

**11. *Vertheidigung der ursprünglichen Fassung
des Gesetzes der correspondirenden Siedetemperaturen
gegenüber Hrn. S. Young;
von Ulrich Dühring.***

Wie ich vor einiger Zeit in diesen Annalen dargelegt habe¹⁾, ist das von Hrn. E. Colot der Pariser Akademie vorgelegte Gesetz für die correspondirenden (isobaren) Temperaturen der gesättigten Dämpfe²⁾ mit dem von mir vor 16 Jahren veröffentlichten identisch. Bei dieser Gelegenheit wies ich nebenbei auch darauf hin, wie ich die Richtigkeit dieses von mir nicht bloß ausgesprochenen, sondern schon in meiner ersten Veröffentlichung darüber mittels Vergleichungstabellen bewahrheiteten Gesetzes mehrfach gegen Anfechtungen vertheidigt hatte; ich glaube dies nunmehr auch dann als meine Aufgabe ansehen zu dürfen, wenn in solchen Anfechtungen das Gesetz nicht mit meinem Namen bezeichnet, sondern Hrn. Colot zugeschrieben wird.

Eine derartige Bestreitung ist mir nun seitdem in Gestalt einer im October 1892 vor der Londoner physikalischen Gesellschaft verlesenen Abhandlung des Hrn. Sydney Young³⁾ zu Gesicht gekommen. Das darin Enthaltene läuft zwar nicht auf eine eigentliche Unrichtigkeitserklärung des dem Hrn. Colot zugeschriebenen Gesetzes hinaus, sucht aber dieses als eine untergeordnete Annäherungsformel hinzustellen, der gegenüber schon mehr als 6 Jahre früher eine weit vollkommenere von Hrn. Young selbst in Gemeinschaft mit Hrn. W. Ramsay⁴⁾ gegeben worden sei.

1) U. Dühring, Wied. Ann. **51**. p. 223. 1894.

2) E. Colot, Compt. rend. **114**. p. 653. 1892.

3) Sydney Young, Phil. Mag. **34**. p. 510—515. Ein Referat in den Beiblättern (**17**. p. 548—549) hat den wesentlichen Inhalt dieser Abhandlung wiedergegeben.

4) Ramsay u. Young, Berichte d. deutschen chem. Ges. 1885. p. 2858. Ausführlicher im Phil. Mag. **21**. p. 33—51 (Januar 1886).

Mit einer vergleichenden Gegenüberstellung der Ramsay-Young'schen und der von Hrn. Colot der Pariser Akademie vorgelegten Formel bin ich, als der Urheber der letzteren, nun durchaus einverstanden, möchte aber auch alle zur Klärung dieser Angelegenheit wichtigen Thatsachen dabei berücksichtigt sehen. Beide Formeln sollen die zwischen correspondirenden Siedetemperaturen bestehende functionelle Beziehung ausdrücken; beide stimmen unter sich und mit den Beobachtungen bis auf einige Grade oder Zehntelgrade der Temperaturscala überein. Sie sind also nur verschiedene mathematische Fassungen einer und derselben Gesetzmässigkeit. Da diese beiden Fassungen aber gleichwohl nicht äquivalent sind, sondern zu einer Streitfrage hinsichtlich des Vorranges der einen oder der anderen Veranlassung geben, so scheint es mir erforderlich, zunächst danach zu sehen, welche von ihnen die urbildliche gewesen und welche erst entstand, nachdem die andere und sogar schon Modificationsversuche derselben fertig vorlagen, sodass keinem, der sich für das fragliche Thema interessirte, die Kenntniss der ursprünglichen lange verborgen bleiben konnte. Hinsichtlich der zweiten Fassung vereinfacht sich alsdann die Untersuchung durch die Beschränkung auf die Frage, ob sie vielleicht eine Berichtigung oder sonstige Verbesserung der ersten Formulirung enthalte.

I. Das ursprüngliche und einfache Correspondenzgesetz.

1. Das von mir 1877 aufgefundene Gesetz lautet: „Von den Siedepunkten beliebiger Substanzen, wie sie für irgend einen für alle gemeinsamen Druck als Ausgangspunkte gegeben sein mögen, sind bis zu den Siedepunkten für irgend einen anderen gemeinsamen Druck die Temperaturabstände sich gleich bleibende Vielfache voneinander.“¹⁾

In Buchstaben kann das Gesetz so formulirt werden: Sind s und t die Siedetemperaturen einer Substanz bei den Drucken p_1 und p_2 , s' und t' die entsprechenden Siedetemperaturen einer anderen Substanz, so ist

1) E. Dühring, Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie, Leipzig 1878, p. 73 f.; U. Dühring, Wied. Ann. **11**. p. 163. 1880.

$$\frac{t' - s'}{t - s} = q = \text{const.},$$

$$t' = s' + q(t - s),$$

welche letztere Formel in $t' = r + q t$ übergeht, wenn man für p_1 den Druck wählt, unter welchem die erste Substanz bei 0° siedet und den entsprechenden Werth von s' mit r bezeichnet. Bei der Prüfung der Genauigkeit der ersteren Formel, sowie bei der Berechnung der Constante q ist es jedoch meist angemessener, den Ausgangsdruck $p_1 = 760$ mm zu setzen, weil die Normalsiedetemperaturen s und s' gewöhnlich genauer bekannt sind als alle anderen.

Das Gesetz ist noch auf verschiedene andere Weise in Worten oder Buchstaben ausdrückbar. Näheres wird man in der citirten Schrift meines Vaters finden, die bereits neun solche Formulirungen enthält.

2. Zu der Zeit, wo ich das Vorhandensein dieses Gesetzes zuerst an ein paar Stoffen bemerkte, war ich sehr jung und noch im Erlernen der ersten Elemente des Naturwissens begriffen, sodass ich noch nichts von den für correspondirende Temperaturen (aber nicht zwischen ihnen) aufgestellten Beziehungen gewisser Eigenschaften verschiedener Stoffe zu einander wusste; ich hatte nicht einmal etwas von dem Dalton'schen Versuch eines Siedegesetzes vernommen. Allein auch gegenüber den mir nachträglich bekannt gewordenen, hierher gehörigen Aufstellungen und Betrachtungen war meine Auffindung durchaus neu und ursprünglich. Das Problem, die Beziehung zwischen den Siedetemperaturen verschiedener Stoffe bei gleichem Druck aufzufinden, war überhaupt nie als ein zu lösendes hingestellt worden. Es war nicht einmal das ausgesprochen worden, was man a priori folgern kann, nämlich dass es eine functionelle Beziehung zwischen correspondirenden Siedetemperaturen geben *müsse*, weil, wenn zwei Grössen bestimmte (wenn auch in den Einzelheiten ihrer Constitution noch nicht vollständig erforschte) Functionen einer dritten (hier des Druckes) sind, sie auch zu einander in einer mathematischen Beziehung stehen müssen (von einer sachlichen, *causalen* Beziehung zwischen correspondirenden Temperaturen kann natürlich nicht die Rede sein). Einzelne, die nach einer

Beziehung zwischen den Dampfspannungen verschiedener Stoffe suchten, wurden durch den Gesichtspunkt irre geleitet, die zu gleichen Temperaturen gehörigen Drucke miteinander in Beziehung setzen zu müssen, wie z. B. A. Dupré, nach welchem die Logarithmen der isothermen Maximalspannungen verschiedener Dampfarten lineare Functionen voneinander sein sollten¹⁾; andere meinten skeptisch, es werde ein Gesetz über die fraglichen Beziehungen überhaupt nicht aufgefunden werden.

Nur das Dalton'sche sogenannte Gesetz und die Formulirung des Hrn. J. Groshans²⁾ können als Vorläufer meiner Auffindung angesehen werden; es wäre aber eine durchaus unrichtige Auffassung der letzteren, wenn man in ihr eine zweite Stufe der Annäherung gegenüber jenen Antecedentien sehen wollte. Das Dalton'sche Gesetz ist überhaupt keine Annäherungsformel, sobald Stoffe miteinander verglichen werden, deren Siedepunkte in sehr verschiedenen Tiefen und Höhen der Temperaturscala liegen. Zu einer Erhöhung des Siededruckes von einer auf fünf Atmosphären oder zu einer Erniedrigung desselben auf 0,109 Atm. ist beim Wasser eine Erhöhung bez. Erniedrigung der Temperatur um $52,2^{\circ}$ erforderlich, und dasselbe sollte nach dem Dalton'schen Gesetz bei allen anderen Stoffen der Fall sein. Aber diese Temperaturänderung beträgt beim Stickstoff 17° (Normalsiedepunkt $-194,6^{\circ}$), bei der festen Kohlensäure 23° (Normalsiedepunkt -82°), beim Quecksilber 103° (Normalsiedepunkt 357°), beim Cadmium 163° (Normalsiedepunkt 785°), beim Zink 190° (Normalsiedepunkt 931°); sie macht also bald weniger als ein Drittel, bald mehr als das Dreifache von der nach dem Dalton'schen Gesetz stattfinden sollenden aus, sodass von einer „Annäherung“ keine Rede sein kann. In Vergleichung mit diesem „Gesetz“ liefert das Groshans'sche, nach welchem die genannten Siedepunktänderungen den von -274° ab gerechneten Siedetemperaturen selbst proportional sein sollen, allerdings ein besseres Bild von dem durchschnittlichen Verhalten solcher

1) Dupré, *Théorie mécanique de la chaleur*. Paris 1869. p. 116 f.

2) J. A. Groshans, *Pogg. Ann.* **104**. p. 652. 1858. — Ueber das Verhältniss, in welchem das Groshans'sche Aperçu zu dem von mir aufgefundenen Gesetze steht, vgl. E. und U. Dühring, *Neue Grundgesetze etc.*, 2. Folge. Leipzig 1886. p. 140.

Stoffe, die weit auseinander gelegenen Regionen der Siedescala angehören, weicht aber dafür in vielen Fällen um so mehr von der Wahrheit ab, wenn bloß einzelne, ungefähr gleich flüchtige Stoffe miteinander verglichen werden. Zwar sollten nach seinem Urheber die Stoffe in Beziehung auf dieses Gesetz in zwei Klassen zerfallen, von denen die eine sich dem Gesetz als einer Regel unterwirft und die andere aus eigenartigen und verborgenen Gründen Ausnahmen davon bildet; die Wahrheit ist jedoch die, dass die Stoffe in mannichfaltige, nach chemischen Merkmalen unterschiedene Gruppen zerfallen, so dass das Gesetz nur für die gegenseitige Beziehung von Stoffen derselben Gruppe (z. B. Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff) Geltung hat.

