

demselben negativen Resultate, wie ich, und das deutet freilich darauf hin, daß seine Verbindung nicht der bromwasserstoffsäure Aether der Carbolsäure, sondern Monobrombenzol gewesen sei, aber bei der Einwirkung des Natriums erhielt er kein Phenyl, sondern nur große Mengen freien Benzols neben einer harzigen Substanz, während bei meinen Versuchen die Reaction ganz glatt, fast ohne das Auftreten von Nebenproducten vor sich ging und eine Bildung von Benzol nicht beobachtet werden konnte. Wenn Riche mit einem reinen Körper arbeitete, — wogegen freilich der Umstand zu sprechen scheint, daß sein Product nicht constant siedete und bei der Analyse der Kohlenstoffgehalt um mehrere Procente zu hoch gefunden wurde — so läge in dieser abweichenden Zersetzung der Beweis, daß das Product, welches bei der Einwirkung von Bromphosphor auf Carbolsäure erhalten wird, dem Monobrombenzol nur isomer aber nicht, wie Riche meint, identisch damit ist.

Ueber einige Zersetzungsproducte des Phenyls werde ich später Mittheilungen machen.

Laboratorium in Göttingen, den 10. December 1861.

Ueber das Beharren des Flüssigkeitszustandes unterhalb des Schmelzpunktes und oberhalb des Siedepunktes einer Substanz;

nach *L. Dufour*.

Wird Wasser außer Berührung mit einem festen Körper, in einer sich nicht damit mischenden Flüssigkeit von gleichem

spec. Gewicht schwebend, erkaltet, so bleibt es nach Dufour*) noch weit unter 0° flüssig. In einem Gemische von Mandelöl und Chloroform (oder von gleichen Theilen Mandelöl und Steinöl wozu man noch die nöthige Menge Chloroform mischt) von gleichem spec. Gewicht mit Wasser bildet dieses schwebende Kugeln, welche bei nun (in einer Kältemischung) eingeleiteter Erkaltung meistens bei -8 bis -10° , einige (die kleineren) selbst bei -20° flüssig bleiben. Das Erstarren des unter 0° erkalteten Wassers erfolgt nicht bei dem Schütteln, manchmal bei dem Berühren oder Umrühren mit einer Glas- oder Metallstange, sofort aber stets bei Berührung mit einem Stück Eis.

Wie Dufour weiter mittheilt**), können auch andere Substanzen aufser Berührung mit festen Körpern weit unter ihrem Schmelzpunkt flüssig bleiben. So z. B. geschmolzener Schwefel in Chlorzinklösung von gleichem oder etwas gröfserem spec. Gewicht (im letzteren Fall kann man eine Oelschichte über der Chlorzinklösung die Kugeln von geschmolzenem Schwefel überdecken lassen) frei schwebend in Kugeln von 6 Millimeter Durchmesser noch bei 50° , in kleineren Kugeln selbst bei gewöhnlicher Temperatur, und oft bewirkt bei 70 bis 80° selbst die Berührung des Schwefeltropfens mit Glas oder Metall nicht die Erstarrung. Unter denselben Umständen blieben gröfsere Kugeln aus geschmolzenem Phosphor bei 20° , kleinere Tropfen von 0,5 bis 2 Millimeter Durchmesser selbst bei 0° flüssig, und in solchen Phosphorkugeln war bei 25° oft selbst durch Schütteln oder Berühren mit Glas oder Metall oder Schwefel nicht das Erstarren zu bewirken, wohl aber immer sofort durch Berührung mit einem

*) Compt. rend. LII, 750; ausführlich Archives des sc. phys. et nat. X, 346.

**) Compt. rend. LII, 878; ausführl. Arch. des sc. phys. et nat. XI, 22.

Stückchen festen Phosphors. Naphtalin ist bei seinem Schmelzpunkt (79°) nur sehr wenig spec. leichter als Wasser, und wenn es in einem mit heißem Wasser gefüllten Kolben geschmolzen und der Kolben dann so geneigt wird, daß das Naphtalin sich im Bauche des Kolbens befindet, so adhärirt das Naphtalin nicht an die Glaswandung, sondern bildet eine Kugel, die bei nachherigem Erkalten bei einem Durchmesser von 8 Millimeter noch bei 55° , bei einem Durchmesser von 1 bis 1,5 Millimeter noch bei 40° flüssig sein kann, bei Berührung mit einem festen Körper aber augenblicklich erstarrt. — Natrium in flüssigem Naphtalin und Kalium in einer Auflösung von Naphtalin in Steinöl von gleichem spec. Gewicht geschmolzen und schwebend blieben bei nachherigem Erkalten nicht unterhalb ihres Schmelzpunktes flüssig, vielleicht defshalb, weil sie sich in den angewendeten Flüssigkeiten mit einer dünnen Oxydationskruste bekleideten.

