ficiiren. Damit wird dann auch wohl der Einfluss, welchen der Gegensatz, der als positiv oder basisch und negativ oder sauer bezeichnet wird, ausübt und welcher jetzt noch als sehr widerspruchsvoll erscheint, in der richtigen Weise gewürdigt werden können.

Zum Schlufs theile ich noch mit, dafs R. Kemper und ich in der nächsten Zeit über eine neue Synthese der Fleischmilchsäure nach den folgenden Gleichungen berichten werden.

Göttingen, den 13. März 1866.

Ueber die Dampfdichten; von *H. Sainte-Claire Deville* *).

Die auf die wahre Constitution der zusammengesetzten Dämpfe bezüglichen Fragen sind in den letzten Jahren der Gegenstand vielfacher Verhandlungen gewesen, ohne dafs man sagen könnte, sie seien jetzt in den Augen aller Chemiker entschieden. Für alle, nothwendig unvollständigen Urtheile, zu welchen die einzelnen Untersuchungen geführt haben, bleibt noch die Berufung an die Entscheidung durch Versuche. Nur um einen neuen Versuch zu machen, habe ich mich in der letzten Zeit mit dem Phosphorsuperchlorid beschäftigt, das nach Cahours bei 300° und darüber 8 Vol. Dampf repräsentirt.

In Cahours' Abhandlung von 1847 **) findet sich eine

*) Compt. rend. LXII, 1157.

**) Ann. chim. phys. [3] XX, 373.

Tabelle, aus welcher sich in der bestimmtesten Weise ergibt, daß die Dampfdichte des Phosphorsuperchlorids von 5,076 bei 182° bis 3,61 bei 300° und darüber regelmäfsig abnimmt. — Zwei Ursachen lassen sich für die Erklärung dieser Erscheinung denken: entweder besitzt das Phosphorsuperchlorid, so wie der Schwefel *), die Kohlensäure u. a., einen mit der Temperatur sich ändernden Ausdehnungscoëfficient, oder es zersetzt sich oberhalb seines Siedepunktes theilweise zu Chlor und Phosphorchlorür **), in der Art, daß die Tension der zersetzten Gase regelmäfsig mit der Temperatur wächst, bis sie bei 300° dem Totaldruck gleich wird. Dann hat man eine in der bestimmtesten Weise characterisirte Erscheinung der Dissociation.

Die durch Wanklyn und Robinson angestellten Diffusionsversuche geben der zweiten Hypothese einen gewissen

*) Der Schwefel verhält sich zwischen 440 und 860° gerade so wie es das Ozon thun würde; denn von der niedrigsten Temperatur, für welche man die Darstellung dieses Körpers im reinen Zustande sich denken kann, bis zu einer der umgebenden Temperatur benachbarten, würde nach Soret's Arbeiten die Dichtigkeit von $\frac{3}{2} \cdot 1,1057$ bis 1,1057 abnehmen. In diesem Falle wäre die Veränderung des Ausdehnungscoëfficienten beruhend auf einer Veränderung des Molecularzustandes oder des Wärme-Gleichgewichtes der Materie und vergleichbar einer wahren Dissociation mit progressiver Veränderung ihrer Tension. Aber diese Vergleichung ist bei dem jetzigen Zustande der Wissenschaft keine *nothwendige*, weil man ähnliche Erscheinungen kennt, welche von dem Verbindungszustande der Elemente vollkommen unabhängig sind, wie z. B. bei der Essigsäure, Ameisensäure, Kohlensäure, schwefligen Säure u. a., bei dem Cyan und bei vielen anderen Körpern, für welche Regnault die mit der Temperatur und dem Druck sich ändernde Ausdehnung untersucht hat.

**) Chlor und Phosphorchlorür entwickeln, wenn sie sich mit einander verbinden, nach Favre's Versuchen nur eine sehr geringe Wärmemenge; es läßt sich hieraus schliessen, daß diese Verbindung nur wenig beständig ist und leicht zu Chlor und Phosphorchlorür zerfällt.