3. Ich sehe mein Gesetz aber nicht bloß darum für keine zweite Stufe der Annäherung an, weil eine erste Stufe dazu nicht vorhanden war, sondern weil es überhaupt mehr als eine bloße Annäherung vorstellt. Ist jener von mir mit q bezeichnete Quotient bez. Multiplicator, dem ich den Namen „spezifischer Factor“ gegeben habe, auch keine absolute Constante, so sind doch seine Aenderungen nur von der Art, wie sie bei jedem Stoff auch dessen spezifische Wärme erleidet. Die Veränderlichkeit der Wärmecapacität mit Temperatur und Druck hat aber noch niemand veranlasst, die (allerdings nicht streng mathematische) Proportionalität zwischen Wärmefähigkeit und Temperatur durch eine anderartige Beziehung ersetzen und den Begriff der spezifischen Wärme ausmerzen zu wollen. Vielmehr hat man durch Einführung des Begriffes der *mittleren* Wärmecapacität zwischen zwei Temperaturgrenzen und durch Interpolationsformeln, welche die Abhängigkeit der Wärmecapacität von der Temperatur ausdrücken, die kleine Ungenauigkeit ausgemerzt, die sich bei der Verwendung eines im Widerspruch mit den Beobachtungen absolut constant gesetzten Werthes der spezifischen Wärme ergeben musste. Die Consequenzen, welche diese Analogie in Bezug auf das Gesetz der correspondirenden Siedetemperaturen hat, verstehen sich hiernach von selbst. Die dasselbe allgemein ausdrückende Gleichung

$$t' = s' + q(t - s)$$

ist nicht mit schwacher oder starker Annäherung, sondern in

aller Strenge gültig, ja auf eine Identität zurückführbar, wenn man unter q den *mittleren* specifischen Factor zwischen den Temperaturen s und t , also den Quotienten $(t' - s')/(t - s)$ versteht. Dies würde freilich auch der Fall sein, wenn die Aenderungen dieses Quotienten nicht ganz allmähliche und in engen Grenzen verbleibende wären; aber in der annähernden Constanz, in dieser *beinahe* vollkommenen Proportionalität zwischen den Siedepunktvariationen verschiedener Stoffe besteht eben das Wesen dieses Gesetzes. *Ganz* vollkommene Proportionalitäten in den Beziehungen zwischen Drucken, Volumina, Temperaturen, Wärmemengen etc. kennt die Physik überhaupt nicht, operirt aber nichtsdestoweniger mit allerlei sich auf jene Grössen beziehenden Quotienten und Coefficienten von secundärer Veränderlichkeit ebenso unbefangen, wie mit den Atomgewichten und Brechungsexponenten.

Fragt aber etwa jemand danach, warum denn gerade zwei Temperaturen zweier verschiedener Stoffe hinsichtlich der Proportionalität ihrer Variationen in Frage kommen sollen, die doch in keinem Verhältniss ursächlichen zu einander stehen, und nicht die unmittelbare Beziehung zwischen Siedetemperatur und Druck, so ist die Antwort darauf eine sehr einfache. Es ist, wie ich wohl als bekannt voraussetzen darf, der Quotient aus einer Aenderung der Siedetemperatur und der entsprechenden Aenderung des Siededruckes auch nicht annähernd eine Constante, selbst wenn man die Aenderung des Siededruckes nicht ihrem absoluten Werthe nach, sondern als Quote des anfänglich vorhandenen Siededruckes messen wollte. Die Beziehung der Siedetemperatur zum Logarithmus des Siededruckes ist auch keine lineare; in der Nähe von 100° variirt die Siedetemperatur des Wassers in Vergleichung mit dem Logarithmus des Druckes doppelt so rasch, wie in der Nähe von 0° ; eine Erhöhung des Druckes um $\frac{1}{14}$ bringt dort eine Erhöhung der Siedetemperatur von 100° auf 102° , hier nur eine solche von 0° auf 1° mit sich. Aber so veränderlich diese Siedetemperaturvariationen trotz gleicher Aenderungen des Druckes sich in den verschiedenen Tiefen und Höhen der Temperaturscala verhalten, so beständig bleiben sie in ihrem gegenseitigen Verhältniss, wenn sie für verschiedene Stoffe miteinander verglichen werden, wie man aus den weiter unten folgenden

Tabellen ersehen kann. Diese Tabellen lehren auch, dass keine Bedenken gegen das Gesetz daraus entnommen werden können, dass Schwankungen der specifischen Factoren schon bei geringen Drucken wahrnehmbar sind; denn der specifische Factor ändert sich nicht proportional dem Drucke, sondern, während dieser in geometrischer Progression steigt, nur nach einer den arithmetischen Progressionen ähnlichen Zuwachs- oder Abnahmeregeln.

Der Umstand jedoch, dass dem Quotienten $q = (t' - s') / (t - s)$ keine ganz genaue Constanz zukommt, hat freilich die bemerkenswerthe Consequenz, dass man an die Stelle der Temperaturen selbst gewisse Temperaturfunctionen setzen kann, ohne dass der betreffende Quotient aufhört, sich nahezu constant zu verhalten. Derartige Functionen sind der Logarithmus, der reciproke Werth, die Quadratwurzel der Temperatur (sofern diese von -274° oder sonst einem tiefliegenden Anfangspunkte aus gezählt wird). Man könnte leicht nachweisen, dass noch viele andere Functionsarten, deren Anzahl sich eigentlich gar nicht begrenzen lässt, dieselbe Eigenschaft besitzen. Es lassen sich also, sobald mein Gesetz als Vorbild gegeben ist, beliebig viele Beziehungen zwischen correspondirenden Siedetemperaturen aufstellen, und jeder, der auch nur *eine* solche verwickelte Beziehung sich zurecht macht und eine Anzahl Fälle nachweist, in denen der fragliche Quotient oder eine diesem proportionale Grösse etwas weniger Veränderlichkeit zu haben scheint, als der specifische Factor meines einfachen und typischen Gesetzes, kann bei allen, die den wahren Ursprung nicht kennen oder nicht im Stande sind, den Vorzug des Einfachen und Ursprünglichen vor dem Verkünstelten und Nachgebildeten zu beurtheilen, sich als Entdecker einer Formel vorstellen, in Vergleichung mit welcher die von mir gegebene nur eine Annäherung sei.

II. Die Ramsay-Young'schen Aufstellungen.

4. Die von den Hrn. William Ramsay und Sydney Young jetzt aufs neue¹⁾ als ein umfassendes Gesetz geltend gemachte Formel für correspondirende Siedetemperaturen ist

1) Young, Phil. Mag. (5) **34**. p. 510 f.; Ramsay, Journ. of the Chem. Soc. **63**. p. 834. 1893.

die letzte von vier fast gleichzeitig veröffentlichten¹⁾, denen ein Jahr später noch eine fünfte und sechste hinzugesellt wurden.²⁾

Die erste dieser sechs Formeln besagt, dass der Quotient der (vom absoluten Nullpunkt an gezählten) Siedetemperaturen zweier Stoffe bei manchen Combinationen vom Druck unabhängig sei und dass dieser Sachverhalt in chemischer Verwandtschaft der betreffenden Substanzen seinen Grund habe. Es handelt sich hier um einen Specialfall meines Correspondenzgesetzes, der p. 87 der oben citirten, 1878 erschienenen Schrift meines Vaters noch besonders hervorgehoben und eingehend genug erörtert wurde. Hr. Young hat, seiner eigenen Angabe zufolge, mit diesem Gegenstande sich nicht vor dem Jahre 1884 befasst.³⁾

Nach der zweiten Formel ist die in der Clapeyron'schen Gleichung

$$\frac{\lambda}{V-v} = \frac{T}{E} \frac{dp}{dt}$$

vorkommende Spannungsgrösse $T \cdot dp/dt$ eine solche Function des Druckes p , dass sie innerhalb eines bestimmten Druckintervalles sich um eine Quote verändert, welche annähernd dieselbe ist für alle Dämpfe. Dieser Annäherungssachverhalt kann als eine Consequenz des von mir aufgefundenen Gesetzes angesehen werden, da er sich durch Verbindung der von mir aus meinem Gesetz abgeleiteten Differentialgleichung $dt'/dt=q$ ⁴⁾ mit der Wahrnehmung, dass der Quotient der absoluten Temperaturen eine annähernde Constante ist, leicht erhalten lässt. Die Constanz dieses Quotienten war ja bereits von Hrn. Groshans zuerst als ein genaues, später als ein mit secundären Abweichungen behaftetes Gesetz ausgesprochen und 1878 von mir als Gruppensachverhalt gekennzeichnet worden. Ein näheres Eingehen auf diese zweite Young'sche Formel und den Grad ihrer Brauchbarkeit ist jedoch hier überflüssig, da die Hrn. Ramsay und Young selbst sie zu Gunsten ihrer dritten und

1) Ramsay u. Young, Berl. chem. Ber. 1885. p. 2855 f., sowie Phil. Mag., Dec. 1885 und Jan. 1886.

2) Ramsay u. Young, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 251. 1887.

3) Ramsay u. Young, Rep. of the Brit. Assoc. for the Advanc. of Sc. (Meeting zu Aberdeen, 15. Sept. 1885), p. 929.

4) E. Dühring, Neue Grundgesetze etc. 1. Folge. 1878. p. 77.

vierten hintangesetzt haben. Letztere beide Formeln haben sie in einem Satze zusammengefasst, wonach der Quotient der (vom absoluten Nullpunkt an gerechneten) Siedetemperaturen zweier beliebiger Stoffe stets eine lineare Function der einen oder der anderen der durcheinander dividirten Temperaturen sein soll. Der Coefficient c , welcher die Zunahme bez. Abnahme jenes Temperaturquotienten für jeden Grad angiebt, um welchen die eine oder die andere der beiden Temperaturen sich infolge einer entsprechenden Drucksteigerung erhöht, soll nämlich allemal eine Constante sein und hierin das allgemeingültige Gesetz für die zu gleichem Druck gehörenden Siedetemperaturen bestehen.

Die erste Veröffentlichung dieses angeblichen Gesetzes fand in einer am 19. October 1885 bei der Berliner chemischen Gesellschaft eingegangenen Abhandlung¹⁾ statt, also sieben und ein halbes Jahr nach Veröffentlichung des von mir aufgefundenen Gesetzes. Letzteres war nicht blos in den von mir selbst ausgegangenen Veröffentlichungen, sondern auch in einigen von den Hrn. Ramsay und Young oft citirten Schriften und Abhandlungen der Hrn. van der Waals, O. Schumann und G. Kahlbaum zu finden, in welchen das Gesetz zwar polemisirend, aber zur Kenntnissnahme eingehend genug erwähnt worden war.²⁾ Die Hrn. Ramsay und Young wollen zwar einer allgemeinen Beziehung zwischen correspondirenden Siedetemperaturen deshalb nachgeforscht haben, weil sie die Aufindung einer solchen für die Hervorbringung und Messung constanter Temperaturen als wichtig erkannt hätten; aber die Construction von Dampfdruckthermometern war auch bereits in den „Neuen Grundgesetzen“ (1878) als Hauptanwendung meines Gesetzes gekennzeichnet worden, und wenn ich dabei zunächst der Messung *tiefer* Temperaturen mein Augenmerk gewidmet hatte, so glaube ich, damit vorzugsweise gerade das Gebiet getroffen zu haben, wo das dampfdruckthermometrische Princip, obwohl es bis heute so gut wie gar nicht benutzt worden, doch nach meiner Ueberzeugung am wenigsten für

1) Berl. Chem. Ber. **18.** p. 2855 f.

