewohnter Weise zur Kugel, die das Gefäss des Thermometers *T*<sub>1</sub> umschloss, aufgeblasen, durch einen aufrechten Kühler zum Manometer *M*. Die linke Zinke trug über dem Rückflusskühler den weiten Hahn *H* und endete in eine Glas-*muffe*, auf welcher ein grosser Ballon *B* vom Inhalt  $\pm 3500$  <sup>ccm</sup>, luftdicht schliessend, aufgeschliffen war. Durch diese Anordnung konnte mittelst einfachen Drehens des Hahnes *H* der Raum für die Ausbreitung der Dämpfe plötzlich um etwa das zwölffache vergrössert oder auf den 12<sup>ten</sup> Theil verkleinert werden. Stauten sich wirklich wegen Mangels an Spielraum die Dämpfe im Apparat und wurde dadurch der Druck und somit die Kochtemperatur erhöht, so erschien es recht wahrscheinlich, dass eine so grosse und plötzliche Volumänderung den gewünschten Erfolg haben werde, dem ist aber nicht so, wie die folgenden Beobachtungen lehren. *B* zeigt den äusseren Luftdruck, *M* den am Manometer abgelesenen und *T* die beobachtete Temperatur.

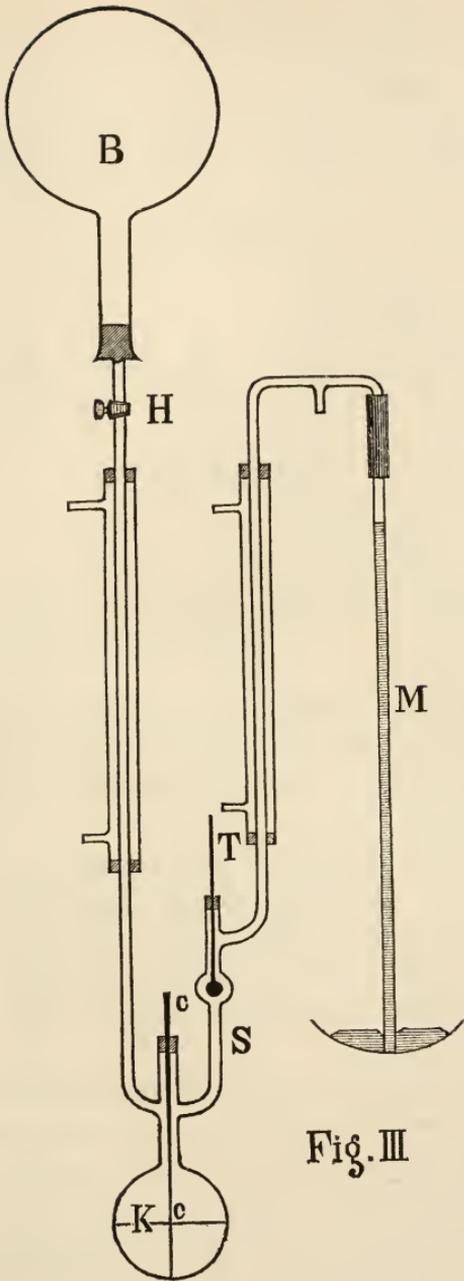


Fig. III

## Versuch I.

*B* 741*M* 637

Druck	104 mm	<i>H</i> auf <i>T</i> = 102 <sup>o</sup> .8
		<i>H</i> zu <i>T</i> = 102 <sup>o</sup> .8

## Versuch II.

*B* 742.3*M* 646.5

Druck	95.8 mm	<i>H</i> auf <i>T</i> = 100 <sup>o</sup> .8
		<i>H</i> zu <i>T</i> = 100 <sup>o</sup> .8

## Versuch III.

*B* 742.5*M* 700.0

Druck	42.5 mm	<i>H</i> zu <i>T</i> = 85 <sup>o</sup> .7
		<i>H</i> auf <i>T</i> = 85 <sup>o</sup> .7

Demnach ist also eine plötzliche und recht bedeutende Aenderung des Volumens des Dampfentwicklungsraums ohne Einfluss auf den Kochpunkt der betreffenden Flüssigkeit.

Wenn auch dies damit nachgewiesen, so war doch noch nicht der Beweis geliefert, dass der Druck dicht über der Flüssigkeit wirklich der sei, den das entfernte Manometer angab, dazu bedurfte es weiterer Apparate, die in Folgendem beschrieben werden sollen.

Fig. IV zeigt ein doppelt tubulirtes Kölbchen *K* vom Inhalt  $\pm 300$ ccm. Dasselbe trägt das gewöhnlich von mir angewendete Siederrohr *S*, in dessen kugelförmiger Erweiterung das Gefäss des Thermometers *T*<sub>2</sub> sich befand. *S* war an den aufrechten Kühler *L* angeschmolzen, der in Uförmigem Fortsatz zum Manometer *M*<sub>2</sub> führte. Die

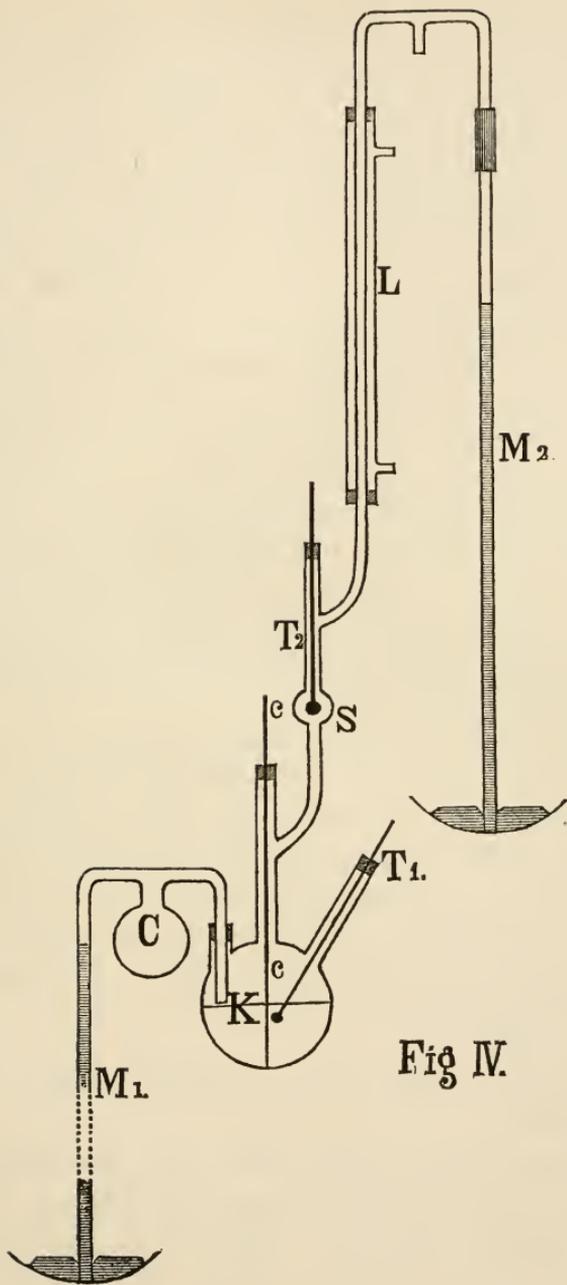


Fig IV.

beiden Stutzen an *K* waren nicht gleich, der rechte längere trug ein in die Flüssigkeit tauchendes Thermometer *T*<sub>1</sub>, während durch den kurzen, weiteren und gerade aufsitzenden linken ein etwa 15<sup>mm</sup> weites, mit einem kurzen und einem längeren Schenkel versehenes doppelt gebogenes Rohr führte, das in der Mitte seines wagenrechten Theiles das weithalsige Kondensationskölbchen *C* angeschmolzen trug. Dasselbe war so gesteckt, dass sein kürzerer Schenkel bis dicht über das Flüssigkeitsniveau reichte, während der andere längere, *M*<sub>1</sub>, als Manometer diente. In gewohnter Weise war die Capillare *c* bis fast auf den Boden von *K* geführt. Das Kondensationskölbchen *C* sollte verhindern, dass von der Flüssigkeit etwas auf der Quecksilberkuppe in *M*<sub>1</sub> sich sammle.

Zweierlei wurde mit diesem Apparat gemessen, einmal der Druck im Apparat an zwei Stellen durch die Manometer *M*<sub>1</sub> und *M*<sub>2</sub> und zweitens die Temperatur der kochenden Flüssigkeit und die ihres Dampfes durch die Thermometer *T*<sub>1</sub> und *T*<sub>2</sub>.