Daß Flüssigkeiten bis über die Temperatur, bei welcher die Spannkraft ihres Dampfs dem auf sie wirkenden Luftdruck das Gleichgewicht hält, erhitzt werden können, wurde gewöhnlich der Adhäsion der Flüssigkeit zu den Gefäßwandungen und der Abwesenheit absorbirter Luft zugeschrieben. Nach Dufour *) kann eine Flüssigkeit auch weit über jene Temperatur erhitzt werden, wenn sie von einer anderen Flüssigkeit rings umgeben ist. Wird Wasser tropfenweise zu 105 bis 110° heißem Leinöl gesetzt, so fallen die Wassertropfen langsam durch das Oel, ohne hier Dampfbildung zu zeigen, welche erst und zwar sehr lebhaft und unter Zurückstoßen des Wassertropfens eintritt, wenn dieser mit dem Boden des Gefäßes in Berührung ist. Durch Zusatz von etwas fettem Oel zu Nelkenöl läßt sich eine Flüssigkeit er-

*) Compt. rend. LII, 986.

halten, in welcher Wasser, in Kugeln von 1 bis 10 und mehr Millimeter Durchmesser, frei schwebt; bei vorsichtigem Erwärmen kann die Temperatur auf 120 bis 170 und selbst 175⁰ steigen, ohne daß das in dem Oel schwebende Wasser (dieses war gewöhnliches, weder destillirt noch ausgekocht) in's Kochen kommt oder überhaupt Dampfbildung zeigt; letztere tritt aber mit Heftigkeit ein, sobald ein solcher überhitzter Wassertropfen mit einem festen Körper, der Gefäßwandung oder einem Glas- oder Metallstab, oder namentlich einer Holz- oder Kohlenspitze oder einem Salzkry stall in Berührung kommt. In ähnlicher Weise läßt sich Chloroform (für sich bei 61⁰ siedend) in passend concentrirter Chlorzinklösung auf 90 bis 100⁰ erhitzen; auch hier tritt oberhalb 70⁰ bei Berührung des Chloroforms mit einem festen Körper heftige Dampfbildung ein.

In einer späteren Mittheilung *) beschreibt Dufour noch folgende Versuche. Wenn man Schwefel in Oel oder besser noch in Stearinsäure schmilzt, so erhält man zwei deutlich geschiedene Schichten von verschiedenem spec. Gewicht; bringt man etwas von einer Salzlösung in das Oel, so schwimmt dieselbe in Form eines abgeplatteten Tropfens auf dem flüssigen Schwefel. Unter diesen Umständen können Tropfen (und zwar von 6 bis 8 Millimeter Durchmesser) von 15 procentiger Chlornatriumlösung, 10procentiger Kupfervitriollösung, 10procentiger Salpeterlösung oder 10procentiger Chlorkaliumlösung auf 125 bis 130⁰ erhitzt werden, ohne in's Sieden zu kommen; dieses tritt aber wiederum bei Berührung mit einem festen Körper mit Heftigkeit ein. Wird condensirte schweflige Säure (Siedepunkt — 10⁰; spec. Gew. 1,49 bei — 20⁰) in

*) Compt. rend. LIII, 846. Ausführlich finden sich Dufour's Untersuchungen über die Verzögerung des Siedens von Flüssigkeiten in Arch. des sc. phys. et nat. XII, 210.

eine auf etwa -15° erkaltete Mischung von Schwefelsäure und Wasser von demselben spec. Gewicht gebracht, so daß sie darin schwebende Kugeln bildet, und das Ganze nun sich erwärmen gelassen, so bleibt die schweflige Säure auch noch oberhalb -10° flüssig, bis zu 0° und manchmal selbst bis zu $+8^{\circ}$; das Sieden der überhitzten flüssigen schwefligen Säure tritt manchmal von selbst ein, immer aber mit großer Heftigkeit, sobald eine solche Kugel mit einem festen Körper in Berührung kommt.

Dufour hebt hervor, daß das Sieden somit keineswegs immer eintritt, sobald die Temperatur erreicht ist, bei welcher die Spannkraft des Dampfes einer Flüssigkeit dem äußeren Drucke gleich ist, sondern daß außer dem Ueberwinden des äußeren Druckes durch Dampfbildung in der ganzen Masse der Flüssigkeit für die Aenderung des Aggregatzustandes auch die Molecularanziehungen im Innern der Flüssigkeit und zwischen der Flüssigkeit und den mit ihr in Berührung stehenden Körpern in Betracht kommen. Die Betrachtung des Siedepunkts einer Flüssigkeit als der Temperatur, bei welcher die Spannkraft des Dampfes den äußeren Druck eben überwindet, ist nach ihm unzureichend; richtiger sage man, daß eine Flüssigkeit unter demselben Druck bei verschiedenen Temperaturen in's Sieden kommen könne, je nach den physikalischen Umständen unter welchen sie sich befinde, und daß diese Temperaturen diejenige, bei welcher Gleichheit der Spannkraft des Dampfes und des äußeren Drucks da ist, oder aber auch höhere seien.