2) Vgl. meine Prioritätsreclamation in Ostwalds Zeitschr. f. phys. Chem. **13.** p. 493. 1894.

entbehrlich gehalten werden kann und die meisten Früchte zu tragen verspricht¹⁾.

Das p. 569 des 11. Bandes der „Encyclopädia Britannica“ (1880) abgebildete und beschriebene Instrument zur Messung niedriger Temperaturen, welches den übrigen von Hrn. W. Thomson ausgeführten Dampfdruckthermometern zum Urbilde gedient hat²⁾, unterscheidet sich von dem zwei Jahre zuvor von mir vorgeschlagenen Rhigometer nur durch die grösseren, aber das Instrument unhandlicher machenden Dimensionen. Die Bemerkung des Hrn. Callendar³⁾, dass diese Instrumente mehr theoretisches Interesse hätten, wonach sie also praktisch nicht recht brauchbar sein müssten, dürfte in ihren praktischen Consequenzen wohl nur auf die Besonderheiten der Thomson'schen Constructionsausführung zu beziehen sein. Ein solcher Ausspruch kann jedoch nicht auf die von mir zuerst formulirten theoretischen und technischen Grundprincipien angewendet werden, zumal da auch Hr. Sydney Young sich solcher Dampfdruckthermometer, welche, gleich dem von mir in den „Neuen Grundgesetzen I“ angegebenen, mit Spannungen nicht über 760 mm operiren, fort und fort bedient hat, ohne über etwaige Unzulänglichkeiten dieser Methode der Temperaturmessung zu klagen. Hr. Callendar will zwar Apparaten, die nur zur Messung der von ihnen selbst hervorgebrachten Temperaturen dienen können, eine gewisse Nützlichkeit nicht absprechen. Von solcher Art ist allerdings der dampfdruckthermometrische Apparat der Hrn. Ramsay und Young, da er mit ihrer „neuen“ Methode zur Herstellung constanter Temperaturen⁴⁾ in Zusammenhang steht. Ich sehe aber nicht ein, dass ein

1) Ausführlicheres hierüber Neue Grundgesetze etc. 1. Folge. p. 93—95.

2) Nature, **21**. p. 532. London 1880.

3) Callendar, Philos. Transact. **178 A**. p. 164. 1887.

4) Ramsay u. Young, Journ. of the Chem. Soc. **47**. p. 651 f. 1885.

— Diese Methode war bereits gelegentlich von Regnault bei der Graduierung von Quecksilberthermometern benutzt und später von dem um Präcisionsthermometrik bemüht gewesenen Physiker und Chemiker J. M. Crafts systematisch ausgebildet worden. Vgl. J. M. Crafts, Report of the Brit. Assoc. (7. Sept. 1882) p. 317; Compt. rend. **95**. p. 838. 1882; Bull. soc. chim. **39**. p. 281. 1883; Americ. Chem. Journ. **5**. p. 325—329 (Baltimore, Nov. 1883).

Instrument, welches, wie der von mir entworfene Kältemesser, in jedes Medium gebracht werden kann, weniger praktisch sein müsse, als ein solches, welches nur die durch eine bestimmte Methode erhaltenen Temperaturen zu messen gestattet.

Wenn Hr. Raoul Pictet das von ihm vor sechzehn Jahren angedeutete Project eines Schwefligsäuredampfdruckthermometers¹⁾ nicht ausgeführt hat, so lag dies wohl daran, dass er keine brauchbare Formel besass, um aus Dampfdrucken zwischen 20 und 700 mm die zugehörigen Temperaturen zu berechnen. Wohl aus dem nämlichen Grunde mag auch Hr. Caillietet, der vor mehreren Jahren ein halbes Dutzend verschiedener thermometrischer Methoden beim Siedepunkt des verflüssigten Stickoxyduls ($-88,8^{\circ}$) erprobte²⁾, das dampfdruckthermometrische Princip mit Stillschweigen übergangen haben. Ohne eine Beziehung zwischen correspondirenden Siedetemperaturen konnten ja auch die Hrn. Ramsay und Young mit ihrem dampfdruckthermometrischen Apparat nicht viel anfangen. Die Nutzenanwendung dieser Beziehung nebst dem bereits in technische Einzelheiten eingehenden Vorschlag zur Construction des rhigometrischen Apparats war nun eben das Neue an dem von mir ausgehenden Temperaturmessungsvorschlag und zwar auch gegenüber den fast gleichzeitig (inmitten einer längeren Abhandlung nebenbei in ein paar Zeilen) veröffentlichten und mir daher erst nachträglich bekannt gewordenen Ideen des Hrn. Raoul Pictet. Letzterer ist auch in seinen neusten, die Messung tiefer Temperaturen berührenden Veröffentlichungen³⁾ nicht über das Alkoholthermometer hinausgekommen, und der einzige von ihm in thermometrischen Dingen gemachte Fortschritt liegt in der Anerkennung des Wasserstoffthermometers als Fundamentalmaasses, also in einer ganz andern Richtung. Uebrigens wird auch dieses Instrument durch ein *Wasserstoffdampfdruckrhigometer* ersetzt werden müssen, sobald man erst die Verflüssigungstemperaturen des Wasserstoffs zu messen haben wird. Sollten nämlich infolge excessiver Kälte die Molecüle des Wasserstoffs, ähnlich denen des Fluorwasserstoff- oder Stickoxydgases, anfangen sich zu polymerisiren,

1) Raoul Pictet, Ann. chim. phys. (5) **13**. p. 207. 1878.

2) Caillietet u. Colardeau, Journ. de phys. 1888. p. 286 f. 430 f.

3) Verhandl. d. Berl. physik. Gesellsch. **10**. p. 52—64. April 1891.

so würde das gewöhnliche gasthermometrische Princip, welches die Genauigkeit des Gay-Lussac'schen Gesetzes voraussetzt, selbstverständlich nicht mehr brauchbar sein.¹⁾

III. Vergleichung des ursprünglichen Siedegesetzes mit der Fassung der Hrn. Ramsay und Young.

5. Das unter I. behandelte Gesetz ist eine allgemeine und gleichartige Beziehung zwischen den Siedetemperaturen jedes beliebig ausgewählten und combinirten Paares von Substanzen. Sind die specifischen Factoren zweier Substanzen in Beziehung auf eine dritte (z. B. Wasser) berechnet worden, so erhält man daraus den relativen specifischen Factor der beiden ersteren durch einfache Division.

Was den Satz von der linearen Beziehung des Siedetemperaturbruches zu seinem Zähler oder zu seinem Nenner anbetrifft, so bin ich in den Veröffentlichungen der Hrn. Ramsay und Young häufig Auslassungen begegnet, nach denen er nicht auf jegliches Stoffpaar, wenigstens nicht für alle Druckintervalle, anwendbar ist.²⁾ Was aber diese beiden Gelehrten hierüber auch denken und vorbringen mögen, — für die Beurtheilung ihrer Formulirung am entscheidendsten ist der Umstand, dass dieselbe sich bei näherer Untersuchung nicht als ein einheitliches Gesetz darstellt, sondern als grammatische oder symbolische Zusammenfassung von drei verschiedenartigen Beziehungen, von denen jedesmal diejenige zur Anwendung gebracht werden soll, welche die wenigste Abweichung von den Thatsachen zeigt.

Diese drei Beziehungen lauten in Buchstaben ³⁾:

$$(3) \quad \frac{T''}{T'} = \frac{S''}{S'} + c_3 (T'' - S'),$$

1) Vgl. Dühring, Neue Grundgesetze etc., erste Folge p. 93—94.

2) Ramsay und Young, Zeitschr. f. physik. Chem. **1.** p. 239, 251; Young, Journ. of the Chem. Soc. **55.** p. 486; Ramsay, l. c. p. 526; Young, Philos. Mag. (5) **34.** p. 511.

3) Um Missverständnisse zu vermeiden, sei bemerkt, dass die Notation sowie die Numerirung der Formeln von mir herrührt, da die von den Hrn. Ramsay und Young gebrauchten Symbole vieles ununterschieden lassen, was schon in der Notation, der Deutlichkeit des Begriffes wegen, durchaus unterschieden werden muss.

$$(4a) \quad \frac{T'}{T} = \frac{S'}{S} + c_4(T - S),$$

$$(4b) \quad \frac{T}{T'} = \frac{S}{S'} - c'_4(T' - S').$$

Keine davon ist, sofern nur c von 0 verschieden, auch nur einer von den beiden anderen äquivalent, sondern das Vorhandensein einer von ihnen, wo es zufällig stattfinden mag, schliesst das Zutreffen der zweiten und der dritten Beziehung aus.

Die erste dieser drei Formeln ist wenigstens symmetrisch in Beziehung auf die beiden Siedetemperaturen, und man könnte darüber discutiren, ob es nicht Gruppen von Stoffen gibt, die untereinander dem durch sie angezeigten Gesetz folgen. Um dies zu prüfen, habe ich in den weiter unten folgenden Tabellen angegeben, welchen Werth man dem Coefficienten c_3 geben muss, um aus der Siedetemperatur des Wassers bei einem gegebenen Druck diejenige eines der in den Tabellen aufgeführten Stoffe zu berechnen. Man wird aus diesen Tabellen ersehen, dass dieser Coefficient fast regelmässig viel stärker mit dem Drucke variirt als der specifische Factor q . Recht auffällig ist dieses unterschiedliche Verhalten der beiden Coefficienten beim Propylalkohol, wo zwischen 87 und 38120 mm Druck sich q nur um 9 Proc. ändert, c dagegen von 0,000217 auf 0 herabsinkt und zuletzt sogar noch das Zeichen wechselt. Ferner beachte man die Tabelle für Chlor; hier steigt q zwischen 37 und 71060 mm Druck um 7 Proc. seines Werthes, während c_3 gleichzeitig um mehr als die vierfache Quote, nämlich um 33 Proc. abnimmt. Der specifische Factor des Methylchlorids vergrössert sich zwischen 586 und 31160 mm Druck um $4\frac{1}{2}$ Proc., während der Coefficient c_3 um nahezu 19 Proc. sinkt. Bei der Essigsäure beträgt von 6 bis zu 7111 mm Druck die Abnahme des Coefficienten c_3 schon 11 Proc., während die entsprechende Zunahme des specifischen Factors sich auf noch nicht 4 Proc. beläuft. Nur beim Aether scheint dieser Coefficient zufällig eine annähernde Constante zu sein, und solche Einzelfälle, deren es auch einige bezüglich der Coefficienten c_4 und c'_4 giebt, machen es erklärlich, wie man mittelst der Behauptung der alternativen Constanz dreier verschiedenartiger Quotienten (c_3, c_4, c'_4) bei unklarer Bezeichnung

der Grenzen, innerhalb welcher eine solche Constanz angenommen werden darf, ein „allgemeines“ Gesetz aussprechen konnte.

