

Ferenczy, Andreas, IX Dittrichs- } (durch Josef
 steingasse 8 Th. 18, Wien } Herzig und Rud.
 Rint, Otto, III Erdbergstr. 27, Wien } Wegscheider);
 Burckhardt, Eduard, chem. Institut, Goethestr., Strass-
 burg i. E. (durch R. Fittig und Fritz Fichter);
 Buss, Dr. Hans, Bifangweg, Basel (durch A. Werner und
 A. Bischler).

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

746. Mayrhofer, J. Instrumente und Apparate zur Nahrungsmittel-Unter-
 suchung. (Bibliothek der Nahrungsmittel-Chemiker, herausgegeben von
 J. Ephraim; 3. Bd.) Leipzig 1894.
 747. Friedheim, Carl. Einführung in das Studium der qualitativen che-
 mischen Analyse. (8. gänzlich umgearbeitete Auflage von C. Rammels-
 berg's Leitfaden der qualitativen chemischen Analyse.) Berlin 1894.
 748. Roscoe-Schorlemmer's kurzes Lehrbuch der Chemie, von H. E.
 Roscoe und Alexander Classen. 10. Aufl. Braunschweig 1894.
 749. Nietzki, R. Chemie der organischen Farbstoffe. 2. Aufl. Berlin 1894.
 750. E. Erlenmeyer's Lehrbuch der organischen Chemie. II. Theil. I. Bd.
 Lfrg. 8 (Schluss). Von Karl von Buchka. Leipzig 1894.

Der Vorsitzende:

E. Fischer.

Der Schriftführer:

I. v.
 H. Jahn.

Mittheilungen.

**550. Ulrich Dühring: Zur Wahrung der Allgemeingültigkeit
 des Gesetzes der correspondirenden Siedetemperaturen gegen-
 über den HHrn. Kahlbaum und v. Wirkner.**

(Eingegangen am 6. October.)

1) Auf Seite 1894—1902 dieses Jahrgangs der Berichte wenden
 sich die HHrn. Kahlbaum und v. Wirkner mit einer »Prüfung«
 gegen das von mir im Jahre 1877 aufgefundene¹⁾ und kürzlich in
 einer Abhandlung in den Annalen der Physik²⁾ vertheidigte Gesetz
 der correspondirenden Siedetemperaturen. Diese Prüfung gründen sie
 aber auf einige wenige, erst ganz neuerlich aus ihrem Laboratorium
 hervorgegangene Experimentaldaten, deren Umfang zu dem des ge-

¹⁾ E. Dühring, Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie,
 erste Folge, Leipzig 1878, S. 70—97.

²⁾ Wied. Ann. (1894) 52, 556—588.

samnten bisher schon vorhandenen Experimentenmaterials, welches für Prüfung meines Gesetzes zur Verfügung steht, sich verhält wie eine Handvoll zu einem Scheffel. Gleichwohl glauben sie den vollständigen Nachweis erbracht zu haben, dass dieses Gesetz ⁿ nur in einzelnen Fällen anwendbar sei. In diesem Sinne sprechen sie sich am Schluss ihres Aufsatzes unter Berufung auf eine Aeusserung eines Schriftstellers auf dem Gebiet der physikalischen Chemie aus, die der Letztere jedoch weder in der in jenem Aufsatze citirten Schrift, noch sonstwo experimentell oder theoretisch zu begründen versucht, sondern in wenigen Zeilen eben bloß verlaublich hat.

Demjenigen, der aufmerksam auch nur die allernächstliegenden Folgerungen ziehen will, wird es wohl fast überflüssig erscheinen, wenn ich hier ausdrücklich bemerke, dass, wenn auch die speciellen Voraussetzungen und Schlüsse der HHrn. Kahlbaum und v. Wirkner bis ins Kleinste richtig wären, ihr zusammenfassendes Endergebniss hätte doch auf die Behauptung beschränkt werden müssen, dass jenes Gesetz in gewissen Fällen keine unmittelbare Geltung habe. Ich meinerseits zweifle jedoch nicht daran, gegenüber den vermeintlichen Gegeninstanzen jener beiden Herren nicht nur, was sich bei dem geringen Umfang ihres Materials von selbst versteht, die Richtigkeit meines Gesetzes im Allgemeinen, sondern auch dessen ausnahmslose Anwendbarkeit, also das Zutreffen desselben auch in den von ihnen als Gegeninstanzen vorgeführten Fällen, aufrecht erhalten zu können. Um nunmehr diesen meinen Standpunkt dem Leser als völlig gerechtfertigt nachzuweisen, ist ein Eingehen auf die Einzelheiten der Ausführungen der beiden fraglichen Herren erforderlich, weswegen ich auch einige Aufmerksamkeit für rechnerische Auseinandersetzungen zu erbitten mir gestatten muss.

