Über Siedepunkts-Reductionstafeln auf Normaldruck und Thermometer mit Temperatur und Spannkraftstheilungen von Dämpfen.

Von

Paul Fuchs.

Der Siedepunkt einer Flüssigkeit ist bekanntlich die Temperatur seines Dampfes, welche unter einem Druck von 760 mm Quecksilbersäule bei 0° gemessen wird.

Aus den Untersuchungen Crafts' (Ber. deutsch. 20, 279) ergab sich, dass die Siedepunktsänderung Δ innerhalb nicht zu grosser Schwankungen des Luftdrucks diesem direct proportional der absoluten Siedetemperatur T des Körpers angesehen werden kann.

Man erhält so

$$\Delta = T \cdot c,$$

wo c eine Constante bedeutet, die von der chemischen Natur des zur Untersuchung gelangenden Körpers abhängt.

Für verschiedene Substanzen ist die Kenntniss dieser Constanten von Wichtigkeit, so für Benzol, Aceton u. s. w., Körper, deren Reinheit und andere Merkmale aus der bei 760 mm Druck abgeleiteten Siedetemperatur bestimmt werden.

Die Bedingungen des Normaldrucks bei Siedepunktsbestimmungen sind nun in Laboratorien selten anzutreffen und man hat neben Aufstellung von Reductionstafeln auch Methoden ersonnen, um Resultate unabhängig vom herrschenden Luftdruck zu gewinnen und die weiter unten besprochen werden.

Für eine Anzahl von Substanzen finden sich die von verschiedenen Autoren experimentell ermittelten Werthe umgerechnet in der folgenden Tafel:

1. für die Siedepunktsänderung Δ pro 1 mm Druckänderung und

2. für die Spannkraftänderung Δ_0 des Dampfes der Substanz pro 0,1° Temperaturvariation.

	Δ	Δ_0
Aceton, $(CH_3)_2CO$	0,0388°	2,57 mm ¹⁾
Athylalkohol, $C_2H_5.OH$	0,0362	2,76 ²⁾
Anilin, $C_6H_5.NH_2$	0,0518	1,93 ³⁾
Benzol, C_6H_6	0,0430	2,32 ⁴⁾
Methylalkohol, CH_4	0,0362	2,76 ²⁾
Monobrombenzol, $C_6H_5.Br$	0,0526	1,90 ³⁾
Monochlorbenzol, $C_6H_5.Cl$	0,0496	2,01 ³⁾
Meta-Xylol, $C_6H_4(CH_3)_2$	0,0508	1,96 ¹⁾

¹⁾ Crafts, Ber. d. d. chem. Ges. 20, 409.

²⁾ Schmidt, Ztschr. f. phys. Chem. 7, 433; 8, 628.

³⁾ Ramsay und Young, Ztschr. f. phys. Chemie 1, 247.

⁴⁾ Regnault, Mémoire de l'acad. 21, 624; 26, 339. Compt. rend. 39, 301, 347, 397.

Diese Werthe haben Gültigkeit für eine Druckdifferenz von ± 50 mm gegenüber dem Normaldruck von 760 mm bei 0°.

Bedeutet n die herrschende Druckabweichung vom Normaldruck 760 mm Hg-Säule bei 0°, t die hierbei beobachtete Siedetemperatur, so ergibt sich der auf Normaldruck reducirte Siedepunkt der Substanz zu $\pm (n \cdot c) t$,

welche Werthe in den am Schluss befindlichen Tafeln für obengenannte Substanzen zu finden sind.

Ausser der Benutzung von Siedepunkts-correctionstafeln hat man auch Thermometer mit verstellbarer Scale zur Reduction auf 760 mm Druck eingeführt. Der Gebrauch dieser Instrumente ist nicht empfehlenswerth.

So kann beispielsweise ein einmal eingestelltes Instrument leicht von ungerufenen Händen verstellt werden, ein Übelstand, der ohne Weiteres gar nicht auffällt.

Ferner wird oft durch unzuverlässiges Schrauben die Capillare vom Gefäss abgesprengt und zuletzt sind die Angaben dieser Instrumente ihrer veränderlichen Scale halber für exacte Bestimmungen wenig vertrauenerweckend, so dass z. B. eine Prüfung dieser Thermometer von Seiten einer Behörde ausgeschlossen ist.

Man kann diese Bedenken durch Construction folgender Thermometer eliminiren. Trägt man neben einer Temperaturscale, welche beispielsweise für Benzol bestimmt sei, die Spannkraft seines Dampfes bei verschiedenen Temperaturen auf, so hat man bei einem reinen Benzol aus einer Siedepunktsermittlung ohne Beobachtung des Luftdruckes die Möglichkeit, den bei 760 mm Druck bei 0° zugehörigen Normal-siedepunkt direct abzulesen. Die Figur 200 zeigt ein Instrument für C_6H_6 ; α ist eine Temperaturscale, angepasst dem Siedepunkte des Benzols, Gradumfang von 77,5 bis 81,0°, β ist eine diesen Temperaturen entsprechende Spannkrafts- scale des Benzoldampfes.