Bei den Formeln (4a) und (4b) macht es einen Unterschied, von welcher der beiden Siedetemperaturen man ausgeht, um die andere zu berechnen. Wenn nämlich diese Beziehung in irgend einem Falle zutreffend wäre, müsste eine bestimmte von den beiden Siedetemperaturen eine rationale Function zweiten Grades von der anderen und diese eine irrationale Function zweiten Grades von jener sein. Im Falle von Quecksilber und Wasser z. B. wäre nach Hrn. Young¹⁾ eine Gleichung zweiten Grades zu lösen, um aus einer gegebenen Temperatur des Quecksilbers die correspondirende des Wassers zu berechnen. Ueberdies gestatten es die Gesetze der Algebra hierbei nicht einmal, für jedes Flüssigkeitspaar bei einer Function zweiten Grades stehen zu bleiben. Wenn, wie Hr. Young nachzuweisen versucht hat, erst Benzol und Wasser, dann Wasser und Alkohol in einer Beziehung zweiten Grades zueinander stehen, so ist diejenige zwischen Benzol und Alkohol vom vierten Grade, und es kann damit nicht zugleich noch eine Beziehung zweiten Grades als zusammenbestehend vorausgesetzt werden. Nach der von Hrn. Young angegebenen Reihenfolge²⁾ müsste die Siedetemperatur des Aethylacetats eine Function sechzehnten Grades von derjenigen des Methylalkohols sein etc. Aehnliches liesse sich in Beziehung auf die fünfte Formel der Hrn. Ramsay und Young sagen, nach welcher der Quotient der Spannungsgrößen $T \cdot dp/dt$ zweier Stoffe in einer linearen, zwei voneinander unabhängige Constanten enthaltenden Beziehung zu der einen der beiden Temperaturen stehen soll. Eine sechste Formel stellte die drei ersten Glieder der Entwicklung des Temperaturquotienten T'/T in eine Reihe nach Potenzen von T dar und sollte für die mangelnde Genauigkeit der vierten Formel Abhülfe schaffen;

1) Young, Journ. of the Chem. Soc. **59**. p. 633.

2) Die Siedetemperaturen von Aethylacetat, Methylacetat, Benzol, Chlorkohlenstoff, Methylalkohol werden von Hrn. Young (Phil. Mag. **34**. p. 513) so aufeinander bezogen, als wenn jedes Glied dieser Reihe von dem unmittelbar folgenden eine rationale, von dem unmittelbar vorangehenden eine irrationale parabolische Function wäre.

für ihre eigenen praktischen Zwecke haben die Hrn. Ramsay und Young jedoch stets die graphische Interpolation sowie die Biot'sche Interpolationsformel vorgezogen. Jedenfalls lässt sich gegen diesen Ausdruck für den Temperaturquotienten T''/T einwenden, dass eine grössere Genauigkeit und Bequemlichkeit von der Darstellung des specifischen Factors $q = (t' - s')/(t - s)$ durch eine zwei- oder dreigliederige Interpolationsformel zu erwarten wäre.

6. Dem oben gegebenen Hinweis auf die algebraischen Widersprüche in den Ramsay-Young'schen Formulierungen kann etwas von seinem Gewicht genommen werden, indem man diese Ausdrücke nur aus dem Gesichtspunkt von Annäherungsformeln betrachtet. Gleichwie es zulässig ist, einander reciproke Grössen, z. B. specifisches Gewicht und specifisches Volumen, durch Interpolationsformeln darzustellen, welche beide Grössen als ganze Functionen einer und derselben dritten Veränderlichen, z. B. der Temperatur, ausdrücken, so braucht man überhaupt bei abgekürzten Verfahrensarten unter Beobachtung der nöthigen Vorsicht sich nicht genau an die streng mathematischen Consequenzen zu halten, welche die Auffassung einer empirischen Beziehung als eines eigentlichen Gesetzes mit sich bringen würde. Stellt man also die Grösse c_4 der Ramsay-Young'schen Formel als einen Coefficienten von nur annähernder Constanz hin, so bleibt noch die Frage übrig, ob die Veränderlichkeit, die ihm anhaftet, grösser oder kleiner ist als diejenige des specifischen Factors in meinem Gesetze. Im letzteren Falle würde die Grösse c_4 zugleich ein Maass der Veränderlichkeit des specifischen Factors sein. Hr. Young hat nun in seiner Abhandlung von Ende 1892 zur Aufklärung über diese Frage eigentlich nichts gethan. Er hat sich ausschliesslich auf eigene Experimente berufen; die sorgfältigen Messungen Regnault's scheint er schon als antiquirt zu betrachten und die sich gleich den seinigen bis zum kritischen Punkt erstreckenden Dampfdruckbeobachtungen seiner Zeitgenossen völlig zu ignoriren. Nur diejenigen Siedetemperaturbestimmungen, bei denen das Thermometer in Baumwolle oder Asbest eingehüllt wurde, sollen nach dem Maassstab der Hrn. Ramsay und Young Werth haben.¹⁾

1) Ramsay u. Young, Journ. of the Chem. Soc. 47. p. 45.

Aber auch auf Grundlage des Young'schen Experimentenmaterials nimmt sich das Verfahren dieses Gelehrten zur Vergleichung beider Gesetze höchst seltsam aus. Von zwanzig untersuchten Stoffen, die er in seiner Polemik gegen die van der Waals'schen Aufstellungen über correspondirende Temperaturen u. dgl. *alle* zur Prüfung herbeizog, hat Hr. Young elf ausgewählt, deren Verhalten nicht einmal als typisch für die neun übrigen angesehen werden kann, unter denen z. B. der Propylalkohol beträchtlichere Abweichungen gegenüber dem durch die von Hrn. Young vertretene Formel angezeigten Gesetz aufweist. Wären aber die elf Stoffe auch so ausgewählt worden, dass sie alle zwanzig vertreten konnten, so wäre es doch nicht zulässig gewesen, aus ihnen nach Willkür elf Paare zu bilden. Denn aus elf Substanzen lassen sich 55 Paare bilden, die alsdann entweder alle, oder zu einem nach bestimmten und unverdächtigen Grundsätzen ausgewählten Theil zur Prüfung zu benutzen gewesen wären. Hätte aber auch Herr Young z. B. den Grundsatz angenommen und befolgt, die Siedetemperaturen von zehn Substanzen mit derjenigen einer bestimmten, sei es nun Wasser, Alkohol, Benzol oder Fluorbenzol, zu vergleichen, so würden seine Nachweisungen gleichwohl unzureichend geblieben sein, da seine 11 bzw. 20 Substanzen chemisch nicht genug Unterschiede darbieten.

In den weiter unten aufgeführten Tabellen glaube ich nun hinreichendes Vergleichungsmaterial herbeigezogen und in einwurfsfreier Weise bearbeitet zu haben. Ich habe nämlich zunächst die Siedetemperaturen von 15 chemisch und hinsichtlich des Grades ihrer Flüchtigkeit sehr verschiedenen Substanzen (Chlor, Schwefel, Stickstoff, Stickoxydul, Quecksilber, Kohlensäure, Schwefelkohlenstoff, Cyanchlorid, Methylchlorid, Aethyläther, Essigsäure, Essigäther, Propylalkohol, Aceton, Fluorbenzol) bei sehr verschiedenen Drucken den correspondirenden Siedetemperaturen des Wassers gegenübergestellt. Alsdann habe ich in denselben Tabellen daneben die Werthe berechnet, welche man einerseits dem specifischen Factor meines Gesetzes, andererseits den Coefficienten c_3 und c_4 der Ramsay-Young'schen Formeln geben muss, um aus den beiden Siedetemperaturen bei dem Drucke p_1 nebst derjenigen des Wassers bei dem Drucke p_2 diejenige der zweiten Sub-

stanz unter dem Drucke p_2 zu erhalten. Innerhalb engerer Temperaturintervalle erfahren, wie man sieht, die Grössen c_3 und c_4 nur geringe Aenderungen; dies ist aber, wie ich sogleich nachweisen werde, eine Consequenz meines Gesetzes. Steigt der Druck von p_1 auf p_2 , so nimmt die Siedetemperatur des Wassers um $t - s$ und diejenige der anderen Flüssigkeit um $t' - s' = q(t - s)$ zu. Letztere Erhöhung lässt sich in zwei Theile zerlegen, einen, der zu $t - s$ in demselben Verhältniss steht, wie $t + 274$ zu $s + 274$, also, wenn wir dieses Verhältniss mit q_0 bezeichnen, in einen Bestandtheil $q_0(t - s)$ und in einen zweiten, der unter Umständen auch negativ sein kann und welcher durch $(q - q_0)(t - s)$ ausgedrückt wird. Von diesem zweiten Bestandtheil allein rührt die Veränderung des Temperaturquotienten $(274 + t)/(274 + s)$ her; denn wenn dieser Bestandtheil 0 wäre, würden, wie leicht ersichtlich, die Temperaturen selbst gleich ihren Veränderungen sich stets wie q_0 zu 1 verhalten. Man hat also die Gleichung

$$c_3(t' - s') = c_4(t - s) = \frac{(q - q_0)(t - s)}{274 + t},$$

aus welcher sich die auch praktisch zur Berechnung der Coefficienten c_3 und c_4 besonders geeigneten Ausdrücke

$$c_4 = \frac{q - q_0}{274 + t}, \quad c_3 = \frac{q - q_0}{q(274 + t)} = \frac{c_4}{q}$$

ergeben.

Mit Hülfe dieser Ausdrücke lässt sich nun ohne Mühe folgern, dass, wenn der specifische Factor q nicht abnimmt, die Coefficienten c_3 und c_4 sich nicht rascher als im umgekehrten Verhältniss der absoluten Temperatur ändern; wo dagegen q abnimmt (z. B. beim Methylalkohol), werden sie noch rascher abnehmen; dasselbe gilt, wenn sie, wie beim Propylalkohol, negativ sind, und q zunimmt. Der gewöhnliche Fall ist zwar der, dass der specifische Factor q , wenn er grösser als q_0 ist, mit steigender Temperatur etwas zunimmt und im entgegengesetzten Falle abnimmt, was zur Folge hat, dass die c langsamer abnehmen, als im umgekehrten Verhältniss der absoluten Temperatur, oder wohl gar, wie beim Stickoxydul, etwas zunehmen; ganz zufällig ist es, wenn sich das Anwachsen von q bei einzelnen Stoffen und in gewissen

Druckintervallen so gestaltet, dass eines der c weder merklich zu- noch abnimmt.