2) Die Art, wie die beiden Herren ihr Experimentenmaterial in Bezug auf das fragliche Siedegesetz rechnerisch bearbeiten, ist in verschiedenen Hauptpunkten eine von vornherein verfehlte und unzulässige. Dieses Siedegesetz erfordert, dass der Quotient aus den correspondirenden Siedepunktabständen verschiedener Stoffe, zwischen den verschiedensten Druckintervallen genommen, derselbe bleibe. In Buchstaben lautet dies so:

$$\frac{t' - s'}{t - s} = q = \text{Const.}, \text{ d. h.}$$

$$\frac{t'_1 - s'_1}{t_1 - s_1} = \frac{t'_2 - s'_2}{t_2 - s_2} = \frac{t'_3 - s'_3}{t_3 - s_3} = \dots,$$

wo die Indices 1, 2, 3, die verschiedenen Druckintervalle von einander unterscheiden; diese Druckintervalle dürfen übrigens an einander angrenzen oder einander einschliessen. Der Strich an s oder t dient zur Unterscheidung der Temperatur des einen Stoffes von der des andern bei gleichem Siededruck; es sind nämlich sowohl unter

den s als unter den t Siedetemperaturen zu verstehen, von welchen den mit s bezeichneten vorzugsweise die Rolle von Ausgangs- oder Normalsiedepunkten zukommt. Will man nun untersuchen, ob diese Gleichungen sich mit den Experimentalergebnissen in Uebereinstimmung befinden, so wird man nur für erhebliche Druckintervalle jene Quotienten berechnen, weil sonst die unvermeidlichen Beobachtungsfehler zu unbrauchbaren Resultaten führen. Gesetzt, das Druckintervall für s und t sei so klein, dass die Differenz $t - s$ nur 2° beträgt und $t' - s'$ 2.5° , so ergiebt sich der Quotient $q = 1.25$; ein Beobachtungsfehler von nur $\pm 0.5^{\circ}$ in dem experimentell ermittelten Werth von $t' - s'$ würde aber q um 0.25 , also um 20 pCt. seines Werthes, vermehren oder vermindern. Auch wenn $t - s = 10^{\circ}$, was beim Wasser dem Druckintervall von $525 - 760$ mm entspricht, würde q noch um wenigstens 4 pCt. unsicher sein, auch wenn der mathematische Beobachtungsfehler 0.5° nicht überschritte. Wird ein anderer Bezugsstoff als Wasser gewählt und ist auch noch die Differenz $t - s$ mit Beobachtungsfehlern behaftet, so verdoppelt sich der Fehler in q . Von anderartigen Fehlerquellen, wie sie aus der graphischen Interpolationsmethode sowie aus der besonders bei Hrn. Kahlbaum¹⁾ in Uebung befindlichen Anwendung des Dalton'schen ungenauen Siedegesetzes zur Reduction der Siedetemperaturen auf Normaldruck entspringen, braucht hierbei noch nicht die Rede zu sein; denn schon die unvermeidlichen Fehler der unmittelbaren Beobachtungen selbst lassen es hiernach begreifen, dass mittels solcher Dampfspannungs- und Siedepunktstabellen, welche die unmittelbar beobachteten oder bloß graphisch interpolirten Werthe enthalten und nicht etwa auf dem (fehlerausgleichenden) Wege analytischer Interpolation entstanden, der spezifische Factor q nur aus correspondirenden Siedepunktdifferenzen zwischen hinreichend von einander entfernten Drucken berechnet werden darf, wenn man nicht unrichtige und unbrauchbare Werthe erhalten will. Die Druckgrenzen von 760 mm einerseits und 200 bis 500 mm andererseits dürften in dieser Hinsicht noch als ziemlich enge zu betrachten sein, falls es sich nicht um Experimentaldaten von ausgezeichnete Genauigkeit handelt.

