

mit Benzoylchlorid und Natronlauge hergestellten Benzoates, $C_5 H_7 O_4 (CH_2)_2 O \cdot C_7 H_5 O$, bestätigt worden.

Das Benzoat bildet Nadelchen von 104° Schmp.

Penta-Erythrit-Di-Formacetal, $C_5 H_8 O_4 (CH_2)_2$.

Schüttelt man die erwärmt gewesene Mischung von Penta-Erythrit, Formaldehyd und Salzsäure mit Aether aus, so erhält man beim Verdunsten des letzteren grosse Krystalle des Formacetales, welche in Wasser sehr leicht löslich sind und die obige Zusammensetzung besitzen. Schmp. 50° (bei 45° beginnt geringes Erweichen).

Auch der Erythrit scheint eine ähnliche Verbindung zu liefern, denn wir erhielten auf analoge Weise lange Nadeln, doch haben wir diese noch nicht näher untersucht.

Glycerin-Formacetal, $C_3 H_5 O_2 (CH_2) OH$.

Auf die oben beschriebene Weise, besonders mittels kohlen-saurem Kalium und Aether, erhält man eine constant bei $191-193^{\circ}$ siedende Flüssigkeit, welche nach den Analysen noch ein OH enthält, und welche mit Benzoylchlorid und Natronlauge das

Benzoat, $C_3 H_5 O_2 (CH_2) O \cdot C_7 H_5 O$,

in bei ca. 70° schmelzenden Krystallen, welche in Wasser schwer, in Aether leicht löslich sind, liefert.

Wie es scheint, existirt auch ein isomeres Glycerin-Formacetal, welches ein flüssiges Benzoat giebt.

Wir sind beschäftigt, diese und noch andere Formacetale weiter zu untersuchen, und werden das Genauere in den Annalen der Chemie mittheilen.

356. Georg W. A. Kahlbaum und C. G. von Wirkner: Zur Prüfung von Hrn. Dühring's Gesetz der correspondirenden Siedetemperaturen.

(Eingegangen am 7. Juli.)

Auf Seite 1386 dieses Jahrgangs dieser Berichte hat Georg W. A. Kahlbaum eine von ihm construirte, selbstthätige, stetig wirkende Quecksilberpumpe für chemische Zwecke beschrieben und zum Schlusse eine Tabelle der mit Hülfe dieser Pumpe von uns bestimmten Siedepunkte des Benzols und einer Reihe von Benzolderivaten gegeben und Folgendes hinzugefügt: »Ich enthalte mich auch hier jeder theoretischen Folgerung, wie nahe eine solche auch be-

sonders bezüglich des unterscheidenden Ganges der Siedecurven der Benzolsubstitutionsproducte einerseits und der Siedecurven der fetten Säuren andererseits liegen möchte.«

»Das alles wird in den weiteren Abtheilungen meiner Studien über Dampfspannkraftmessungen unter Zuziehung des weiteren von mir gesammelten Materials geschehen.«

Seitdem ist das am 1. Juni geschlossene dritte Heft des 52. Bandes von Wiedemann's Annalen erschienen und in demselben eine Vertheidigung seines Gesetzes der correspondirenden Siedetemperaturen von Hrn. Ulrich Dühring. Das veranlasst uns, einen Theil der von uns über dieses Gesetz gemachten Studien, entgegen der früher ausgesprochenen Absicht, schon jetzt bekannt zu geben. Wir bemerken jedoch von vornherein, dass, soweit es sich nicht auf die genannte Arbeit direct bezieht, dieser ganze Theil unserer Studien vor dem Erscheinen der letzten Dühring'schen Veröffentlichung bereits niedergeschrieben war.

