

ohne Erwärmen kommt man nicht zum Ziel, da etwas Chlor hartnäckig zurückgehalten wird.

Die aus dem Keton von  $31^{\circ}$  Schmelzpunkt erhaltene Säure wurde durch Destillation im luftverdünnten Raum gereinigt, wobei sich ergab, dass ihr in reichlicher Menge eine feste, schön krystallisierende Säure beigemischt war, diese wurde nach starkem Abkühlen abgesaugt, die flüssige Säure nochmals destillirt und dann in das Baryumsalz übergeführt. Beim Umkrystallisiren dieses Salzes zeigte es sich, dass bei der Reduction keine Propylidenessigsäure entstanden war; gummiartiges Baryumsalz wurde nicht erhalten.

Bei der Säure aus dem Keton von  $92^{\circ}$  Schmelzpunkt geschah die erste Reinigung durch Destillation mit Wasserdämpfen, dann wurde das Baryumsalz dargestellt und durch Umkrystallisiren gereinigt. Auch hier wurde keine Propylidenessigsäure beobachtet.

Die aus den Baryumsalzen dargestellten Säuren kochten zwischen  $194$  und  $195^{\circ}$  (Quecksilberfaden fast ganz im Dampf).

Was die erwähnte feste Säure angeht, so ist dieselbe identisch mit der Säure, welche wir in kleinen Mengen bei der Reduction der Säure  $C_4Cl_5COOH$  aus bei  $92^{\circ}$  schmelzendem Keton erhielten; wir glauben ihr die Formel  $C_4H_5COOH$  zusprechen zu dürfen und haben jetzt soviel Material in Händen, um dieses entscheiden zu können.

**620. Georg W. A. Kahlbaum und C. G. von Wirkner:  
Das Gesetz der correspondirenden Siedetemperaturen; Hr.  
U. Dühring zur Antwort:  
(Eingegangen am 3. Dezember.)**

In seiner Polemik gegen unsere Mittheilung vom 5. Juli d. J., die uns heute zugekommen ist, glaubt Hr. Dühring mit vielen Worten beweisen zu können, dass unsere Zahlen falsch seien, dagegen das von ihm aufgestellte Gesetz der correspondirenden Siedetemperaturen allgemeine Gültigkeit habe.

Wir wollen ihm nicht mit Worten, sondern mit Zahlen antworten. Wir haben die Behauptung aufgestellt, dass seinem Gesetze eine Allgemeingültigkeit nicht zukomme, dass die Formel dagegen in einzelnen Fällen zur Interpolation sich empfehlen dürfte, und als solche Interpolationsformel haben wir das Dühring'sche Gesetz thatsächlich zur Berechnung der Siedekurven der fetten Säuren benutzt.

Wie wir schon auf Seite 1899 dieser Zeitschrift sagten, lässt sich das Dühring'sche Gesetz einfach folgendermaassen aussprechen: »Die gleichen Druckabnahmen entsprechenden Siedetemperaturabnahmen verhalten sich proportional«.

Darnach lässt sich also die unbekannte Siedecurve eines beliebigen Stoffes aus der bekannten Curve eines anderen berechnen, wenn von der ersteren die Siedetemperaturen für nur zwei Drucke bekannt sind.

Hätte Dühring's Gesetz thatsächliche Gültigkeit, so müssten die beiden aus zwei verschiedenen Stoffen berechneten Siedecurven eines dritten vollkommen mit einander übereinstimmen.

Aus der »Handvoll« uns zu Gebote stehender selbst bestimmter Zahlen wählen wir zunächst die normalen fetten Säuren  $C_1$ — $C_{10}$ , indem wir voraussetzen, dass für alle die Siedetemperaturen bei 760 mm und 15 mm Druck bekannt sind. Als Bezugsstoffe wählen wir Wasser und Propionsäure, die letztere aus dem Grunde, weil nach allen Beobachtern diese unter den normalen Fettsäuren für gleiche Druckabnahme die geringste Siedetemperaturabnahme zeigt. Wir wählen die Siedetemperaturen in dem Druckintervall 10 bis 50 mm, weil nur dafür uns Beobachtungen an allen Säuren vorliegen.