Reines Benzol siedet unter normalen Verhältnissen bei $+ 80,0^\circ$. Würde man den Druck auf 730 mm erniedrigen, so wäre der Stand des Quecksilberfadens der Temperaturscale bei $78,71^\circ$, oder liesse man den Druck auf 780 mm steigen, könnte man den zugehörigen thermischen Werth zu $80,86^\circ$ ablesen.

In den seltensten Fällen will man nun Siedepunkte von anerkannt reinen Substanzen ermitteln, sondern diese Beobachtung soll ja meist einen Schluss auf die Reinheit des Präparates erst erlauben.

Hier hätte man zu der Beobachtung des Siedepunktes und des Dampfdruckes am Thermometer noch eine Ermittlung des beim Siedevorgang herrschenden Luftdruckes zu machen.

Der auf 0° reducirte Barometerstand würde sich mit dem auf der Spannkraftscale abgelesenen decken, wenn ein reines Benzol vorlag. Liegt eine Substanz von anderem Siedepunkte vor, würde man eine Correctur anzubringen haben. Man erhalte beispielsweise folgende Resultate.

Versuchsobject: Benzol.

Thermometerablesungen in siedender Substanz:
 t 79,28° . . . α
 Dampfdruck in mm Hg-Säule 743 . . . β
 Barometerablesung, red. auf 0° 746 . . . γ

Man erhält eine Differenz $\gamma - \beta$ von 3 mm im Dampfdruck des Benzols.

Der zu 760 mm zugehörige Siedepunkt ist in diesem Falle nicht neben 760 mm, sondern neben 763 mm abzulesen, so dass man einen Normalsiedepunkt dieses Versuchsobjectes zu 80,13° erhält.

Wird in der Differenz $\gamma - \beta$ grösser als γ , so muss die Correctionsgrösse selbstverständlich negativ genommen werden.

Die Scalen dieser Thermometer mit Spannkrafttheilung von Dämpfen sind in 0,05° getheilt und geben sehr genaue Resultate.

Durch die gegenseitige Beobachtung der Spannkrafttheilung des Dampfes auf dem Thermometer und des ermittelten Luftdruckes kann das Instrument bequem auf Fehler controlirt werden; überhaupt gibt ein statisches Thermometer immer exacter zu controlirende Resultate als metastatische Instrumente, wozu die eingangs erwähnten mit verstellbaren Scalen gehören⁵⁾.

Siedepunkts-Reductionstafel auf Normaldruck von 760 mm für
Aceton, (CH₃)₂CO.

Barometer- Stand mm	Ganze Millimeter									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
710	55,06	,10	,14	,18	,21	,25	,29	,33	,37	,41
720	55,45	,49	,52	,56	,60	,64	,68	,72	,76	,80
730	55,83	,87	,91	,95	56,00	,03	,07	,11	,15	,18
740	56,22	,26	,30	,34	,38	,42	,46	,49	,53	,57
750	56,61	,65	,69	,73	,77	,80	,84	,88	,92	,96
760	57,00	,04	,08	,12	,15	,19	,23	,27	,31	,35
770	57,39	,43	,46	,50	,54	,58	,62	,66	,70	,74
780	57,78	,81	,85	,89	,93	,97	58,00	,04	,08	,12

Athylalkohol, C₂H₅.OH.

710	76,36	,40	,43	,47	,51	,54	,58	,62	,65	,69
720	76,73	,76	,80	,84	,87	,91	,95	,98	77,02	,06
730	77,10	,13	,17	,21	,24	,28	,32	,35	,39	,43
740	77,46	,50	,54	,57	,61	,64	,68	,72	,76	,79
750	77,83	,87	,90	,94	,98	78,02	,05	,09	,13	,16
760	78,20	,24	,27	,31	,35	,38	,42	,46	,49	,53
770	78,57	,60	,64	,68	,71	,75	,79	,82	,86	,90
780	78,94	,97	79,00	,04	,08	,12	,16	,19	,23	,27

Anilin, C₆H₅.NH₂.

710	181,41	,46	,51	,56	,62	,67	,72	,77	,82	,88
720	181,93	,98	182,03	,08	,13	,19	,24	,29	,34	,39
730	182,45	,50	,55	,60	,65	,70	,76	,81	,86	,91
740	182,96	183,01	,06	,12	,17	,22	,27	,33	,38	,43
750	183,48	,53	,58	,64	,69	,74	,79	,84	,90	,95
760	184,00	,05	,10	,15	,21	,26	,31	,36	,41	,47
770	184,52	,57	,62	,67	,72	,78	,83	,88	,93	,98
780	185,04	,09	,14	,19	,24	,30	,35	,40	,45	,50

Benzol, C₆H₆.