Hr. Ulrich Dühring hat folgendes Gesetz aufgestellt: »Von den Siedepunkten beliebiger Substanzen, wie sie für irgend einen für alle gemeinsamen Druck als Ausgangspunkt gegeben sein mögen, sind bis zu den Siedepunkten für irgend einen anderen gemeinsamen Druck die Temperaturabstände sich gleichbleibende, vielfache von einander.«¹⁾

Bezeichnen wir mit T und ϑ die Siedetemperaturen eines beliebigen Stoffes unter zwei verschiedenen Drucken und mit T' und ϑ' die Siedepunkte eines zweiten Stoffes bei den gleichen Drucken, so wird der algebraische Ausdruck des Dühring'schen Gesetzes lauten

$$\frac{T - \vartheta}{T' - \vartheta'} = q,$$

worin q ein constanter Proportionalitätsfactor ist, den Hr. Dühring als »specifischen Factor« bezeichnet hat. Die Constanz seines specifischen Factors hat Hr. Dühring, wie er meldet, an »circa 40 Stoffen aus den Regnault'schen und anderen Beobachtungen« berechnet und dieselben ausreichend genau gefunden. Er scheint sich jedoch im Wesentlichen auf die Berechnung desselben aus höheren Drucken, etwa das Quecksilber und einige andere Stoffe ausgenommen, beschränkt zu haben. Gemäss unseren Beobachtungen am Benzol und seinen Derivaten wird uns die Aufgabe obliegen, die Constanz des specifischen Factors für Drucke unter einer Atmosphäre zu prüfen. Das geschehe in der folgenden Tabelle 1.

1) Wiedemann's Annalen 11, 1880, pag. 163. — Das Gesetz ist dort abgedruckt aus E. Dühring »Neue Grundgesetze der rationellen Physik und Chemie«, Leipzig 1878, S. 73.

Tabelle 1.
Specifische Factoren.

$\frac{T - \vartheta}{T' - \vartheta'}$	Brombenzol zu Benzol	Benzoësäure zu Benzol	Benzonitril zu Phenol	Benzol zu Aethylalkohol	Benzylalkohol zu Aethylalkohol
760—700	1.250	1.458	1.208	1.263	1.737
760—650	1.277	1.298	1.074	1.306	1.694
760—600	1.315	1.260	1.071	1.304	1.679
760—550	1.255	1.176	1.106	1.308	1.590
760—500	1.248	1.178	1.125	1.290	1.600
760—450	1.264	1.195	1.159	1.272	1.544
760—400	1.238	1.202	1.159	1.270	1.513
760—350	1.219	1.180	1.152	1.287	1.508
760—300	1.209	1.155	1.161	1.283	1.500
760—250	1.210	1.157	1.170	1.266	1.480
760—200	1.204	1.154	1.160	1.265	1.463
760—150	1.234	1.169	1.147	1.251	1.474
760—100	1.215	1.171	1.132	1.236	1.461
760—50	1.210	1.199	1.130	1.224	1.447
760—33	1.215	1.204	1.126	1.214	1.434
760—25	—	—	1.125	—	1.424

Die Tabelle weist zunächst aus, dass von einer wirklichen Constantz des specifischen Factors nicht gesprochen werden kann und dass der Werth der Abweichungen für die verschiedenen auf einander bezogenen Stoffe ein wesentlich verschiedener ist.

Für Quecksilber auf Wasser bezogen giebt Hr. Dühring Quotienten an, die innerhalb der Druckgrenzen 5 bis 7600 mm um 0.12 abweichen, und noch günstiger fallen seine Berechnungen für dieselben Stoffe innerhalb der von uns innegehaltenen Druckgrenzen aus, da dort die Differenz der specifischen Factoren nur 0.07 beträgt.

Von unseren Berechnungen halten sich die von Brombenzol auf Benzol bezogenen Quotienten innerhalb derselben Grenzen, hier beträgt die grösste Abweichung ebenfalls nur 0.105. Dagegen verhalten sich die Dühring'schen Factoren, berechnet aus Benzylalkohol, bezogen auf Aethylalkohol, wesentlich ungünstiger. Hier wächst die grösste Differenz bis auf 0.313 und nimmt somit den fünffachen Werth der von Dühring angegebenen Abweichungen an.