Dass vor dem Erhitzen beide Manometer den gleichen Druck wiesen, war natürlich; nur fraglich konnte es sein, ob nicht etwa nach eingetretenem Kochen eine Erhöhung des Druckes auf *M*<sub>1</sub> sich geltend machte; das war in der That nicht der Fall; vor, während und nach dem Kochen konnte eine Differenz im Stande der beiden Manometer nicht nachgewiesen werden. Folgendes war das Ergebniss eines Versuches:

Bar. 743<sup>mm</sup>

*M*<sub>1</sub> 727.5    Druck 15,5.    *T*<sub>1</sub> 69.7.    *T*<sub>2</sub> 68.5.

*M*<sub>2</sub> 727.5.

Demnach ist der Druck dicht über der Flüssigkeit derselbe wie weit davon entfernt hinter der Kühlvorrichtung gemessen. Dagegen zeigte die Temperatur der Flüssigkeit sich um etwas höher als die des Dampfes.

War bei dem vorbeschriebenen Versuch der Druck auch an verschiedenen Stellen des Apparates gemessen, so konnte derselbe doch nicht als absolut beweisend dafür angesehen werden, dass auch die Flüssigkeit tatsächlich nur unter diesem Drucke koche. Dieser Beweis konnte erst dann als erbracht betrachtet werden, wenn es gelang, den Druck unter der kochenden Flüssigkeit selbst zu messen.

Der in Folgendem beschriebene Apparat (Fig. V) bringt nun, wie ich wohl behaupten darf, die gesuchte einwandfreie Lösung der Aufgabe und damit zugleich den Beweis, dass es gleichgiltig, an welcher Stelle des Apparates der Druck gemessen wird, da er an allen Stellen der gleiche, dass also auch Reibung und Stauung der Dämpfe nicht den Druck im Apparat wesentlich beeinflussen können.

Das Glaskölbchen *K* vom Inhalte  $\pm 500^{\text{cem}}$  war auf dem Manometerrohr *M*<sub>1</sub> aufgeschmolzen und trug an seinem Halse angeschmolzen das Siederohr *S*, in welchem an der zur Kugel aufgeblasenen Stelle sich das Thermometergefäss befand. Durch einen aufrecht stehenden Kühler führte das Siederohr nach doppelter Biegung zu dem zweiten Manometer *M*<sub>2</sub>, während das Ansatzstück wie immer zur Wasserluftpumpe führte. Durch den Hals von *K* führte eine Capillare *c* bis in den obern Theil des Manometers *M*<sub>1</sub>. Ein ringförmiger Brenner *R* wurde um *M*<sub>1</sub> bis dicht unter *K* geschoben. Nachdem die unteren Oeffnungen von *M*<sub>1</sub> und *M*<sub>2</sub> durch Quecksilber verschlossen, wurde die Pumpe in Gang gesetzt, wodurch natürlich in beiden Manometern das Quecksilber bis zu der dem Druck im Apparat entsprechenden Höhe stieg. Stand Alles ein, so wurde durch die aussen Uförmig gebogene Capillare *c* Buttersäure in den Apparat

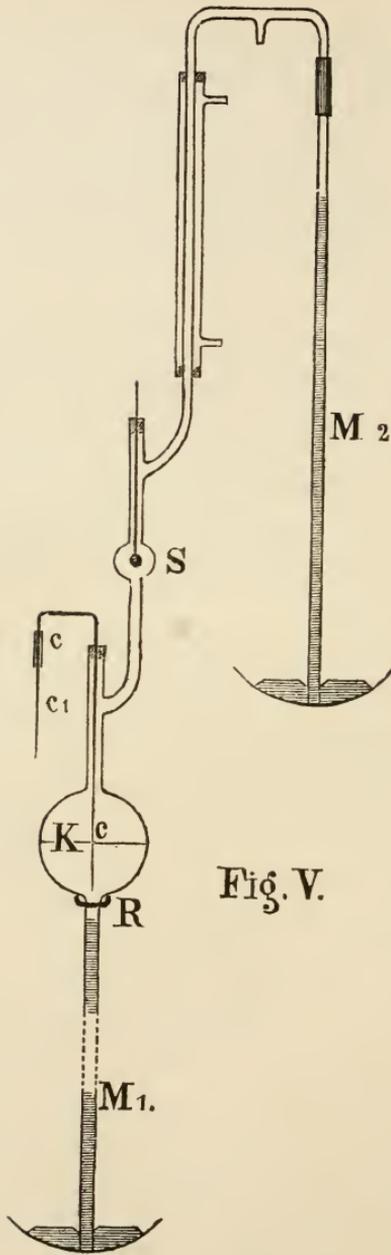


Fig. V.

saugen gelassen. Der Druck der Flüssigkeit erniedrigte selbstverständlich den Quecksilberstand in  $M_1$ . War der Apparat in Ruhe, so wurde der Stand des Quecksilbers in den Manometern markirt und das Gas entzündet.

Es bedarf einer Auseinandersetzung nicht, dass das Manometer  $M_1$ , da es ja die Flüssigkeit selbst wägt, durchaus den Druck messen muss, unter welchem die Flüssigkeit kocht. Stimmen dann die Manometer  $M_1$  und  $M_2$  überein, so ist zweifelsohne der einwandlose Beweis geliefert, dass die gewöhnliche Art der Druckmessung thatsächlich den auf einer kochenden Flüssigkeit lastenden Druck angibt. In der That zeigten die Manometer unter keinerlei Bedingung ersichtliche Differenzen, bei willkürlichen Druckänderungen bewegten sie sich vielmehr gleichmässig und ergaben mit meinen früheren Angaben über mein Erwarten genau übereinstimmende Resultate.

Z. B. Bei einem Versuche betrug der Luftdruck  $743^{\text{mm}}$ , die Höhe der Buttersäure über dem Quecksilber in  $M_1 \pm 90^{\text{mm}}$ , daher Quecksilber in  $M_1$   $725^{\text{mm}}$ , in  $M_2$  dagegen  $730^{\text{mm}}$ . Der Druck im Apparat also  $13^{\text{mm}}$ , die beobachtete Temperatur  $67^\circ \text{C}$ . Aus den früheren von mir angegebenen Zahlen berechnet sich der Kochpunkt bei  $13^{\text{mm}}$  auf  $66.8^\circ \text{C}$ ., also völliges Uebereinstimmen.

Uebrigens stand, da durch das Durchsaugen der Luftbläschen durch die Capillare die Flüssigkeit ohne jedes Stossen kochte, die darunter befindliche Quecksilberkuppe so ruhig, dass der Apparat auch zu feineren Messungen unter Anwendung eines Kathetometers z. B. durchaus gut zu verwenden wäre.

Die mit den vorbeschriebenen Apparaten angestellten Versuche zeigen, dass thatsächlich in dem ganzen Apparat der gleiche Druck herrscht, und dass es ohne Belang, an welcher Stelle desselben er gemessen wird.

Dass aber in allen Fällen auch mit meinen früheren Angaben übereinstimmende Resultate gefunden wurden, mag folgende Zusammenstellung lehren:

**Isovaleriansäure. Apparat I.**

Druck	Angegeben	Gefunden	Landolt	Differenz
30mm	91 <sup>o</sup> .6	92 <sup>o</sup> .3	69 <sup>o</sup> .1	23 <sup>o</sup> .2
21	84.7	85.2	57.5	27.7
16	79. <sup>o</sup> 6	80.0	49.1	30.9
13	76.0	77.3	41.2	36.1

**Buttersäure. Apparat II, Fig. III.**

Druck	Angegeben	Gefunden	Landolt	Differenz
104mm	102 <sup>o</sup> .9	102 <sup>o</sup> .8	99 <sup>o</sup> .2	3 <sup>o</sup> .6
95.8	101.2	100.8	96.4	4.4
42.5	86.8	85.7	71.7	14.0

**Buttersäure. Apparat III, Fig. IV.**

Druck	Angegeben	Gefunden	Landolt	Differenz
15.5mm	69 <sup>o</sup> .3	68 <sup>o</sup> .5	41 <sup>o</sup> .8	26 <sup>o</sup> .7

**Buttersäure. Apparat IV, Fig. V.**

Druck	Angegeben	Gefunden	Landolt	Differenz
13mm	66 <sup>o</sup> .8	67 <sup>o</sup> .0	35 <sup>o</sup> .5	31 <sup>o</sup> .5
17.8	71.0	71.6	44.5	27.1
22.4	75.0	75.4	52.8	22.6

