

Mittheilungen.

121. Alex. Naumann: Ueber das Bestehen von Molecülverbindungen in Gasform.

Vor einiger Zeit habe ich*) das Phosphorpentachlorid unter den dissociationsfähigen Körpern aufgeführt und aus den für 6 verschiedene Temperaturen von Cahours bestimmten Dampfdichten die zugehörigen Procente der Zersetzung berechnet, unter der Voraussetzung, daß das Molecül PCl_5 in Gasform bestehen könne. Unterdeß ist diese Voraussetzung bestätigt worden durch die Dampfdichtebestimmungen von Würtz**), welche bei sehr niederer Temperatur für das Phosphorpentachlorid auf die dem Molecül PCl_5 entsprechende normale Dichte 7,2 hinweisen. Es würde sonach die Annahme der Fünfwerthigkeit des Phosphors geboten sein, wenn die Möglichkeit des Bestehens von Molecülverbindungen in Gasform verneint werden müßte und es also nicht mehr gestattet wäre, das Phosphorpentachlorid als eine Molecülverbindung von PCl_3 und Cl_2 aufzufassen.

Es veranlaßt mich dies, die Möglichkeit des Bestehens von Molecülverbindungen in Gasform kurz zu erörtern. und zwar dabei mich stützend auf die Anschauungen über die verschiedenen Körperzustände, welche sich auf Grund der mechanischen Wärmetheorie ausgebildet haben. Diese Grundlage erscheint um so mehr berechtigt, als die mechanische Wärmetheorie, nachdem sie schon seit etwa einem Jahrzehnt eine ausgebreitetere Bedeutung in der Physik gewonnen hat, gegenwärtig der vollständigen Beherrschung dieser Wissenschaft zustrebt und abgesehen davon, daß der zu behandelnde Gegenstand mehr physikalischer Natur ist, die von den Physikern schon gewonnenen und befestigten Anschauungen und Ergebnisse dieser Theorie auch auf die unter dem Namen der chemischen Vorgänge begriffenen Naturerscheinungen ihre Anwendung finden müssen.

Die mechanische Wärmetheorie faßt die Wärme auf als Bewegung der Bestandtheile der Körper, indem sie Bewegungen sowohl der Molecüle als auch der diese zusammensetzenden Atome annimmt. Ueber die Bewegung der Molecüle in den 3 Aggregatzuständen macht man sich folgende Vorstellungen.***) Im festen Körperzustand ist die lebendige Kraft der Molecularbewegungen nicht groß genug, um die Molecularanziehung zweier benachbarter Molecüle zu überwinden. Es bewegen sich die Molecüle um gewisse Gleichgewichtslagen, welche

*) Ann. Chem. Pharm. 1867, Suppl. V., 348.

**) Diese Berichte 1869, 162.

***) Vgl. R. Clausius, Pogg. Ann. C., 358, im Ausz. Jahresber. für Physik f. 1857 von Fr. Zamminer, 39; besonders L. Dossios, Vierteljahrsschrift der Zürcherischen naturforschenden Gesellschaft, XIII., 3, im Ausz. Jahresber. für Chemie f. 1867, 92.

sie nur unter dem Einflusse fremder Kräfte ganz verlassen können. Im flüssigen Zustande vermag die lebendige Kraft der Molecüle die Anziehung zweier benachbarter Molecüle zu überwinden, wenn auch die lebendige Kraft eines einzelnen Molecüls nicht im Stande ist, die Gesammtanziehung der übrigen Molecüle zu überwinden. Die Molecüle haben keine bestimmte Gleichgewichtslage mehr. Im gasförmigen Zustande vermag die lebendige Kraft eines Molecüls auch die Gesammtanziehung der übrigen Molecüle zu überwinden. Die einzelnen Molecüle bewegen sich geradlinig fort, bis sie an andere Molecüle oder an feste Körper, Wände und dergleichen anstossen; sie prallen aber von da gleich elastischen Körpern wieder ab, um abermals eine geradlinige Bewegung anzunehmen u. s. f. Vermehrt man die lebendige Kraft der Molecularbewegung eines festen Körpers durch Erwärmen, so tritt der flüssige Zustand dann ein, wenn die lebendige Kraft der Molecüle gerade so groß geworden ist, um die Anziehung zweier benachbarter Molecüle überwinden zu können. Wenn durch ferneres Erwärmen des geschmolzenen oder überhaupt eines flüssigen Körpers die lebendige Kraft der Molecüle fortwährend zunimmt, so dauert der flüssige Zustand so lange an, bis die lebendige Kraft der einzelnen Molecüle auch die Gesammtanziehung der übrigen Molecüle zu überwinden vermag, wo dann der gasförmige Zustand eintritt.

