Das Sieden als Überwindung der Schwere und die Siedepunktsbestimmung unter gewöhnlichem Druck;

von

F. Krafft.

In Gemeinschaft mit Herrn Dr. D. Lohmann habe ich mir die praktisch nicht unwichtige Aufgabe gestellt, unabhängig vom Luftdruck einen Faktor direkt zu untersuchen, der in beträchtlichem Maße auf die Siedetemperatur aller flüchtigen Verbindungen einwirkt, nämlich die Schwerkraft. Der meßbare Einfluß derselben ist nun in der Tat, wie aus nachfolgenden Beobachtungen hervorgeht, schon auf der Erdoberfläche in verschiedenen Breitengraden so merkbar, daß er selbst für flüchtigere Substanzen Siedepunktsdifferenzen von Zehntelgraden verursachen kann. Es liegt auf der Hand, daß es bei Benutzung der heutigen Präzisionsthermometer von Interesse ist, zu wissen, wie Wasser und Alkohol in verschiedenen Ländern selbst bei identischen Barometerständen merklich anders sieden. Es handelte sich zunächst, bei der nur mäßigen Brauchbarkeit des Wassers für solche Zwecke, um die Ermittlung eines nicht zu flüchtigen Präparats von größerem Molekulargewicht, das von möglichster Luftbeständigkeit auch bei seinem Siedepunkte sein mußte. Nach einigen Bemühungen fanden wir eine solche Substanz im kristallisierten Paraxylol, von der Formel: $1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$, vom Schmelzp. 15° und Siedep. ca. $138,5^\circ$. Auch das Äthylbromid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, vom Schmelzp. 9° und Siedepunkt ca. 131° , erwies sich als recht beständig, wenn es bei Lichtausschluß und beschränktem Luftzutritt siedet.

Die zu ebullioskopischen Zwecken jetzt allgemein benutzten gläsernen Apparate mit Dampfmantel und die Präzisionsthermometer, mit denen man Schwankungen um Tausendstelgrade noch sicher ablesen kann, zeigten sich auch für diese Beobachtungen als ausreichend. Da die gewöhnlichen Brenner zum Heizen der Siedeapparate für Gas eingerichtet sind, aber solches an vielen Orten nicht zur Verfügung steht, wurde ein Spiritusbrenner konstruiert, welcher die üblichen Gasbrenner sehr vollkommen ersetzte. Auf einen durch ein Alkoholreservoir gespeisten Brenner, in dessen 2 cm breitem Schornstein mit unterem Luftzutritt der Alkohol unten mittels kleinen Seitenbrenners vergast wird, schraubten wir einen trommelförmigen Aufsatz von $4\frac{1}{2}$ cm Durchmesser und 1 cm Dicke, der in seiner Mitte eine regulierbare Brenneröffnung von 3—4 mm Durchmesser und ringsherum einen Kranz von 14 Öffnungen von etwa $2\frac{1}{2}$ mm Durchmesser hatte — also gleichzeitig als regulierbare

Zentralflamme und Kranzbrenner dienen konnte. Wer sich des öfteren mit Bestimmung von Siedepunkterhöhungen beschäftigt, kennt genau die kleinen Störungen und Unregelmäßigkeiten beim Einstellen des Siedepunkts für das reine Lösungsmittel. Als vorzügliche Siedeerleichterer von großer Regelmäßigkeit in ihrer Wirkung erprobten wir die Platintetraeder von W. C. Heraeus. Wenn sich beispielsweise 20 g Paraxylol oder 30 g Äthylenbromid im Siederohr befanden, so sank nach Eingabe von 20 g Platintetraedern der Siedepunkt — für jedes weitere Gramm frisch zugefügter Platintetraeder — nur noch um etwa $0,001^{\circ}$; wir hielten es nach einer Reihe von Probeversuchen daher für vollkommen genügend, 28–30 g Platintetraeder, namentlich stets wieder genau dasselbe Quantum, als Siedeerleichterer zu verwenden. Die völlige Konstanz des Siedens von Paraxylol oder Äthylenbromid wurde etwa $\frac{3}{4}$ Stunden nach dem ersten Anzünden des Spiritusbrenners erreicht, indem eine langsame regelmäßige Tropfenfolge vom Kühler in das Ansatzrohr des inneren Zylinders zurückfloß. Wenn man weiter darauf achtet, daß der Apparat immer wieder in vollkommen gleicher Weise durch Zusammensetzen seiner einzelnen Teile aufgestellt, gedichtet und mehrfach mit Asbestpapier zum Schutz gegen äußere Kühlung umwickelt ist, erhält man am nämlichen Orte unter gleichen äußeren Bedingungen auch stets wieder sehr genau dieselbe Siedetemperatur.