Es wäre also, wie aus den vorstehenden Zahlen ersichtlich, neben dem Beweis der richtigen Druckmessung überhaupt noch ausserdem eine Bestätigung meiner Zahlen für Isovaleriansäure und für Buttersäure des Weiteren erbracht worden und damit zugleich eine weitere Bestätigung der von mir beobachteten Differenz zwischen den

## Resultaten der statischen und dynamischen Methode der Dampfspannungsmessung.

Diese von mir beobachteten Differenzen und die Erklärung derselben, die ich in den verschiedenen Bestimmungsmethoden finden zu sollen meinte, wurde, bevor ich noch einen der oben beschriebenen Versuche veröffentlicht hatte, von zwei englischen Forschern, den HH. Ramsay und Young, auf das Heftigste angegriffen<sup>1)</sup> und einfach aus mangelhaften Beobachtungen, die ich mir sollte haben zu Schulden kommen lassen, erklärt. An beweisenden Zahlen brachten sie zwar nur eine Beobachtungsreihe für Aethylalkohol, dessen Spannung sie mittelst der dynamischen Methode erhalten haben wollten, welche Bestimmungen allerdings eine löbliche Uebereinstimmung mit den Regnault'schen Tensionszahlen zeigten, erklärten jedoch zugleich, dass einer ihrer Schüler, Hr. Richardson, an einer ganzen Reihe so von ihm wie von mir bestimmter Körper, die demnächst veröffentlicht werden sollten, die Werthlosigkeit meiner Beobachtungen experimentell nachgewiesen hätte.

Da die Herren, was doch als Mindestes zu verlangen ich mich berechtigt glauben durfte, es nicht für gut befanden, Methode oder Apparat, der zu ihren Beobachtungen gedient, mitzutheilen, glaubte ich zunächst die von meinen Angaben abweichenden Resultate, die sie gefunden haben wollten, ebenso wie die an den Landolt'schen Zahlen beobachteten Differenzen, aus der Verschiedenheit der angewandten Methoden erklären zu sollen, und das um so mehr, als ich an einer Reihe von denselben Forschern früher<sup>2)</sup> veröffentlichter Zahlen, die

---

<sup>1)</sup> Deutsch. Chem. Gesell. Ber. Bd. 18, pag. 2855; Bd. 19, pag. 69 u. pag. 2107; Bd. 20, pag. 67.

<sup>2)</sup> Chem. Soc. Journ. Bd. 274, p. 640, Septbr. 1885.

zweifelloß mittelst der dynamischen Methode gewonnen waren, eine durchaus genügende Uebereinstimmung mit meinen Angaben nachweisen konnte.

In folgenden Tabellen gebe ich diejenigen Körper, die von uns gleichzeitig untersucht worden waren. Ich habe sie, wie alle früheren und folgenden Zahlen, auf gleiche Drucke bezogen und die Zahlen der HH. Ramsay und Young (R. & Y.) durch graphische Interpolation gewonnen. Meine Zahlen (K.) sind der Tabelle der Ber. d. deutsch. chem. Gesell. 18, p. 2107, entnommen. Die letzte Colonne (D.) zeigt die Differenzen.

Anilin.				Chlorbenzol.			
mm	R. & Y.	K.	D.	mm	R. & Y.	K.	D.
20	81 <sup>o</sup> .0	83 <sup>o</sup> .0	1 <sup>o</sup> .9	12.5	27 <sup>o</sup> .2	29 <sup>o</sup> .7	2 <sup>o</sup> .5
22.5	83. 6	85. 1	1. 5	15	30. 3	32. 6	2. 3
25	85. 7	87. 2	1. 5	17.5	33. 1	35. 6	2. 5
50	102. 1	100. 9	1. 2	20	35. 6	37. 2	1. 6
				22.5	37. 3	39. 1	1. 8
				25	40. 0	41. 0	1. 0
				50	49. 5	52. 3	2. 8

#### Brombenzol.

mm	R. & Y.	K.	D.
12.5	45 <sup>o</sup> .2	45 <sup>o</sup> .7	0 <sup>o</sup> .5
15	48. 7	49. 6	0. 9
17.5	51. 8	52. 8	1. 0
20	54. 6	55. 7	1. 1
22.5	57. 0	58. 1	1. 1
25	59. 1	60. 1	1. 0
50	74. 2	70. 7	4. 5

Um die Grösse dieser Differenzen einigermaßen zu charakterisiren, diene folgende Tabelle der Dampfspan-

nung der Essigsäure zweier verschiedenen Darstellungen  
Regnaults :<sup>1)</sup>)

mm	Präparat I	Präparat II	D
7	10 <sup>o</sup> .4	13 <sup>o</sup> .5	3 <sup>o</sup> .1
8	12. 5	15. 5	3. 0
9	14. 4	17. 5	3. 1
10	16. 0	19. 1	3. 1

Ergaben Versuche mit dem gleichen Körper vom gleichen Forscher angestellt so grosse Differenzen, so war ich vollauf berechtigt, die Angaben der HH. Ramsay und Young als gute Bestätigungen meiner Zahlen aufzufassen; die Annahme, dass die von den Herren bei andern Körpern angeblich gefundene Differenz eine Bestätigung meiner Auffassung sei und sich daher aus der Verschiedenheit der Methoden erklären lasse, musste dadurch offenbar an Gewicht gewinnen.

Und doch war, wie sich nachträglich herausstellte, meine Annahme unrichtig, die Herren arbeiteten gleichfalls nach der dynamischen Methode, fanden deshalb auch nicht abweichende, vielmehr nur meine Angaben bestätigende Zahlen, aus unverständlichen Gründen hielten sie jedoch an ihrem Urtheil über meine Zahlen fest und nannten dieselben wiederholt „werthlos“, als Grund Ueberheizung meiner Thermometer angehend. Nun wird wohl die Ueberhitzung des Dampfes nicht bestritten werden können, insofern er ja in der That wärmer ist als die statische Methode voraussetzen lässt. Es fragt sich nur, ist diese „Ueberhitzung“ wirklich nur eine „Ueberheizung“, d. h. ist dem Dampf gewissermassen nur zufällig, unnöthig ein Plus an Wärme zugeführt oder bedarf er derselben, um eine Kraft zu lösen, die er in

<sup>1)</sup> Mém. de l'Acad. Bd. 26, p. 755.

einem Falle zu überwinden, im andern Falle nicht zu überwinden hat. Ist somit die Ueberhitzung eine aus der Zusammensetzung des Körpers geregelte Grösse oder ist sie es nicht? Ich habe schon in meiner Schrift, p. 130, mich dahin ausgesprochen, dass ich eine im Körper selbst wirkende Kraft für die Urheberin dieser Erscheinung halte; die von den HH. Ramsay und Young aufgestellte Behauptung, dass nur Ueberheizen der Grund sei, will mir aus folgenden Ueberlegungen wenig einleuchten:

1) War das Thermometer durch das eigenthümlich geformte Siederrohr verhältnissmässig weit von der Platinblase entfernt<sup>1)</sup>;

2) musste das fortwährende Durchleiten von Luftblasen auf überheizten Dampf kühlend wirken<sup>2)</sup>;

3) war die bewegte Flüssigkeit wenig geeignet, Ueberheizung eintreten zu lassen;

4) habe ich fast alle meine Kochpunkte für 760<sup>mm</sup> Druck sowohl, als auch, soweit andere Kochpunkte für geringe Drucke mir bekannt, niedriger als alle anderen Beobachter gefunden;

5) spricht doch wohl bei der eigenthümlichen Bewegung der Differenzen zwischen den Landolt'schen und meinen Zahlen dagegen, dass einmal die Differenzen mit wachsender Temperatur, wie vorauszusehen, wachsen:

Buttersäure . . . bei 20<sup>mm</sup> Kchpkt. 19<sup>o</sup>.9, Diff. 8<sup>o</sup>

Isovaleriansäure. „ 20<sup>mm</sup> „ 83<sup>o</sup>.6, „ 27<sup>o</sup>,

sie im Gegentheil das andere Mal sinken:

Isovaleriansäure bei 10<sup>mm</sup> Kchpkt. 70<sup>o</sup>, Diff. 36<sup>o</sup>,

„ „ 50<sup>mm</sup> „ 100<sup>o</sup>, „ 15<sup>o</sup>.

<sup>1)</sup> Vergl. Tafel A meiner Schrift.

