

säure. Er ist nicht ein unvollkommenes Gas, sondern ein Dampf im Dissociationszustand, denn seine Dichte nimmt zu mit abnehmender Temperatur und gleichzeitig vermindertem Druck. Das Zerfallen scheint jedoch nicht vollständig verhindert werden zu können.

Es steht freilich dieser meiner Beweisführung der Essigsäuredampf im Wege, dessen Dichte ebenfalls unter den mehrfach genannten Umständen zunimmt.\*) Ich stelle diese Thatsache vorläufig zu den unerklärten Ausnahmen, da die Annahme (von Playfair und Wanklyn) eines polymeren Essigsäure-Molecöls, welches mit steigender Temperatur zerfällt, nicht genügend gerechtfertigt erscheint.

### 103. H. Wichelhaus: Zur Kenntnifs der molecularen Verbindungen.

Die interessanten Versuche von Wurtz über die Dampfdichte des sogenannten fünffach Chlorphosphors, bei denen Zahlen gefunden wurden, welche sich der „normalen“ Dichte ( $\text{PCl}_5 = 2$  vol.) nähern,\*\*) haben mich veranlaßt, mich von Neuem mit diesem Körper zu beschäftigen.

Es erscheint mir nicht schwierig, diese Versuche mit der Auffassung, nach welcher die Verbindung des Phosphorchlorids  $\text{PCl}_3$  mit 1 Mol. Chlor eine bloß moleculare ist, in Einklang zu bringen, wohl aber nothwendig, diese vielfach ventilirte Frage von einem anderen Gesichtspunkte aus in Erwägung zu ziehen und experimentell zu prüfen.

Da nun Horstmann\*\*\*) aus den Wurtz'schen Beobachtungen den sichern Schluß ziehen zu dürfen glaubt, daß es dampfförmige Molecüle  $\text{PCl}_5$  gebe, mithin das Atom des Phosphors fünfwerthig sei, so halte ich es für geboten, meine entgegenstehende Ansicht vorläufig darzulegen, indem ich mir die experimentelle Prüfung derselben vorbehalte.

Die bei der Ueberführung molecularer Verbindungen in Dämpfe auftretenden Erscheinungen liegen auf einem Gebiete, welches bisher kaum betreten worden ist. Es ist zum richtigen Verständnifs derselben nothwendig, zu wissen, wie sich Dämpfe gegen feste oder flüssige Körper verhalten; vor Allem ist die Frage zu entscheiden, ob es wahre Auflösungen fester Körper in Dämpfen giebt.

Ein Beispiel wird dies klarer machen.

Wir destilliren Substanzen, deren Siedepunkte mehrere hundert Grade hoch liegen, ja die für sich allein nicht verflüchtigt werden können, mit Wasserdämpfen, und es läßt sich a priori nicht bestimmen, welches

\*) Playfair u. Wanklyn. l. c.

\*\*\*) Diese Ber. Jahrg. II., S. 162.

\*) Siehe die vorhergehende Abhandlung.

das Volumen der mit einem hochsiedenden Körper gesättigten Wasserdampfmasse ist; doch sieht man leicht zwei Fälle voraus, die eine unmittelbare Deutung zulassen.

1) Das Volumen ist ebenso groß, wie das des Wasserdampfs allein; in diesem Falle hat man es mit einer wahren Lösung von Substanz in Wasserdampf zu thun: die feste oder flüssige Substanz ist in dem Dampf vertheilt, wie in einer Flüssigkeit, ohne selbst dampfförmig zu sein und ohne ein diesem Zustande entsprechendes Volumen einzunehmen.

2) Das Volumen ist gleich der Summe der Volumina, welche dem Wasserdampf und dem Dampf des mitgerissenen Körpers zukommen; dann existirt der letztere als vollkommener Dampf bei einer Temperatur, die weit unter seinem Siedepunkte liegt.

Wenn endlich das Volumen der Dampfmasse noch größer gefunden wird oder zwischen den beiden erwähnten bleibt, so sind die hier zu erwägenden Beziehungen complicirter Natur; jedenfalls muß es unzulässig erscheinen, aus dem Volumen und dem Gewicht einer z. B. mit Glycerin gesättigten Dampfmasse einen Schluß auf die Molecular-Größe dieser Verbindung zu ziehen, so lange keine Gesetzmäßigkeiten dieser Art constatirt sind.

