

beim zweiten Versuch. Eine weitere experimentelle Prüfung dieser Hypothese bleibt natürlich abzuwarten.

Die hier geschilderte Gewinnung der α -Truxillsäure hat vorläufig nur ein theoretisches Interesse, insofern als gezeigt wird, daß Zimtsäure auch bei Abwesenheit des Lichtes dimerisiert wird, und daß das Licht bei den früheren Versuchen nur der beschleunigende Faktor gewesen ist. Für die praktische Darstellung bleibt das alte Verfahren mit fester Zimtsäure bestehen, weil dessen Ausbeuten befriedigend sind und weil keine anderen Polymerisationsprodukte, vornehmlich keine β -Truxillsäure, auftreten. Diese schon von Riiber hervorgehobene Tatsache ist inzwischen durch eigene Belichtungsversuche mit mehreren hundert Gramm fester Zimtsäure von neuem bestätigt worden.

82. Alfred Stock und Paul Seelig:

Die Analyse von CO-CO_2 - COS-CS_2 -Dampf-Mischungen und von ähnlichen Gasgemischen.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 11. Februar 1919.)

Bei den in der folgenden Mitteilung beschriebenen Untersuchungen hatten wir Gemische von Kohlenoxysulfid, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Schwefelkohlenstoff-Dampf zu analysieren. Die Analyse ließ sich, durch Fortentwicklung eines kürzlich bei CO_2 - COS -Mischungen angewendeten Verfahrens¹⁾, in einfachster Weise auf Grund des verschiedenen Verhaltens der vier genannten Stoffe gegenüber Alkalilauge n durchführen. Diese absorbieren CO_2 sofort, COS in etwa einer Stunde, CS_2 -Dampf in einigen Tagen, CO überhaupt nicht. Ähnliche Arbeitsweisen wie die nachstehend geschilderte können immer angewendet werden, wo es sich um die analytische Bestimmung gas- und dampfförmiger Stoffe handelt, welche durch ein Reagens mit sehr verschiedener Geschwindigkeit absorbiert werden.

mittels bilden und dann eben bestehen bleiben. Zweitens müßte die Temperatur, wie schon oben angedeutet, so tief liegen, daß keine Depolymerisation eintreten kann. Bei der geringen Kenntnis der Dissoziationsdrucke der organischen Verbindungen wird es schwer halten, eine genügende Zahl geeigneter Stoffe für solche Untersuchungen herauszufinden.

Auch bei Molekulargewichtsbestimmungen ungesättigter polymerisierbarer Verbindungen wird man bei der Wahl der Lösungsmittel auf die gekennzeichnete Dissoziation Rücksicht nehmen müssen.

¹⁾ Stock und Kuß, B. 50, 163 [1917].

Kohlendioxyd wird bekanntlich von Kali und Natronlauge der verschiedensten Stärken augenblicklich absorbiert, sobald es mit der Flüssigkeit in Berührung kommt.

Dagegen hängt die Geschwindigkeit, mit welcher Kohlenoxydsulfid absorbiert wird, in hohem Grade von der Stärke der Lauge und von der Art der benutzten Base ab, wie die folgenden Auszüge aus längeren Versuchsreihen zeigen¹⁾. Es sind darin die Volumenprocente COS angegeben, welche zu Beginn der Reaktion minütlich absorbiert wurden, als wir reines COS über Quecksilber mit verschiedenen Laugen unter etwa gleichen äußeren Bedingungen (18—20°, 50-ccm-Meßrohre, 15—25 ccm COS, 1—2 ccm Lauge, gleichmäßiges Schütteln²⁾) behandelten.

Absorptionsmittel: NaOH-Lösung;

Stärke der Lauge:	2	5	10	15	20	25	30	40	50%
Minütlich absorb. COS:	65	50	40	35	15	7	5	7	20 »

Die Absorptionsgeschwindigkeit zeigt also merkwürdigerweise ein Minimum bei der 30-proz. Natronlauge und steigt sowohl bei Verdünnung als auch bei Verstärkung der Lauge beträchtlich an. Dies läßt sich kaum anders deuten als durch die Annahme, daß die beobachtete Absorptionsgeschwindigkeit durch die Übereinanderlagerung der Geschwindigkeiten mindestens zweier Vorgänge zustande kommt. Von diesen dürfte einer in der Hydratisierung des COS zu Thio-kohlensäure bestehen. Näheres Studium der Verhältnisse wäre interessant, entfernte sich aber zu weit von unserem analytischen Ziele.