Die HHrn. Kahlbaum und v. Wirkner haben aber diesen Erfordernissen keine Rechnung getragen. Nicht nur, dass sie den fraglichen Quotienten für so winzig kleine Druckintervalle, wie dasjenige von $700 - 760$ mm, feststellen wollten, haben sie sogar zuweilen eingestandenermaassen absichtlich den extremsten und demgemäss fehlerhaftesten Werth, den sie für den spezifischen Factor herausrechnen konnten, angewendet, um hiernach die Differenzen zwischen den beobachteten und den nach dem Gesetz berechneten

¹⁾ Verh. d. Naturforsch. Ges. in Basel (1893) 9, 679.

Temperaturen zu bestimmen, welche sich alsdann natürlich so gross wie nur irgend möglich ergaben (z. B. im Falle von Benzol und Alkohol). Wenn alsdann bei den beiden Herren herauskommt, dass sogar die nach meinem Gesetz berechneten Siedetemperaturen gegen einander um $5-6^{\circ}$ differiren sollen, je nachdem der Beziehungstoff Wasser oder Benzol ist, so kann hierin wesentlich auch nur eine Folge unrichtiger Werthbestimmungen der specifischen Factoren erblickt werden. In der sich hieran anschliessenden Polemik gegen meinen Vorschlag, das Gesetz zur Prüfung und Sichtung von zweifelhaftem Beobachtungsmaterial zu verwerthen, nehmen die beiden Herren auf den Umstand keine Rücksicht, dass eine solche Controle, falls sie durch Vergleichung der beobachteten und der nach dem Gesetz berechneten Siedetemperaturen ausgeführt werden sollte, die vorherige Kenntniss des richtigen specifischen Factors voraussetzt, der aber aus selber noch zu prüfenden Beobachtungen eben nicht zuverlässig ermittelbar ist. Dagegen ist unter allen Umständen die Berechnung der Quotienten correspondirender Siedepunktsabstände für verschiedene Druckintervalle ein, wie ich glaube, vorzügliches Mittel, eine Beobachtungsreihe auf ihre Zuverlässigkeit zu prüfen, d. h. ihre Unbrauchbarkeit zu constatiren oder einzelne sich als sicherlich ungenau¹⁾ erweisende Positionen auszumerzen, keineswegs aber um ein entscheidendes Merkmal für ihre Genauigkeit zu liefern¹⁾.

Die specifischen Factoren sind zwar nicht absolut constant²⁾; sie zeigen in vielen (jedoch nicht in den meisten) Fällen eine Veränderung um $0.06-0.08$ pCt. für jeden Grad, um welchen sich die entsprechende Siedetemperatur des Bezugsstoffes ändert. Wenn aber diese Variation den Betrag von 0.001 pro Grad (also z. B. für 50° Siedepunktsänderung 0.05) erreicht oder übersteigt, oder wenn sich ein unregelmässiges Schwanken (bei graphischer Darstellung eine stark geneigte³⁾, eine Zickzack- oder Schlangenlinie) zeigt, so müssen die Beobachtungen nach den bisherigen Erfahrungen als ungenau angesehen werden. Jedoch fehlt es hier an Raum, dies auf Grund des massenhaften Beobachtungsmaterials und der verschiedenen Hilfs-

¹⁾ U. Dühring, Zeitschr. f. physik. Chem. (1894) 13, 497.

²⁾ E. und U. Dühring, Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie, zweite Folge, Leipzig 1886, S. 36 und 40—41.