Grad von Wahrscheinlichkeit; aber bezüglich der wahren Constitution des Dampfes läßt sich Nichts daraus schließen. Die Beobachtungen von Wurtz über das bromwasserstoffsäure Amylen nähern diesen Körper dem Phosphorsuperchlorid *). Aber zu einer ganz unzweifelhaften Entscheidung kommt man nicht. Man kann annehmen, daß das Phosphorsuperchlorid und das bromwasserstoffsäure Amylen dem Schwefel oder der Kohlensäure vergleichbar seien und daß sie bei einem veränderlichen Ausdehnungscoëfficienten eine Condensation auf 8 Volume im Dampfzustande besitzen, obgleich bei den Beobachtungstemperaturen ihre Dissociation bemerklich ist. Sie wären dann in demselben Falle wie die Kohlensäure, die schweflige Säure u. a., deren Dampf 2 Volume selbst bei einer Temperatur repräsentirt, bei welcher ihre partielle Zersetzung durch den Versuch nachgewiesen ist.

Ich habe den folgenden Versuch zur Entscheidung der Frage ausgeführt. Zwei gleiche und parallel in ein Oelbad tauchende Röhren von farblosem Glase wurden erhitzt; die eine mit einem Gemische gleicher Volume Luft und Chlorgas gefüllt, die andere Phosphorsuperchlorid enthaltend. Die Röhren waren an ihren, nur wenig aus dem Oelbad herausragenden Enden mit zwei ebenen und parallelen Glasplatten geschlossen, in welchen eine kleine Oeffnung angebracht war, die den Gasen bei dem Ausdehnen Austritt gestattete, und durch welche man die Dampfschichte in einer Dicke von 0,30 bis 0,40 Meter beobachten konnte. Nach allen Analogieen muß der Dampf des Phosphorsuperchlorids farblos sein; wenn er in einem gewissen Zeitpunkt grünlichgelb wird, so beruht dieß auf dem Vorhandensein von freiem Chlor. Und bei der Temperatur, bei welcher die beiden neben einander

*) Vgl. die Tabelle, Bd. CXXXV, S. 315 in diesen Annalen.

liegenden Röhren eine gleich intensiv gelbe Färbung zeigen, ist die Zersetzung des Phosphorsuperchlorids eine vollständige.

Schwierigkeiten, welche vorausszusehen waren, haben mich verhindert, jetzt schon diesen Versuch so auszuführen, daß genaue Zahlen daraus abgeleitet werden könnten; aber qualitativ gelingt er vortrefflich, und man sieht die Färbung des Chlors in dem Maße, wie die Temperatur steigt, hervortreten, so daß über das von mir gewünschte Resultat kein Zweifel bleibt. *Wenn der Dampf des Phosphorsuperchlorids farblos ist*, so hat man anzunehmen, daß dieser Körper dann sich in voller Dissociation befindet, und man kann aus Cahours' Tabelle auf die Dissociations-Tensionen für alle die Temperaturen schließen, bei welchen er nach einander operirt hat. In diesem Falle kann das Phosphorsuperchlorid als 4 Volume im Dampfzustande repräsentirend betrachtet werden.

Die von Wurtz aus der Analogie des bromwasserstoffsäuren Amylens mit der entsprechenden chlorwasserstoffsäuren Verbindung, welche 4 Volume repräsentirt, gezogene Schlussfolgerung erscheint mir auch als eine ganz berechnete, und und dann ist die Dissociation des bromwasserstoffsäuren Amylens die einzige Ursache, weshalb die Dampfdichte desselben, welche zuerst bei der Entstehung des Dampfes 4 Volumen entspricht, mit steigender Temperatur abnimmt.

Ich möchte hier noch auf die Wichtigkeit der Beobachtung aller physikalischen Erscheinungen und selbst der Farbe, welche in unseren Theorien an Nichts geknüpft ist, aufmerksam machen. Sie gestattet auch für das Quecksilberjodid, die Dissociation oder eine theilweise Zersetzung dieser Verbindung festzustellen, die doch unter die beständigsten gehört und bei deren Bildung sich also ein großer Theil der Constitutionswärme ihre beiden Elemente ausscheidet.