Zur Klarstellung der Bedeutung der Differenz der Quotienten lassen wir in der folgenden Tabelle 2 die nach Dühring berechneten neben den von uns beobachteten Siedepunkten folgen und geben dazu jedesmal in einer dritten Spalte noch die Differenzen. Daraus wird erst recht deutlich werden, wie wenig allgemeine Giltigkeit dem Gesetze der correspondirenden Siedetemperaturen thatsächlich zukommt.

Tabelle 2¹⁾.
Beobachtete und nach Dühring berechnete Siedepunkte.

Druck mm	Brombenzol aus Benzol			Benzoesäure aus Benzol			Benzonitril aus Phenol			Benzol aus Aethylalkohol			Benzylalkohol aus Aethylalkohol		
	Spec. Factor:	Ber.	Diff.	Spec. Factor:	Ber.	Diff.	Spec. Factor:	Ber.	Diff.	Spec. Factor:	Ber.	Diff.	Spec. Factor:	Ber.	Diff.
	0°C	0°C	0°C	0°C	0°C	0°C	0°C	0°C	0°C	0°C	0°C	0°C	0°C	0°C	0°C
700	152.5	152.5	0.0	245.5	245.9	- 0.4	187.7	187.8	- 0.1	77.9	77.8	+ 0.1	201.7	202.1	- 0.4
650	149.5	149.7	- 0.2	242.9	242.9	0.0	184.8	184.3	+ 0.5	75.6	75.6	0.0	198.9	199.4	- 0.5
600	145.9	146.5	- 0.6	239.8	239.5	+ 0.3	181.6	180.8	+ 0.8	73.0	73.0	0.0	195.6	196.4	- 0.8
550	142.7	142.9	- 0.2	237.0	235.8	+ 1.2	178.1	177.4	+ 0.7	70.2	70.2	0.0	192.6	193.0	- 0.4
500	139.4	139.5	- 0.1	233.8	232.3	+ 1.5	174.4	173.8	+ 0.6	67.4	67.2	+ 0.2	189.0	189.6	- 0.6
450	135.4	135.8	- 0.4	230.0	228.4	+ 1.6	170.2	170.0	+ 0.2	64.4	64.0	+ 0.4	185.7	185.7	0.0
400	131.6	131.6	0.0	225.8	224.0	+ 1.8	165.8	165.6	+ 0.2	61.0	60.4	+ 0.6	182.0	181.5	+ 0.5
350	127.1	126.6	+ 0.5	221.5	218.8	+ 2.7	161.1	160.6	+ 0.5	57.0	56.6	+ 0.4	177.7	177.1	+ 0.6
300	122.0	121.2	+ 0.8	217.0	213.0	+ 4.0	155.0	155.0	+ 0.3	52.6	52.1	+ 0.5	172.6	171.6	+ 1.0
250	116.3	115.4	+ 0.9	211.0	206.9	+ 4.6	148.6	148.6	0.0	47.9	46.8	+ 1.1	167.1	165.5	+ 1.6
200	109.5	108.2	+ 1.3	204.9	199.4	+ 5.5	141.4	141.0	+ 0.4	42.1	40.8	+ 1.3	160.8	158.4	+ 2.4
150	101.0	99.9	+ 1.1	196.5	190.7	+ 5.8	132.8	131.6	+ 0.8	35.4	33.4	+ 2.0	152.1	149.6	+ 2.5
100	90.0	88.8	+ 1.2	185.9	179.0	+ 6.9	121.3	119.0	+ 2.3	26.4	23.3	+ 3.1	141.3	137.7	+ 3.6
50	73.0	71.0	+ 2.0	167.2	160.5	+ 6.7	103.9	100.9	+ 3.0	12.1	7.5	+ 4.6	124.4	119.0	+ 5.4
33	63.3	61.5	+ 1.8	157.6	150.5	+ 7.1	94.2	90.5	+ 3.7	4.4	1.4	+ 5.8	115.4	108.5	+ 6.9
25	—	—	—	—	—	—	88.0	83.9	+ 4.1	—	—	—	109.7	101.7	+ 8.0
Mittlere Differenz:	0.7°C.			3.6°C.			1.2°C.			1.4°C.			2.3°C.		

