

dampfes zu 3,3 etwa berechnet. Ueber 60° scheint dieselbe daher nicht mehr beträchtlich zu steigen.

Ich betrachte die mitgetheilten Resultate als ein Argument für die Ansicht, dass die abnorme Dampfdichte der Essigsäure nicht durch die Bildung von Molecülgruppen bedingt ist. Der Dampf gehorcht nicht dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze, weil die Anziehungen zwischen den einzelnen Gasmolecülen nicht klein genug sind.

Dichte des gesättigten Essigsäuredampfes.

Temp.	Spannkraft	Dichte.	Temp.	Spannkraft	Dichte.
12° ₄	13,5 ^{mm}	1,89	27° ₆	26,5 ^{mm}	2,46
12° ₇	13,7	1,96	33° ₃	33,4	2,58
14° ₇	15,1	1,78	38° ₅	41,5	2,72
15° ₆	15,6	1,98	38° ₅	41,5	2,79
17° ₄	16,8	2,09	44° ₆	53,1	2,75
20° ₂	19,0	2,28	48° ₇	63,0	2,98
21° ₅	20,4	2,24	51° ₁	69,0	3,16
22° ₆	21,2	2,29	59° ₉	97,0	3,12
25° ₀	23,5	2,42	62° ₉	109,2	3,11
26° ₅	25,0	2,32	63° ₁	100,0	3,19

Heidelberg, Januar 1870.

23. Dr. V. Wartha: Ueber starren Schwefelkohlenstoff.

(Eingegangen am 23. Jan., verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Es gelingt bekanntlich nicht, eine bestimmte Menge flüssiger Kohlensäure durch Abkühlung in den starren Zustand überzuführen, während es keine Schwierigkeiten macht, durch möglichst rasche Verdampfung dieser Flüssigkeit einen Theil derselben als erstarrten Dampf, als Schnee, zu erhalten, wobei sich dann die bekannte Anomalie zeigt, dass der Siedepunkt der Kohlensäure bedeutend niedriger liegt, als ihr Schmelzpunkt. Es war zu hoffen, dass der analog constituirte Schwefelkohlenstoff jene Eigenthümlichkeit in noch höherem Maasse zeigen werden als die Kohlensäure, da ja derselbe bei gewöhnlicher Temperatur schon flüssig ist, und erst bei + 47° C siedet; auch ist derselbe gerade deshalb dem Experiment zugänglicher als die Kohlensäure, deren Flüssigmachung mit grosser Mühe und Zeitverlust verbunden ist. In der That gelingt es auf höchst einfache Art, nachzuweisen, dass der Schwefelkohlenstoff ganz dieselben Aggregationsphänomene zeigt, wie die Kohlensäure, und es ist nur erstaunlich, dass dieselben nicht schon früher von den Physikern und den Chemikern, die sich mit dem Schwefelkohlenstoff beschäftigt haben, beob-

achtet worden sind. In den Lehrbüchern findet man die Angabe, dass das Kohlensulphid selbst bei -90° nicht fest werde, und Berzelius macht in seinem Lehrbuche die Bemerkung, es werde wohl niemals gelingen, den Schwefelkohlenstoff in den starren Zustand überzuführen.

Leitet man auf die Oberfläche des in einem gläsernen Gefässe befindlichen Schwefelkohlenstoffs einen kräftigen trocknen Luftstrom und hält einen Thermometer in die Flüssigkeit, so beobachtet man Folgendes: die Temperatur der Flüssigkeit ist noch einige Grade über 0° und schon schlägt sich an den inneren Wänden des Gefässes und an den aus der Flüssigkeit herausstehenden Theilen des Thermometers starrer Schwefelkohlenstoff als schneeartige Kruste nieder; dabei sinkt die Temperatur der Flüssigkeit rasch bis -17° — 18° C. Nun verdichten sich auch an der Oberfläche blumenkohlartige weisse Massen, welche in der Flüssigkeit schwimmen. Das Luftzuleitungsrohr wird in kurzer Zeit durch die schneeige Masse verstopft und muss daher hinreichend weit gewählt werden. Bald ist alle Flüssigkeit verschwunden, aber das vom Schwefelkohlenstoff umgebene Thermometer beginnt zu steigen, um bei ca. -12° C so lange constant zu bleiben, als noch Schwefelkohlenstoff vorhanden ist.