Alkohol-Zusatz wirkte stark absorptionsbeschleunigend: die minütliche Absorption stieg bei 30-proz. Natronlauge, der 5% Alkohol hinzugefügt war, auf über 50%.

Zugabe von Natriumcarbonat zur Natronlauge hemmte die Absorption, besonders bei den verdünnten Laugen:

Absorptionsmittel: Sodagesättigte NaOH-Lösung;

NaOH-Gehalt:	2	5	30%
Minütlich absorb. COS:	25	20	4 »

¹⁾ Ausführlichere Angaben werden sich in der Inaugural-Dissertation von Paul Seelig (Technische Hochschule Zürich, 1919) finden.

²⁾ Es wurde in der Regel etwa eine Minute nach Zusammenbringen von Gas und Lauge mit dem Ablesen begonnen. Die minütlich verschwindenden Gasmengen blieben sich mehrere Minuten lang prozentual etwa gleich, außer wenn sie ungewöhnliche Größe (über 50%) erreichten. Sie wurden übrigens nur wenig durch die Stärke des Schüttelns, die Abmessungen der Rohre und die Menge der Lauge beeinflußt. Wir führten sämtliche Versuche mehrfach aus.

Hydroxydfreie kaltgesättigte Sodalösung ergab beim Zusammenbringen mit COS überhaupt keinen Volumenrückgang; es entwickelte sich Schwefelwasserstoff.

Kalilauge absorbierte viel schneller als Natronlauge. Die Geschwindigkeit sank mit steigender Konzentration der Lauge:

Absorptionsmittel: KOH-Lösung:			
KOH-Gehalt:	5	30	50%
Minütlich absorb. COS:	fast 100	40	20 ».

Als zu 30-proz. Natronlauge, mit welcher COS mehrere Minuten lang behandelt worden war, das gleiche Volumen 10-proz. Kalilauge hinzugegeben wurde, stieg die minütliche Absorptionsgeschwindigkeit von 5% auf 20%, also recht beträchtlich, wenn auch nicht auf den Wert, den sie bei der (nach dem Mischen 5-proz.) Kalilauge ohne die Anwesenheit des Natriumhydroxyds erreicht haben würde.

Eine Lithiumhydroxyd-Lösung absorbierte COS langsamer, eine Rubidiumhydroxyd-Lösung dagegen schneller als äquivalente Natron- und Kalilaugen, so daß also die Absorptionsgeschwindigkeit mit dem Atomgewicht der Alkalien zu steigen scheint:

Lösung:	10% LiOH (äquiv. 17% NaOH)	55% RbOH (äquiv. 30% KOH)
Minütlich abs. COS:	20	55%.

Die aus COS und den verschiedenen Laugen entstehenden, zunächst wohl nur Monothiocarbonat enthaltenden Lösungen beginnen sich nach kurzer Zeit unter Gelbfärbung zu zersetzen.

Schwefelkohlenstoff-Dampf wird von wäßrigen Laugen nur sehr langsam, unter Bildung von bald orangeröt werdenden Lösungen, aufgenommen. Auch hier absorbiert verdünnte Natronlauge schneller als starke und Kalilauge wesentlich rascher als Natronlauge. Alkoholzusatz beschleunigt wiederum die Absorption. Bekanntlich wird CS₂-Dampf (wie auch COS) durch alkoholische Lauge glatt absorbiert. Die folgende Zusammenstellung gibt einen Überblick über unsere Versuche, zu denen bei 10° mit CS₂ gesättigter Wasserstoff (CS₂-Dampf-Gehalt: 26 Vol.-Proz.) diente:

Lösung enthält:	5% NaOH	30% NaOH	5% NaOH + 5% Alkohol	5% KOH
Vom ursprünglich vorhandenen CS ₂ absorbiert nach				
1 Tag	65%	10%	78%	87%
2 Tagen	87 »	20 »	90 »	97 »
3 »	93 »	40 »	97 »	—
4 »	96 »	55 »	—	—
5 »	99 »	66 »	—	—
10 »	—	93 »	—	—

Auch der CS_2 -Gehalt eines Gases läßt sich also durch Absorption mit Lauge, am besten Kalilauge, bestimmen. Allerdings erfordert die Analyse einige Tage. Schneller führt das folgende Verfahren zum Ziel:

Man gibt zu dem über Quecksilber abgemessenen Gas, dessen CS_2 -Gehalt ermittelt werden soll, einige Tropfen Schwefelkohlenstoff, schüttelt um, so daß sich das Gas vollständig mit CS_2 -Dampf sättigt, und liest das nunmehr vergrößerte Volumen ab. Aus der Volumenzunahme ist der ursprüngliche CS_2 -Gehalt zu berechnen. Bei einem anfangs CS_2 -freien Gase müßte die Zunahme natürlich der Tension des Schwefelkohlenstoffes bei der Versuchstemperatur entsprechen; sie wird um so kleiner bleiben, je mehr CS_2 das untersuchte Gas bereits enthielt. Beispiel: Als Analysenmaterial diente wieder bei 10° mit CS_2 gesättigter Wasserstoff. Aus dem Barometerstand (763 mm) und der Tension des CS_2 bei 10° (198 mm) berechnete sich der CS_2 -Gehalt des Gases zu $\frac{100 \cdot 198}{763} = 26$ Vol.-Proz. Zur Analyse: 15.5 ccm Gas. Volumen nach Zugabe von überschüssigem CS_2 : 19.6 ccm (759 mm; 21.3°); Volumenzunahme also: 4.1 ccm. CS_2 -Tension bei 21.3° : 312 mm. Aus dem Volumen des bei 21.3° CS_2 -gesättigten Gases (19.6 ccm) berechnete sich das Volumen des CS_2 -freien Wasserstoffes in der analysierten Gasprobe zu $\frac{19.6(759 - 312)}{759} = 11.5$ ccm. Für den ursprünglichen Gehalt an CS_2 -Dampf ergaben sich daher $15.5 - 11.5 = 4.0$ ccm entsprechend 25.8 Vol.-Proz. Diese Art der CS_2 -Bestimmung ist außerordentlich genau, wenn man dafür sorgte, daß der CS_2 -Gehalt des Gases nach Sättigung mit CS_2 auch wirklich den in Rechnung gesetzten Druck- und Temperaturwerten entsprach. Am zweckmäßigsten ist es, dem Gasmeßrohr vor der Ablesung die Temperatur des Quecksilbers zu geben, indem man es einige Zeit ganz in letzteres eintaucht, und die völlige Sättigung des Gases mit CS_2 dadurch sicherzustellen, daß man das mit einer langgriffigen Klammer gefaßte Rohr vor der Ablesung vorübergehend unter Schütteln ein wenig hebt, bis sich der Gasinhalt unter vermindertem Druck befindet und dabei etwas mehr CS_2 -Dampf aufnimmt, als es bei Atmosphärendruck möglich ist. Der CS_2 -Überschuß schlägt sich sofort flüssig nieder, wenn das Rohr bei der Volumenablesung in das Quecksilber gesenkt wird, bis dieses innen und außen gleich hoch steht. Keinesfalls darf man das Gas kurz vor der Ablesung durch zu tiefes Eintauchen des Rohres in das Quecksilber unter Überdruck bringen; man würde dann bei der Ablesung keine vollständige Sättigung mit CS_2 -Dampf haben. — Mutatis mutandis läßt sich dieses Sätti-

gungsverfahren« ganz allgemein zur Bestimmung des einem Gase beigemengten Dampfes flüchtiger Stoffe, z. B. von Alkohol, Äther, Benzol, benutzen. Voraussetzung für richtige Resultate ist, daß sich von dem Gase praktisch nichts in der zugegebenen Flüssigkeit löst oder daß die Löslichkeit rechnerisch berücksichtigt werden kann.

