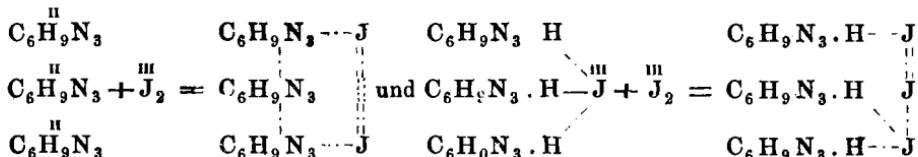
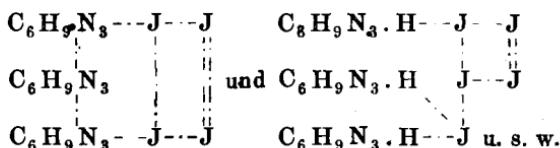


dass das polarisierte Licht in den Krystallen derselben, wie in den Turmalinen und dem metallischen Jod selbst, gebrochen wird. Er zieht daraus den Schluss einer bestimmten, aber losen Bindung des Jods in diesen Körpern. Ich hatte Gelegenheit, durch die vorbeschriebenen Versuche diese Ansichten bestätigt zu finden, und schliesse mich bereitwilligst der sich daraus ergebenden Theorie der Dreiatomigkeit des Jods an. — Für diese Körper hat man also folgende Bildungsweisen, wobei J dreiatomig ( $\ddot{a}q = 381$ ):



Ferner die Verbindungen:



Man wird aus diesen Formeln sehr leicht die jodähnliche Natur, Krystallisation und leichte Zersetzbarkeit dieser Körper verstehen.

Chem. Lab. der polytechnischen Schule in Lissabon.

## 56. V. Wartha: Bemerkungen zu dem Ballo'schen angeblichen Schwefelkohlenstoffhydrat.

(Eingegangen am 19. Febr., verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Als Thilorier im Jahre 1835 durch rasches Verdampfen der flüssigen Kohlensäure die starre Modification derselben darstellte, fiel es Niemandem ein, zu behaupten, das erhaltene Produkt sei keine starre Kohlensäure, sondern nur ein beliebig formulirtes Hydrat derselben; denn Jedermann ist es bekannt, dass jene weisse Masse das Wasser der Atmosphäre mit so ungeheurer Energie condensirt, dass sie fortwährend mit Nebeln umgeben ist. Bestimmt man in dieser Masse mit Chlorcalcium die Menge dieses verdichteten Wassers, so wird man zwar variable, aber bedeutende Quantitäten desselben vorfinden. Trotzdem bezweifelt Niemand, dass das Produkt der Verdampfung flüssiger Kohlensäure wirklich die starre Modification, und kein Hydrat derselben sei. Als ich im Jahre 1870 \*) meine Abhandlung über den Schwefelkohlenstoff, also über das analoge Verhalten

\*) Diese Berichte III. S. 545.

der Sulfekohlen-säure veröffentlichte, und den Beweis lieferte, dass dieselbe beim raschen Verdampfen an der Luft theilweise erstarre, dass (um jede Berührung mit Wasser zu vermeiden, was bei den Versuchen von Thilorier gar nicht in Betracht kam) der Versuch noch besser gelingt, wenn man Schwefelkohlenstoff mit absolut wasserfreiem Aether in der Caraffe der Carré'schen Luftpumpe verdampft und dass schliesslich absolut reiner und absolut trockner Schwefelkohlenstoff, in hinreichend grossem Vacuum plötzlich verdampft, zum Theil erstarrt, so bezweifelte bis *dato* Niemand meine Angaben und Versuche, welche im Gegentheil schon in mancher Lehrbuch Eingang gefunden und auf manchem Experimentirtisch wiederholt wurden. Nun macht aber Hr. M. Ballo die Mittheilung, dass der „freudig begrüssete“ starre Schwefelkohlenstoff gar kein Schwefelkohlenstoff sei, aber auch kein Hydrat desselben, sondern ein unbeschreibliches Etwas, von dem er selbst keine ganz klare Vorstellung zu haben scheint.