¹⁾ Der Druck 33 mm wurde gewählt, weil die hohe Tension des Benzols bei niederen Temperaturen ein weiteres Ausdehnen der Beobachtungen nicht gestattete.

Zur Wahl gerade dieser Stoffe aus der grösseren Zahl der von uns studirten Benzolderivate, an welchen wir das Dühring'sche Gesetz prüften, veranlasste uns folgende Ueberlegung: Im Brombenzol wie im Benzol lagen zwei Stoffe vor, die auch von anderer Seite bereits geprüft worden waren und mit unseren Zahlen gut übereinstimmten; ausserdem hatten wir an zwei verschiedenen Präparaten Benzol zwei vollständige Siedecurven bestimmt, die im höchsten Falle eine Abweichung von 0.2° C. ergeben hatten. Benzoësäure und Benzol wurden gewählt, weil sie unter den von uns untersuchten Stoffen diejenigen waren, deren Siedepunkte bei 760 mm die grösste Differenz zeigten; Benzonitril und Phenol, weil sich die Siedecurven dieser Stoffe am stärksten durchschnittten; Benzol und Aethylalkohol, weil es schon vorher bekannt war, dass sich ihre Siedecurven kreuzten. Benzylalkohol und Aethylalkohol wurden gewählt, einmal wegen ihrer Eigenschaft als zweier Alkohole und dann, weil auch für den Benzylalkohol von uns zwei vollständige Siedecurven construirt wurden, die ebenfalls eine ausserordentlich gute Uebereinstimmung zeigten.

Für die Berechnung der Siedepunkte des Brombenzols und des Benzylalkohols wurde der mittlere specifische Factor gewählt, der höchste für Benzol aus Aethylalkohol; für Benzoësäure aus Benzol und für Benzonitril aus Phenol je der zweithöchste, da für diese beiden Stoffe die Wahl des grössten Quotienten zu grosse Abweichungen hätte ergeben müssen.

Die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Siedepunkten sind so grosse, dass sie auch nicht im Entferntesten sich aus Beobachtungsfehlern erklären lassen. Nach Maassgabe des von uns gewählten Coordinatennetzes zur Construction der Siedecurven würde für Benzylalkohol z. B. der Siedepunkt bei 25 mm Druck, wie er sich nach Dühring aus dem Aethylalkohol berechnet, um volle 8 cm unterhalb der von uns construirten Curve liegen. Schon an und für sich ein Unding, und gar, wenn man bedenkt, dass zu dieser Berechnung noch der günstigste Factor gewählt wurde, und die beiden verschiedenen, von uns unabhängig beobachteten und construirten Curven des Benzylalkohols gerade für diesen Druck von 25 mm mit 109.7° C. auch nicht um 0.1° C. abweichen, sondern absolut genau übereinstimmen, und ebenso für den Aethylalkohol gut mit den unsrigen übereinstimmende Vergleichscurven vorlagen.

Innerhalb der Beobachtungsgrenzen liegen etwa die Abweichungen für Brombenzol. Wenn aber in Betracht gezogen wird, dass auch für diese Berechnungen der mittlere specifische Factor zu Grunde gelegt wurde, und wenn wir weiter bedenken, dass die von Hrn. Young ¹⁾ am Brombenzol beobachteten Zahlen in allen

¹⁾ Chem. Soc. Journ., Vol. 55, 1889, S. 503.

Fällen noch grössere Differenzen mit den berechneten aufweisen, als unsere Werthe, so darf nicht einmal geschlossen werden, dass Dühring's Gesetz für Brombenzol und Benzol strenge Giltigkeit habe.