Lassen wir nun die Zahlen folgen:

Ameisensäure,  $C_1^1$ ).

Druck mm	Beobachtet	Berechnet aus $H_2O$	Differenz	Beobachtet	Berechnet aus $C_3$	Differenz
50	28.5°	29.5°	+ 1.0	28.5°	28.7°	+ 0.2
40	23.7	24.7	+ 1.0	23.7	23.9	+ 0.2
30	17.8	18.9	+ 1.1	17.8	18.2	+ 0.4
25	14.3	15.2	+ 0.9	14.3	14.7	+ 0.4
20	10.3	11.1	+ 0.8	10.3	10.4	+ 0.1
10	— 1.0	— 1.7	— 0.7	— 1.0	— 1.4	— 0.4
Gesamt-Differenz:			5.5			1.7
Mittlere Differenz:			0.91			0.29

Essigsäure,  $C_2^2$ ).

Druck mm	Beobachtet	Berechnet aus $H_2O$	Differenz	Beobachtet	Berechnet aus $C_3$	Differenz
50	47.2°	48.2°	+ 1.0	47.2°	47.5°	+ 0.3
40	42.5	43.6	+ 1.1	42.5	42.7	+ 0.2
30	37.1	37.8	+ 0.7	37.1	37.1	0.0
25	33.7	34.2	+ 0.5	33.7	33.6	— 0.1
20	29.5	30.1	+ 0.6	29.5	29.4	— 0.1
10	18.1	17.5	— 0.6	18.1	17.8	— 0.3
Gesamt-Differenz:			4.5			1.0
Mittlere Differenz:			0.75			0.17

<sup>1</sup>) Für die »beobachteten« Zahlen vgl. Kahlbaum, Studien über Dampfspannungsmessungen, Bd. 1, Basel 1893, S. 182.

<sup>2</sup>) A. a. O., S. 187.

Buttersäure, C<sub>4</sub><sup>1)</sup>.

Druck mm	Beobachtet	Berechnet aus H <sub>2</sub> O	Differenz	Beobachtet	Berechnet aus C <sub>3</sub>	Differenz
50	93.1°	94.0°	+ 0.9	93.1°	93.3°	+ 0.2
40	88.6	89.5	+ 0.9	88.6	88.8	+ 0.2
30	83.1	83.9	+ 0.8	83.1	83.1	0.0
25	79.8	80.3	+ 0.5	79.8	79.7	- 0.1
20	75.8	76.3	+ 0.5	75.8	75.6	- 0.2
10	64.7	64.0	- 0.7	64.7	64.3	- 0.4
Gesamt-Differenz:			4.3			1.1
Mittlere Differenz:			0.72			0.18

Valeriansäure, C<sub>5</sub><sup>2)</sup>.

Druck mm	Beobachtet	Berechnet aus H <sub>2</sub> O	Differenz	Beobachtet	Berechnet aus C <sub>3</sub>	Differenz
50	110.5°	112.1°	+ 1.6	110.5°	111.3°	+ 0.8
40	106.2	107.3	+ 1.1	106.2	106.4	+ 0.2
30	100.7	101.4	+ 0.7	100.7	100.6	- 0.1
25	97.2	97.7	+ 0.5	97.2	97.1	- 0.1
20	93.0	93.4	+ 0.4	93.0	92.7	- 0.3
10	80.8	80.5	- 0.3	80.8	80.8	0.0
Gesamt-Differenz:			4.6			1.5
Mittlere Differenz:			0.77			0.25

Capronsäure, C<sub>6</sub><sup>3)</sup>.