Ohne uns bei Analysen aufzuhalten, die wir zunächst mit Gasgemischen je dreier Bestandteile anstellten, geben wir sogleich zwei Vorschriften für die Analyse von $\text{CO-CO}_2\text{-COS-CS}_2$ -Dampf-Mischungen.

I. Alle Bestandteile werden in einer Probe bestimmt. Der CS_2 -Gehalt darf nicht so groß sein, daß sich beim Verschwinden des CO_2 (und COS) Schwefelkohlenstoff flüssig niederschlägt. Andernfalls ist das Analysengas zuvor in gemessenem Verhältnis mit einem sauerstoff-freien Gas, Wasserstoff oder Stickstoff, entsprechend zu verdünnen.

1. Gemessenes Gasvolumen mit etwa 1 ccm 30-prozentiger Natronlauge schütteln; Volumen einige Minuten hindurch minütlich ablesen (CO_2 -Bestimmung);
2. Verdünnen mit 4 ccm Wasser, so daß eine etwa 5-prozentige Natronlauge entsteht, die COS ziemlich rasch absorbiert; unter gelegentlichem Schütteln nach 10, 20, 30, 40, 60 Minuten ablesen (COS -Bestimmung);
3. Zugeben von 1 ccm 30-prozentiger Kalilauge¹⁾; nach 1, 2, 3 Tagen ablesen (CS_2 -Bestimmung);
4. Der Gasrest ist CO , welches durch Cuprochloridlösung vollständig absorbiert werden muß.

II. Schnelleres und genaueres, aber mehr Analysenmaterial verlangendes Verfahren. Bezüglich des CS_2 -Gehaltes gilt das unter I Gesagte.

1. Eine Gasprobe mit 1–2 ccm 30-prozentiger Natronlauge schütteln; Volumen einige Minuten hindurch minütlich ablesen (CO_2 -Bestimmung);
2. Zweite Gasprobe mit 2–3 ccm 50-prozentiger Natronlauge versetzen, zeitweise schütteln, nach 15–30 Minuten unter dauerndem Schütteln Volumen minütlich ablesen bis zur Volumenkonstanz, die nach 10–20 Minuten erreicht zu sein pflegt²⁾ ($(\text{CO}_2 + \text{COS})$ -Bestimmung; CS_2 bleibt hierbei praktisch unabsorbiert);
3. Dritte Gasprobe mit 2–3 ccm 5-prozentiger Kalilauge versetzen, zeitweise schütteln, Volumen 3–4 Tage hindurch täglich ablesen; meist ist nach 2 Tagen Volumenkonstanz erreicht ($(\text{CO}_2 + \text{COS} + \text{CS}_2)$ -Bestimmung); das hinterbleibende CO wird nach Absaugen der Lauge mit ammoniakalischer Cuprochloridlösung auf Reinheit geprüft.

¹⁾ Oder: Natronlauge durch Absaugen entfernen und 5-prozentige Kalilauge zugeben. So wird eine schnellere Absorption des CS_2 -Dampfes erreicht.

²⁾ Die Zeiten hängen von der Arbeitstemperatur ab.

4. Bei 2 zurückgebliebene Probe sofort mit einigen Tropfen CS_2 versetzen, die durch die Sättigung mit CS_2 -Dampf hervorgerufene Volumenvermehrung bestimmen (s. o.) usw. (zweite CS_2 -Bestimmung zur Kontrolle).

Die Gasvolumina sind vor der Berechnung auf 0° , 760 mm und Trockenheit zu reduzieren. Die Ausführung der Analysen geschieht am besten in der Quecksilberwanne¹⁾, oder, wo diese nicht zur Verfügung steht, in den bekannten hohen, oben schalenförmig erweiterten Quecksilberzylindern. Alles Nähere ergibt sich aus folgendem

Beispiel:

Angewandt ein Gasgemisch mit 19.3%²⁾ CO_2 , 39.0% COS , 11.2% CS_2 -Dampf, 30.6% CO .