Dieselben Verhältnisse treten nun aber, wie man leicht sieht, bei der Ueberführung molecularer Verbindungen in Dampf ein.

Wenn z. B. das Phosphorsuperchlorid, wie ich annehme, aus Phosphorchlorid  $\text{PCl}_3$  und Chlor besteht, so wird beim Erhitzen desselben zunächst eine partielle Auflösung in Phosphorchlorid-Dampf und Chlorgas eintreten.

Diese beiden Bestandtheile machen das gasförmige Volumen aus, und das Gewicht dieser Dampfmasse wird, so lange noch ungetrennte feste Doppelmoleküle  $\text{PCl}_3 \cdot \text{Cl}_2$  vorhanden sind, von dem Verhalten der ersteren gegen die letzteren abhängen.

Im Falle also z. B. in der Dampfmasse, die aus den Trennungs-Producten besteht, welche die eine Hälfte der angewandten Substanz geliefert hat, die andere Hälfte sich wie in einer Flüssigkeit lösen kann, so wird deren Gewicht ebenso groß gefunden werden, als wenn der Raum von lauter gasförmigen Molekülen  $\text{PCl}_3$  erfüllt wäre.

Da nun bekanntermaßen Phosphorsuperchlorid mit Leichtigkeit und in großer Menge durch die Dämpfe des Chlorids  $\text{PCl}_3$  mitgenommen wird, so wird sich das dabei eintretende Verhältniß zwischen Volumen und Gewicht mit Hülfe geeigneter Vorrichtungen bestimmen lassen.

Nur wenn dies Verhältniß ein einfaches und klares ist, wird man aus dem Gewicht der scheinbar homogenen Dampfmasse, welche die moleculare Verbindung bei niederen Temperaturen liefert, bestimmte Schlüsse ziehen können; einstweilen scheint mir dies nicht thunlich.

Das Gesetz, auf dessen Anwendbarkeit die Möglichkeit beruht,

die Molecular-Größe nicht gasförmiger Körper zu bestimmen, gilt bekanntlich nur bei Temperaturen, welche beträchtlich über den betreffenden Siedepunkten liegen: die molecularen Verbindungen haben aber keine constanten Siedepunkte, weil die Trennung der einzelnen Molecüle, aus denen sie bestehen, nicht mit einem Male erfolgt. Die abnormen Verhältnisse zwischen Gewicht und Volumen der bei niederen Temperaturen daraus entwickelten Dampfmassen sind daher ebenso wenig wunderbar, als ihre Deutung einfach.

Wenn man nun, wie dies häufig geschieht, mit den molecularen Verbindungen solche atomistische zusammenstellt, die sich erst durch den Einfluß der Temperatur in mehrere Molecüle spalten, so erscheint zu diesem Vergleiche der von A. W. Hofmann entdeckte Methylaldehyd noch geeigneter, als die dem Isobromamyl entsprechenden Körper, die ich schon früher\*) Gelegenheit hatte, zu besprechen.

Denn der Methylaldehyd ist im festen Zustande etwas ganz Anderes, wie im gasförmigen, nämlich Dioxymethylen, und das letztere hat als solches keine Dampfdichte.

Aber Hofmann hat schon auf ein eigenthümliches Verhalten des Aldehyd-Dampfes aufmerksam gemacht,\*\*) welches einen deutlichen Unterschied von den Dämpfen molecularer Verbindungen ausmacht: derselbe bedarf Zeit, um wieder Molecüle complicirterer Natur zu bilden; 10—12 Stunden nach dem Erkalten des Apparats war noch viel gasförmige Substanz vorhanden, während andere Körper natürlich in der Kälte kein gasförmiges Volumen mehr einnahmen.

So lassen sich also überall Verschiedenheiten erkennen.