Das feste Kohlensulphid hält sich verhältnissmässig lange bei gewöhnlicher Temperatur, zeigt dann einen ganz eigenthümlich aromatischen Geruch und ist schwerer entzündlich, als im flüssigen Zustande. Durch Anblasen mit einem kräftigen Luftstrom, ebenso durch Berührung mit Metallen, hauptsächlich mit Kupfer, schmilzt es viel rascher, als in gläsernen oder Porzellan-Gefässen, bei gewöhnlicher Temperatur, sich selbst überlassen. Ganz ausgezeichnet lässt es sich verwenden, um für Laboratoriumszwecke Eis von niedriger Temperatur in verhältnissmässig grosser Quantität zu bereiten. Man hat nur nöthig dem in einer Glasschale befindlichen Wasser einige Kubikcentimeter Schwefelkohlenstoff zuzusetzen, und vermittelt des Tretblasebalges einen kräftigen Luftstrom durchzutreiben; das Wasser erstarrt in kurzer Zeit, und hat man etwas mehr Schwefelkohlenstoff zugesetzt, so geschieht es manchmal, dass derselbe auch theilweise erstarrt, wobei die ganze Masse eine Temperatur bis -13° annehmen kann. Als eleganten Vorlesungsversuch kann man die Erscheinung benützen, die sich darbietet, wenn man auf Schwefelkohlenstoff, der durch einen starken Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur verdampft wird, Wasser in feinstem Tropfenstrahl mittelst einer Spritzflasche bläst. Jeder Tropfen gefriert momentan bei der Berührung mit dem Schwefelkohlenstoff.

In kleinem Maasse be gelingen die angeführten Versuche noch viel einfacher, viel schneller; man hat z. B. nur nöthig, 5 — 10 CC. Schwefelkohlenstoff auf ein flaches Uhrglas zu bringen, welches man nur an den Rändern mit den warmen Fingern berühren darf, und

einige Minuten lang unter gleichzeitigem Schwenken des Uhrglases, kräftig darauf zu blasen, um ca. 15—20 $\frac{1}{2}$ der Flüssigkeit erstarren zu machen. Giesst man etwas Kohlen-sulphid in ein kleines Porzellanschälchen, hält einen Thermometer hinein und bläst anhaltend darauf so überzieht sich die ganze Kugel des Thermometers mit Schwefelkohlenstoff-Schnee, wobei die Temperatur bis -16° herabsinkt. Stellt man ein Uhrglas mit etwas Kohlen-sulphid im Luftzuge auf und legt nach einiger Zeit einen porösen Körper, z. B. ein Büschchen Werg oder Baumwolle hinein, so erstarrt ein grosser Theil der rasch verdunstenden Flüssigkeit. Dieselbe Erscheinung kann man an einer Thermometerkugel beobachten, die mit Schwefelkohlenstoff befeuchteter Baumwolle umwunden ist und darauf dem Luftzuge ausgesetzt wird. Ich stellte auch Versuche an über das Verhalten der Kohlen-sulphides im Vacuum, und zwar brachte ich zunächst eine gewisse Menge dieser Flüssigkeit in die Caraffe einer Carré'schen Luftpumpe; allein trotz des kräftigsten, schnellsten Pumpens konnte ich ausser starker Temperaturerniedrigung kein Erstarren beobachten. Nun verminderte ich den Partialdruck des Kohlen-sulphids dadurch dass ich die Caraffe mit einem Gemenge von Kohlen-sulphid und absolut wasserfreiem Aether beschickte, und wirklich gelang es nach kräftigem Pumpen einen grossen Theil des Schwefelkohlenstoff in jenen schon erwähnten, blumenkohlartigen porösen Massen zu erhalten, während der Aether entwich^{*)}.

Auch ohne Zusatz von Aether kann man ganz geringe Menge Schwefelkohlenstoff zum Erstarren bringen, wenn man in folgender Weise verfährt: man schliesst die Caraffe ab und pumpt aus der Schwefelsäure-Kessel alle Luft aus; dann öffnet man unter fortwährendem Pumpen den Verbindungsbahn, so dass die kleine, in der Caraffe befindliche Menge Schwefelkohlenstoff rasch verdampft. Gelingt so manchmal, denselben zum Erstarren zu bringen.