1. 28.0 ccm Gas mit 2 ccm 30-prozentiger Natronlauge geschüttelt. (Auf Trockenheit reduziertes) Volumen

	nach 1 Minute	2	3	4	5 Minuten
	22.25	21.9	21.4	21.0	20.7 ccm;
minütliche Volumenabnahme:	5.75	0.35	0.5	0.4	0.3 »

Durchschnittliche minütliche Volumenabnahme infolge der COS -Absorption in der 2.—5. Minute: $\frac{0.35 + 0.5 + 0.4 + 0.3}{4} = 0.4$ ccm. Von der Volumenabnahme in der ersten Minute kommen auf die CO_2 -Absorption: $5.75 - 0.4 = 5.35$ ccm³⁾. Gefunden: 19.2% CO_2 (-0.1%).

2. 25.9 ccm Gas mit 7.2 ccm Wasserstoff verdünnt (um Ausscheidung flüssigen Schwefelkohlenstoffes bei der Analyse zu vermeiden) und mit 2 ccm 50-prozentiger Natronlauge behandelt. Volumen (anfänglich 33.1 ccm) nach

20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31 Minuten
18.7	18.6	18.5	18.4	18.4	18.3	18.3	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2 ccm;

also Volumenkonstanz⁴⁾ bei 18.2 ccm. Absorbiertes Volumen ($\text{CO}_2 + \text{COS}$): $33.1 - 18.2 = 14.9$ ccm entsprechend 57.6%. Gefunden: $57.6 - 19.2 = 38.4\%$ COS (-0.6%).

3. 25.6 ccm mit 3 ccm 5-prozentiger Kalilauge versetzt. Volumen nach
- | 1 Tag | 2 Tagen | 3 Tagen |
|-------|---------|-----------|
| 7.9 | 7.75 | 7.75 ccm. |

Das hinterbleibende Gas wurde von ammoniakalischer Cuprochloridlösung bis auf eine ganz kleine Blase absorbiert, war also praktisch reines CO . Gefunden: 7.75 ccm entsprechend 30.3% CO (-0.3%). Der CS_2 -Gehalt ergibt sich aus der Differenz zu $100 - (19.2 + 38.4 + 30.3) = 12.1\%$ ($+0.9\%$).

¹⁾ Vergl. Stock, B. 41, 3834 [1908].

²⁾ % bedeutet hier immer Vol.-Proz.

³⁾ Häufig ist die CO_2 -Absorption in der ersten Minute noch nicht ganz vollständig. Man geht dann bei der obigen Berechnung von der Volumenverminderung in den beiden ersten Minuten aus.

⁴⁾ Bei längerer Fortsetzung der Ablesungen würde sich natürlich die langsame Absorption des CS_2 -Dampfes bemerkbar machen.

4. Zum Restgas von 2 (18.2 ccm; die Lauge wurde im Rohr belassen) einige Tropfen CS_2 . Volumen stieg (761 mm; 19.5°) auf 24.8 ccm entsprechend 15.1 ccm CS_2 -freiem Gas (Tension des CS_2 bei 19.5°: 293 mm). CS_2 -Gehalt: 18.2—15.1 = 3.1 ccm entsprechend, 12.0% (+ 0.8%).

Die direkte CS_2 -Bestimmung und die Bestimmung aus der Differenz lieferten hier fast gleiche Werte. Im allgemeinen sind die direkt gefundenen Zahlen die zuverlässigeren.

Eine zweite Analyse derselben Gasmischung ergab 19.8% CO_2 , 38.8% COS , 10.6% CS_2 (direkt), 30.8% CO .

Mittel beider Bestimmungen: 19.5% CO_2 , 33.6% COS , 11.3% CS_2 , 30.6% CO :
Fehler: + 0.2 - 0.4 + 0.1 0%.