Druck mm	Beobachtet	Berechnet aus H <sub>2</sub> O	Differenz	Beobachtet	Berechnet aus C <sub>3</sub>	Differenz
50	129.9°	130.9°	+ 1.0	129.9°	130.1°	+ 0.2
40	125.2	125.9	+ 0.7	125.2	125.1	- 0.1
30	119.2	119.9	+ 0.7	119.2	119.1	- 0.1
25	115.5	116.0	+ 0.5	115.5	115.4	- 0.1
20	111.1	111.6	+ 0.5	111.1	110.9	- 0.2
10	99.0	98.3	- 0.7	99.0	98.6	- 0.4
Gesamt-Differenz:			4.1			1.1
Mittlere Differenz:			0.68			0.18

1) Für die beobachteten Zahlen vgl. Kahlbaum, Studien über Dampfspannkraftsmessungen, Bd. 1, Basel 1893, S. 197.

2) A. a. O., S. 204.

3) A. a. O., S. 210.

Heptylsäure, C<sub>7</sub><sup>1)</sup>.

Druck mm	Beobachtet	Berechnet aus H <sub>2</sub> O	Differenz	Beobachtet	Berechnet aus C <sub>3</sub>	Differenz
50	143.8°	145.3°	+ 1.5	143.8°	144.4°	+ 0.6
40	138.8	140.2	+ 1.4	138.8	139.3	+ 0.5
30	132.9	134.1	+ 1.2	132.9	133.3	+ 0.4
25	129.3	130.1	+ 0.8	129.3	129.5	+ 0.2
20	125.1	125.7	+ 0.6	125.1	125.0	- 0.1
10	113.2	112.2	- 1.0	113.2	112.6	- 0.6
Gesamt-Differenz:			6.5			2.4
Mittlere Differenz:			1.08			0.40

Caprylsäure, C<sub>8</sub><sup>2)</sup>.

Druck mm	Beobachtet	Berechnet aus H <sub>2</sub> O	Differenz	Beobachtet	Berechnet aus C <sub>3</sub>	Differenz
50	156.4°	158.0°	+ 1.6	156.4°	157.3°	+ 0.9
40	151.3	152.7	+ 1.4	151.3	151.8	+ 0.5
30	144.9	146.3	+ 1.4	144.9	145.4	+ 0.5
25	141.1	142.1	+ 1.0	141.1	141.5	+ 0.4
20	136.6	137.4	+ 0.8	136.6	136.7	+ 0.1
10	124.6	123.3	- 1.3	124.6	123.7	- 0.9
Gesamt-Differenz:			7.5			3.3
Mittlere Differenz:			1.25			0.55

Pelargonsäure, C<sub>9</sub><sup>3)</sup>.

Druck mm	Beobachtet	Berechnet aus H <sub>2</sub> O	Differenz	Beobachtet	Berechnet aus C <sub>3</sub>	Differenz
50	170.3°	171.6°	+ 1.3	170.3°	170.7°	+ 0.4
40	165.5	166.2	+ 0.7	165.5	165.3	- 0.2
30	159.0	159.6	+ 0.6	159.0	158.7	- 0.3
25	154.9	155.3	+ 0.4	154.9	154.7	- 0.2
20	150.0	150.6	+ 0.6	150.0	149.8	- 0.2
10	136.9	136.0	- 0.9	136.9	136.3	- 0.6
Gesamt-Differenz:			4.5			1.9
Mittlere Differenz:			0.75			0.32

<sup>1)</sup> Für die »beobachteten« Zahlen vgl. Kahlbaum, Studien über Dampfspannkraftsmessungen, Bd. I, Basel 1893, S. 216.

<sup>2)</sup> A. a. O., S. 223.

<sup>3)</sup> A. a. O., S. 228.

Caprinsäure, C<sub>10</sub><sup>1)</sup>.

