

239. A. Ladenburg: Ueber die Molekulargewichte einiger Oxydulverbindungen.

Ueber die Molekulargrößen der meisten Oxydulverbindungen (protoxydes) sind heute noch verschiedene Ansichten vorhanden. Während manche Chemiker die Formeln derselben MO schreiben, (vergl. die Lehrbücher von Naquet, Wurtz, Roscoe, Buff u. A.) werden diese von Andern verdoppelt, namentlich von solchen Chemikern, welche als Anhänger der constanten Atomigkeit die ungesättigten Verbindungen so sehr als möglich zu vermeiden suchen. Kekulé, ein hervorragender Vertreter der letztern Richtung, hat der chemischen Section in Innsbruck seine Ansichten mitgetheilt über die Art, wie er den Isomorphismus zwischen dem kohlen-sauren Eisenoxydul und dem kohlen-sauren Kalk auffasst, wobei er dem erstgenannten Körper die Formel $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_2$ zuerkennt. Kekulé also, von der Annahme ausgehend, dass die angeführte Formel die richtige sei, sucht durch seine geistreichen Interpretationen die Hindernisse aus dem Wege zu räumen, welche derselben entgegenstanden.

Ich war einige Zeit vorher durch eine Diskussion mit einem Freunde auf diesen Gegenstand geführt worden, und habe ihn für wichtig genug geachtet, eine experimentelle Lösung zu versuchen. Mir schien nämlich hier noch eine offene Frage zu sein: ich fand in der Atomigkeitstheorie ein Argument, das nicht für Alle bindend sein kann, und suchte deshalb nach neuen Gründen zu Gunsten der Formel M_2O_2 oder M_2R_4 , wo R ein einwerthiges Element oder Radikal bedeuten soll. Nun existirt eine Methode der Molekulargewichtsbestimmung, welche zuerst von Williamson zur Feststellung der Molekulargröße des Aethers benutzt wurde, und seit jener Zeit durch die erfolgreichen Bemühungen anderer Chemiker, wie Chancel, Gerhardt, Wurtz, Hofmann, Friedel, Scheurer-Kestner u. A. eine grosse Wichtigkeit erlangte, indem durch diese Arbeiten gezeigt wurde, dass der Molekulargriff, der zunächst aus physikalischen Gründen aufgestellt war, für die Chemie nicht nur von fundamentaler Bedeutung ist, sondern dass auch die Bestimmung der Molekulargröße durch chemische Reactionen möglich ist.

Diese Methode auf den mich interessirenden Fall angewandt, würde den Versuch zur Bildung eines Körpers von der Formel $\text{M}_2\text{R}_3\text{R}'$ verlangen, dessen Existenz nach unitären Anschauungen für die Molekularformel M_2R_4 ein Zeugniß gäbe. Insofern kann man sagen, dass diese Methode den Beweis versucht von dem Vorhandensein 4 einwerthiger Gruppen R im Molekül. Uebrigens könnte auch auf die zweite charakteristische Eigenschaft der Verbindung, 2 Atome Metall zu besitzen, ein Versuch zur Bestimmung der Molekulargröße

nach dieser Methode gegründet werden. Dieser bestände in der Darstellung eines Körpers von der Formel MM^1R_4 ; dabei mache ich aufmerksam, dass mir kein Beispiel der letztern Art bekannt ist, ich meine, es ist niemals das relative Gewicht eines Moleküls dadurch bestimmt worden, dass man eine der ersten ähnliche Verbindung darstellte, in welcher 1 Atom der mehrwerthigen, den Zusammenhalt bewirkenden Elemente durch ein gleichwirkendes ersetzt war, wenn auch, wie aus dem Folgenden hervorgeht, Körper bekannt sind, die eine solche Auffassung gestatten.