U. Dühring, Zeitschr. f. physik. Chem. (1894) 13, 497—498; Wied. Ann. (1894) 52, 560—562, 568 u. 570.

³⁾ Construirt man die beobachteten Siedetemperaturen als Abscissen (etwa $1^{\circ} \text{C.} = 2 \text{ mm}$), die daraus berechneten specifischen Factoren als Ordinaten (etwa die Einheit in dem Maassstabe von 500 mm), so entspricht eine Neigung der die Endpunkte der Ordinaten verbindenden Linie um etwa $12-14$ Grade gegen die Abscissenaxe den äussersten Abweichungen, die nicht auf Beobachtungsfehler zurückgeführt zu werden brauchen.

mittel zur Feststellung der mannichfachen Abstufungen seiner Qualität in eingehender Ausführlichkeit darzulegen. Dies ist aber zur Widerlegung der Kahlbaum-Wirkner'schen Kritik auch nicht erforderlich; aber um den Einwand gegen die Brauchbarkeit meines Gesetzes zur Prüfung und Sichtung von Experimentalergebnissen als unhaltbar nachweisen zu können, muss ich zunächst noch die diesbezüglichen Consequenzen meines Standpunktes klarlegen; alsdann werden sich die Hauptfehler in den fraglichen Beobachtungen auf sicherer Grundlage erörtern lassen.

3) Berechnet man bei einem Flüssigkeitspaar den specifischen Factor q , von einem Normalsiededruck ausgehend, für verschiedene Druckintervalle, so findet man im Allgemeinen eine schwache, dabei überdies allmähliche und stetige Veränderung von q mit dem Steigen oder Fallen der entsprechenden Temperatur (sowohl derjenigen des Beziehungstoffes als auch der andern). Setzen wir nun im Hinblick hierauf überhaupt $\frac{\Delta q}{\Delta t} = k$, so ist k in Bezug auf das Verhältniss meines Gesetzes zu den Experimentaldaten gewissermaassen der Abweichungscoefficient; er zerfällt in einen reellen Bestandtheil, der jedenfalls kleiner als 0.001 ist, und in einen von den Experimentalfehlern herrührenden, so dass durch eine zwischen $(k - 0.001)$ und $(k + 0.001)$ belegene Grösse die Ungenauigkeit der Beobachtungen innerhalb des in Frage kommenden Druckintervalls gemessen wird; die constanten Beobachtungsfehler, welche die Uebereinstimmung zwischen Gesetz und Experimentaldaten nicht berühren, bleiben hierbei freilich ausser Anschlag, weshalb eine Beobachtungsmethode auch sonst zuverlässig sein muss, d. h. für ihre Genauigkeit noch andere Gründe als derjenige der Kleinheit des Abweichungscoefficienten k sprechen müssen, wenn ihre Ergebnisse als richtig angenommen werden sollen.

Hat man zuverlässig genaues Beobachtungsmaterial, so kann der von Experimentalfehlern herrührende Bestandtheil des Abweichungscoefficienten k vernachlässigt werden, und es lässt sich den wirklichen Variationen des specifischen Factors¹⁾ leicht mit Hülfe einer Interpolationsformel oder graphischen Kurve Rechnung tragen, wobei es sich versteht, dass die Veränderlichkeit einer so allmählich und stetig sich ändernden Grösse innerhalb eines ziemlich weiten Druckspielraums durch eine gradlinige Abhängigkeit von der Siedetemperatur

¹⁾ In meiner Abhandlung in Wied. Ann. 52, 556—588, habe ich nachgewiesen, dass auch die erheblichsten vorkommenden Abweichungen von meinem Gesetz, die ich überdies in den dort zu findenden fünfzehn Vergleichungstabellen nicht nur nicht unaufgeführt gelassen, sondern noch besonders ins Licht gesetzt habe, nur von untergeordneter Natur sind und das Gesetz nur in secundärer Weise modificiren (vergl. namentlich S. 561).

selbst dargestellt werden kann. Es ist eine Consequenz der Theorie der Interpolation, dass die Annahme einer solchen linearen Abhängigkeit meist hinreichend den Thatsachen entsprechen muss, und die daraus hervorgehende dreiconstantige Formel zur Interpolation von Dampfdrucken oder Siedepunkten

$$t' = s' + [q_1 + k(t' - s')] (t - s) = s' + \frac{q_1}{1 - k(t - s)} (t - s)$$

übertrifft thatsächlich, wie sich sowohl experimentell als aus thermodynamischen Gründen nachweisen lässt, die am meisten gebräuchliche Interpolationsformel $\log p = a - b\alpha^t$ in allen Fällen um mehr als das Sechsfache an Genauigkeit, — von der ungleich grösseren Bequemlichkeit gar nicht zu reden.