Von ähnlicher Größenordnung waren die Fehler bei allen übrigen Analysen. Daß das Verfahren auch bei stark wechselnder Zusammensetzung des analysierten Gases zu befriedigenden Ergebnissen führt, beweisen die folgenden Analysen (Mittelwerte je zweier Bestimmungen):

	CO_2	COS	CS_2	CO
I. angewandt:	5.0	75.0	5.0	15.0%
gefunden:	5.1	74.9	5.4	14.6 »
II. angewandt:	45.0	5.0	12.5	37.5 »
gefunden:	45.2	4.0	13.1	37.7 »
III. angewandt:	32.0	60.0	2.0	6.0 »
gefunden:	32.0	60.0	1.8	6.2 »

Anhangsweise seien hier noch die von uns bestimmten Tensionen von Natronlauge verschiedener Stärke und von Schwefelkohlenstoff angeführt, da man sie bei den obigen Analysen braucht. Tensionstabellen für Natronlauge fehlten bisher in der Literatur. Die von den früheren Autoren angegebenen CS_2 -Tensionen weichen etwas voneinander ab.

Tensionen von Natronlauge in mm Quecksilber.

Temperatur	Wasser	5%	10%	15%	20%	25%	30%	50-proz. Natronlauge
10°	9.2	9.0	8.6	7.8	6.9	5.4	4.4	0.5
11°	9.8	9.6	9.2	8.3	7.4	6.1	5.0	0.6
12°	10.5	10.2	9.8	8.9	7.9	6.6	5.3	0.7
13°	11.2	10.9	10.4	9.5	8.4	7.0	5.6	0.9
14°	12.0	11.7	11.1	10.2	9.0	7.5	6.0	1.0
15°	12.8	12.4	11.9	10.8	9.6	8.0	6.4	1.1
16°	13.6	13.2	12.7	11.5	10.2	8.5	6.9	1.3
17°	14.5	14.2	13.6	12.3	10.9	9.1	7.3	1.5
18°	15.5	15.2	14.5	13.1	11.6	9.7	7.8	1.6
19°	16.5	16.2	15.4	14.0	12.4	10.3	8.3	1.8
20°	17.5	17.2	16.4	14.9	13.2	10.9	8.8	2.0
21°	18.7	18.3	17.4	15.9	14.0	11.7	9.4	2.2
22°	19.8	19.4	18.4	16.9	14.9	12.4	10.0	2.4
23°	21.1	20.6	19.5	17.9	15.8	13.2	10.6	2.5
24°	22.4	21.9	20.9	19.0	16.8	14.0	11.2	2.7
25°	23.8	23.3	22.2	20.2	17.8	14.9	12.0	2.9
Faktor:	1	0.98	0.93	0.85	0.75	0.625	0.51	0.12

Die in letzter Reihe angeführten »Faktoren« geben das Verhältnis: Tension des reinen Wassers zu Tension der betreffenden Lauge. Aus ihnen und den Tensionen des Wassers lassen sich die Tensionen der verschiedenen Natronlaugen mit praktisch genügender Genauigkeit berechnen¹⁾.

Tensionen des Schwefelkohlenstoffes.

Für die Messungen diente ein durch Schütteln mit Quecksilber, gewöhnliche Destillation, Trocknen mit Phosphorpentoxyd und fraktionierte Destillation im Vakuum (unter Ausschluß gefetteter Hähne und Schliffe) sorgfältig gereinigter Schwefelkohlenstoff, der vom ersten bis zum letzten Tropfen einheitliche Tension besaß. Beim käuflichen Schwefelkohlenstoff, auch den reinsten Sorten, zeigen die ersten Fraktionen, wohl infolge eines Gehaltes an Kohlendioxyd oder Kohlenoxydsulfid, immer etwas erhöhte Tension. Die Tensionsmessung machte insofern gewisse Schwierigkeiten, als der Schwefelkohlenstoffdampf die Oberflächenspannung und Meniskusbildung des Quecksilbers im (10 mm weiten) Manometerrohr stark beeinflusste, so daß die abgelesenen Tensionen bei wiederholten Messungen am gleichen Material etwa innerhalb eines Millimeters schwanken²⁾. Ähnliches haben wir übrigens häufig bei Tensions- oder Gasdruckmessungen anderer Stoffe beobachtet, zumal solcher, deren Siedepunkte über oder nicht weit unter Zimmertemperatur liegen. Es ist in derartigen Fällen ungerne gerechtfertigt, die mittels Quecksilber gemessenen Tensionen auf Hundertstel Millimeter genau anzugeben, wie es oft, besonders in der älteren Literatur, zu finden ist. Schon die Zehntel Millimeter sind ungenau. Die folgenden Tensionen, die sich bei unseren Messungen während des Herauf- und Herabgehens mit der Temperatur übereinstimmend einstellten, beziehen sich auf Quecksilber von Zimmertemperatur. Die Werte für die ganzen Grade wurden aus den gemessenen graphisch interpoliert. Sie bestätigen übrigens bestens die schon von Regnault angegebenen Zahlen.