Allgemein kann man behaupten, dass die Williamson'sche Methode zur Bestimmung der Molekulargrösse in der Darstellung von Verbindungen beruht, welche demselben Typus zugehören und in ähnlicher Weise gebildet werden, wie der in Frage stehende Körper, welche ferner so beschaffen sind, dass ihre kleinsten Formeln gleichzeitig Molekularformeln sind und den Massstab ergeben für die gesuchte Molekulargrösse.

Aus dem Begriff des Moleküls als kleinste in Reaction tretende Menge einer Verbindung lässt sich aber noch eine andere Methode zur Bestimmung der Molekulargrösse ableiten, die, wie ich glaube, nur selten angewendet wurde, und doch in manchen Fällen von entscheidender Bedeutung ist. Dieselbe besteht in der Umwandlung des betreffenden Körpers in Verbindungen von anderem Typus, deren Molekulargrösse bekannt ist, und ihrerseits wieder als Massstab gebraucht werden können. Ein solcher Uebergang von einem Typus in einen andern geschieht durch Addition, wobei Abspaltungen als negative Additionen aufgefasst werden. Bei der Anwendung dieser Methode dürfen, damit die unitare Anschauung geltend gemacht werden kann, die Additionen nicht durch Molekularkräfte bewirkt werden. Deshalb rechne ich auch den sehr bekannten Fall der sogenannten Molekulargewichtsbestimmung von dem Ammoniak ähnlichen Basen durch Darstellung eines Salzes nicht hierher, er ist, wie ich glaube, als Aequivalentbestimmung aufzufassen. Dagegen erlaubt diese Methode eine Anwendung auf einen Theil der oben erwähnten Körperklasse und giebt, wie ich glaube, die Lösung der angeregten Frage.

Die meisten Oxydulverbindungen gehen durch directe Additionen in Oxyde über, und ich bin der Ansicht, dass diese Reaction in vielen Fällen zur Bestimmung der Molekulargrösse der ersten Körpergruppe benutzt werden kann, wenn das Molekulargewicht der daraus entstehenden Verbindungen bekannt ist. Mit Sicherheit lässt sich übrigens eine derartige Feststellung nur dann ausführen, wenn die mit dem Metall verbundenen Atome oder Atomgruppen einwerthig sind.

So geht das trockene Eisenchlorür durch Behandlung mit Chlor in Eisenchlorid über, eine Reaction, von deren Richtigkeit ich mich neuerdings wieder überzeugt habe. Das Molekulargewicht des letztern

ist bekannt, die Formel Fe_2Cl_6 für dasselbe wurde festgestellt sowohl durch die Dampfdichtebestimmung, als auch durch die schönen Versuche von Scheurer-Kestner. Bei der Bildung des Chlorids ist offenbar die kleinste in Reaction stehende Menge von Eisenchlorür ausgedrückt durch Fe_2Cl_4 und ich glaube, dass schon deshalb dies Gewicht als Molekulargrösse betrachtet werden muss. Der Beweis hierfür wäre der gegebenen Definition nach freilich erst dann vollständig, wenn bewiesen werden könnte, dass bei keiner Reaction eine kleinere Menge von Eisenchlorür auftritt. Ein solcher Beweis lässt sich einstweilen nicht geben, im Gegentheil könnten manche Reactionen zu einer andern Ansicht führen (ich erinnere an die Verbindungen von Eisenchlorür mit Chlorkalium, Chlorammonium, Aethylen etc.); mir scheint aber aus den unitaren Anschauungen zu folgen, dass bei der Einwirkung von Chlor jedes einzelne Molekül sich mit diesem Elemente verbindet, denn ich kann mir keinen Grund denken, der eine Vereinigung von 2 Molekülen bewirkte, so dass erst nach der Verdoppelung des Molekulargewichts eine Addition an Chlor zu Stande käme. Auch müsste in diesem Fall erwartet werden, dass bei der Reduction des Eisenchlorids ein polymeres Chlorür aufträte, was bekanntlich nicht der Fall ist, während Wurtz, der bei der Einwirkung von Brom auf Aethylenoxyd eine Verbindung von 2 Molekülen Aethylenoxyd mit 1 Molekül Brom erhielt, aus diesem Körper das Diäthylenoxyd abscheiden konnte.