Nicht immer gestattet indessen der wechselnde Luftdruck für zusammengehörige Bestimmungen einen unmittelbaren Vergleich der Resultate, und es wurde daher durch einige Versuchsreihen ermittelt, daß zwischen 750 mm und 760 mm Luftdruck einer Druckänderung von 1 mm für das Paraxylol eine Siedepunktsänderung von $0,052^{\circ}$ entspricht; für Äthylenbromid ergab sich ebenso zwischen 739 mm und 753 mm eine Siedepunktsdifferenz von durchschnittlich $0,049^{\circ}$ für einen Druckwechsel von 1 mm.

Die ersten Versuche wurden in Heidelberg, im Laboratorium (ca. 125 m Meereshöhe) und auf dem benachbarten Königsstuhl (ca. 564 m Meereshöhe) ausgeführt. Der Siedeapparat wurde jedesmal frisch gefüllt, um Fehler durch Verderben der Substanzen, deren Siedepunkt dann steigt, auszuschließen; im Einzelfalle dienten, wie auch später, je 11 g Paraxylol oder je 30 g Äthylenbromid, auf deren vorherige Reinigung alle Sorgfalt verwendet worden war. Sämtliche Versuche ergaben, daß die genannten Substanzen, unter gleichem Druck, der im Laboratorium leicht durch Regulierungsvorrichtungen zu erzielen war, auf dem Berge merklich (um ca. $0,02^{\circ}$ für Paraxylol) tiefer siedeten, als im Tal, so daß sie die Frage nach dem Einfluß der Schwere auf den Siedepunkt ausnahmslos in positivem Sinne beantworteten. — Da die Schwerkraft be-

kanntlich nicht nur abnimmt bei der Erhebung von der Erdoberfläche nach oben, sondern auch, wegen der Abplattung des Erdballes, auf der Erde im Meeresniveau von den Polen zum Äquator hin, so liegt der Gedanke nahe, anstatt in verschiedenen Höhen, solche vergleichende Siedepunktsbestimmungen in verschiedenen Breiten zu machen, weil dann ja die Aneroïde, die für solche Versuche nicht leicht durch ein anderes Instrument zu ersetzen sind, bei vorsichtigem Transport, der größere Bodenerhebungen vermeidet, keine Veranlassung haben, sich merklich zu ändern.

Ein ungefähres Bild von der Bedeutung lokaler Veränderung erhält man durch die Bemerkung, daß die Differenz zwischen den Längen der beiden Erdachsen 43 km beträgt, für die halben Achsen also 21,5 km, von denen der neunzigste Teil = 239 m ist; eine Nordreise von wenigen Graden erhöht somit die Schwere merklich.

Zu den Versuchen in größerer Entfernung von Heidelberg wurde ein kompensiertes Holosteric-Barometer von O. Bohne in Berlin benutzt, dessen Meßbereich sich zwar bis 6000 m Höhe erstreckte, das aber trotzdem während der Versuchsdauer, um es nicht zu ermüden, niemals einer größeren Höhe als ca. 150 m über Meeresniveau ausgesetzt wurde. So hatte das starke und mit Sicherheit arbeitende Instrument nur Schwankungen von kaum mehr als 30 mm zu registrieren und änderte sich in Folge dessen, wie der Vergleich mit einem Quecksilbernormalbarometer ergab, so gut wie gar nicht. Die Siedepunktsbestimmungen wurden ferner nach Möglichkeit zuerst unter nördlicher, dann unter mehr südlicher Breite (wo sie tiefer liegen müssen) gemacht, nachdem besondere Versuche gezeigt hatten, daß der Siedepunkt des Paraxylols bei einer sehr starken Inanspruchnahme, wie sie übrigens die Versuche nicht erfordern, um $0,005^{\circ}$ gestiegen war. Derart wird ein prinzipieller Fehler bei Verwendung der gleichen Substanz vermieden. Bei größeren Seereisen dürfte sich ferner zur Vermeidung des Schüttelns der Transport der Präparate in gefrorenem Zustande empfehlen. — Eine Versuchsreihe mit Paraxylol möge kurz mitgeteilt werden: dieselbe wurde in Zeit von wenigen Tagen in Brinkum bei Bremen (53° n. Br.) — Gothenburg (58° n. Br.) — Heidelberg ($49,5^{\circ}$ n. Br.) ausgeführt und erstreckte sich daher über $8\frac{1}{2}$ Breitengrade. — Hierbei siedete Paraxylol in Bremen unter 753,8 mm bei $4,175^{\circ}$ (Angaben des abgekürzten Präzisionsthermometers); daraus berechnet sich (mittels der Siededifferenz $0,052^{\circ}$ für je 1 mm) für das Sieden in Bremen unter 757 mm die Temperatur $4,341^{\circ}$. — In Gothenburg kochte dasselbe Paraxylol unter 755,6 mm bei $4,293^{\circ}$ und unter 756,0 bei $4,310^{\circ}$; im Mittel dieser beiden nahe übereinstimmenden Versuche berechnet sich für Gothen-