Die meist zutreffende, aber nicht ausnahmslose Regel, dass der spezifische Factor mit sinkender Temperatur ab- oder zunimmt, je nachdem er grösser oder kleiner als q_0 ist, erklärt sich aus der Natur der Beziehung, welche zwischen Temperatur und Dampfspannung besteht. Dies lässt sich auf folgende Weise erläutern. Wenn man in der Dupré'schen Dampfspannungsformel

$$\log \frac{p_2}{p_1} = 0,22 \times \int_{t_1}^{t_2} \frac{\lambda \mu}{T^2} dt,$$

in welcher λ die Verdampfungswärme und μ die Gewichtsmenge des Dampfes im Verhältniss zu derjenigen eines entsprechenden Volumens Wasserstoffgas ¹⁾ von gleicher Temperatur und Spannung bezeichnet, für die zusammengesetzte Grösse $\lambda \mu$ einen nach positiven oder nach negativen Potenzen der absoluten Temperatur $T = 274 + t$ geordneten Ausdruck einsetzt und sodann die Integration ausführt, so ergibt sich, wie auch schon von Dupré und Anderen verschiedentlich gezeigt worden, für die Beziehung zwischen Dampfdruck und Temperatur eine Function, welche vermöge ihrer analytischen Constitution bei allen Dämpfen ihren Nullpunkt bei $P = 0$ hat, sodass also der absolute Nullpunkt die correspondirenden Temperaturen aller Substanzen für Nulldruck in sich vereinigt. Hieraus folgt weiter, dass der Quotient $(274 + s')/(274 + s) = q_0$ auch als ein spezifischer Factor betrachtet werden kann, nämlich als der mittlere spezifische Factor zwischen -274^0 und der Normalsiedetemperatur, sodass er zugleich einen Grenz-

1) Dupré bezieht in seiner „Théorie mécanique de la chaleur“ (p. 97) die Dichtigkeit des gesättigten Dampfes auf Luft als Einheit. Ich hielt es jedoch für erforderlich, mit Rücksicht auf die fortgeschrittenen Gewohnheiten der heutigen Physik und Chemie die Fassung seiner Formel etwas abzuändern. Da die Compressibilität und Ausdehnung des Wasserstoffes bei allen bisher untersuchten Drucken und Temperaturen durch das Gesetz des Zwischen Volumens bestimmt wird, so muss als ein entsprechendes Volumen Wasserstoffgas dasjenige angesehen werden, welches, nach Abzug des eigenen Volumens der Wasserstoffmoleküle, halb soviel beträgt wie die Differenz zwischen Dampf- und Flüssigkeitsvolumen.

werth für die Abnahme bzw. Zunahme des mittleren specifischen Factors mit sinkender Temperatur vorstellt. Es muss sich also, abgesehen von den Fällen, wo der specifische Factor als Function der Temperatur irgendwo ein Maximum oder Minimum hat, sein Steigen oder Sinken nach seinem Grösser- oder Kleinersein in Vergleichung mit q_0 richten.

7. Nach den vorstehenden Auseinandersetzungen wird der mathematisch gebildete Leser auch leicht gewahr werden, dass die Coefficienten c_3 und c_4 in ihrem Werthe um so mehr durch Beobachtungsfehler beeinflusst werden, je kleiner der Bestandtheil $q - q_0$ im Verhältniss zum ganzen q ist; ein Beobachtungsfehler, welcher den specifischen Factor um ein Procent seines wahren Werthes vergrössert, vermehrt jeden der Coefficienten c_3 und c_4 um ungefähr $q/(q - q_0)$ Procente. Es können daher zur Vergleichung der Ramsay-Young'schen Formel mit meinem Gesetz nicht solche Substanzpaare Anwendung finden, für welche die Differenz $q - q_0$ sehr klein ist gegenüber q , z. B. Wasser und Aethylalkohol. Der Methylalkohol ist noch weniger zu solchen Prüfungen geeignet, und da überdies die Angaben der verschiedenen Beobachter über seine Siedetemperaturen erhebliche Abweichungen zeigen, so habe ich ihn bei der Ausarbeitung der unten folgenden Vergleichungstabellen ebenfalls ausser dem Spiele gelassen.

Uebrigens habe ich mich überzeugt, dass, wenn die Hrn. Ramsay und Young etwa auf Grund ihrer eigenen Beobachtungen am Methyl- und Aethylalkohol¹⁾ und am Wasser eine Vergleichung ihrer und meiner Formulirung unter Ignorirung des Einflusses der Beobachtungsfehler vornehmen wollten, dies ohne Rechenfehler nicht zu ihrem Vortheil gereichen könnte. Für andere Stoffe habe ich die von ihnen gemachten Angaben über Siedetemperaturen und Dampfdrucke in den von mir ausgearbeiteten Vergleichungstabellen zum Theil mitberücksichtigt, nicht weil mir ihr Beobachtungsmaterial besonders zuverlässig erschien, sondern um noch hervorheben zu können, dass auch aus ihren eignen Experimenten, dieselben mögen als gut oder minderwerthig angesehen werden, nichts

1) Ramsay u. Young, Phil. Tr. 177. Part. I, p. 126. Für Methylalkohol l. c. 178 A. p. 315, 326.

zu Gunsten ihrer Formulirung des Correspondenzgesetzes und zu Ungunsten der meinigen gefolgert werden kann. Was insbesondere die Spannkkräfte des gesättigten Wasserdampfes betrifft, so habe ich die bekannten Regnault'schen Tabellen den Ramsay-Young'schen¹⁾ vorgezogen; oberhalb 28 Atmosphären aber, wo Regnault keine Beobachtungen mehr angestellt, habe ich aus den Ramsay-Young'schen Angaben und denen der andern Experimentatoren²⁾ Durchschnitte genommen und alsdann mittels der bekannten empirischen Formel

$$\log p = a + \frac{b t}{t + c} = a + b - \frac{b c}{t + c}$$

interpolirt, um zu jedem Drucke die entsprechende Temperatur berechnen zu können.

Um auch die Temperaturen des gesättigten Wasserdampfes bei Spannungen unter 4,6 mm, wo Regnault nur Eisdämpfe beobachtet hat, mit den correspondirenden Temperaturen anderer Dämpfe in Beziehung setzen zu können, habe ich wegen mangelnden Experimentenmaterials zu einer zu demselben Zwecke schon früher gebrauchten rationellen Formel meine Zuflucht genommen. Diese Formel, welche die Berechnung *niedriger* Dampfspannungen bei jeder Temperatur und für jede Substanz ermöglicht, sofern nur eine Dampfspannung bei einer bestimmten Temperatur und ausserdem die specifische Wärme der Flüssigkeit nebst der latenten und specifischen Wärme sowie der Dichtigkeit ihres Dampfes bekannt sind, ist zuerst, jedoch in nicht ganz correcter Weise, von Hrn. Raoul Pictet angegeben worden.³⁾ Später haben andere Gelehrte durch Verbindung der oben erwähnten Dupré'schen Formel mit einer Formel von Rankine

$$\lambda_t = \lambda_0 - (c - k) t,$$

in der c die specifische Wärme der Flüssigkeit und k diejenige des Dampfes bei constantem Druck bezeichnet, richtigere Beziehungen abgeleitet und auf den überkälteten Wasserdampf

1) Ramsay u. Young, Phil. Trans. 183. A. p. 112.

2) Battelli, Journ. de phys. 1891. p. 132. — Caillaetet u. Colardeau, Ann. chim. phys. 25. p. 527. 1892.

3) Pictet, Ann. chim. phys. 13. p. 171, 205. 1878; Compt. rend. 90. p. 1070.

angewendet.¹⁾ Die ursprüngliche Ableitungsart scheint jedoch als die directere den Vorzug zu verdienen, vorausgesetzt dass man auf den Pictet'schen Cyclus, da derselbe kein sogenannter Carnot'scher Cyclus ist, statt des nur annäherungsweise geltenden Satzes vom ökonomischen Coefficienten die genauere, für jeden umkehrbaren Cyklus brauchbare thermodynamische Gleichung

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

anwendet. Die Details der Berechnung würden hier zuviel Raum einnehmen; ich verweise deshalb zur Orientirung auf die citirten Abhandlungen und bemerke dazu nur, dass ich für Wasserdampf

$$\lambda_t = 595 - 0,57 t + 0,00015 t^2,$$

$$k_t = 0,43 + 0,0003 t$$

gesetzt habe und so zu der nur auf niedrige Dampfdrucke anwendbaren Formel

$$\log p = 26,1511594 - \frac{3016,1265}{t + 274} - 5,9407262 \cdot \log (t + 274) \\ + 0,000593382 t$$

gelangt bin.

Für höhere Drucke würde diese Formel, welche bei 100° 577 statt 760 mm gibt, noch einer Modification durch Rücksichtnahme auf die innere Ausdehnungswärme des Wasserdampfes und auf dessen Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetze bedürfen. Zwischen 0° und 35° habe ich sie mit den Regnault'schen Beobachtungen übereinstimmend gefunden und alsdann für Temperaturen unter 0° die nachfolgende Tabelle berechnet.

Zwischen 0° und 228° habe ich zur Ermittlung der Wassersiedetemperaturen die Tabellen von Regnault benutzt. Oberhalb 228° habe ich mittelst der oben erwähnten Interpolationsformel, in welcher $a + b = 8,5239737$, $c = 296,8289$ und $\log b c = 3,3452336$ zu setzen waren, eine Tabelle berechnet, die ich hier im Auszuge wiedergebe, damit der Leser sich desto leichter von der Richtigkeit der Zahlen für die Wassersiedetemperaturen in den Vergleichungstabellen überzeugen kann.

1) Vgl. H. Hertz, Wied. Ann. 17. p. 197 f. 1882.

A. Spannkraft der Dämpfe aus überkältetem Wasser.

t	p	Δp	t	p	Δp
— 75°	0,0020 mm	0,0021 mm	— 23°	0,7333 mm	0,0671 mm
— 70	0,0040	0,0039	— 22	0,8004	0,0726
— 65	0,0079	0,0071	— 21	0,8730	0,0783
— 60	0,0150	0,0127	— 20	0,9513	0,0847
— 55	0,0277	0,0218	— 19	1,0360	0,0913
— 50	0,0495	0,0385	— 18	1,1273	0,0985
— 45	0,0880	0,0576	— 17	1,2258	0,1061
— 40	0,1456	0,0157	— 16	1,3319	0,1143
— 39	0,1613	0,0172	— 15	1,4462	0,1230
— 38	0,1785	0,0189	— 14	1,5692	0,1322
— 37	0,1973	0,0206	— 13	1,7014	0,1421
— 36	0,2180	0,0226	— 12	1,8435	0,1526
— 35	0,2406	0,0247	— 11	1,9961	0,1637
— 34	0,2652	0,0269	— 10	2,1598	0,1756
— 33	0,2922	0,0294	— 9	2,3355	0,1882
— 32	0,3215	0,0320	— 8	2,5237	0,2016
— 31	0,3536	0,0349	— 7	2,7253	0,2158
— 30	0,3885	0,0380	— 6	2,9411	0,2309
— 29	0,4265	0,0412	— 5	3,1720	0,2469
— 28	0,4677	0,0448	— 4	3,4189	0,2638
— 27	0,5126	0,0487	— 3	3,6827	0,2816
— 26	0,5613	0,0528	— 2	3,9643	0,3007
— 25	0,6140	0,0572	— 1	4,2650	0,3206
— 24	0,6713	0,0620	0	4,5855	0,3419