710	77,85	,89	,94	,98	78,02	,06	,11	,15	,19	,24
720	78,28	,32	,36	,40	,45	,49	,54	,58	,62	,67
730	78,71	,75	,79	,84	,88	,92	,97	79,01	,05	,10
740	79,14	,18	,23	,27	,31	,35	,40	,44	,48	,53
750	79,57	,61	,66	,70	,74	,78	,83	,87	,91	,96
760	80,00	,04	,09	,13	,17	,21	,26	,30	,34	,39
770	80,43	,48	,52	,56	,60	,64	,69	,73	,77	,82
780	80,86	,90	,95	,99	81,03	,07	,12	,16	,20	,25

⁵⁾ Das glastechnische Institut von Gustav Müller-Ilmenau fertigt diese Instrumente.

Siedepunkts-Reductionstafel auf Normaldruck von 760 mm für
Methylalkohol, CH₄.

Barometer- Stand mm	Ganze Millimeter									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
710	65,06	,10	,13	,17	,21	,24	,28	,32	,35	,39
720	65,43	,46	,50	,54	,57	,61	,65	,68	,72	,76
730	65,80	,83	,87	,91	,94	,98	66,02	,05	,09	,13
740	66,16	,20	,24	,27	,31	,35	,38	,42	,46	,49
750	66,53	,57	,60	,64	,68	,72	,75	,79	,83	,86
760	66,90	,94	,97	67,01	,05	,08	,12	,16	,19	,23
770	67,27	,30	,34	,38	,42	,45	,49	,53	,56	,60
780	67,64	,67	,71	,75	,78	,82	,86	,89	,93	,97

Monobrombenzol, C₆H₅. Br.

710	153,37	,42	,47	,53	,58	,63	,68	,74	,79	,84
720	153,90	,95	154,00	,05	,11	,16	,21	,26	,32	,37
730	154,42	,47	,53	,58	,63	,68	,74	,79	,84	,89
740	154,95	155,00	,05	,11	,16	,21	,26	,32	,37	,42
750	155,47	,53	,58	,63	,68	,74	,79	,84	,89	,95
760	156,00	,05	,10	,16	,21	,26	,32	,37	,42	,47
770	156,53	,58	,63	,68	,74	,79	,84	,89	,95	157,00
780	157,05	,10	,16	,21	,26	,31	,37	,42	,47	,53

Monochlorbenzol C₆H₅. Cl.

710	129,52	,57	,62	,67	,72	,77	,82	,87	,92	,97
720	130,02	,07	,12	,16	,21	,26	,31	,36	,41	,46
730	130,51	,56	,61	,66	,71	,76	,81	,86	,91	,96
740	131,00	,06	,11	,16	,21	,26	,31	,36	,40	,45
750	131,50	,55	,60	,65	,70	,75	,80	,85	,90	,95
760	132,00	,05	,10	,15	,20	,25	,30	,35	,40	,45
770	132,50	,55	,60	,64	,69	,74	,79	,84	,89	,94
780	132,99	133,04	,09	,14	,19	,24	,29	,34	,39	,44

Meta-Xylol, C₆H₄. (CH₃)₂.

710	136,46	,51	,56	,61	,66	,71	,76	,82	,87	,92
720	136,97	137,02	,07	,12	,17	,22	,27	,32	,37	,42
730	137,48	,53	,58	,63	,68	,73	,78	,83	,88	,93
740	137,98	138,03	,09	,14	,19	,24	,29	,34	,39	,44
750	138,49	,54	,59	,64	,69	,75	,80	,85	,90	,95
760	139,00	,05	,10	,15	,20	,25	,30	,36	,41	,46
770	139,51	,56	,61	,66	,71	,76	,81	,86	,91	,97
780	140,02	,07	,12	,17	,22	,27	,32	,37	,42	,47

Der dritte internationale Congress für
angewandte Chemie.

[Schluss von S. 775.]

Von den sonstigen Verhandlungen der 1. Section ist der Vorschlag von A. Jolles zu erwähnen, zur Bestimmung der Phosphorsäure in Wasser die Probe, nach Abscheidung der Kieselsäure, mit Kaliummolybdat zu versetzen und die Färbung mit bekannten Lösungen zu vergleichen. Als Urtitersubstanz empfiehlt Sørensen das neutrale Natriumoxalat. —

Es mögen nun die von den einzelnen Sectionen gefassten Beschlüsse folgen:

Section I. 1. Es sei zu erstreben, dass die Fabrikanten chemischer Präparate die Stoffe und ihre Quantitäten angeben, die als unver-

meidliche „fremde“ Bestandtheile in diesen „chemisch reinen“ Präparaten enthalten sind.

Die Fachgenossen werden aufgefordert, die in dieser Hinsicht in der Zwischenzeit gemachten Erfahrungen dem Secretär des nächsten Congresses möglichst umgehend mitzutheilen, welcher diese Mittheilungen einer Section für analytische Chemie zur weiteren Berathung zu übergeben hat.

2. Die Section beschliesst, das Organisations-Comité des nächsten Congresses zu ersuchen, die Frage einheitlicher Tittersubstanzen auf die Tagesordnung zu setzen und auf möglichst weiter Basis recht bald vorzubereiten.

Section II. 1. Die Section IIa des III. internationalen Congresses für angewandte Chemie spricht den Wunsch aus, dass die