burg der Siedepunkt des Paraxylols am abgekürzten Thermometer, unter 757 mm Luftdruck, zu $4,364^{\circ}$. — In Heidelberg endlich lasen wir den Siedepunkt wieder desselben Paraxylols unter 759,65 mm bei $4,463^{\circ}$ ab, woraus sich für 757 mm die korrespondierende Temperatur von $4,325^{\circ}$ berechnet; eine andere Bestimmung in Heidelberg ergab für den Druck von 753,8 mm die Siedetemperatur $4,160^{\circ}$, woraus sich für 757 mm $4,326^{\circ}$ berechnet; im Mittel dieser beiden gut stimmenden Versuche hätte man für den Druck von 757 mm in Heidelberg den Siedepunkt $4,3255^{\circ}$. — Das Ergebnis für die drei Beobachtungs-orte ist also für Paraxylol unter 757 mm: Gothenburg $4,364^{\circ}$ — Bremen $4,341^{\circ}$ — Heidelberg $4,3255^{\circ}$. Man hat hiernach, unter einem gewissen Vorbehalt bei der schwierigen Aufgabe, beim Paraxylol unter 757 mm für Gothenburg — Heidelberg eine Siededifferenz von $0,0385^{\circ}$, und für Gothenburg — Bremen eine solche von $0,0230^{\circ}$, für Brinkum (Bremen) — Heidelberg endlich $0,0155^{\circ}$.

Auf einer anderen Reise fanden wir die Siedepunktsdifferenz des Paraxylols für Bremen und Heidelberg, unter gleichem Luftdruck, zu $0,012^{\circ}$ — $0,013^{\circ}$ in guter Übereinstimmung mit dem erstgenannten Resultat.

Weitere Versuche ergaben, daß das Äthylenbromid unter vollkommen gleichen Drucken bei Bremen einmal $0,017^{\circ}$, das zweite Mal $0,014^{\circ}$, und bei der dritten Ablesung $0,016^{\circ}$ höher siedete, als in Heidelberg. Übrigens kocht das spezifisch schwere Äthylenbromid minder leicht und sicher als Paraxylol.

Wenn nun auch diese schwierigen Versuche keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen können, so ergeben sie doch mit Sicherheit, daß sich der Einfluß der Schwere auf die Siedetemperatur direkt messen läßt, und auf der Erde eine unter Umständen mehrere Zehntelgrade ausmachende Differenz in den Beobachtungen veranlassen kann. Auf der Sonne aber wird zweifellos der Einfluß der Schwere auf die Verdampfungs- und Siedetemperatur der Substanzen ein außerordentlich großer und diese Temperaturen daher sehr hoch sein.

Die Versuche zeigen übrigens auch, daß völlig genaue Siedepunktsbestimmungen zurzeit noch schwer ausführbar sind: bei höheren Drucken sind kleine, bei verschwindenden Drucken dagegen relativ große Unsicherheiten unvermeidlich, solange das Experiment nicht durch eine rationelle Molekularmechanik kontrolliert werden kann. Für die Begründung einer solchen ist aber die Einführung der Erde als Zentralkörper unerläßlich.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Kraftt.