Wenn man in einem kleinen Kolben oder einer Retorte reines und ohne Rückstand verflüchtigbares Quecksilberjodid erhitzt, so ändert die Verbindung ihre Farbe, schmilzt, verflüchtigt sich, und bildet einen Dampf, der sich zu einer braunen Flüssigkeit verdichtet. Erhitzt man den Kolben oder die Retorte mit einer Gaslampe stärker, so bilden sich in einem gewissen Zeitpunkt an der Wandung des Gefäßes violette Dämpfe, welche längs derselben in Form eines Rauches wirbeln, der in der Mitte des Gefäßes verschwindet, d. h. an der wenigst heißen Stelle, wo das Jod und das Quecksilber sich wieder mit einander verbinden. Bei dieser Temperatur zeigt ein Gemische von gleichen Volumen Joddampf und Luft eine viel intensivere Färbung, als der erhitzte Quecksilberjodiddampf, was beweist, daß dieser Körper der Dissociation und nicht der Zersetzung unterliegt *). Es ist dies ein sehr eleganter Vorlesungsversuch, und er ist um so mehr zu empfehlen, da die Luft gar keine Einwirkung auf

*) Dies ist ein Argument zu Gunsten der Ansicht, welche dem chlorwasserstoffsäuren Ammoniak die 8 Volume anweist, welche die Versuche zwischen 350 und 1040° stets ergeben. Denn wenn der Salmiak sich auch (was gewiß ist) bei hoher Temperatur zersetzt, so darf er sich nur in unmerklicher Weise bei 350° zersetzen; einer Temperatur, welche seinem Siedepunkt so nahe liegt, daß sie kaum um einige Grade davon abweicht. In keinem Falle könnte man den Salmiak als dem bromwasserstoffsäuren Amylen sich ähnlich verhaltend betrachten, denn für das letztere ist innerhalb eines Intervalls von 40° über dem Siedepunkt die Dampfdichte 4 Volumen entsprechend. Meine Art zu schließen, welche auch auf das cyanwasserstoffsäure Ammoniak und Verbindungen derselben Ordnung Anwendung findet, gründet sich auch noch nur auf die Analogie, und besitzt nicht den Character der *Nothwendigkeit*, der so wünschenswerth ist. Aber wenn man annimmt, daß der Salmiak sich im Augenblicke seiner Verflüchtigung plötzlich in seine Bestandtheile zersetze, so macht man eine willkürliche Hypothese.

das Quecksilberjodid ausübt, und das, was zu zeigen ist, also gegen jede Einwirkung sicher steht.

Ich will hierbei noch bemerken, daß das Quecksilberjodid 4 Volume im Dampfzustande repräsentirt; daß das Wasser, die Kohlensäure, das Ammoniak u. a., wie man will, 2 oder 4 repräsentiren; daß alle diese Körper der successiven Zersetzung oder Dissociation unterworfen sind; daß also diese Erscheinung nicht in exclusiver Weise als Argument gegen die Existenz einer Condensation der Elemente einer Verbindung auf 8 Volume angewandt werden kann.

Ich werde nächstens weitere Versuche über das Quecksilberjodid und die mit ihm analogen Verbindungen mittheilen.

Ueber die abnormen Dampfdichten; von *A. Wurtz* *).

Durch Versuche, welche ich vor einiger Zeit veröffentlicht habe **), zeigte ich, daß die Dampfdichte des bromwasserstoffsäuren Amylens von 185° bis gegen 360° hin abnimmt. Bei etwa 40° oberhalb des Siedepunkts, der bei 110° liegt, zeigt diese Verbindung eine Dampfdichte, die einer Condensation des Gasmoleculs auf 2 Volume entspricht und welche ich als normale betrachtet habe. Ich habe die Thatsache, daß die Dampfdichte dann kleiner wird, durch die Annahme erklärt, das bromwasserstoffsäure Amylen zersetze sich oder spalte sich (nach H. Sainte-Claire Deville's

*) Compt. rend. LXII, 1182.

**) Diese Annalen CXXXV, 314.