Es könnte noch der Einwurf erhoben werden, dass die von uns gewählten Flüssigkeitspaare willkürliche seien. Dagegen schützt uns aber Hrn. Dühring's eigener Ausspruch: »Mein Gesetz soll eine allgemeine und überall gleichartige Beziehung zwischen den Siedetemperaturen aller Stoffe vorstellen¹⁾. Diese ausdrückliche Erklärung Hrn. Dühring's deckt sich auch vollständig mit dem Wortlaute seines S. 1895 angeführten Gesetzes. Wir werden übrigens noch Gelegenheit haben, sämmtliche von uns untersuchten Stoffe auf das von Hrn. Dühring selbst als empfehlenswerth bezeichnete Wasser zu beziehen und daran das Gesetz einer erneuten Prüfung unterwerfen.

Wenn wir also das Dühring'sche Gesetz in seiner weitgreifendsten Fassung auch ablehnen müssen, so scheint uns doch die von Hrn. Ostwald²⁾ gegebene Begründung, dass dieses Gesetz »an der Thatsache, dass die Dampfdruckcurven von Aethylalkohol und Benzol sich zwischen 50 und 70° kreuzen«, scheitere, keineswegs stichhaltig zu sein.

Dühring's Gesetz $\frac{T - \theta}{T' - \theta'} = q$ lässt sich offenbar auch ganz einfach folgendermaassen aussprechen: »Die gleichen Druckabnahmen entsprechenden Siedetemperaturabnahmen verhalten sich proportional«. Eine solche Proportionalität kann aber sehr wohl bestehen bleiben, auch wenn die beiden Curven sich kreuzen. So ist denn auch die gefundene Differenz zwischen berechneten und beobachteten Siedepunkten bei dem aus dem Phenol berechneten Benzonitril im Maximum wie im Mittel, obgleich aus ungünstigstem Factor berechnet, wesentlich geringer, als die Differenz der Siedepunkte für Benzoë Säure aus Benzol und Benzylalkohol aus Aethylalkohol, und doch kreuzen sich die Curven der beiden ersteren Stoffe, während das bei den anderen nicht der Fall ist.

Würden wir zur Berechnung des Phenols den mittleren Factor gewählt haben, so würde die Maximaldifferenz von 4.1 auf 2.8° C. die mittlere Abweichung von 1.2 auf 0.8° C. gesunken sein, und sich damit der besten Bestimmungsreihe, der des Brombenzols aus dem Benzol, angeschlossen haben, trotzdem sich die Curven des Phenols und Benzonitrils, wie gesagt, durchschneiden.

In seiner gegen Hrn. A. Winkelmann gerichteten Arbeit: »Zum Schutze des Gesetzes der correspondirenden Siedetemperaturen« sagt

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem., 13, 1894, S. 495.

²⁾ Ostwald, Lehrbuch d. allgem. Chem., 1, Stöchiometrie, S. 319, 2. Aufl., Leipzig 1891.

Hr. Dühring: »Diese Factoren sind auf irgend eine beliebige Flüssigkeit als Einheit zu beziehen; wählt man, wie es ja auch bei der Dichtigkeit und anderen derartigen Grössen üblich ist, das Wasser zur Einheit und bezeichnet den Siedepunkt jeder Flüssigkeit bei dem Drucke, wo das Wasser bei 0° siedet, mit r, so ist: $t' = r + qt$, wo t der Siedepunkt des Wassers und t' der Siedepunkt der Flüssigkeit mit den Constanten r und q bei demselben Druck ist«¹⁾.

Der Dampfdruck des Wassers ist bei 0° = 4.6 mm. Hr. Ostwald schlägt statt dieses Ausdruckes einen anderen vor, welcher von der Siedetemperatur unter gewöhnlichem Drucke, 76 cm, ausgeht, »weil r experimentell schwerlich scharf zu bestimmen ist«²⁾. Dieser Auffassung schliesst sich auch Hr. Dühring in seiner jüngsten Veröffentlichung und aus denselben Gründen an³⁾. Wir befinden uns dennoch in der glücklichen Lage, dieses r experimentell bestimmt zu haben, und wollen in Folge dessen die Bestimmung von t' für die verschiedenen Benzolderivate ganz nach dem Vorschlage Dühring's ausführen. Den Erfolg zeige die folgende Tabelle 3.