Im Allgemeinen sind die Chemiker der Annahme molecularer Verbindungen heute wenig geneigt. Nachdem die dualistischen Anschauungen verlassen worden sind, weil eine große Zahl der dadurch als additionelle Verbindungen aufgefaßten Körper sich als einheitliche Molecüle erwiesen haben, kleidet man jetzt Alles in unitare Formeln und stellt eine Gleichförmigkeit her, die nicht immer gerechtfertigt erscheint. Dieser Rückschlag geht so weit, daß sogar die Doppelsalze und die Verbindungen mit Krystallwasser mit Hilfe des „Wechsels in der Valenz“ der Atome in das System eingereiht werden.

Ich glaube: die wesentlichsten Bedenken, die man gegen die Auffassung der Körper von dem Typus des Phosphorsuperchlorids und des Salmiaks als moleculare Verbindungen hat, sind deren Reactionen und die Möglichkeit, chemische Veränderungen, z. B. durch doppelten Austausch in denselben vorzunehmen, ohne daß sie zerfallen.

Nun läßt sich aber die scheinbar einheitliche Reaction des Phosphorsuperchlorids, wie ich früher zeigte (l. c.), in zwei deutlich getrennte

\*) Ann. Chem. u. Pharm. Suppl. VI, 261.

\*\*) Diese Ber. Jahrg. II, S. 157.

Phasen zerlegen. Es sei mir heute erlaubt, auf eine durch doppelten Austausch vollzogene Veränderung eines Körpers hinzuweisen, den wohl die Mehrzahl der Chemiker für eine moleculare Verbindung halten wird.

Durch Vereinigung der Pikrinsäure mit Kohlenwasserstoffen kommen die bekannten, von Fritzsche beschriebenen Verbindungen zu Stande, welche, so viel mir bekannt, noch Niemand als atomistische aufzufassen Grund gefunden hat, und die deshalb zu dem Versuche besonders geeignet erschienen.

Pikrinsäure-Naphtalin  $C_6H_2 \begin{matrix} (NO_2)_3 \\ OH \end{matrix} \cdot C_{10}H_8$  wird durch Brom in der Kälte nicht verändert; erwärmt man aber mit 1 Mol. Brom unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff in zugeschmolzenen Röhren auf  $100^\circ$ , so verschwindet die Farbe des Broms, indem viel Bromwasserstoff entsteht.

Das Product wurde nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs aus Chloroform umkrystallisirt und leicht rein erhalten.

Es sind lange, glänzende gelbe Nadeln, die dem Pikrinsäure-Naphtalin im Aeufseren ähnlich sehen, die bei  $133^\circ$  schmelzen, ohne sich sichtlich zu verändern, beim Abkühlen wieder erstarren und die bei der Analyse eine der Formel  $C_6H_2 \begin{matrix} (NO_2)_3 \\ OH \end{matrix} \cdot C_{10}H_7Br$  entsprechende Zusammensetzung zeigten.

Pikrinsäure-Naphtalin wird also durch Austausch von Wasserstoff gegen Brom in Pikrinsäure-Bromnaphtalin übergeführt. Die Natur des letzteren wurde noch dadurch bestätigt, dafs es ohne Schwierigkeit gelingt, dasselbe mit den erwähnten Eigenschaften auch direct durch Erhitzen von Pikrinsäure mit Bromnaphtalin zu erhalten.

Wenn nun also die Veränderungen, welche der Salmiak durch doppelten Austausch erfährt, als Beweis gegen die bimoleculare Natur desselben gelten sollen, so muß man auch Pikrinsäure-Naphtalin als ein einheitliches Molecül auffassen.

In der That ist das auf den „Wechsel in der Valenz“ begründete System elastisch genug, um Alles in sich aufzunehmen.

Es scheint mir aber, dafs der Ausdruck des wahren Charakters und der bestehenden Verschiedenheiten chemischer Verbindungen dadurch wesentlich leiden würde.

#### 104. L. Henry: Ueber eine neue allgemeine Bildungsweise der Nitrile.

Kekulé's Untersuchungen haben gezeigt, mit welcher Leichtigkeit das Phosphorpentasulfid in Berührung mit gewissen organischen Verbindungen seinen Schwefel gegen Sauerstoff austauscht. Andererseits