<sup>2)</sup> Ich erinnere daran, dass ich durch starkes Luftdurchblasen den Kochpunkt der Chinolins von 238<sup>o</sup> bis auf 208<sup>o</sup> hinabdrücken konnte (S. 56 meiner Schrift).

Findet wirklich eine, wenn ich so sagen darf, mechanische Ueberheizung statt, wie die HH. Ramsay und Young annehmen, so sollten doch mit steigenden Temperaturen in allen Fällen die Differenzen wachsen.

Und ein anderes Beispiel:

Maximaltension der Propionsäure bei 25<sup>mm</sup> verlangt 46<sup>o</sup>.5,  
der Kochpunkt 59<sup>o</sup>.0, Differenz 12<sup>o</sup>.5,  
Maximaltension d. Isovaleriansäure bei 15<sup>mm</sup> verlangt 46<sup>o</sup>.8,  
der Kochpunkt 78<sup>o</sup>.5, Differenz 31<sup>o</sup>.7.

Warum sollte, da der Druck also offenbar eine der Verdampfung entgegengesetzte Kraft noch vermindert, der Dampf der Isovaleriansäure so viel mehr überheizt werden, als der der Propionsäure, da doch zum Verdampfen beider die gleiche Wärmemenge nöthig!

Alle diese Erwägungen aber blieben auf die Herren Ramsay und Young wirkungslos, sie bestehen auf ihrem Urtheil „werthlos“<sup>1)</sup>, wenn sie auch andererseits wunderlicher Weise gestehen zu müssen glauben, meine „werthlosen“ Zahlen nicht völlig erklären zu können;<sup>2)</sup> vielleicht auch, meinen sie dann wieder,<sup>3)</sup> stellten meine Beobachtungen einen Theil der Kurve dar, die nach den J. Thomson'schen<sup>4)</sup> Ansichten das Verhältniss zwischen Druck und Temperatur eines Körpers angibt, wenn Flüssigkeit und Dampf gleichzeitig vorhanden sind.—

Als wirklichen Beweis für die Richtigkeit ihrer Behauptung, dass die dynamische und die statische Methode der Spannkraftsmessungen identische Resultate liefere, könnten jedoch einzig die von ihnen für Essigsäure erhaltenen Zahlen angesehen werden,

---

1) Deutsch. Chem. Gesell. Ber. Bd. 19, p. 70.

2) A. a. O. p. 73.

3) A. a. O. p. 74.

4) Maxwell, On Heat, p. 124.

die allerdings nach beiden Methoden bestimmt, auch für niedere Drucke übereinstimmende Resultate geben. Doch ist dabei zu bemerken, dass diese Zahlen wohl unter sich, keineswegs aber mit den früher von Regnault, Wüllner oder Landolt bestimmten irgendwie übereinstimmen. In diesem Falle sind also auch die sonst, und das gewiss mit Recht, so hoch gestellten Zahlen Regnault's für die Herren falsch, wie noch ein anderesmal,<sup>1)</sup> wo sich seine Zahlen ihrer aufgestellten Theorie nicht fügen wollen.

Die, von den HH. als die Uebereinstimmung beider Methoden beweisende, weiter betonte Identität der für Anilin, Chlorbenzol und Brombenzol in zwei verschiedenen Apparaten bestimmten Spannkräfte ist für die vorliegende Streitfrage ohne irgend welchen Einfluss. Denn ebenso wie die Apparate zweifelsohne verschiedene waren, so sicher war die Bestimmungsmethode in beiden Fällen die gleiche, nämlich die dynamische.

Sollte ich also der Frage weiter näher treten, so musste ich, da die Herren auf der Ansicht der mangelhaften Temperaturmessung meinerseits bestehen blieben, auch diese meine Angaben trotz der voraussichtlichen Bestätigung einer erneuten Kontrolle unterziehen.

Deshalb stellte ich, die Stichhaltigkeit des Ramsayschen Einwurfes, dass mechanische Ueberheizung Grund der zu hoch gefundenen Temperaturen in meinem Apparat sei, auch noch experimentell zu prüfen, folgende Versuche an.

Hatte wirklich ein mechanisches Ueberheizen des Dampfes statt, so musste dieselbe mit der Entfernung von der überheizten Flüssigkeit abnehmen und es musste durch gesteigerte Wärmezufuhr Flüssigkeit und Dampf,

---

<sup>1)</sup> Deutsch. Chem. Gesell. Ber. Bd. 19, p. 2114.

wenigstens bis zu einer gewissen Grenze, beliebig über-  
heizt werden können.

Der Apparat, in dem ich die Versuche anstellte,  
war untenstehender.

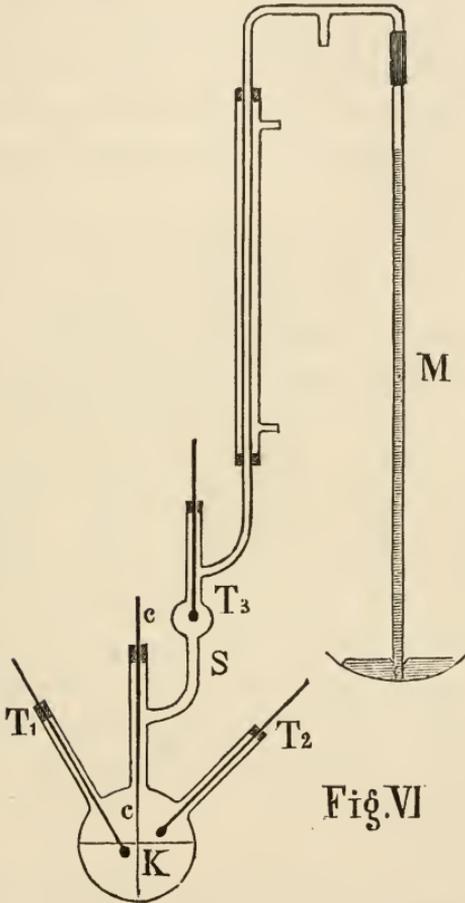


Fig. VI

Ein dreifach tubulirtes Kölbchen *K* trug an dem mitt-  
leren Tubulus, durch welchen die Capillare *c* führte, das  
gewöhnliche Siederrohr *S*, das weiter durch einen Rück-  
flusskühler zu dem Manometer *M* leitete. Durch die  
beiden andern Tubuli waren 2 Thermometer derart

gesteckt, dass das eine  $T_1$  in die Flüssigkeit tauchte, das andere  $T_2$  dicht über dem Niveau derselben die Temperatur des Dampfes mass, ein drittes  $T_3$  war wie gewöhnlich so im Siederohr befestigt, dass das Gefäss von dem zur Kugel aufgeblasenen Theil desselben umschlossen wurde. Der Apparat wurde in Gang gesetzt. Die Druckmessung ergab  $24^{\text{mm}}$ , die Thermometer zeigten:  $T_1$   $77^\circ$ ,  $T_2$   $75^\circ$ ,  $T_3$   $75^\circ$ . Früher hatte ich für diesen Druck  $76^\circ$  C. angegeben, Herr Landolt dagegen hatte  $55^\circ$  beobachtet.

Auch dieser Versuch zeigt, was ich schon früher konstatiert hatte, dass die Temperatur der Flüssigkeit um ein wenig höher als die des Dampfes ist, doch ist es für die letztere gleichgültig, ob sie dicht über oder in ziemlicher Entfernung von der kochenden Flüssigkeit gemessen wird. Blicke man dennoch bei dem Gedanken der Ueberheizung, so müsste man annehmen, dass der mechanisch überheizte Dampf von dem Wärmeplus auf dem ganzen Wege von  $T_2$  zu  $T_3$  nichts abgibt. Doch gewiss eine Auffassung von geringer Wahrscheinlichkeit.

In der mehrfach citirten Arbeit schreiben die Herren Prof. Dr. Ramsay und Dr. Young weiter:<sup>1)</sup> „Würde Herr Kahlbaum uns wohl erlauben, ihm zu empfehlen, einige seiner Versuche mit einem mit Baumwolle umhüllten Thermometer zu wiederholen? Wir zweifeln nicht, dass er in den meisten Fällen keine abnormen Resultate bekommen würde.“

Wiewohl ich nicht recht einzusehen vermag, warum ein mit Baumwolle umhülltes Thermometer so wesentlich andere Temperaturen angeben sollte, man bedenke dabei, dass es sich um Temperaturunterschiede von  $\pm 40^\circ$  C. handelt, als ein nicht mit dieser Hülle ver-

---

<sup>1)</sup> Deutsch. Chem. Gesell. Ber. Bd. 19, pag. 73.

sehenes, und wiewohl ich es, darf ich sagen, pflichtgemässer gefunden hätte, die Herren selbst hätten die Güte gehabt einige meiner Versuche zu wiederholen, bevor sie dieselben „werthlos“ nannten, habe ich ihrem Wunsche doch Folge gegeben und konnte feststellen, dass in der That die Baumwollhülle, sie sei vorher benetzt oder nicht, ohne irgend welchen nennenswerthen Einfluss auf die Temperaturangaben des Thermometers ist.