Aus diesen Auseinandersetzungen scheint mir hervorzugehen, dass die Molekulargrösse aller derjenigen Oxydulverbindungen, die leicht in Sesquioxide übergeführt werden können, zu M_2O_3 angenommen werden muss, welcher Schluss freilich gewagt ist für solche Metalle, bei deren Chlorüren diese Umwandlung nicht erfolgt, weshalb gerade für diese neue Versuche nöthig werden.

Von den zahlreichen Experimenten, die ich ausführte, um Gründe für die Formel Fe_2Cl_4 beizubringen und bei denen ich mich der Williamson'schen Methode bediente, also das für das Oxydul versuchte, was Scheurer-Kestner bei dem Oxyd gelang, erwähne ich nur einen, da bis jetzt kein entscheidendes Resultat erlangt werden konnte. Ich versetzte eine wässrige Eisenchlorürlösung mit Silbernitrat, so dass der vierte Theil des Chlors als Chlorsilber gefällt wurde. Die filtrirte Lösung gab nach dem Stehen über Schwefelsäure Krystalle von reinem Eisenchlorür; die erwartete Verbindung $\text{Fe}_2\text{Cl}_3\text{NO}_3$ hatte sich also nicht gebildet.

Zu besserem Resultat führten die Versuche mit einem Oxydul, welches weit schwieriger in das Oxyd übergeht, dessen Molekulargrösse also weniger sicher gestellt ist; ich spreche von dem Manganoxydul. Es ist mir gelungen durch Auflösen von kohlen-saurem Salz in einem Gemisch von 3 Molekülen Essigsäure auf 1 Molekül Ameisen-

säure die Verbindung $\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3\text{CHO}_2$ darzustellen. Dies ist ein dem Anschein nach in rhombischen Tafeln krystallisirender Körper der in Wasser sehr leicht löslich ist, beim Erwärmen in Krystallwasser schmilzt und im trockenen Zustand die oben gegebene Formel besitzt.

Ich verhehle mir nicht, dass die beobachtete Thatsache keinen genügenden Beweis für die Formel M_2O_2 abgibt, schon aus dem Grunde, weil ein einziges Factum nicht als endgültiges Argument für eine theoretische Ansicht geltend gemacht werden kann, besonders wenn dasselbe wie hier auch anderer Auslegung fähig ist. Man könnte nämlich den erhaltenen Körper entweder als ein (isomorphes?) Gemisch von essigsäurem und ameisensäurem Mangan oder als eine molekulare Verbindung von $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ mit $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)(\text{CHO}_2)$ betrachten. Der erste Einwand lässt sich dadurch beseitigen, dass man das Salz unter verschiedenen Bedingungen (also aus verschiedenen Lösungsmitteln oder bei verschiedenen Temperaturen) darstellt; bleibt die Zusammensetzung die gleiche, so darf wohl angenommen werden, dass eine Verbindung vorliegt, oder man versucht die Bildung eines ähnlich constituirten Salzes mit zwei Säuren, die keine isomorphen Salze bilden. In beiden Richtungen habe ich Versuche im Gang, über die ich nächstens zu berichten hoffe.

Der zweite Einwand scheint mir nicht stichhaltig, da der Analogie nach bei der gemachten Annahme auch ein Körper von der Formel $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ existiren müsste, der polymer mit dem gewöhnlichen essigsäurem Mangan wäre. Da man aber nur einen Zustand dieses Körpers kennt, so drückt eben die obige Formel das Molekulargewicht der Verbindung aus.

Wie dem übrigens sei, die aufgestellten Ansichten verlangen neue Versuche, und ich hoffe, die erzielten Resultate bald der Chemischen Gesellschaft vorlegen zu können.