¹⁾ Die Tensionsreihen für die 15-proz. und 25-proz. Lauge in der obigen Zusammenstellung sind so berechnet, nicht experimentell bestimmt worden.

²⁾ Auf Temperatur-Unregelmäßigkeiten war dies nicht zurückzuführen. Die Erscheinung trat auch bei der leicht genau einzuhaltenden Temperatur von 0° unvermindert auf.

-80°	1 mm	-15°	61 mm	+14°	233 mm
-70°	1.5 »	-10°	79 »	+16°	254 »
-60°	2.5 »	- 5°	100 »	+18°	276 »
-50°	7 »	0°	127 »	+20°	298 »
-45°	10 »	+ 2°	140 »	+22°	320 »
-40°	14 »	+ 4°	153 »	+24°	344 »
-35°	19 »	+ 6°	167 »	+26°	370 »
-30°	26 »	+ 8°	182 »	+28°	400 »
-25°	35 »	+10°	198 »	+30°	435 »
-20°	46.5 »	+12°	215 »		

Aus den Tensionen bei -20° , $+20^\circ$ und $+50^\circ$ (Regnaults Wert: 857 mm) ergibt sich für die Tensionen (p) nach der Nernst-schen Dampfdruckformel:

$$\log p = -\frac{1497.5}{T} + 1.75 \log T - 0.002990 T + 4.1425.$$

Die nach dieser Formel berechneten Drucke stimmen mit den beobachteten gut überein. Die molekulare Verdampfungswärme berechnet sich unter Benutzung des von Batelli¹⁾ mitgeteilten Wertes für den kritischen Druck des Schwefelkohlenstoffes: (55380 mm) für 0° zu 6.766 Cal. (experimentell von Winkelmann, Wied. Ann. 9, 208, 358 [1880], gefunden: 6.81 Cal.),
 14.1° » 6.695 » (» » » Koref, Ann. d. Phys. 36, 556 [1911], gefunden: 6.61 Cal.),
 46.2° » 6.484 » (» » » Andrews, Pogg. Ann 75, 501 [1848], gefunden: 6.60 Cal.).

An dem für die Tensionsmessungen benutzten reinen Präparat prüften wir, ob sich bei der bekannten Lichtzersetzung des Schwefelkohlenstoffes andere flüchtige Stoffe (CS oder dergl.) bilden. Die Probe, 2.5 g, wurde, nur in Berührung mit Glas und Quecksilber, 6 Monate lang der sommerlichen Sonne ausgesetzt. Sie färbte sich bald gelb und schied an einzelnen Stellen bräunliche nichtkrystallinische Stoffe aus. Irgendwelche flüchtigen Verbindungen waren dabei aber nicht entstanden: Die Flüssigkeit hatte schließlich, wie die sorgfältige Fraktionierung im Vakuum bewies, vom ersten bis zum letzten winzigen Tröpfchen genau die Tension des reinen CS₂. Spuren von flüchtigeren oder weniger flüchtigen Beimengungen hätten sich bei der großen Empfindlichkeit der Tensionsprobe mit Sicherheit bemerkbar gemacht. Dabei war die Zersetzung des Schwefelkohlenstoffes durch das Licht nicht unbeträchtlich gewesen; die Zersetzungsprodukte wogen nach Abdestillieren der unveränderten Flüssigkeit 7 mg, d. i. $\frac{1}{3}\%$ vom Gewicht des benutzten CS₂.

¹⁾ Mem. Tor. [2] 41 [1890].