Nebestehende Figur VII zeigt den angewendeten Apparat, der sich wohl leicht von selbst erklärt.  $T_1$  war ein mit Baumwolle umhülltes,  $T_2$  ein gewöhnliches Thermometer, ausserdem befand sich noch ein freihängendes auf und ab bewegliches Thermometer  $T_3$  im Kühlrohr.  $c$  ist wiederum die Capillare,  $M$  das Manometer.

Den folgenden Versuch entnehme ich meinem Tagebuch:

Zeit	$T_1$	$T_2$	$T_3$	Druck
4 <sup>h</sup> 50 <sup>m</sup>	19 <sup>o</sup> .0	18 <sup>o</sup> .5	10 <sup>o</sup> .0	—
5 <sup>h</sup> 05 <sup>m</sup>	70. 0	70. 5	10. 5	19 <sup>mm</sup>
5 <sup>h</sup> 20 <sup>m</sup>	70. 5	71. 0	10. 5	19.5 <sup>mm</sup>

Früher fand ich bei dem gleichen Druck 72<sup>o</sup> C. Hr. Prof. Landolt 52<sup>o</sup> C.  $T_1$  und  $T_2$  befanden sich 200<sup>mm</sup> über dem Flüssigkeitsspiegel,  $T_3$  1070<sup>mm</sup> über demselben. Eine Baumwollenumhüllung ist demnach auf die Temperaturangaben des Thermometers, wie vorauszusehen war, absolut einflusslos.

Offenbar wurde  $T_3$  in dieser Stellung von den Dämpfen noch nicht berührt. Ich konnte jedoch im Kühler deutlich die Stelle wahrnehmen, an welcher sich Condensationsnebel bildeten. Desshalb liess ich bei einem weiteren Versuch  $T_3$  soweit herab, dass die Kugel des freihängenden, die Kühlerwand nirgends berührenden Thermometers, sich gerade an dieser Stelle befand.

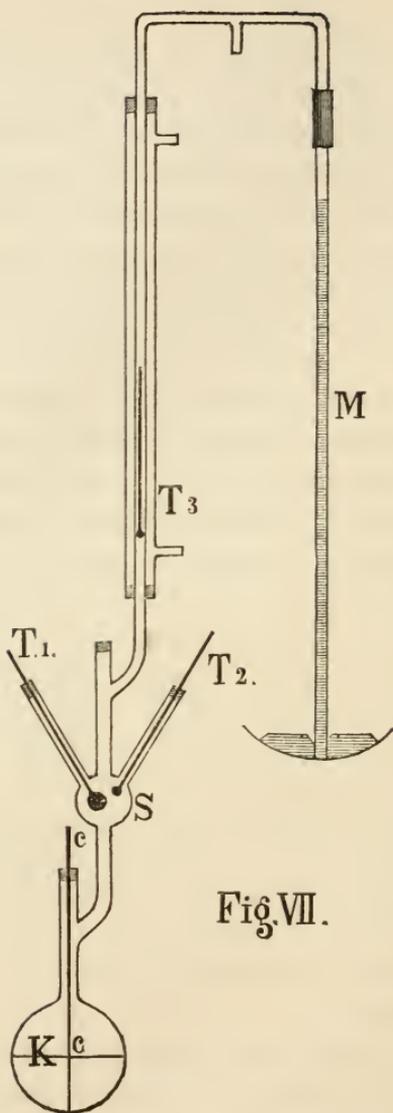


Fig. VII.

Beim Beginn dieses wurde ungefähr gleich stark gekocht, wie bei dem vorigen Versuche. Die Baumwollhülle war diesmal mit Flüssigkeit völlig durchtränkt. Ich notirte:

Zeit	$T_1$	$T_2$	$T_3$	Druck
7h 10 <sup>m</sup>	28°	31°	11°·5	—
7h 25 <sup>m</sup>	72°	72°	40°	21.5 <sup>mm</sup>

Es wurde nun stärker erhitzt und während  $T_1$  und  $T_2$  sich durchaus constant erhielten, stieg  $T_3$  auf 60°. Es wurde noch mehr Feuer gegeben, so dass das Sieden zu sehr grosser Heftigkeit gesteigert wurde, ohne dass in Folge des beständigen Durchleitens von Luft jedoch ein Stossen auftrat.  $T_1$  und  $T_2$  erhielten sich weiter absolut constant auf 72°,  $T_3$  stieg auf 70° C.

Da eine weitere Erhöhung der Heftigkeit des Siedens für den Apparat selbst hätte gefährlich werden können, so wurde die Wärmezufuhr nicht mehr gesteigert und es blieben nunmehr alle 3 Thermometer constant. Ich fand:

Zeit	$T_1$	$T_2$	$T_3$	Druck
8h	72°	72°	70°	21.5 <sup>mm</sup>

Aus meinen früheren Angaben berechnet sich für diesen Druck die Temperatur auf 73°·8 C., aus denjenigen des Hrn. Prof. Landolt auf 55°·8 C.

Da bei diesem Versuch die Kugel des Thermometers  $T_3$  etwa 70<sup>mm</sup> vom unteren Ende des Kühlers sich entfernt befand, die Dämpfe also, um bis an das Thermometer zu gelangen, einen 70<sup>mm</sup> langen Wassermantel von der Temperatur  $\pm 10^\circ$  zu passiren hatten, da weiter trotz der sehr bedeutenden Steigerung der Wärmezufuhr  $T_1$  und  $T_2$  sich absolut constant verhielten, kann doch wohl von einer „mechanischen Ueberheizung“, wie sie von den HH. Ramsay und Young angenommen wurde, und festgehalten wird, nicht wohl die Rede sein.

Unter den verschiedensten Bedingungen, ob in der Flüssigkeit selbst dicht über oder weiter entfernt von ihrem Spiegel, ja innerhalb des Kühlers selbst gemessen, finden sich immer die gleichen Kochpunkte, ein deut-

licher Beweis doch wohl, dass wir es thatsächlich mit Fixpunkten zu thun haben. Unter allen Bedingungen zeigt sich die Ueberhitzung des Dampfes auf eine ganz bestimmte Temperatur, doch wohl ein Beweis für die, wenn ich mich so ausdrücken darf, innere Nothwendigkeit dieser Erscheinung.

Ich will nicht unterlassen einige Versuche zu erwähnen, die ich noch anstellte, um den etwaigen Einfluss der durch die Flüssigkeit geleiteten Luft festzustellen. Bekanntlich leitete ich in allen Fällen mittelst feiner Capillarröhren deshalb Luftbläschen durch die zu untersuchende Flüssigkeit, um das beim Kochen im Vacuum fast unvermeidliche so störende Stossen zu verhindern. Früher schon hatte ich nachgewiesen, dass unter dem gewöhnlichen atmosphärischen Luftdruck der Kochpunkt von der Menge der durchgeleiteten Luft nicht unwesentlich influenzirt wird; ich hatte mich deshalb bestrebt, stets möglichst gleichviel und zwar gerade nur so viel Luft hindurchzuleiten, als eben nöthig, um ein ruhiges Sieden zu unterhalten. Noch musste dazu geprüft werden, ob etwa die Art der durchgeleiteten Gasbläschen die Höhe des Kochpunktes beeinflusse; das ist jedoch nicht der Fall, denn ob Luft, ob Leuchtgas, ob Kohlensäure die Siederleichterung verursachten, die Höhe des Kochpunktes erschien davon durchaus unabhängig. Dass aber das Durchleiten von Gasbläschen überhaupt, wenn in geringer Menge, einen Einfluss auf den Kochpunkt nicht habe, konnte folgendermassen nachgewiesen werden. Statt mit Flüssigkeit wurde das Kochkölbchen mit trockener Watte gut angefüllt und dieselbe alsdann mit Buttersäure vollständig getränkt, die übrige Flüssigkeit mit der Pipette abgezogen, durch Auspumpen möglichst alle Luft entfernt und dann die Gasflamme entzündet; die Watte hatte so viel der Säure aufgenommen, dass

wirkliches Kochen und dabei ohne jedes Stossen stattfand. Beobachtet wurde:

Druck 9<sup>mm</sup>

Druck 14<sup>mm</sup>

Temp. 62°5

Temp. 68°5.