Nach dieser Erörterung der mit der lebendigen Kraft der Molecularbewegungen zusammenhängenden Bedingungen des Uebergangs in die Gasform, sind noch die mit den Bewegungen der Molecülbestandtheile zusammenhängenden Bedingungen der Zersetzung einer chemischen Verbindung nach festen Verhältnissen, sei es einer Atom-, sei es einer Molecülverbindung, darzulegen.

Mit der Bewegung der Molecüle ist eine Bewegung der Bestandtheile derselben schon wegen des Anstossens der Molecüle an einander und an Gefäßwände nothwendig verknüpft, und zwar muß die lebendige Kraft der Molecularbewegungen zur lebendigen Kraft der Atombewegungen — jedenfalls bei Gasen und wohl auch bei flüssigen und festen Körpern — in einem für jeden Körper von der Zusammensetzung des Molecüls abhängigen, aber bei allen Temperaturen constanten Verhältnisse stehen. *) Beim Erwärmen nimmt dann proportional der absoluten (von -275°C . an gezählten) Temperatur sowohl die lebendige Kraft der Molecularbewegung als auch die lebendige Kraft der Bewegungen der Bestandtheile innerhalb des Molecüls zu. Ist nun letztere so groß geworden, daß sie die gegenseitige Anziehung der Atome oder Atomgruppen, welche für Molecülverbindungen ihrerseits wiederum Molecüle darstellen können, zu überwinden ver-

*) Vgl. Clausius, *Bogg. Ann.* 1857, C., 355.

mag, so tritt Zersetzung des Molecüls ein in solche Bestandtheile, welchen bei den geänderten Verhältnissen die Fähigkeit zukommt, als Molecüle zu bestehen.

Demnach wird ein Körper in den Gaszustand übergehen, wenn durch Temperatur-Erhöhung die lebendige Kraft der Molecularbewegung so groß geworden ist, daß sie die Anziehung eines Molecüls durch sämtliche übrige Molecüle zu überwinden vermag. Es wird ferner dieser Uebergang in Gasform dann stets ohne Zersetzung stattfinden, wenn die der Molecularbewegung entsprechende lebendige Kraft der Bewegungen der Molecülb Bestandtheile nicht ausreicht, um die Anziehung der Bestandtheile zu überwinden.

Es steht aber der Vorstellung durchaus Nichts entgegen, daß bei bestimmten Temperaturen auch für eine Molecülverbindung die lebendige Kraft der zusammengesetzten Molecüle groß genug sein kann, um die Anziehung jedes einzelnen derselben durch alle übrigen zu überwinden, ohne daß deshalb die lebendige Kraft der Bewegungen der Bestandtheile ausreicht, um das Molecül in die es zusammensetzenden Einzelmolecüle zu zerlegen. Es kann daher auch für eine Molecülverbindung die Temperatur des Uebergangs in Gasform niedriger liegen als die Zersetzungstemperatur.