Beispielsweise ergibt sich aus Regnault's Beobachtungen für Benzol und Wasser zwischen 35 und 6400 mm Druck $s' = 80.2^{\circ}$, $q_1 = 1.167$, $k = 0.00079$. Für Brombenzol und Wasser würden die Daten des Hrn. S. Young $s' = 156^{\circ}$, $q_1 = 1.39$, $k = 0.00073$ zwischen 5 und 7100 mm Druck ergeben; für Brombenzol bezogen auf Benzol wäre somit

$$q_1 = \frac{1.390}{1.167} = 1.191 \text{ und } k = \frac{0.00073 - 0.00079}{1.167} = -0.00005.$$

Bei den HHrn. Kahlbaum und v. Wirkner kommen jedoch überwiegend die scheinbaren und nicht die wirklichen Schwankungen der specifischen Factoren in Frage. Ich zeigte bereits, wie derartige Schwankungen durch ein unzuweckmässiges Berechnungsverfahren übermässig gesteigert werden müssen. In der That zeigen sich oberhalb 10 mm Druck die Schwankungen der specifischen Factoren in den Kahlbaum-Wirkner'schen Tabellen als nicht sehr bedeutend, wenn man von den unzulässigen Druckintervallen absieht. Unterhalb 10 mm Druck können aber die Kahlbaum'schen Messungen, soweit sie durch die sogenannte dynamische Methode erhalten sind, nicht zur Prüfung meines Gesetzes in Frage gebracht werden. Denn dieses Gesetz bezieht sich, wie ich bereits einer früheren Bestreitung durch Hrn. Kahlbaum ¹⁾ gegenüber geltend gemacht habe ²⁾, auf die normalen Siedetemperaturen und nicht auf die »Kochpunkte« überhitzter Flüssigkeiten. Nun muss die Differenz zwischen dem normalen Siedepunkt (wie er durch die sogen. statische Methode bei reinen Dämpfen gefunden wird) und dem Kochpunkt einer überhitzten, durch aufgelösten Sauerstoff und Stickstoff verunreinigten Substanz, die beim Sieden nicht blos den Druck auf ihrer freien Ober-

¹⁾ Kahlbaum, Siedetemperatur und Druck u. s. w., Leipzig 1885, S. 117 und 142.

²⁾ E. und U. Dühring, Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie, zweite Folge, Leipzig 1886, S. 34—35.

fläche, sondern auch das Gewicht ihrer eigenen Schichten zu überwinden hat, um so grösser sein, je kleiner der Druck ist. Dies wird sogar durch die Kahlbaum'schen Beobachtungen selbst bestätigt; der »Kochpunkt« der Buttersäure war in seinem Apparat unter 50 mm Druck um 2°, unter dem Druck von 10 mm um 5°, unter 3 mm um 11°, unter 1 mm um 16° höher als die normale, nach der statischen Methode bestimmte Siedetemperatur¹⁾.

Noch grössere Ueberhitzungen hat Hr. Kahlbaum bei der Valeriansäure angetroffen²⁾, und die Berufung für die Genauigkeit seiner »Kochpunkte« auf den Umstand, dass die für die letzteren gefundenen Zahlen in drei Beobachtungsreihen bis auf Zehntelgrade mit einander übereinstimmen³⁾, lehrt uns hiermit zugleich, welches Gewicht der Kahlbaum-Wirkner'schen Berufung auf die Uebereinstimmung verschiedener Beobachtungsreihen für die Kochpunkte des Brombenzols und Benzylalkohols beigelegt werden darf. Jene Uebereinstimmungen zeigen nämlich, dass der Unterschied der Ergebnisse der einigermaassen noch problematischen und zweideutigen dynamischen Methode der Dampfdruckmessung von denjenigen der statischen Methode bei Anwendung identischer oder ähnlicher Apparate und Verfahrensarten einen fast constanten Betrag hat, so dass man die Fehlerhaftigkeit der Ergebnisse der ersteren Methode danach im Voraus bestimmen und nach Graden und Zehntelgraden sozusagen taxiren kann.