Druck mm	Beobachtet	Berechnet aus H <sub>2</sub> O	Differenz	Beobachtet	Berechnet aus C <sub>3</sub>	Differenz
50	184.8°	186.9°	+ 2.1	184.8°	186.0°	+ 1.2
40	179.8	181.4	+ 1.6	179.8	180.5	+ 0.7
30	173.5	174.8	+ 1.3	173.5	174.0	+ 0.5
25	169.9	170.6	+ 0.7	169.9	169.9	0.0
20	165.0	165.8	+ 0.8	165.0	165.1	+ 0.1
10	152.0	151.3	- 0.7	152.0	151.7	- 0.3
Gesamt-Differenz:			7.2			2.8
Mittlere Differenz:			1.20			0.47

Wie aus den vorstehenden Zahlen ersichtlich, lassen sich die sämtlichen von uns beobachteten Curven aus der experimentell von uns bestimmten Siedecurve der Propionsäure erheblich besser berechnen als aus den von Regnault bestimmten Wasserzahlen. Die Abweichungen von den beobachteten Zahlen sind aus dem Wasser berechnet rund viermal so gross, als aus der Propionsäure.

Dühring's Gesetz hat also auch da, wo wir es unter den günstigsten Bedingungen zur Berechnung verwenden, keine absolute Gültigkeit, denn sonst müssten, wie schon gesagt, die beiden berechneten Curven zusammenfallen.

Wie man sieht, stimmen die von uns beobachteten Zahlen mit den aus Propionsäure berechneten vorzüglich überein. Ein einziges Mal nur nimmt, bei den 54 von uns mitgetheilten Zahlen die Differenz den Werth von einem Grad an; im Mittel beträgt dieselbe 0.3°.

Mit dieser ganz vorzüglichen Uebereinstimmung der berechneten und beobachteten Zahlen sind alle Angriffe des Hrn. Dühring gegen unsere »problematischen« Werthe vollkommen widerlegt und abgeschlagen. In der von uns gegebenen Fassung ist die Dühring'sche Formel geeignet, aus der Siedecurve der Propionsäure die der anderen fetten Säuren zu berechnen. Wir haben hier also einen solchen Fall vor uns, in dem, wie wir in unserer letzten Veröffentlichung<sup>2)</sup> sagten, »sich die Formel zur Interpolation ihrer Einfachheit wegen empfiehlt. Die Einwendungen, die Hr. Dühring, der unseres Wissens Versuche niemals angestellt hat, gegen unsere Methode macht, rühren übrigens keineswegs von ihm selbst her. Auf S. 62 ff. und S. 153 ff. der »Studien über Dampfspankraftmessungen« hat Kahlbaum, und zwar zuerst von allen Forschern, auf den Einfluss des Höhendruckes der Flüssigkeit auf sich selbst bei Anwendung der dynamischen Methode aufmerksam gemacht und mit Zahlen belegt, desgleichen auch den

<sup>1)</sup> Für die »beobachten« Zahlen vgl. Kahlbaum, Studien über Dampfspankraftmessungen, Bd. 1, Basel 1893, S. 235.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1902.

Vorgang beim Kochen des Längeren auseinandergesetzt, wodurch er (S. 154) mit Nothwendigkeit zur Annahme der factischen Uebereinstimmung der Resultate statischer und dynamischer Messungen geführt wurde. Nur der Einwand, dass eine unter erheblich vermindertem Druck kochende Flüssigkeit »durch aufgelösten Sauerstoff und Stickstoff verunreinigt« sei, blieb Hrn. Dühring vorbehalten.

Aus dem vorher gegebenen Beweismaterial könnte abgeleitet werden, dass zwar dem Dühring'schen Gesetze eine Allgemeingültigkeit nicht zukomme, dass es aber für chemisch verwandte Individuen ohne weiteres als Interpolationsformel verwendet werden könne. Wir greifen deshalb noch einmal in die »Handvoll« unserer Zahlen um auch dies zu widerlegen.

Wir wählen dazu Methylanilin, Dimethylanilin und Aethylanilin, die wir aus Wasser und aus Anilin als Bezugsflüssigkeiten berechnen und mit unseren Beobachtungen vergleichen werden.