B. Spannkräfte des gesättigten Wasserdampfes von 227—365°.

t	p	Δp	t	p	Δp
227°	19808,8 mm	370,8 mm	253°	31386,8 mm	532,9 mm
228	20179,6	376,3	254	31919,6	539,9
229	20555,9	381,8	255	32459,6	547,1
230	20937,7	387,5	256	33006,7	554,3
231	21325,2	393,1	257	33560,9	561,4
232	21718,2	398,8	258	34122,3	568,9
233	22117,0	404,6	259	34691,2	576,2
234	22521,7	410,4	260	35267,4	583,7
235	22932,1	416,4	261	35851,1	591,2
236	23348,5	422,3	262	36442,4	598,7
237	23770,7	428,3	263	37041,1	606,4
238	24199,1	434,4	264	37647,5	614,2
239	24633,4	440,5	265	38261,7	621,9
240	25074,0	446,7	266	38883,6	629,8
241	25520,7	453,0	267	39513,4	637,7
242	25973,7	459,3	268	40151,1	645,6
243	26432,9	465,7	269	40796,8	653,7
244	26898,6	472,1	270	41450,5	661,9
245	27370,7	478,6	271	42112,3	670,0
246	27849,3	485,3	272	42782,4	678,3
247	28334,6	491,7	273	43460,6	686,7
248	28826,3	498,5	274	44147,3	694,9
249	29324,8	505,2	275	44842,2	703,5
250	29830,0	512,0	276	45545,7	711,9
251	30342,0	518,9	277	46257,6	720,6
252	30860,9	525,9	278	46978,2	729,2

t	p	Δp	t	p	Δp
279°	47707,4 mm	738,0 mm	297°	62394,5 mm	907,3 mm
280	48445,4	746,8	298	63301,7	917,2
281	49192,1	755,6	299	64218,9	927,3
282	49947,8	764,6	300	65146,2	4791,7
283	50712,4	773,5	305	69937,9	5056,4
284	51485,9	782,7	310	74994,3	5330,3
285	52268,6	791,8	315	80324,6	5613,4
286	53060,5	801,0	320	85938,0	5905,8
287	53861,4	810,3	325	91843,8	6207,7
288	54671,8	819,6	330	98051,5	6518,8
289	55491,4	829,1	335	104570,3	6839,9
290	56320,5	838,6	340	111410,2	7169,9
291	57159,2	848,2	345	118580,1	7509,9
292	58007,4	857,9	350	126090,1	7858,6
293	58865,3	867,5	355	133948,7	8218,2
294	59732,7	877,4	360	142166,9	8586,4
295	60610,1	887,2	365	150753,3	
296	61497,4	897,1			

8. Für die andern Stoffe habe ich keine interpolirten, sondern unmittelbar beobachtete Positionen aus den Experimenten der verschiedenen Beobachter ausgezogen, um Fehlerquellen möglichst zu vermeiden. Vereinzelte Ausnahmen von diesem Grundsatz, die nicht zu umgehen waren, habe ich in den Anmerkungen zu den nachstehenden Vergleichungstabellen stets namhaft gemacht.

C. Correspondirende Siedetemperaturen von Chlor¹⁾ und Wasser.

$$p_1 = 760 \text{ mm, } s' = -33,6^\circ, q_0 = 0,6428.$$

p_2	t'	t	q	c_3	c_4
37,5 mm	— 88°	33,04°	0,812	0,000680	0,000553
100	— 73	51,69	0,816	0,000651	0,000531
236	— 58	70,29	0,821	0,000631	0,000518
365	— 49,5	80,71	0,824	0,000621	0,000512
2024	— 9,5	129,90	0,806	0,000501	0,000404
2781	0	140,82	0,823	0,000528	0,000435
5162	+ 20,85	164,13	0,849	0,000554	0,000471
8276	38,72	184,06	0,860	0,000552	0,000475
8740	40	186,49	0,851	0,000531	0,000452
21584	80	231,66	0,863	0,000504	0,000435
38608	110	265,56	0,867	0,000479	0,000415
71060	146	306,13	0,871	0,000452	0,000394

1) Knietseh, Ann. Chem. Pharm. **259**. p. 104, 108, 110. 1890.

D. Schwefel ¹⁾ und Wasser.

$p_1 = 763,04$ mm, $s = 100,11^\circ$, $s' = 447,71^\circ$, $q_0 = 1,929$.

p_2	t'	t	q	c_3	c_4
7,28 mm	235,70°	6,58°	2,267	0,000531	0,001204
18,68	271,10	21,16	2,237	0,000466	0,001043
36,23	298,00	32,43	2,212	0,000417	0,000923
257,03	387,64	72,27	2,158	0,000306	0,000661
467,45	418,70	86,96	2,206	0,000347	0,000766
2423,73	529,74	136,01	2,285	0,000382	0,000868
3273,29	554,03	146,68	2,283	0,000369	0,000841

Die Vergleichung der correspondirenden Siedetemperaturen des Schwefels und Wassers gibt Veranlassung, einige auch für die physikalische und chemische Technik interessante Fragen dabei zu erörtern. Die Siedetemperatur des Schwefels gehört zu den für die Messung hoher Temperaturen wichtigen physikalischen Constanten; auch ist der Dampf des siedenden Schwefels sehr geeignet, constante Temperaturen in der Nähe von 447° zu erhalten. Man legt daher Werth darauf, seinen Normalsiedepunkt sowie die Abhängigkeit seiner Siedetemperatur vom Druck möglichst genau zu kennen. Nun hat Regnault durch Interpolation für die Siedetemperatur des Schwefels bei 760 mm Druck $448,4^\circ$ gefunden, während die bei 680 und 763 mm unmittelbar beobachteten Siedepunkte $447,5^\circ$ ergeben, wenn sie auf 760 mm reducirt werden. In meiner Constantentabelle ²⁾ hatte ich den interpolirten Siedepunkt bevorzugt und dazu einen specifischen Factor = 2,2924 berechnet. Beide Constanten konnten infolge Mitberücksichtigung der mit vergrößernden Experimentalfehlern behafteten Siedetemperaturen bei 1309 und 1870 mm Druck ein wenig zu gross ausgefallen sein. Inzwischen hat Hr. J. M. Crafts mittels Wasserstoffthermometers den Normalsiedepunkt des Schwefels gemessen und ihn gleichfalls 1° niedriger gefunden ³⁾ als den von Regnault durch Interpolation ermittelten.

Eine Temperaturbestimmung mittelst des Wasserstoffthermometers hat weit mehr Werth als diejenige mit irgend einem andern Gasthermometer; denn das Wasserstoffgas zeigt ein viel regelmässigeres Verhalten in Beziehung auf Ausdehnung und Compressibilität, als alle andern Gase, und muss

1) Regnault, Mém. de l'Acad. **26**. p. 532, 527. 1862.

2) Dühring, Neue Grundgesetze etc., erste Folge, p. 83.

3) Crafts, Report of the Brit. Assoc. p. 317. 1882.

daher bis jetzt als die vollkommenste thermometrische Substanz angesehen werden. Regnault, der in dem von den andern Gasen abweichenden Verhalten des Wasserstoffs zum Mariotte'schen Gesetz noch eine besondere Irregularität zu erblicken glaubte, hatte das Wasserstoffgasthermometer nur gelegentlich einmal, neben dem Luftthermometer, zur Bestimmung der Siedetemperatur des verflüssigten Stickoxyduls ($-87,7^{\circ}$)¹⁾ angewendet; erst nach Erkenntniss des für die Gasgesetze typischen Charakters des Wasserstoffgases und besonders seit den thermometrischen Untersuchungen von J. M. Crafts sind die theoretischen und technischen Vorzüge dieses Instruments mehr zur Anerkennung gelangt. Es hat seitdem namentlich bei der Messung der allertiefsten Temperaturen Verwendung gefunden und ist schliesslich sogar auf internationalen Conferenzen als Fundamentalthermometer anerkannt worden. Dessenungeachtet haben aber danach Gelehrte, die nicht nur das Luftthermometer, sondern dieses sogar nach dem von Regnault verworfenen *volumetrischen* statt des *manometrischen* Princip als Fundamentalmaass benutzten, darauf Anspruch gemacht, zu dreissigmal genaueren Resultaten, als den von Regnault erreichten, gelangt zu sein.

Es wollen nämlich die Hrn. Callendar und Griffiths²⁾

1) Regnault, Pogg. Ann. 77. p. 108.

2) Callendar u. Griffiths, Philos. Trans., 182 A. p. 119—157. Beide Gelehrte behaupten ausdrücklich, dass ihr Schwefelsiedepunkt, obwohl um nahezu drei Grade niedriger als der von Regnault beobachtete, dennoch bis auf den zehnten Theil eines Grades genau sein müsse. Dasselbe Maass von Genauigkeit schreiben sie aber auch ihren Schmelzpunktsbestimmungen in der Nähe von 1000° zu, obwohl bei so hohen Temperaturen die Feststellungen bisher stets um $20-50^{\circ}$ unsicher gewesen sind. Von der Bedenklichkeit ihres dabei zur Anwendung gelangten Princip, eine Interpolationsformel für die functionelle Beziehung zwischen dem electricen Leitungswiderstand eines Platindrahts und der Temperatur als *Extrapolationsformel* zu gebrauchen, werde ich hier nicht weitläufig reden. Dagegen möchte ich noch an den Umstand erinnern, dass für die Genauigkeit der Temperaturbestimmungen die Empfindlichkeit der Thermometer bekanntlich nicht allein entscheidend ist. Insbesondere bei der Messung von Siedetemperaturen kommt es vor allem auf chemische Reinheit der betreffenden Substanzen und sodann auf die richtige Anbringung der Thermometer an, und diese Vorbedingungen vermag selbst der Sachkundige nur mit grosser Schwierigkeit und selten ganz vollkommen zu erfüllen.

die Siedetemperatur des Schwefels neuerdings noch um weitere drei Grade niedriger gefunden haben. Diese Differenz erklärt sich aber zum Theil daraus, dass sie die Abnahme des Ausdehnungscoefficienten der Luft mit zunehmender Temperatur und abnehmender Dichtigkeit nicht hinreichend in Anschlag gebracht haben; zur Feststellung der hierdurch erforderlichen Correctur müsste ihr „Normalluftthermometer“ mit dem wahren Grundmaass, dem Wasserstoffthermometer verglichen werden. Die Differenz zwischen beiden würde sich alsdann wohl nicht zu 3° , sondern nur zu $1\text{--}2^{\circ}$ ergeben; aber die ein oder zwei Grade, um welche der Callendar'sche Schwefelsiedepunkt selbst nach Vornahme der nöthigen Correcturen hinter dem von Regnault beobachteten noch zurückbleiben dürfte, können Angesichts des Umstandes, dass der letztere überdies von einer Anzahl anderer Chemiker (Bennett¹⁾, Berthelot, Crafts) bestätigt worden, sehr wohl als Beobachtungsfehler auf Seiten der Hrn. Callendar und Griffiths aufgefasst werden. Demgemäss dürfte es für Experimentatoren, welche mittels des Siededruckes des Schwefels bestimmte Temperaturen herstellen oder messen, oder Thermometer dabei graduiren wollen, am räthlichsten sein, von der Formel

$$t' = 447,5^{\circ} - 2,25(100 - t)$$

Gebrauch zu machen.