Früher hatte ich für die angegebenen Drucke gefunden: 62°6 und 67°7.

Die so angeordneten Versuche waren offenbar ganz denjenigen entsprechend, welche die HH. Ramsay und Young zur Aufstellung ihrer Zahlen benutzt hatten und ergaben, wie gezeigt, mit meinen früheren Versuchen durchaus gut übereinstimmende Resultate; das musste mich natürlich dahin führen, in dem von Ramsay und Young selbst angegebenen Apparate meine Versuche zu wiederholen, um zu sehen, woher die behauptete Differenz denn zu erklären.

Der Apparat, den die Herren und ihr Schüler Dr. Richardson anwendeten, war folgender:

An das weite, am untern Ende zu einer Kugel aufgeblasene Rohr *K* ist ein weites Rohr angeschmolzen, das in ein eisgekühltes Condensationsgefäss *C* führt, welches seinerseits mit dem Manometer *M* durch ein ebenfalls weites Rohr *R* verbunden, das mit einem durch Hahn *H* verschliessbaren Seitenstück versehen ist. Das weite Rohr *K* ist mittelst eines doppelt durchbohrten Gummizapfens verschlossen, durch den ein Scheidetrichter *S* geht, dessen seitlich gebogenes unteres Ende an dem Stiel des Thermometers *T* anliegt. Um das Rohr *K* schliesst sich das noch weitere Heizrohr *H*, das an seinem oberen Ende den Schornstein *A* angeschmolzen trägt. Soll ein Versuch angestellt werden, so wird Hahn *H*<sub>1</sub>, der zur Pumpe führt, geöffnet. Ist das gewünschte Vacuum erreicht, so wird *H*<sub>1</sub> geschlossen und durch *H*<sub>2</sub> von der zu untersuchenden Flüssigkeit an dem Thermometerstiel *T* herablaufen gelassen, bis die das Thermometergefäss um-

hüllende Baumwolle völlig damit getränkt ist,  $H_2$  wieder geschlossen und die für die betreffende Temperatur passend gewählte Flüssigkeit in  $H$  erhitzt. Durch die  $K$  umspülenden Dämpfe wird die an der Baumwolle aufgesogene, die Thermometerkugel umhüllende Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und wird das Thermometer die

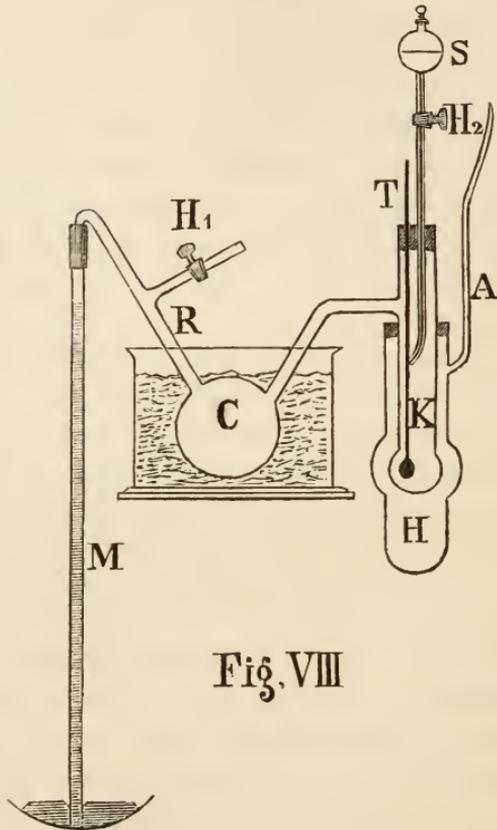


Fig. VIII

dem im Apparat herrschenden Druck entsprechende Siedetemperatur anzeigen.

Die Anordnung des Apparates lässt allerdings zuerst Zweifel aufkommen, ob hier statische oder dynamische Methode der Spannkraftmessung vorliegt, doch erweist die doppelte Zustandsänderung die Methode alsbald als

dynamische, es müssten demnach auch die in und mit demselben erhaltenen Resultate, ist meine Ansicht die richtige, mit anderen Kochpunktsbestimmungen übereinstimmen, von den Siedepunktsbestimmungen jedoch abweichen. Die von mir angestellten Versuche haben das denn auch vollkommen bestätigt, eine Anzahl Beobachtungen, die ich in dem Apparat mit Buttersäure vorgenommen, lieferte einigermassen genügende übereinstimmende Resultate, wie die folgenden Zahlen beweisen:

Druck	Gefunden	Angegeben	Landolt
10.7	61°.5	64°.3	30°.8
12.5	63. 8	66. 3	39. 8
18.7	71. 5	72. 0	47. 2
23	77. 2	75. 4	53. 0

Die Zahlen zeigen ein nicht unwesentlich geringeres Uebereinstimmen mit meinen Angaben als die früher erhaltenen, doch ist das immerhin noch nicht gerade beweisend gegen den angewendeten Apparat, nur ist es nicht schwer einzusehen, dass, um genaue und untereinander gut übereinstimmende Zahlen zu erhalten, einigermassen Uebung in der Behandlung des Apparates nothwendig, denn offenbar wird die verhältnissmässig nur geringe Menge Flüssigkeit, die für jeden einzelnen Versuch nöthig, leicht und schnell verdampfen und dadurch die Resultate unsicher machen, doch wird es zweifelsohne bei einigem experimentellen Geschick gelingen, wenigstens für nicht zu nieder siedende Körper ausreichende Resultate zu erlangen.

Ich hatte also auch mit dem Apparat und genau nach der Methode des Hrn. Ramsay arbeitend, mit den meinen im Ganzen übereinstimmende, von Hrn. Landolt's Bestimmungen wesentlich abweichende Resultate erhalten. Wie erklärt sich nun die Behauptung der Herren

Ramsay und Young, dass meine Zahlen „werthlos“ seien? Dieser Widerspruch löst sich überhaupt nicht, denn in der That haben die Herren gerade für die streitigen Körper mit mir meist sogar recht gut übereinstimmende Resultate gefunden.

In einer im Oktober 1885 erschienenen Mittheilung sagten die HH. Ramsay und Young: „Hieraus ist ersichtlich, wie werthlos die Kahlbaum'schen Zahlen sind..... Hr. Arthur Richardson in Bristol hat in neuester Zeit eine Reihe von Säuren und Alkoholen in Betreff der Dampfspannung untersucht. Seine Resultate, welche in kurzer Zeit veröffentlicht sein werden, beweisen, dass für diejenigen Substanzen, die von ihm und von Kahlbaum untersucht worden sind, sich gerade eben solche Differenzen vorfinden, wie wir sie für den Aethylalkohol nachgewiesen haben. Doch beschränken wir uns.....“

Nach etwa 6 bis 7 Monaten erschien dann die betreffende kleine Schrift des Hrn. Richardson unter dem Titel: *Determination of Vapour Pressures of Organic Alcohols and Acids*. Bristol 1886. Meiner Arbeit ist darin, so wenig als der des Hrn. Landolt, auch nicht mit einer Silbe Erwähnung gethan, die von ihm und von mir gleichzeitig untersuchten Körper sind ausser dem erwähnten Aethylalkohol noch Propyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol, dazu die Ameisen-, Propion-, Butter-, Isobutter- und Isovaleriansäure. Mit Ausnahme der Ameisensäure, deren Zahlen ich von vornherein als möglicherweise unrichtig bezeichnet, ist nur beim Isobutylalkohol ein nennenswerther Unterschied zwischen Hrn. Richardson's und meinen Resultaten, der als Maximaldifferenz für den gleichen Druck 4<sup>o</sup>.5 beträgt, die grösste Differenz von zwei Bestimmungsreihen für den gleichen Isobutylalkohol von Hrn. Richardson beträgt auf gleichen Druck bezogen 3<sup>o</sup>.1.

In folgender Zusammenstellung gebe ich die Kochpunkte der Essigsäure, Buttersäure, Isobuttersäure und Isovaleriansäure, d. h. die sämtlichen in Betracht kommenden z. Z. streitigen Zahlen, wie sie von Hrn. Richardson und den HH. Ramsay und Young gefunden und veröffentlicht sind und stelle ihnen die früher von mir und Hrn. Landolt angegebenen Zahlen gegenüber.