#### Methylanilin <sup>1)</sup>.

Druck mm	Beobachtet	Berechnet aus H <sub>2</sub> O	Differenz	Beobachtet	Berechnet aus Anilin	Differenz
50	112.5°	114.3°	+ 1.8	112.5°	112.2°	- 0.3
40	107.4	109.0	+ 1.6	107.4	107.2	- 0.2
30	101.0	102.5	+ 1.5	101.0	101.2	+ 0.2
25	97.2	98.1	+ 1.1	97.2	97.3	+ 0.1
20	92.8	93.6	+ 0.8	92.8	93.0	+ 0.2
10	79.6	79.3	- 0.3	79.6	79.4	- 0.2
Gesammt-Differenz:			7.1			1.2
Mittlere Differenz:			1.19			0.20

#### Dimethylanilin <sup>1)</sup>.

Druck mm	Beobachtet	Berechnet aus H <sub>2</sub> O	Differenz	Beobachtet	Berechnet aus Anilin	Differenz
50	108.2°	109.3°	+ 1.1	108.2°	107.1°	- 1.0
40	102.8	103.7	+ 0.9	102.8	101.9	- 0.9
30	96.3	97.0	+ 0.7	96.3	95.6	- 0.7
25	92.3	92.6	+ 0.3	92.3	91.6	- 0.7
20	87.5	87.7	+ 0.2	87.5	87.1	- 0.4
10	73.1	72.8	- 0.3	73.1	72.8	- 0.3
Gesammt-Differenz:			3.5			4.1
Mittlere Differenz:			0.58			0.68

<sup>1)</sup> Die »beobachteten« Zahlen für Anilin wurden von den Verfassern, die für die Anilinderivate von Kahlbaum in Gemeinschaft mit C. Wichrowski und Th. Tesse bestimmt. Dieselben werden mit einer »Handvoll« anderer in dem unter der Presse befindlichen II. Bande der »Studien u. s. w.« veröffentlicht werden.

Aethylanilin <sup>1)</sup>.

Druck mm	Beobachtet	Berechnet aus H <sub>2</sub> O	Differenz	Beobachtet	Berechnet aus Anilin	Differenz
50	119.4°	120.1°	+ 0.7	119.4°	117.9°	* 1.5
40	114.1	114.5	+ 0.4	114.1	112.6	— 1.5
30	107.7	107.7	0.0	107.7	106.3	— 1.4
25	103.6	103.4	— 0.2	103.6	102.4	— 1.2
20	98.0	98.5	+ 0.5	98.0	97.9	— 0.1
10	84.0	83.6	— 0.4	84.0	83.6	— 0.4
Gesamt- Differenz:			2.2			6.1
Mittlere Differenz:			0.37			1.02

In diesem Falle lässt sich also, wie Differenzen zeigen, das Methylanilin besser aus dem Anilin als aus dem Wasser berechnen, das Dimethylanilin verhält sich zu beiden Bezugsstoffen etwa gleich, dagegen ist das Aethylanilin wesentlich besser aus dem Wasser als aus dem Anilin zu berechnen, und doch dürfte es wohl Niemandem beikommen, dem Aethylanilin eine grössere Verwandtschaft zum Wasser zuzusprechen als zum Anilin.

Damit ist also nachgewiesen, dass die Dühring'sche Formel, auch in ihrer günstigsten Fassung, nicht ohne weiteres zur Berechnung einer noch unbekanntenen Curve dienen kann.

Hr. Dühring beansprucht, worauf wir schon S. 1900 dieser Zeitschrift hinwiesen, dass nach seinem »überall sonst bewährten Gesetz« die Beobachtungen geprüft und gesichtet werden sollten. Kann dieser Anspruch nach den von uns mitgetheilten Zahlen wirklich noch aufrecht erhalten werden? Gewiss nicht in dem Sinne, dass die Zahlen mit den berechneten in Uebereinstimmung gebracht würden; denn, fragen wir wieder, nach welchen Zahlen soll verbessert werden, nach Wasser oder der anderen Bezugsflüssigkeit? Und sollte das Gesetz nur in dem Sinne gelten, dass gewisse kleine Abweichungen dadurch zu Tage treten, so käme demselben doch eine recht herzlich geringe Bedeutung zu, denn das ist ohne weitere Rechnung aus dem blossen Vergleich zweier Siedecurven ebenso leicht möglich. Vergleichen wir z. B. die Curve des Anilins mit denen seiner Derivate, so wird sich aus den Schwankungen des regelmässigen Ganges der Differenzen ein solcher Fehler alsbald verrathen.