Nachdem ich nun die Versuche beschrieben, gehe ich über zu der Erklärung dieses eigenthümlichen Verhaltens der Kohlen-säure und des Schwefelkohlenstoffes. Wenn man sich die Erscheinungen der Dissociation so erklärt, dass dann, wenn ein Körper durch Erhitzen in Dampf-Form überführt wird, die Temperatur einzelner Molecul-Gruppen desselben möglicherweise sehr hoch über der mittleren Temperatur liegt, die der in den Dampf hinein gehaltene Thermometer zeigt, so hoch, dass manchmal nicht nur Trennung von Molecul-Gruppen, sondern sogar Zerfallen einzelner Molecul-Gruppen statthaben kann, so glaube ich berechtigt zu sein, die Erscheinungen, welche statthaben, wenn Flüssigkeiten von sehr starker Tension bei niedriger Temperatur möglichst rasch mechanisch verdampft werden, also

*) Alle diese Versuche wurden mit ganz reinem, durch Silberamalgam von

Dissociation entgegengesetzte Erscheinungen zu declariren, also anzunehmen, dass in dem Kohlensäure- oder Kohlen sulphid-Dampf Molecüle oder Molecül-Gruppen sich befinden, deren Temperatur bedeutend tiefer liegt, als die vom Thermometer angegebene mittlere Temperatur des Gas- und Luftstroms; dass dann einige solcher Gruppen erstarren und als Schnee sich verdichten. Man kann diese Erscheinung als Association bezeichnen.

Dass das Kohlen sulphid, nicht so wie die Kohlensäure, seinen Schmelzpunkt unter dem Siedepunkt besitzt, lässt sich dadurch erklären, dass dasselbe eben schon bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck flüssig ist, während die Kohlensäure künstlich bis auf -78° abgekühlt werden muss, damit ihr Dampf dem gewöhnlichen Atmosphärendruck das Gleichgewicht hält. Man kann ja beliebig durch Druckverminderung den Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffes auch unter seinen Schmelzpunkt herabdrücken, weil eben seine Erstarrungstemperatur weit unter seinem Schmelzpunkte liegt. Diese Eigenthümlichkeit theilt er vollkommen mit der Kohlensäure; denn ich bin überzeugt, gelänge es, flüssige Kohlensäure in geschlossenen Gefässen bis zum Gefrieren abzukühlen, wozu sicherlich mindestens eine noch unter $-140-150^{\circ}$ C liegende Temperatur nothwendig sein wird, dass der Schmelzpunkt dieser gefrorenen Masse der bei Kohlensäure-Schnee beobachtete Schmelzpunkt sein wird. Wir kennen also zwar die Schmelztemperaturen beider Verbindungen, aber noch nicht ihre Erstarrungstemperaturen.

Schliesslich noch die Bemerkung, dass man ähnliche Associations-Erscheinungen beobachten kann, wenn man feuchte Luft unter 9—10 Atmosphären-Druck durch eine feine Oeffnung ausströmen lässt; der Wasserdampf der Luft fällt dann als Schnee herunter.*)

24. G. Rose: Ueber einen neuen Fundort von Diamanten.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Wenn man den West-Abhang des Urals nicht zu Europa rechnet, so ist erst jetzt der erste Fundort von Diamanten in Europa bekannt geworden. Der Diamant ist nämlich in den dem Grafen Schönborn gehörenden Gruben bei dem Dorfe Dlaschkowitz, zwischen Bilin und Lobositz in Böhmen, gefunden worden. Die Gra-

löstem Schwefel befreiten Kohlen sulphid ausgeführt. Enthält der Aether auch nur Busserst wenig Wasser, so trübt sich die Flüssigkeit milchig, wenn man diesen Aether zum Kohlen sulphid tröpfelt, und man kann das letztere als Reagens auf wasserhaltigen Aether benützen. Ich will hier noch bemerken, dass alle Arbeiten mit Schwefelkohlenstoff nur in gut ventilirten Räumen oder am Besten im Freien auszuführen sind, da anhaltendes Einathmen desselben Schwindel, Congestionen, ja selbst heftiges Erbrechen zur Folge hat.

*) John Tyndall: Die Wärme pag. 42 § 25.