E. Stickstoff²⁾ und Wasser.

$$p_1 = 60 \text{ mm}, s = 41,67^{\circ}, s' = -214^{\circ}, q_0 = 0,19.$$

p_2	t'	t	q	c_3	c_4
4 mm	-225°	$-1,88^{\circ}$	0,253	0,000910	0,000230
760	$-194,4$	$+100,00$	0,336	0,001161	0,000390
12800	$-160,5$	204,41	0,329	0,000884	0,000291
23287	$-148,2$	235,85	0,339	0,000861	0,000292
26250	-146	242,60	0,338	0,000848	0,000287

Die in der vorstehenden Tabelle enthaltenen manometrischen Angaben Olszewski's, sowie die weiter unten folgenden Faraday's, Hannay's und Sajontschewski's waren noch nicht mit Rücksicht auf die Abweichungen der als Manometer dienenden comprimirten Luft (bez. Wasserstoffgas) vom Mariotte'schen Gesetz corrigirt, weshalb ich auf Grund der

1) Bennett, Beibl. **2**. p. 485. 1878.

2) Olszewski, Compt. rend. **99**. p. 133; **100**. p. 350.

Regnault'schen und Amagat'schen Daten ¹⁾ diese Correctur hier vorgenommen habe.

F. Stickoxydul ²⁾ und Wasser.

$p_1 = 760 \text{ mm}$, $s' = -90^\circ$, $q_0 = 0,492$.

p_2	t'	t	q	c_3	c_4
2394 mm	- 70°	135,58°	0,562	0,000305	0,000171
3838	- 60	152,60	0,570	0,000322	0,000184
6840	- 46	175,77	0,581	0,000341	0,000198
10024	- 34	192,75	0,604	0,000397	0,000239
16336	- 22,41	216,72	0,579	0,000306	0,000177
22932	- 8,24	235,00	0,605	0,000367	0,000222
27562	- 0,11	245,40	0,618	0,000393	0,000243
39900	+ 17,90	267,61	0,644	0,000435	0,000280
58854	35,74	292,99	0,652	0,000432	0,000281

G. Quecksilber und Wasser.

$p_1 = 760 \text{ mm}$, $s' = 357^\circ$, $q_0 = 1,687$.

a) Nach Regnault ³⁾:

p_2	t'	t	q	c_3	c_4
74,1 mm	251,08°	45,72°	1,951	0,000424	0,000827
78,1	252,60	46,75	1,961	0,000435	0,000852
85,1	255,45	48,45	1,970	0,000445	0,000876
4613,83	475,73	159,68	1,989	0,000350	0,000697
7316,68	511,67	178,66	1,966	0,000313	0,000616
6990,08	508,53	176,70	1,976	0,000324	0,000640
5966,18	499,88	170,03	2,040	0,000390	0,000795

b) Nach H. Hertz ⁴⁾:

0,16	89,4	- 39,08	1,924	0,000524	0,001008
0,71	117,0	- 23,37	1,945	0,000530	0,001030
3,49	154,2	- 3,72	1,955	0,000507	0,000991
5,52	165,8	+ 2,57	1,962	0,000507	0,000995
8,20	177,4	8,33	1,959	0,000492	0,000964
11,04	184,7	12,83	1,977	0,000510	0,001008
12,89	190,4	15,23	1,965	0,000490	0,000962
20,35	203,0	22,57	1,988	0,000511	0,001017
22,58	206,9	24,30	1,983	0,000500	0,000991

c) Nach Ramsay und Young ⁵⁾:

1,58	131,8	- 13,92	1,977	0,000564	0,001115
9,85	183,7	+ 11,09	1,949	0,000472	0,000919
9,94	183,8	11,23	1,951	0,000474	0,000925
34,4	222,15	31,51	1,969	0,000468	0,000922
51,85	236,9	38,93	1,967	0,000454	0,000893

1) Regnault, Mém. de l'Acad. **26**. p. 548. — Amagat, Ann. chim. phys. (6) **29**. p. 107.

2) Bis zu 10 024 mm nach Pictet, l. c. (5) **13**. p. 209, 213 (graphisch interpolirt). Sonst nach Regnault, Mém. de l'Acad. **26**. p. 630.

3) Regnault, l. c. p. 516.

4) H. Hertz, Wied. Ann. **17**. p. 197. 1882.

5) Journ. of the Chem. Soc. **49**. p. 44, 48; **55**. p. 526; **59**. p. 632.

p_2	t'	t	q	c_3	c_4
96,89 mm	260°	51,05°	1,982	0,000457	0,000905
124,35	270,3	56,19	1,979	0,000446	0,000884
124,56	270	56,22	1,987	0,000457	0,000909
157,15	280,2	61,18	1,978	0,000439	0,000869
2896,9	443,15	142,27	2,038	0,000414	0,000844
2904,5	444,15	142,36	2,057	0,000432	0,000889

H. Kohlensäure ¹⁾ und Wasser.

$$p_1 = 3983 \text{ mm, } s = 154^\circ, s' = 58^\circ, q_0 = -0,5047.$$

p_2	t'	t	q	c_3	c_4
869 mm	- 79,52°	103,79°	0,429	- 0,000471	- 0,000202
1037	- 77,29	108,92	0,428	- 0,000469	- 0,000201
1737	- 70,62	124,87	0,433	- 0,000414	- 0,000179
2739	- 63,95	140,28	0,434	- 0,000396	- 0,000172
5841	- 48,93	169,16	0,598	+ 0,000349	+ 0,000209
9453	- 36,70	190,05	0,591	0,000314	0,000186
12904	- 25,82	204,81	0,631	0,000417	0,000264
18708	- 13,81	223,89	0,632	0,000405	0,000256
20742	- 9,67	229,49	0,640	0,000420	0,000269
24157	- 4,04	237,90	0,643	0,000421	0,000270
26068	0	242,21	0,658	0,000450	0,000296
30400	+ 6	251,11	0,659	0,000446	0,000294
38000	15,	264,57	0,660	0,000437	0,000289
55404	31,35	288,89	0,664	0,000427	0,000284

Der Normalsiedepunkt der flüssigen Kohlensäure ist von Regnault zu $-78,2^\circ$ angegeben worden ²⁾ und hatte ich dazu in meiner Constantentafel ³⁾ den specifischen Factor 0,5221 berechnet. Später habe ich jedoch gefunden, dass noch niemand flüssige Kohlensäure unter ihren normalen Gefrierpunkt (-58°) bis auf die (wahrscheinlich bei -91° liegende) Temperatur, wo der Druck ihres Dampfes 760 mm betragen würde, abgekühlt hat, und dass jene Angabe Regnault's nicht unmittelbar auf seine Experimente, sondern auf zwei Hypothesen gegründet ist. Davon war eine die Voraussetzung Regnault's, dass die zu einem gegebenen Dampfdruck gehörige Temperatur stets dieselbe sei, gleichviel, ob sich der Dampf mit flüssiger oder fester Materie in Berührung befinde. Da diese Annahme

1) Faraday, Pogg. Ann. Erg.-Bd. **2**. p. 210. 1848. Zwischen 12 und 25 m Druck nach Regnault, Mém. de l'Acad. **26**. p. 621, 623. Für höhere Drucke nach Amagat, Ann. chim. phys. (6) **29**. p. 136 (graphisch interpolirt).

2) Regnault, Mém. de l'Acad. **26**. p. 658. 1862.

3) Tabelle der specifischen Factoren in den „Neuen Grundgesetzen“ (1. Folge, p. 82).

heutzutage widerlegt ist, so kann auch die Temperatur, bei welcher der Dampf der festen Kohlensäure 1 Atm. Spannung hat, nicht mit der Siedetemperatur der flüssigen Kohlensäure identificirt werden. Allein auch die Festsetzung der ersteren Temperatur zu $-8,2^{\circ}$ beruht bei Regnault schon auf hypothetischer Grundlage; seine zweite Voraussetzung, dass die Temperatur der an freier Luft verdampfenden festen (schneeartigen) Kohlensäure immer ein und dieselbe und dabei identisch mit derjenigen sei, bei welcher der Druck ihres gesättigten Dampfes dem Atmosphärendruck das Gleichgewicht hält, hat bis jetzt wenigstens keine Bestätigung erfahren. Der sogenannte Siedepunkt der festen Kohlensäure könnte sehr wohl noch drei bis vier Grade unter $-78,2^{\circ}$ liegen. Für die flüssige hat der sich aus meinem Siedegesetz ergebende Normalsiedepunkt von -91° vorläufig nur eine hypothetische Bedeutung, und habe ich daher in der obigen Tabelle die mit der Schmelztemperatur zusammenfallende Siedetemperatur bei 5,24 Atm. zum Ausgangspunkt genommen. Die Wahl des Schmelzpunktes hat überdies noch den Vortheil, eine Confusion der sich aus den verschiedenen Aggregatzuständen ergebenden verschiedenartigen Gesetzmässigkeiten im Gange sowohl der specifischen Factoren als der Coefficienten c_3 und c_4 zu vermeiden.

Auch die oben für den Stickstoff gegebene, sowie die weiter unten für das Cyanchlorid folgende Tabelle enthalten Dampfspannungen sowohl für feste als auch für flüssige Substanz, und ist der vom Normalsiedepunkt abweichende Ausgangssiedepunkt zur Vermeidung von Confusionen gleichfalls in Uebereinstimmung mit dem Erstarrungspunkt von mir gewählt worden. Bei der Kohlensäure und beim Cyanchlorid musste der zur Schmelztemperatur passende Siededruck erst durch Interpolation bestimmt werden, und fand ich bei letzterer Substanz es nöthig, eine der Regnault'schen Positionen, nämlich 330 mm bei $-6,06^{\circ}$, als nicht in den regelmässigen Gang der übrigen passend, beim Interpoliren unberücksichtigt zu lassen.

I. Schwefelkohlenstoff¹⁾ und Wasser.

$$p_1 = 760 \text{ mm, } s' = 46,2^0, q_0 = 0,856.$$

p_1	t'	t	q	c_3	c_4
59,55 mm	— 15,73°	41,53°	1,059	0,000608	0,000644
127,16	0	56,66	1,066	0,000595	0,000634
355,27	+ 24,48	80,04	1,088	0,000606	0,000656
1399,52	66,38	118,01	1,120	0,000602	0,000674
3458,14	101,98	148,70	1,145	0,000597	0,000684
5629,55	124,51	167,64	1,158	0,000590	0,000683
7080,23	136,19	177,24	1,165	0,000586	0,000684
11341,9	160	198,56	1,155	0,000547	0,000632
15064,1	180	212,55	1,189	0,000578	0,000687
19669,1	200	226,60	1,215	0,000590	0,000717
26124,6	220	242,33	1,221	0,000579	0,000707
34165,4	240	258,08	1,226	0,000567	0,000695
45722,5	260	276,25	1,213	0,000535	0,000648
50182	262,8	282,31	1,188	0,000502	0,000597
55302	273	288,77	1,201	0,000511	0,000614

Soviel mir bekannt, hat Hannay für die Dampfdrucke, ebenso wie Pictet. Sajontschewski und Amagat, nur graphisch interpolirte Zahlen veröffentlicht. Dieselben bedurften noch einer Correctur mit Rücksicht auf die Abweichungen des als Manometer dienenden Wasserstoffgases vom Mariotte'schen Gesetz.²⁾ Die in der vorstehenden Tabelle enthaltenen corrigirten Werthe habe ich mittels der Formel $p_2 = 760 \cdot H / (1,0006 - 0,0006 H)$ berechnet, in der H die von Hannay angegebene Atmosphärenzahl bezeichnet.