Tabelle 3⁴⁾.

Substanz	Specificher Factor auf Wasser bezogen	Druck: 1 mm			Druck: 10 mm			Druck: 33 mm			Druck: 100 mm		
		Beob.	Ber.	Diff.	Beob.	Ber.	Diff.	Beob.	Ber.	Diff.	Beob.	Ber.	Diff.
Brombenzol .	1.271	10.9	4.3	- 6.6	40.6	42.9	+2.3	63.3	67.3	+4.0	90.0	94.1	+4.1
Benzaldehyd .	1.296	29.3	24.1	- 5.2	62.0	63.5	+1.5	85.6	88.4	+2.8	112.5	115.7	+3.2
Benzonitril . .	1.349	38.4	30.1	- 8.3	69.1	71.1	+2.0	94.2	97.0	+2.8	121.3	125.4	+4.1
Anilin	1.271	43.1	32.7	-10.4	69.2	71.3	+2.1	92.8	95.7	+2.9	119.4	122.5	+3.1
Phenol	1.201	44.8	38.5	- 6.3	73.5	75.0	+1.5	95.8	98.1	+2.3	120.2	123.4	+3.2
Nitrobenzol .	1.368	53.1	45.5	- 7.6	85.4	87.1	+1.7	110.4	113.4	+3.0	139.9	142.2	+2.3
Benzylalkohol	1.255	60.9	55.7	- 5.2	92.6	93.8	+1.2	115.4	117.9	+2.5	141.3	144.4	+3.1

Aus der Tabelle geht abermals hervor, dass das Dühring'sche Gesetz keine allgemeine Gültigkeit hat. Die Abweichungen übersteigen bei Weitem die Fehlergrenzen, und unter keinen Umständen dürften die Beobachtungen nach Maassgabe des Gesetzes geändert werden, wie das Hr. Dühring⁵⁾ beansprucht mit folgenden Worten: »Sind diese Abweichungen stark oder unregelmässig, so müssen sie als sicheres Symptom der Ungenauigkeit der betreffenden Beobachtungs-

1) Wiedemann's Annalen, 11, 1880, S. 164.

2) Ostwald, Stöchiometrie, S. 318.

3) Wiedemann's Annalen, 52, 1894, S. 558.

4) Vergleiche Anmerkung zu Tabelle 2.

5) Zeitschr. f. physikal. Chem., 13, 1894, S. 497.

reihe angesehen werden, und das überall sonst bewährte Gesetz ist ein Hilfsmittel, derartige Beobachtungen zu prüfen und zu sichten.«

Zum Beweise dieser unserer Ansicht wollen wir den Genauigkeitsgrad unserer Beobachtungen prüfen. Es genügt, das an einem Stoffe, dem Brombenzol, durchzuführen. Zunächst geben wir die Reihe unserer Original-Beobachtungen am Brombenzol bis 10 mm Druck.

Tabelle 4.

Druck mm	Temp. ° C.	Druck mm	Temp. ° C.	Druck mm	Temp. ° C.	Druck mm	Temp. ° C.
0.1	0.0	1.2	13.0	3.0	22.7	6.6	33.9
0.1	1.5	1.3	13.3	3.4	24.1	7.0	34.6
0.3	3.5	1.6	15.5	3.6	25.0	7.1	35.1
0.3	4.5	1.7	15.9	4.2	27.2	7.8	36.2
0.4	5.3	1.7	16.1	4.3	27.4	8.0	36.5
0.4	5.9	1.8	16.2	4.6	28.5	8.1	36.7
0.4	6.5	2.1	17.9	5.0	29.9	8.7	38.0
0.6	6.9	2.1	18.0	5.2	30.7	9.0	38.4
0.7	8.3	2.4	19.3	5.5	31.3	9.6	39.9
0.8	10.2	2.5	19.5	5.5	31.5	9.8	40.0
0.9	10.1	2.7	21.1	5.9	32.7	10.5	41.3
0.9	10.6	2.8	21.3	6.1	32.9	10.6	41.5

Zu bemerken ist dabei, dass die Bestimmungen nicht in einer, sondern in drei verschiedenen Reihen ausgeführt wurden, die oben in Tabelle 3 nur nach der Grösse des Druckes geordnet und zusammengestellt wurden. Aus diesen Beobachtungen sind zwei verschiedene Curven im Maassstab 1° C. und 1 mm Druck gleich 1 cm der Zeichnung behufs graphischer Interpolation und zugleich zur Prüfung der Genauigkeit der graphischen Methode construirt worden, die folgende Ablesung gestatteten:

Tabelle 5.