1.

2.

**Essigsäure.**

**Propionsäure.**

Druck in mm.	1.		2.		Statische Methode. Landolt. Temp. ° C.
	Dynamische Methode.	Statische Methode.	Dynamische Methode.		
	Ramsay. Temp. ° C.	Landolt. Temp. ° C.	Kahlbaum. Temp. ° C.	Ramsay. Temp. ° C.	
5	5.0	—	—	27.8	—
10	17.2	6.0	—	40.9	24.1
15	24.8	14.8	—	48.4	34.0
20	30.1	21.3	55.4	53.8	41.1
25	34.2	26.5	59.0	58.1	46.5
30	37.4	30.8	62.8	61.5	51.0
35	40.3	34.5	65.7	64.6	55.0
40	43.0	37.7	68.0	67.4	58.3
45	45.5	40.6	70.0	69.6	61.4
50	47.9	43.2	71.6	71.7	64.2

3.

**Isobuttersäure.**

4.

**Buttersäure.**

Druck in mm.	Dynamische Methode.		Dynamische Methode.		Statische Methode.
	Kahlbaum.	Ramsay.	Kahlbaum.	Ramsay.	Landolt.
	Temp. ° C.	Temp. ° C.	Temp. ° C.	Temp. ° C.	Temp. ° C.
5	—	43.7	—	49.5	9.0
10	55.8	54.8	63.6	60.2	28.9
15	60.8	61.5	68.7	69.0	40.8
20	65.4	65.7	73.0	73.9	49.3
25	69.8	70.8	76.9	78.0	55.8
30	73.8	74.3	80.5	81.6	61.3
35	76.9	77.0	83.2	84.8	66.5
40	79.0	80.0	85.9	87.6	70.0
45	81.4	82.3	87.8	90.1	73.5
50	83.0	84.4	90.3	92.3	76.2

5.

**Isovaleriansäure.**

Druck in mm.	Dynamische Methode.		Statische Methode.
	Kahlbaum.	Ramsay.	Landolt.
	Temp. ° C.	Temp. ° C.	Temp. ° C.
5	—	62.5	12.6
10	71.8	72.4	34.7
15	78.5	79.6	46.8
20	83.7	85.1	56.0
25	88.4	89.5	63.2
30	91.6	93.2	69.1
35	94.6	96.1	73.9
40	97.0	98.6	78.2
45	99.8	100.9	82.0
50	100.7	103.0	85.9

Die Zahlen zeigen, wie man sieht, eine Uebereinstimmung, wie sie gar nicht besser erwartet werden kann; die einzelnen Bestimmungsreihen der HH. Richardson, Ramsay und Young, als deren Mittel die oben angeführten Zahlen gewonnen wurden, stimmen unter einander nicht besser, ja zeigen in einzelnen Fällen noch grössere Abweichungen. Trotzdem bleiben die HH. Ramsay und Young, „die Wahrheit wieder hervor-zubringen“, dabei, meine Zahlen „werthlos“ und „mit Fehlern beladen“ zu nennen, und zwar thun sie das noch in einer Abhandlung, in welcher ihnen die von Herrn Richardson bestimmten Zahlen längst bekannt waren. Womit belegen sie diese ihre Behauptung? Mit den Zahlen für Aethylalkohol und Benzol, Zahlen, die ich nicht nur in meiner ersten Arbeit als zweifelhaft<sup>1)</sup> bezeichnet, sondern von denen ich im November 1885 direct gesagt hatte, sie erschienen mir zu einem Vergleich mit den Regnault'schen Zahlen wenig geeignet.<sup>2)</sup> Alle anderen Zahlen für Propyl, Isobutyl, Isoamylalkohol, für Propion-, Butter-, Isobutter-, Isovaleriansäure, für Anilin, Chlor- und Brombenzol, d. h. sämtliche andere von ihnen wie von mir bestimmten Zahlen sind für sie nicht vorhanden, werden übersehen.

Doch nicht nur das allein, während ich stetsfort darauf hingewiesen, dass die von mir erwiesenen Differenzen innerhalb der Beobachtungsgrenzen so bedeutende seien, während ich mich ganz ausdrücklich und zwar an mehreren Stellen gegen das Ableiten von gemeingültigen Resultaten aus Zahlen, die jenseits der

<sup>1)</sup> Pag. 95 meiner Schrift steht ausdrücklich beim Benzol „Voraussichtlich unrichtig, da Siedekurve wohl falsch.“

<sup>2)</sup> Deutsch. Chem. Gesell. Ber. Bd. 18, pag. 3152, wo neben dem Aethylalkohol noch das Benzol als zu einem Vergleich ungeeignet ausdrücklich erwähnt ist.

Beobachtungsgrenzen liegen, ausgesprochen habe, sucht Hr. Ramsay die Werthlosigkeit meiner Zahlen dadurch zu beweisen, dass er die schon früher gekennzeichneten für den Aethylalkohol über die Grenzen ausdehnt und zum Vergleich vorlegt.

Ich brauche dem Ebengesagten wohl nichts mehr hinzuzufügen.

Fasse ich alles bisher Mitgetheilte noch einmal kurz zusammen, so habe ich den gewiss einwandfreien Nachweis liefern können, dass sowohl meine Druck-, wie meine Temperaturmessungen sich als durchaus richtige erwiesen haben, und dass meine Zahlen sowohl durch mich wie durch andere Forscher, zum Theil gewiss recht unfreiwillig, in wünschenswerthester Weise ihre Bestätigung fanden, ich kann also nach dieser Richtung hin alle meine Behauptungen aufrecht erhalten. Was aber etwa gegen die aus der Vergleichung der Landolt'schen mit meinen Zahlen von mir abgeleitete Behauptung der Differenz von Siede- und Kochpunkt gesagt werden kann, wäre nur dann berechtigt, wenn die Unrichtigkeit der Landolt'schen Zahlen nachgewiesen wäre. Das ist jedoch zur Zeit keineswegs geschehen, nur die HH. Ramsay und Young behaupten an einer Stelle, von Landolt nicht unwesentlich verschiedene Resultate erhalten zu haben, sie sagen: „Es ist kaum zu zweifeln, dass Landolts Barometer eine ziemliche Quantität Luft enthalten haben muss“.<sup>1)</sup>

Untersuchungsmethode und Werth der Ramsay'schen Zahlen, aus denen die Herren diese Behauptung herleiten, entzieht sich meiner Beurtheilung, da dazu gerade wie in der früheren Arbeit weder Apparat noch Gang eines einzelnen Versuches genügend deutlich beschrieben wird. Die Annahme aber, es sei mangelnde Evacua-

---

<sup>1)</sup> Deutsch. Chem. Gesell. Ber. Bd. 19, pag. 2110.

tion die Erklärung der Differenz, ist bei dem ganz eigentümlichen Gang derselben, die wie gezeigt mit dem C-Gehalt der Körper wächst und bei dem gleichen Körper mit wachsender Temperatur abnimmt, recht wenig wahrscheinlich. Aber noch einen andern Beweis will ich gegen diese Ramsay'sche Behauptung bringen.

Auch für mich war natürlich eine Prüfung der Landolt'schen Zahlen von allergrösster Wichtigkeit, deshalb habe ich auch sofort nach endgültiger Bestätigung meiner eigenen Resultate eine Prüfung derselben in die Hand genommen.

Sollte eine solche die Frage nach Bestätigung oder Verwerfung derselben endgültig lösen, so war meines Erachtens nur ein Weg möglich, nämlich der, die Beobachtungen in einer der Landolt'schen durchaus entsprechenden Weise vorzunehmen. Zweierlei grosse Schwierigkeiten sind es, die sich, ich sehe hier zunächst von der Barometerfüllung ab, diesen Untersuchungen in den Weg stellen: Constanz und Gleichmässigkeit der Temperatur im ganzen Apparat. Ehe an eine Prüfung der Landolt'schen Zahlen herangegangen werden konnte, mussten diese Schwierigkeiten überwunden werden. Ich glaube das Ziel erreicht zu haben in dem von mir beschriebenen Thermoregulator<sup>1)</sup> und Apparat für Tensionsbestimmungen.<sup>2)</sup> Der Thermoregulator schliesst sich in Princip und Form eng dem Andreaë'schen<sup>3)</sup> an, in dem der eigentliche Regulator die Tension eines beliebigen Dampfes ist. Die besonderen Vortheile sind leichtes und genaues Einstellen und Wiedergewinnen der gewünschten Temperatur und weiter die durch leichten Wechsel der Flüssigkeit ermöglichte Verwendung des-

<sup>1)</sup> Deutsch. Chem. Gesell. Ber. Bd. 19, pag. 2860.