Auch die Formeln derjenigen Oxydule, welche Bioxyden entsprechen, wie solches bei dem Zinn und dem Platin der Fall ist, beabsichtige ich durch Versuche festzustellen, und erlaube mir in Beziehung auf diese nur eine Bemerkung. Wenn meiner Ansicht nach das Oxydul nicht weniger Metallatome im Molekül enthalten darf als das Oxyd, so scheint mir der entgegengesetzte Schluss nicht unbedingt erlaubt, d. h. die Formel SnO_2 für die Zinnsäure schliesst für das Zinnoxidul die Formel Sn_2O_2 nicht aus und man hat auch das aus dem Zinnbiäthyljodür durch Zink abgeschiedene Radikal $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ geschrieben, was mir mit den oben gemachten Auseinandersetzungen nicht im Widerspruch zu stehen scheint. Uebrigens spricht ein von Capitaine dargestellter Körper, wenn man ihn als atomistische Verbindung auffasst, für die Formel Sn_2Cl_4 . Dieser Körper wäre dann Zinnchlorür, in welchem die Hälfte des Zinns durch 2 Atome Queck-

silber ersetzt wäre und man müsste schreiben $\text{Sn}(\text{Hg}_2)\text{Cl}_4$, eine Formel, welche durch die Eigenschaft der Verbindung, unzersetzt sublimierbar zu sein, eine gewisse Berechtigung erhält. Jedenfalls verdient der Körper ein genaues Studium, das ich unternehmen werde.

240. L. Henry: Untersuchungen über Aether-Derivate der Säuren und der Alkohole.

(Dritter Theil.)

Aetherderivate des Phenols.

Nachfolgende Notiz dient als Ergänzung derjenigen, die ich der Chemischen Gesellschaft für ihre Sitzung vom 8. November vorgelegt habe^{*)}. Ich hob dort hervor, dass die Molecülgruppen der Phenoläther mit Methyloxyl CH_3O , Aethyloxyl $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ u. s. w., dem Pentaphosphorchlorid und dem Pentaphosphorbromid gegenüber denselben Widerstand zeigen, wie dieselben Molecülgruppen der eigentlichen Aether.^{**)} Zum Beweise hierfür führte ich verschiedene Reactionen von Anisyl-Methylparaoxybenzoe-Verbindungen an.

Von dem nämlichen Gesichtspunkte aus habe ich nun zwei gewöhnliche Phenoläther, das Methylphenol $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3\text{O})$ und das Aethylphenol $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$ der Untersuchung unterworfen.

Soviel mir bekannt, ist die Einwirkung von Phosphorchlorid und von Phosphorbromid auf die Phenoläther noch nicht untersucht worden. Man hat aus der Analogie, die zwischen den Hydroxyl-derivaten und ihren correspondirenden ätherischen Abkömmlingen besteht, den Schluss gezogen, dass diese Reaction dieselbe sein wird, wie mit den Phenolen selbst, so dass (HO) durch Cl oder Br ersetzt wird, unter Bildung von POCl_3 und POBr_3 und dem Haloidäther. Als Beweis hierfür mag die Stelle in Kekulé's Lehrbuch der org. Chemie^{***)} dienen, wo er sagt: „Die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids ist noch nicht versucht, voraussichtlich wird aus Methoxylbenzol (Anisol) Methylchlorid und Monochlorbenzol erhalten werden u. s. w.“

Die ausgeführten Versuche bestätigen diese Voraussetzungen nicht.

Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid und Phosphorbromid auf die Phenoläther, bleiben die Gruppen CH_3O und $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ unangegriffen; PCl_5 und PBr_5 verhalten sich wie Gemische von PCl_3 und freiem Cl_2 oder von PBr_3 und freiem Br_2 , es bilden sich $\text{P}\overset{\text{Cl}}{\text{Cl}}_3$

^{*)} Diese Berichte, 1869, No. 17.

^{**)} Diese Berichte 1869, pag. 276.

^{***)} Lehrb. org. Chem., Th. III., pag. 71.