Hr. Ballo sagt in seiner Abhandlung unter dem Titel: Ueber das Schwefelkohlenstoffhydrat (diese Berichte IV. S. 118) Folgendes: „Zweck der folgenden Zeilen ist nun, nachzuweisen 1) dass der von Prof. Wartha entdeckte „starre Schwefelkohlenstoff“ mit dem von Berthelot und Duclaux beobachteten Körper identisch, also!!! kein starrer Schwefelkohlenstoff sei . . . .“

Also! Weil Berthelot und Duclaux den Irrthum begingen, das an dem starren Schwefelkohlenstoff condensirte Wasser als zu einer chemischen Verbindung gehörig zu betrachten, wäre der von mir dargestellte Körper nicht starrer Schwefelkohlenstoff.

An einer Stelle seiner Abhandlung spricht Hr. Ballo von einem Schwefelkohlenstoffhydrat, bezweifelt zwar die Formel Duclaux's  $2\text{CS}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , berechnet aber an einer andern Stelle aus dem zufällig gefundenen Wassergehalt von 17.3% die Formel  $\text{CS}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , während er am Schluss seiner Abhandlung ein Hydrat gar nicht anerkennt, und geneigt ist, Annahmen zu machen, die der Erfahrung widersprechen, und auf die ich weiter unten zurückkommen will.

Hr. Ballo hätte sich doch mit leichter Mühe allen Zweifeln entbunden, wenn er nur zunächst meine Abhandlung genauer durchgelesen hätte. Er hätte die Angabe gefunden, dass es ohne Mühe gelingt, starren Schwefelkohlenstoff mit Hülfe von absolut wasserfreiem Aether und der Carré'schen Luftpumpe in beliebigen Quantitäten darzustellen, und dass, wenn man absolut reinen und trockenen Schwefelkohlenstoff allein in einem geräuunigen Vacuum plötzlich verdampft, derselbe theilweise erstarrt. Ich begreife also nicht, wie Hr. Ballo sich lieber entschloss, die gewagtesten Hypothesen aufzustellen, als einfache, verbürgte Thatsachen anzuerkennen. Hr. Ballo glaubt, dass Schwefelkohlenstoff, der sich mit Wasser absolut nicht mischt,

plötzlich beim Verdampfen sich mit grösster Leichtigkeit mit demselben verbindet, während er zugleich selbst eingesteht, dass es ihm nicht gelingen konnte, diese muthmassliche Verbindung durch Zusammenschütteln von Schwefelkohlenstoff mit Wasser bei niedriger Temperatur darzustellen. Hr. Ballo kann sich ferner eine Verbindung von wasserfreier Sulfokohleinsäure mit einem Molecül Krystallwasser vorstellen, mit der Formel  $\text{CS}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Er bezeichnet auch die bekannte Verbindung des Schwefelsäurehydrates mit einem Molecül Krystallwasser als zweites Hydrat der Schwefelsäure, und muss daher consequenter Weise den gewöhnlichen Alaun als vierundzwanzigstes Hydrat und das wasserhaltige Chlorbarium als zweites Hydrat der betreffenden Salze bezeichnen, indem das Erstere 24 Moleküle Krystallwasser, das Letztere aber 2 derselben besitzt.