Wenn für das als Molecülverbindung betrachtete Phosphorpentachlorid die Anziehung des Molecüls PCl_3 zum Molecül Cl_2 so stark ist, daß sie bei bestimmten Temperaturen nicht überwunden werden kann durch die lebendige Kraft der Bewegungen, vermöge welcher PCl_3 und Cl_2 sich von einander zu entfernen streben, und wenn zugleich bei denselben Temperaturen die lebendige Kraft des zusammengesetzten Molecüls $\text{PCl}_3 \cdot \text{Cl}_2$ die Anziehung desselben durch alle übrigen Molecüle $\text{PCl}_3 \cdot \text{Cl}_2$ zu überwinden vermag: so wird das Phosphorpentachlorid als solches die Gasform annehmen, ohne in die beiden es zusammensetzenden Molecüle PCl_3 und Cl_2 zu zerfallen. Es kann also die Annahme der Dreiwertigkeit des Phosphors neben dem gasförmigen Phosphorpentachlorid bestehen.

Wichelhaus*) sucht bei der stillschweigenden Voraussetzung, daß die Gasform nicht den Molecülverbindungen, sondern nur den Atomverbindungen zukommen könne, die Dreiwertigkeit des Phosphors zu retten durch die Annahme der Möglichkeit eines Unterschieds zwischen der Mischung des wirklichen Dampfes eines festen Körpers mit anderen Gasen und der Auflösung des festen Körpers in letzteren, welche mit der Auflösung in einer Flüssigkeit verglichen wird. Nach den obigen Betrachtungen trifft die erwähnte Voraussetzung, welche wohl zu diesem Erklärungsversuch die Veranlassung war, nicht zu,

*) Diese Berichte II., 302.

wenn gleich ihre Richtigkeit ein bequemes Kennzeichen für Atomverbindungen bieten würde. Ferner erscheint aber die versuchte Erklärung selbst nach den dargelegten Anschauungen der mechanischen Wärmetheorie als unhaltbar. Die Molecüle eines in einer Flüssigkeit gelösten Körpers müssen in ihrer Beziehung zu den vorhandenen gleichartigen und ungleichartigen Molecülen den oben aufgestellten Bedingungen für den Flüssigkeitszustand genügen, wie die Molecüle des Lösungsmittels selbst, widrigenfalls theilweise oder gänzliche Ausscheidung in fester Form des gelösten Körpers für sich oder von Molecülverbindungen desselben mit dem Lösungsmittel (z. B. krystallwasserhaltiger Körper) erfolgt. In gleicher Weise muß ein in anderen Gasen gelöster fester Körper den Bedingungen des Gaszustandes vollständig genügen, widrigenfalls er sich in flüssiger oder fester Form ausscheiden wird. Sollten die von Wichelhaus in Aussicht gestellten Versuche die erwarteten Volumbeziehungen ergeben, so würde dadurch nur der experimentelle Beweis für die ohnehin gebotene Voraussetzung erbracht sein, daß die Anziehungen der verschiedenartigen Molecüle einer Gasmischung andere sein können als die Anziehungen der gleichartigen Molecüle der einzelnen die Gasmischung zusammensetzenden Bestandtheile.

Bei Annahme meiner Erklärung wird der von Wichelhaus erstrebte Zweck erreicht, ohne daß man in die bedenkliche Nothwendigkeit versetzt wäre, sich eine Vorstellung zu machen von einer Lösung fester Körper in Gasen, bei welcher die ersteren den festen Aggregatzustand nicht aufgeben.

Gießen, 1 Juli 1869.

Berichtigungen

in No. 11:

- Seite 300, Zeile 2 v. u. lies: Druckes, selbst wenn statt Druckes selbst, wenn.
 Seite 301 gehört das Citat: Zeuner, Mech. Wärmetheorie, S. 289 zu Zeile 14 von oben nach „Zahlenwerthe geliefert haben“.
 Seite 314, Zeile 2 lies: Octylglycols statt Acetylglycols.

Für die nächste Sitzung (12. Juli) sind folgende Vorträge angekündigt:

- 1) A. W. Hofmann: Ueber künstliche Farbstoffe.
- 2) C. Rammelsberg: Ueber Turmaline.
- 3) A. Oppenheim: Ueber die Umwandlung organischer Jod-Verbindungen in Bromide.
- 4) L. Darmstädter und H. Wichelhaus: Ueber Abkömmlinge des Naphtalins.