Druck mm	Curve I ° C.	Curve II ° C.	Differenz ° C.
0.5	6.6	6.5	0.1
1	10.9	10.9	0.0
1.5	14.6	14.6	0.0
2	17.6	17.5	0.1
2.5	20.2	20.0	0.2
3	22.6	22.3	0.3
3.5	24.7	24.4	0.3
4	26.5	26.3	0.2
4.5	28.5	28.1	0.4
5	29.8	29.8	0.0
6	32.4	32.5	0.1
7	34.8	34.8	0.0
8	36.9	36.9	0.0
9	38.8	38.8	0.0
10	40.6	40.6	0.0

Wir lassen uns daran genügen, unsere Beobachtungen bis 10 mm Druck mitzuthellen, da sie den Zweck, Einblick in die Genauigkeit unserer Beobachtungen und Methode zu geben, vollauf erfüllen.

Die grösste Abweichung zweier beim gleichen Drucke ausgeführten Beobachtungen (Tabelle 4) beträgt 1.2°C . und das bei dem sehr niederen Druck von 0.4 mm und der niederen Temperatur von nur 6°C ., wo selbstverständlich Messungen von Dampftemperaturen, wegen der Höhe der umgebenden Lufttemperatur, besonders schwer genau ausführbar sind. In allen anderen Fällen beträgt die Differenz für gleiche Drucke nur 0.2°C . Die beiden Curven (Tabelle 5) weichen im Maximum 0.4°C ., im Mittel 0.1°C . für den gleichen Druck ab. Die Maximalabweichung ist leicht erklärlich, weil, wie ein Vergleich der Differenzen zeigt, Curve I zwischen 3.5 und 4.5 mm mit einem constructiven Fehler behaftet ist.

Das sind also die Abweichungen der Beobachtungen! Zwischen den berechneten und beobachteten Zahlen zeigen sich für das Brombenzol aus Wasser berechnet folgende Differenzen: 6.6°C . bei 1 mm, 2.3°C . bei 10 mm, 4.0°C . bei 33 mm, 4.1°C . bei 100 mm. Und da beansprucht Hr. Dühring, dass man die Beobachtungen nach seinem Gesetze prüfe und sichte!

Wollte man das wirklich thun, so würde man finden:

Berechnete Siedepunkte des Brombenzols nach Dühring
 aus Wasser: 33 mm Druck = 67.3°C .; 100 mm Druck = 94.1°C .
 » Benzol: 33 » » = 61.5° » 100 » » = 88.8° »
 Differenz: 5.8°C . Differenz: 5.3°C .

An welchen Berechnungen sollen nun die Beobachtungen geprüft, nach welchen gesichtet werden?

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, lässt sich die Siedecurve des Brombenzols aus der des Benzols mit im Ganzen guter Annäherung berechnen, wie Tabelle 3 lehrt, gar nicht dagegen aus der Siedecurve des Wassers. Hr. W. Nernst's Urtheil über das Dühring'sche Gesetz ist also durchaus berechtigt: »Zur Interpolation dürfte diese Formel wegen ihrer Einfachheit in einzelnen Fällen sich empfehlen; Anspruch, ein strenges Naturgesetz zum Ausdruck zu bringen, darf sie jedoch nicht erheben«¹⁾.

Basel, den 5. Juli 1894.

¹⁾ W. Nernst und A. Hesse, »Siede- und Schmelzpunkt«, Braunschweig, Vieweg, 1893, S. 13.