So wenig wir die Einwendungen des Hrn. Dühring gegen unsere Werthe und Methoden gelten lassen können, ebenso wenig kann das bezüglich der von uns in unserer letzten Veröffentlichung gewählten Berechnungsweisen geschehen. Wir haben die Constanz der specifischen Factoren für eine Reihe von Stoffen zu prüfen unternommen;

<sup>1)</sup> Siehe die Note auf S. 3371.

dazu mussten dieselben für die beiden gleichen Stoffe aus verschiedenen Druckintervallen berechnet werden. Wir gingen in allen Fällen von 760 mm aus und dann von 700 mm bis 50 mm, stets um 50 mm fortschreitend, weiter. Diese Methode ist für den gesetzten Zweck die gegebene und völlig unangreifbar, wenn, wie das der Verfasser beansprucht, dem Gesetze wirklich Allgemeingiltigkeit zukommt. Das Gesetz aber hat sich damals, als wir es zuweilen, durchaus nicht immer, — unter besonders ungünstigen Voraussetzungen zur Berechnung verwandten, so wenig bewährt als heute, wo wir es nur in seiner vortheilhaftesten Fassung zu unseren Berechnungen benutzten; vielmehr sind wir wiederum dahin gelangt, die »Verlautbarung des Schriftstellers auf dem Gebiete der physikalischen Chemie« des Hrn. Nernst vollauf bestätigt zu finden, dass das Gesetz der correspondirenden Siedetemperaturen den Anspruch, ein strenges Naturgesetz zum Ausdruck zu bringen, nicht erheben darf, sondern nur als Interpolationsformel seiner Einfachheit wegen in einzelnen Fällen sich empfehle.

Hr. Dühring schliesst seine Mittheilung mit den Worten: »Die Behauptung der Herren Kahlbaum und von Wirkner, ich hätte ursprünglich die unter einem Drucke von 4.6 mm beobachteten Siedetemperaturen als Ausgangspunkte vorgeschlagen, ist einfach nicht richtig«. Es ist uns nicht ganz verständlich, wie Hr. Dühring zu dieser Behauptung kommen kann, denn in Wiedemann's Annalen, Bd. 11, S. 164 sagt er wörtlich: »Diese Factoren sind auf irgend eine beliebige Flüssigkeit als Einheit zu beziehen; wählt man, wie es ja auch bei der Dichtigkeit, der specifischen Wärme 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 Wasser und t' der Siedepunkt der Flüssigkeit mit den Constanten r und q bei demselben Druck ist«. Da das Wasser unter 4.6 mm bei 0° siedet, so scheint uns doch unsere Auffassung, dass dieser Druck als Ausgangspunkt vorgeschlagen sei, einfach richtig zu sein. Dass dem thatsächlich so ist, beweist weiter die bezügliche Stelle aus Ostwald's Stöchiometrie, der von dem Dühring'schen Gesetze sagt: »Der algebraische Ausdruck dieser Beziehung ist:

$$t' = r + qt,$$

wo t' die Siedetemperatur des fraglichen Stoffes unter irgend einem Druck, r seine Siedetemperatur, unter einem Druck, welcher gleich dem Dampfdruck des Wassers bei 0° ist, nämlich 4.6 mm und t endlich die Siedetemperatur des Wassers bei dem erstgenannten Druck bezeichnet«<sup>1)</sup>.

Basel, den 30. November 1894.

<sup>1)</sup> Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie, 2. Aufl., Bd. I, S. 318.