J. Cyanchlorid³⁾ und Wasser.

$$p_1 = 329,51 \text{ mm, } s = 78,20^0, s' = -7,05^0, q_0 = 0,758.$$

p_2	t'	t	q	c_3	c_4
58,62 mm	— 32,69°	41,23°	0,693	— 0,000295	— 0,000204
66,16	— 30,65	43,53	0,681	— 0,000357	— 0,000243
101,71	— 24,70	52,03	0,675	— 0,000379	— 0,000256
162,96	— 17,89	61,97	0,668	— 0,000401	— 0,000268
250,67	— 11,41	71,69	0,669	— 0,000383	— 0,000256
449,48	0,00	85,95	0,910	+ 0,000464	+ 0,000422
519,73	+ 3,40	89,71	0,908	0,000454	0,000412
543,36	4,44	90,88	0,906	0,000447	0,000405
766,36	12,88	100,23	0,905	0,000433	0,000392
2171,69	42,75	132,26	0,921	0,000436	0,000402
5000,28	70,89	162,86	0,921	0,000404	0,000372

1) Regnault, Mém. de l'Acad. **26**. p. 394, 396, 398, 371. Ueber 10 m Druck nach Hannay, Proc. Roy. Soc. **33**. p. 315. Oberhalb 50 m Druck nach Battelli, Ann. chim. phys. (6) **29**. p. 257.

2) Hannay, Proc. Roy. Soc. **33**. p. 298. 1882.

3) Regnault, Mém. de l'Acad. **26**. p. 483.

K. Methylchlorid¹⁾ und Wasser. $p_1 = 785,3 \text{ mm}$, $s = 100,92^\circ$, $s' = -22,95^\circ$, $q_0 = 0,6696$.

p_2	t'	t	q	c_3	c_4
585,67 mm	- 29,70°	92,88°	0,839	0,000551	0,000462
1265,33	- 11,12	114,90	0,846	0,000535	0,000454
1614,33	- 4,39	122,52	0,859	0,000557	0,000478
2742,84	+ 10,78	140,33	0,856	0,000526	0,000450
3967,76	23,09	153,86	0,870	0,000537	0,000467
5653,65	34,8	167,82	0,863	0,000508	0,000438
6650	40	174,57	0,855	0,000483	0,000412
16834	80	218,29	0,874	0,000476	0,000415
31160	110	252,57	0,877	0,000448	0,000393
54720	141	288,06	0,876	0,000419	0,000367

L. Aether²⁾ und Wasser. $p_1 = 760 \text{ mm}$, $s' = 34,5^\circ$, $q_0 = 0,825$.

p_2	t'	t	q	c_3	c_4
74,39 mm	- 18,33°	45,80°	0,975	0,000481	0,000469
181,70	- 0,08	64,37	0,971	0,000444	0,000431
1680,42	+ 58,73	123,80	1,018	0,000477	0,000485
2668,68	75,05	139,36	1,030	0,000482	0,000497
3819,72	89,04	152,42	1,041	0,000486	0,000506
4589,86	96,92	159,48	1,050	0,000494	0,000518
7084,53	115,94	177,27	1,054	0,000482	0,000508
9188	130,20	188,75	1,078	0,000507	0,000547
15316	158,85	213,40	1,097	0,000508	0,000557
18536	171,40	223,39	1,109	0,000515	0,000572
22452	183,15	233,83	1,111	0,000507	0,000563
25383	192,25	240,69	1,121	0,000513	0,000576
27184	197,00	244,61	1,124	0,000518	0,000576

M. Essigsäure³⁾ und Wasser. $p_1 = 760 \text{ mm}$, $s' = 118,6^\circ$, $q_0 = 1,0497$.

p_2	t'	t	q	c_3	c_4
6,2 mm	9,7°	4,24°	1,137	0,000276	0,000314
12,0	20,1	14,12	1,146	0,000294	0,000337
34,3	40,1	31,46	1,145	0,000273	0,000313
96,3	61,8	50,92	1,157	0,000286	0,000331
199,5	79,8	66,45	1,157	0,000272	0,000314
1832	150	126,61	1,180	0,000276	0,000326
2527,5	162,5	137,46	1,172	0,000253	0,000297
3032	170	143,90	1,171	0,000247	0,000290
4151,5	183,7	155,58	1,171	0,000242	0,000283
4729	190	160,65	1,177	0,000249	0,000293
5823	200	169,03	1,178	0,000246	0,000289
7111	210	177,43	1,180	0,000245	0,000289
8630	220	185,93	1,180	0,000240	0,000283
10397	230	194,45	1,179	0,000235	0,000277
27576	290	245,43	1,179	0,000211	0,000248
31987	300	254,13	1,177	0,000205	0,000241
36943	310	262,84	1,176	0,000200	0,000235
43404	321,65	272,91	1,174	0,000194	0,000228

1) Regnault, l. c. p. 594—595. Die vier letzten Positionen nach Vincent und Chappuis, Compt. rend. **100**. p. 1218. 1885.

2) Regnault, Mém. de l'Acad. **26**. p. 376, 377, 386, 371. Ueber 10 Atm. nach Battelli, Ann. chim. phys. (6) **25**. p. 70.

3) Ramsay u. Young, Journ. Chem. Soc. **47**. p. 44; **49**. p. 798. Ueber 6 Atm.: Young, l. c. **59**. p. 905—906 (dritte Beobachtungsreihe).

N. Aethylacetat¹⁾ und Wasser. $p_1 = 760 \text{ mm}$, $s' = 77,15^\circ$, $q_0 = 0,939$.

p_2	t'	t	q	c_3	c_4
9,45 mm	— $14,85^\circ$	$10,46^\circ$	1,027	0,000303	0,000311
99,95	+ 26,5	51,68	1,048	0,000319	0,000335
503,5	65,3	88,88	1,066	0,000328	0,000350
1517	100	120,54	1,112	0,000395	0,000440
3298	130	146,96	1,125	0,000393	0,000442
7742	170	181,12	1,144	0,000394	0,000451
21270	230	230,86	1,168	0,000388	0,000454
28370	249	247,07	1,169	0,000377	0,000441
28890	250,1	248,13	1,168	0,000373	0,000436

O. Propylalkohol²⁾ und Wasser. $p_1 = 760 \text{ mm}$, $s' = 97,4^\circ$, $q_0 = 0,993$.

p_2	t'	t	q	c_3	c_4
3,44 mm	0°	— $3,92^\circ$	0,937	— 0,000222	— 0,000208
7,26	10	+ 6,54	0,935	— 0,000221	— 0,000207
87,2	50	48,93	0,928	— 0,000217	— 0,000201
376	80	81,45	0,938	— 0,000165	— 0,000155
1206	110	113,44	0,937	— 0,000153	— 0,000143
2293	130	134,11	0,956	— 0,000096	— 0,000092
5264	160	164,92	0,964	— 0,000068	— 0,000066
18679	220	223,81	0,990	— 0,000006	— 0,000006
38120	263,7	264,77	1,009	+ 0,000030	+ 0,000030

P. Aceton³⁾ und Wasser. $p_1 = 760 \text{ mm}$, $s' = 56,3^\circ$, $q_0 = 0,883$.

p_2	t'	t	q	c_3	c_4
192,23 mm	$21,46^\circ$	$65,62^\circ$	1,013	0,000377	0,000382
399,57	38,74	82,97	1,031	0,000401	0,000414
463,75	42,65	86,75	1,031	0,000396	0,000409
542,09	46,86	90,82	1,028	0,000387	0,000398
682,86	53,24	97,03	1,031	0,000388	0,000400
1354,69	74,22	117,00	1,054	0,000415	0,000437
1934,05	86,32	128,39	1,057	0,000410	0,000433
3284,30	106,29	146,80	1,068	0,000412	0,000440
5038,87	124,36	163,17	1,077	0,000413	0,000445
5979,61	132,15	170,12	1,082	0,000413	0,000447
7080,66	140,19	177,25	1,086	0,000414	0,000450
38980	232,8	266,15	1,062	0,000312	0,000331

Q. Fluorbenzol⁴⁾ und Wasser. $p_1 = 760 \text{ mm}$, $s' = 85,2^\circ$, $q_0 = 0,9604$.

p_2	t'	t	q	c_3	c_4
6,95 mm	— $17,85^\circ$	$5,90^\circ$	1,095	0,000439	0,000481
51,55	+ 16,75	38,82	1,119	0,000452	0,000505
398,7	65,65	82,91	1,144	0,000450	0,000514

1) S. Young u. G. Thomas, Journ. Chem. Soc. **63**. p. 1217.2) Ramsay u. Young, Phil. Trans. **180A**. p. 151.3) Regnault, Mém. de l'Acad. **26**. p. 470, 471, 437. Bei 39 mm Druck nach Sajontschewski, Beibl. **3**. p. 742.4) S. Young, Journ. Chem. Soc. **55**. p. 490, 493—494 (erste Beobachtungsreihe), 508. 1889.

p_2	t'	t	q	c_3	c_4
1177 mm	100°	112,70°	1,165	0,000455	0,000530
1542	110	121,06	1,178	0,000463	0,000545
1989,2	120	129,32	1,187	0,000473	0,000562
2529,7	130	137,49	1,195	0,000477	0,000570
3172	140	145,54	1,203	0,000481	0,000578
4828,8	160	161,47	1,217	0,000484	0,000589
8376,5	190	184,59	1,239	0,000491	0,000608
13556,9	220	207,24	1,257	0,000490	0,000616
20914,7	250	229,94	1,268	0,000482	0,000611
31204	279,95	252,65	1,276	0,000470	0,000599
33912	286,55	257,63	1,277	0,000467	0,000596

Wenige Blicke auf die vorstehenden Tabellen lehren, dass die Werthe von c_3 und von c_4 , welche nach den Hrn. Ramsay und Young Constanten sein sollen, sich fast überall um grössere Quoten ändern, als die entsprechenden Werthe meiner specifischen Factoren. Bei einer graphischen Construction in gehörigem Maassstab würde also die „gerade“ Linie, welche das vermeintliche Gesetz der Hrn. Ramsay und Young repräsentiren soll, sichtlich krummer erscheinen als diejenige, an deren Krümmung Hr. Young die Ungenauigkeit des von ihm dem Hrn. Colot zugeschriebenen Gesetzes erkannt haben will. Ich glaube daher, hiermit die grössere Richtigkeit dieses von mir herrührenden Gesetzes für jeden Sachkundigen dargethan zu haben. An der typischen Ursprünglichkeit dieses Gesetzes dürfte aber, nach Durchsicht und Prüfung des in dieser Abhandlung Enthaltenen, noch weniger ein Zweifel übrig bleiben.

Neuendorf bei Potsdam, 9. April 1894.