<sup>2)</sup> Ebenda, pag. 2954.

<sup>3)</sup> Wiedemann, Annal. Bd. 4, pag. 164.

selben Regulators für alle möglichen Temperaturen. Der Apparat ist wohl geeignet die Temperatur auch grösserer Flüssigkeitsmengen — ich arbeitete mit  $\pm$  35 Liter Wasser — stundenlang auf  $0.1^{\circ}$  C. constant zu erhalten. Vom Einfluss des wechselnden Luftdruckes ist jedoch auch dieser Apparat nicht völlig unabhängig.

Der Apparat für Tensionsbestimmung, den ich anwendete, bestand im Wesentlichen aus einem cylindrischen blechernen Vorheizkasten, der mit einem kupfernen Wasserbade durch eine doppelte Rohrleitung verbunden war; da die einfache durch die Erhitzung hervorgerufene Strömung nicht genügte, gleichmässige Temperatur im Apparat herzustellen, so wurde dieselbe mittelst Durchtreiben von Luftblasen verstärkt, was von so gutem Erfolge gekrönt war, dass 6 in verschiedenen Höhen des Wasserbades angebrachte Thermometer, die zuerst z. B. folgenden Stand gezeigt:

$$T_1 = 68^{\circ}.3$$

$$T_2 = 67.2$$

$$T_3 = 66.7$$

$$T_4 = 66.6$$

$$T_5 = 66.6$$

$$T_6 = 66.3$$

denselben in ganz gleichmässiger Weise nach dem Durchtreiben von Luftblasen erhöhten, wie folgende Zahlen lehren:

$$T_1 = 38^{\circ}.7 \qquad T_1 = 73^{\circ}.9$$

$$T_2 = 38.8 \qquad T_2 = 74.0$$

$$T_3 = 38.8 \qquad T_3 = 74.0$$

$$T_4 = 38.7 \qquad T_4 = 74.0$$

$$T_5 = 38.8 \qquad T_5 = 74.1$$

$$T_6 = 38.8 \qquad T_6 = 74.0$$

In diesem Apparat und unter Anwendung des vorbeschriebenen Thermoregulators stellte ich alsdann eine

ganze Reihe von Versuchen an, dieselben haben abschliessende Resultate noch nicht ergeben, so dass ich nicht eine Bestätigung der Landolt'schen Zahlen in's Feld führen kann, ich muss diese vielmehr für eine spätere Abhandlung aufbewahren, beweisen aber wird die einem Versuch entnommene Zahlenreihe, glaube ich, und nur zu diesem Zweck sei sie hier angeführt, dass wohl nicht die Rede sein kann: „von einer ziemlichen Quantität Luft, die die Landolt'schen Barometer enthalten haben müssen“.

**Tabelle der Tensionen.**

Temp.	L.	K.	D.	Temp.	L.	K.	D.
°C.	mm.	mm.	mm.	°C.	mm.	mm.	mm.
13	5.8	25.7	19.9(20.3)	34	11.8	30.0	18.2
14	6.0	25.8	19.8	35	12.2	30.4	18.2
15	6.2	25.9	19.7	36	12.7	30.8	18.1
16	6.4	26.0	19.6	37	13.1	31.2	18.1
17	6.6	26.2	19.6	38	13.6	31.6	18.0
18	6.8	26.3	19.5	39	14.0	32.1	18.1
19	7.1	26.4	19.3	40	14.5	32.6	18.1
20	7.3	26.6	19.3	41	15.0	33.0	18.0
21	7.5	26.8	19.3	42	15.5	33.6	18.1
22	7.8	26.9	19.1	43	16.1	34.1	18.0
23	8.1	27.1	19.0	44	16.6	34.6	18.0
24	8.4	27.3	18.9	45	17.2	35.1	17.9
25	8.7	27.5	18.8	46	17.8	35.7	17.9
26	9.0	27.7	18.7	47	18.5	36.2	17.8
27	9.3	27.9	18.6	48	19.1	36.8	17.7
28	9.6	28.2	18.6	49	19.7	37.3	17.6
29	10.0	28.4	18.4	50	20.4	37.9	17.5
30	10.3	28.7	18.4(19.3)	51	21.1	38.5	17.4
31	10.7	29.0	18.3	52	21.8	39.1	17.3
32	11.0	29.3	18.3	53	22.6	39.7	17.1(18.6)
33	11.4	29.6	18.2				

Hr. Landolt gibt die unter *L* aufgeführten Zahlen an, ich fand die unter *K* verzeichneten. *D* zeigt die Differenzen.<sup>1)</sup>

Die bei 13°, 30° und 53° unter *D* in Klammern gestellten Zahlen geben die auf 0° reduzierten Differenzen der Quecksilberhöhen an.

Die Zahlen zeigen, dass die Spannkraftskurven so gut wie parallel laufen und zwar innerhalb eines Temperaturintervalles von 40°. Ich vermag mir die Erscheinung, ich gestehe es offen, zunächst nicht zu erklären, will auch an dieser Stelle gar nicht weiter darauf eingehen; nur für eines ist mir die Erscheinung, trotz der sonstigen Unverständlichkeit, zumal mit meinen andern Beobachtungen zusammengehalten, beweisend, dass von einer ziemlichen Quantität Luft in der Barometerkammer des Hrn. Landolt nicht wohl die Rede sein kann, denn sonst würde der Parallelismus der beiden Spannkraftskurven zur Annahme zwingen, dass auch in der Kammer meines Barometers genau die gleiche Menge Luft wäre enthalten gewesen.

Wenn es mir bisher nicht gelungen, die Landolt'schen Zahlen zu erhalten, so haben dieselben doch anderweitig ihre Bestätigung gefunden, einmal, wie schon angeführt, durch Hrn. Dr. Schumann, und ausserdem durch Hrn. Dr. Konowalow in Kundts Laboratorium in Strassburg. Schumann<sup>2)</sup> hat die Tension der Buttersäure, Konowalow<sup>3)</sup> die der Ameisensäure experimentell festgestellt und wurde gefunden für:

---

<sup>1)</sup> Ich will an dieser Stelle daran erinnern, dass Magnus die Summe der Ablesungsfehler an Quecksilbersäulen mit dem Kathetometer auf  $\pm 0.15^{\text{mm}}$  schätzt (Pgg. Ann. 61, pag. 242. 1844).

<sup>2)</sup> Schumann, Deutsch. Chem. Gesell. Ber. Bd. 18, pag. 2085 (1885).

<sup>3)</sup> Konowalow, Wiedemann Annal. Bd. 14, pag. 44 (1881).

Buttersäure.	Druck	Temp.
Schumann	6.5 <sup>mm</sup>	15 <sup>o</sup> .8
Landolt	6.2 <sup>mm</sup>	15 <sup>o</sup> .0

## Ameisensäure. Tension.

Temperatur.	Konowalow	Landolt
17 <sup>o</sup> .5	29.1	27.8
40.5	85.5	83.1
59.7	187.8	187.0
70.1	280.2	279.1

Ausserdem aber hat Hr. Konowalow die für Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure von Hrn. Landolt bestimmten Tensionen als Endordinaten in die Spannkraftskurven seiner Gemische eingetragen, ohne dass ihm dabei Fehler weder direct noch im Vergleich mit anderen von ihm selbst bestimmten Gemischen wie reinen Körpern aufgefallen wäre; sagt er doch ganz ausdrücklich: „Ganz ähnliche Verhältnisse zeigt die homologe Reihe der Säuren.“ Und ebenso wie von Hrn. Konowalow sind die Landolt'schen Zahlen, die, wie ja bekannt, seit zwanzig Jahren in alle Lehrbücher übergegangen sind, in Verbindung mit anderen Beobachtungen gebracht worden, zu allen möglichen Rechnungen und theoretischen Entwicklungen sind sie benützt worden und fast niemals haben sie versagt. Niemals sollten Fehler, die für den gleichen Druck bis zu 50<sup>o</sup> C., für die gleichen Temperaturen bis zu 20<sup>mm</sup> betragen, gestört haben?!

Ich habe nach dem Gesagten noch keinerlei Veranlassung, Landolt's Zahlen für unrichtig zu erklären, und kann somit auch die von mir constatirte Differenz von Siedepunkt und Kochpunkt jedenfalls für diese Zahlen aufrecht erhalten.

Basel, im April 1887.