Hr. Ballo sieht es ein, dass ein Körper, der abwechselnd bald 17, bald 23, bald 37% Wassergehalt aufweist, unmöglich eine Verbindung nach constanten Verhältnissen sein kann, und fügt hinzu, dass dieser Umstand nicht einmal Garantie bietet, ob zur Bildung des starren Schwefelkohlenstoffes die Gegenwart von Wasser nöthig sei oder nicht. Er wollte nun diese Frage experimentell prüfen. Zunächst bedeckt Hr. Ballo eine gewisse Menge Schwefelkohlenstoff mit absolutem Alkohol (Alkohol von 95% genüge, meint Ballo), stellt seiner Ansicht nach auf diese Weise einen „Absolut trockenen Raum“ her, bläst einen Luftstrom darauf, und wundert sich, wie in der — 11.5 grädigen Flüssigkeit kein starrer Schwefelkohlenstoff sich ausscheidet, der bei — 12 bis — 13 erst schmilzt, abgesehen davon, dass die Decke des viel schwieriger verdampfenden Alkohols die rasche Verdampfung des Schwefelkohlenstoffes hindert, gesteht aber, dass an jenen Stellen des Thermometers, welche von der Flüssigkeit nicht berührt wurden, sich schneiges Kohlensulfid ansetzte. Ich mache Hrn. Ballo darauf aufmerksam, dass er selbst mit noch schwächerem Alkohol oder mit einer Decke von reinem Wasser keinen starren Schwefelkohlenstoff bekommen hätte. Zu seinem zweiten Versuch nimmt Hr. Ballo 1—2 CC Schwefelsäure, 10—15 CC. Schwefelkohlenstoff, und leitet nun einen feuchten Luftstrom darauf, und wiederum bildet sich zu seinem grossen Erstaunen kein starres Sulfid; die Flüssigkeit zeigte — 9°. Hr. Ballo vergass also abermals, dass in der 9 grädigen Flüssigkeit kein Schwefelkohlenstoff, der bei — 12 schmilzt, sich bilden kann; auch vergisst er, dass die Schwefelsäure sich durch Wasseraufnahme bedeutend erwärmt. Hätte Hr. Ballo einen trockenen Strom von Luft auf das Gemenge von Schwefelsäure und Sulfid geleitet, und hätte er eine hinreichend grosse Quantität von Schwefelkohlenstoff verdampft, um die Temperatur der Gefässe und der Unterlagen auf mindestens — 17 bis — 18° abzukühlen, so hätte er die Freude gehabt, grosse Quantitäten von starrem Schwefelkohlenstoff entstehen zu

sehen. Häfte er hingegen ein die Wärme gut leitendes, metallenes Schälchen zum Verdampfen benutzt, so würde er weder mit trockner, noch mit feuchter Luft und ganz ohne Schwefelsäure starres Sulfid erhalten haben.

Aus diesen entscheidenden Experimenten zieht nun Hr. Ballo seine Schlüsse, indem er sagt: „der freudig begrüsste starre Schwefelkohlenstoff muss hiernach noch immer unbekannt bleiben. Was aber das sogenannte Schwefelkohlenstoffhydrat anbelangt, so bin ich eher geneigt, es als eine erstarrte Lösung des flüssigen Schwefelkohlenstoffes in Wasser, oder umgekehrt des Wassers in Schwefelkohlenstoff anzusehen.“

Also Hr. Ballo meint, der Schwefelkohlenstoff, der absolut unlöslich im Wasser ist — erstarrt — und löst sich in starrem Wasser wieder auf oder umgekehrt. Die Beurtheilung dieses Ausspruches überlasse ich der unparteiischen Kritik meiner Fachgenossen, und ich kann beruhigt meine Berichtigung mit der Bemerkung schliessen, dass, wenn Je etwas dazu beitrug, jeden Zweifel über die Natur des von mir entdeckten starren Schwefelkohlenstoffes zu verscheuchen, dies die citirte Abhandlung Ballo's im vollsten Maasse thut. —

Ofen, den 16. Februar 1871.

### 57. Julius Thomsen: Ueber das Avogadro'sche Gesetz.

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

Nur noch ein paar Worte bezüglich des Avogadro'schen Gesetzes. Hr. Alex. Naumann hat in diesen Berichten II. 690 und Ann. Ch. Pharm. Suppl. VII. 339 versucht, das Avogadro'sche Gesetz aus der mechanischen Gastheorie abzuleiten.

In der ersten Mittheilung stützt er sich einzig und allein auf die Unveränderlichkeit der Temperatur und des Druckes beim Mischen von Gasen mit gleicher Temperatur und gleichem Druck. Auf die Schwäche dieses Arguments durch eine briefliche Mittheilung des Hr. Lothar Meyer aufmerksam gemacht, zieht Hr. N. in der zweiten citirten Mittheilung die Diffusionsverhältnisse gemischter Gase als fernere Stütze hervor. Keine anderen Argumente befinden sich in genannten zwei Mittheilungen, und Hr. N. zieht daraus den Schluss: dass die (mittlere) lebendige Kraft der Bewegung der einzelnen Moleküle verschiedener Gase bei derselben Temperatur gleich gross sein muss.

In diesen Berichten III. 828 habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass die Argumente ungenügend sind, um einen Beweis zu liefern. Hr. N. hat dennoch in diesen Berichten III. 862 ohne weitere Beweisführung die Hinlänglichkeit seiner beiden Argumente behauptet. Ich