4) Uebrigens vermute ich, dass in den Apparaten des Hrn. Kahlbaum die Flüssigkeiten zuweilen (namentlich bei Drucken von 30—150 mm) schon unter der normalen Siedetemperatur scheinbar zu sieden anfangen und dass sein Verfahren bis jetzt nicht einmal dazu geeignet ist, den Temperaturpunkt des wirklichen Kochens einer Flüssigkeit sicher zu bestimmen. Mag nun diese oder eine andere Fehlerursache vorhanden und wirksam sein, jedenfalls haben die Abweichungen der Beobachtungen des Hrn. Kahlbaum von dem von ihm wiederholt angegriffenen Siedegesetz die Eigentümlichkeit, im Laufe der Jahre immer kleiner zu werden. Dies geht sichtlich aus folgenden Einzelfällen hervor. In seiner Schrift von 1885 giebt Hr. Kahlbaum auf S. 66 für Benzaldehyd die von ihm gefundenen Siedepunkte unter 10.7, 22.5, 38.0 und 120.6 mm Druck an, aus denen sich die specifischen Factoren 1.309, 1.376, 1.439 und 1.737 berechnen. Jetzt siedet in seinem Laboratorium der Benzaldehyd unter 10, 33, 50, 100 mm Druck bei Temperaturen, aus denen die speci-

1) Vergl. in Kahlbaum und Schröter's Abhandlung, Verh. d. Nat. Ges. in Basel, Bd. 9, die Tabelle auf S. 767 mit derjenigen auf S. 709.

2) Vergl. die Tabelle, ebenda S. 823, mit derjenigen auf S. 715.

3) Ebenda S. 815, 824, 825.

fischen Factoren 1.311, 1.339, 1.344 und 1.362 folgen. Der spezifische Factor ist also schon achtmal constanter geworden als vor 9 Jahren. Beim Brombenzol zeigt er jetzt kaum ein Drittel soviel Veränderlichkeit wie damals; er stieg in Hrn. Kahlbaum's Siedegefäß von 1.294 auf 1.459 bei Erhöhung des Druckes von 8.9 auf 75.8 mm; jetzt beschränkt er sich darauf, von 1.296 auf 1.356 zu kommen, wenn der Druck von 10 auf 100 mm erhöht wird. Die angeführten spezifischen Factoren beziehen sich auf Wasser und den Ausgangsdruck von 760 mm, so wie ich sie von jeher zu berechnen pflegte; die Behauptung der HHrn. Kahlbaum und v. Wirkner, ich hätte ursprünglich die unter einem Drucke von 4.6 mm beobachteten Siedetemperaturen als Ausgangspunkte vorgeschlagen, ist einfach nicht richtig.

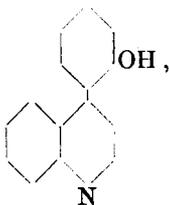
Neuendorf bei Potsdam, den 4. October 1894.

551. E. Besthorn, E. Banzhaf und G. Jaeglé: Ueber das γ -Ortho-Oxyphenylchinolin¹⁾ und das γ -Meta-Oxyphenylchinolin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. Novemb.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.

In einer früheren Mittheilung (diese Berichte 27, 907) über die Darstellung des » γ -*p*-Oxyphenylchinolins« wurde schon darauf hingewiesen, dass es uns gelungen sei, auch das γ -*o*-Oxyphenylchinolin,



auf synthetischem Wege darzustellen und dass dieses Phenolchinolin mit dem von Koenigs erhaltenen Abbauproduct aus dem Apocinchen dem Chinolinphenol²⁾ identisch sei.

Ueber den Gang der Darstellung dieses Körpers verweisen wir auf das, was in der Einleitung der erwähnten früheren Mittheilung gesagt wurde und gehen hier gleich zur Beschreibung der einzelnen

¹⁾ Diese Arbeit habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Eugen Banzhaf begonnen und habe sie, nach dem leider zu früh erfolgten Ableben des Hrn. Banzhaf, mit Hrn. Jaeglé zu Ende geführt. (Besthorn).

²⁾ Diese Berichte 26, 719.