

weil die Zahlen selbst kleiner sind. Für das Chlornatrium und das schwefelsaure Ammoniak haben Favre und Silbermann nur ein Drittel bis die Hälfte des richtigen Werthes gefunden. Merkwürdiger Weise sind auch hier alle Bestimmungen von Favre und Silbermann zu hoch: die Zahlen sind zwar kleiner, aber da sie alle negativ sind, wird ihr absoluter Werth demnach grösser.

Ein fernerer bedeutender Unterschied zeigt sich in den Differenzen der Neutralisationswärme der verschiedenen Basen mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure; es ist nämlich:

B	(BAq, S O <sub>4</sub> H <sub>2</sub> Aq) — (BAq, 2 H Cl Aq)	
	Favre u. Silbermann.	Thomsen.
Na <sub>2</sub> O . . . . .	14..	38..5
K <sub>2</sub> O . . . . .	8,5	38
Am <sub>2</sub> O . . . . .	23	36
Mg O . . . . .	24	35
Mn O . . . . .	17	36
Fe O . . . . .	21	36
Zn O . . . . .	43	36
Co O . . . . .	28	36
Ni O . . . . .	30	35
Cu O . . . . .	26	35

Dies sind die wesentlichsten Bestimmungen von Favre und Silbermann, die ich bis jetzt zu controliren Gelegenheit gefunden habe.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, December 1869.

### 238. B. Rathke: Ueber Kriterien zur Erkennung von Molecularverbindungen.

Kürzlich hat in diesen Berichten\*) Hr. Naumann darauf hingewiesen, dass die von der mechanischen Wärmetheorie entwickelten Vorstellungen über Verdampfung und Dissociation nichts enthalten, was die Annahme unstatthaft machte, dass auch für eine Molecularverbindung die Temperatur des Uebergangs in Gasform niedriger liegen könne, als die Zersetzungstemperatur, dass also auch solche Verbindungen unzersetzt verdampfen können.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, ausdrücklich zu betonen, dass diese Betrachtung nur zeigt, wie die Theorie bis jetzt nicht entscheiden kann, ob für Molecularverbindungen ein Verdampfen ohne Zerfall möglich ist, dass sie aber keineswegs diese Möglichkeit nachweist. Da

\*) Diese Berichte 1869, S. 345.

wir bisher über die räumliche Lagerung und den Bewegungszustand der Atome innerhalb des Molecüls nichts wissen, noch viel weniger aber angeben können, welcher Unterschied derselben zwischen den Verbindungen, welche durch Affinitäten der Atome zusammengehalten werden, und den sogenannten Molecularverbindungen obwaltet — so ist selbstverständlich auch kein Urtheil darüber möglich, ob Verbindungen der letztern Art, in Gaszustand übergeführt, die durch letztern bedingte lebhaft intramoleculare Bewegung ertragen können, ohne in ihre Bestandtheile zu zerfallen. Die bis dahin geltende Annahme, dass sie nicht ohne Spaltung verdampfen könnten, basirte dann auch nicht auf irgend welchen Speculationen, sondern auf der Erfahrung. In der That befinden sich unter den Substanzen, welche unbestritten als Molecularverbindungen anerkannt werden, keine, welche unzersetzt verdampften, und so lange man nur Körper, deren Einreihung in diese Klasse auch von andern Gesichtspunkten aus bestritten wird, gegen diesen Erfahrungssatz anführen kann, möchte es sich nicht empfehlen, seine Gültigkeit in Frage zu stellen.

Aber auch wenn man denselben bestehen lässt, erscheint es wünschenswerth, noch weitere Kriterien dafür zu besitzen, welcher der beiden Klassen eine Verbindung zuzuzählen sei. Ich glaube, als solche die beiden folgenden annehmen zu dürfen.

Ein Körper ist als durch blosse Aneinanderlagerung von Molecülen entstanden nur dann anzusehen: 1) wenn die in ihm angenommenen Bestandtheile ihn jedesmal durch directe Addition erzeugen, sobald sie zusammenreffen unter Verhältnissen (Temperatur u. s. w.), unter denen er, wenn einmal gebildet, beständig ist; 2) und wenn diese seine Komponenten dabei ihre chemischen Eigenschaften unverändert beibehalten.

Die erste Forderung erscheint durch folgende Betrachtung geboten:

Wenn die Vereinigung der meisten Elemente, selbst solcher, die mit grosser Verwandtschaft zu einander begabt sind, bei ihrem Zusammentreffen nicht unmittelbar erfolgt, vielmehr die vorgängige Ueberwindung eines gewissen Verbindungswiderstandes voraussetzt, so ist nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse die Ursache davon die, dass die Atome jedes Elements nicht frei, sondern an gleichartige gebunden sind, welche Verbindung erst gelöst werden muss, damit sie sich mit den Atomen des andern Elements vereinigen können. — Befinden sich die Elemente im Entstehungszustand, so haben ihre Verwandtschaften (welche selbst nicht als veränderlich betrachtet werden dürfen) weit energischere Wirkungen als sonst. Jodwasserstoff ist ein kräftigeres Reductionsmittel, als freier Wasserstoff, wahrscheinlich, weil die Verwandtschaft des Atoms J zu dem Atom H geringer ist, als die Verwandtschaft, welche die beiden Atome des Molecüls  $H_2$  ver-

bunden hält. (Wenigstens zeigt der Umstand, dass HJ unter Wärmeabsorption aus den Elementen entsteht, dass die Anziehung zweier Atome H zu zweien Atomen J geringer ist, als die Summe der Anziehungen von H zu H und von J zu J.)

Wenn dagegen zwei Moleküle sich an einander lagern, ohne dass eine Umlegung der Affinitäten erfolgt, so findet einfache Addition statt, der kein anderer Vorgang vorausgeht; es ist also kein Verbindungswiderstand zu überwinden, die Anziehungskräfte haben völlig freies Spiel und es müssen ihnen demnach die Moleküle folgen, wo irgend sie einander begegnen.

Die zweite Behauptung spricht für sich selbst. Es ist nicht einzusehen, wie auf die Disposition oder Festigkeit der Affinitätenbindung innerhalb eines Moleküls die äusserliche Anlagerung eines zweiten Moleküls einen irgend erheblichen Einfluss ausüben könne. — Beide Thesen werden durch die Thatsachen hinreichend bestätigt.

Eine Anwendung dieser Kriterien auf gewisse Verbindungen des Stickstoffs ergibt nun sogleich die Fünfwerthigkeit dieses Elements. Die Chemiker, welche den Stickstoff als dreiwertig annehmen, betrachten die Verbindungen  $N(C_2H_5)_4J$  und  $N(C_2H_5)_4.OH$  als Molecularverbindungen von  $N(C_2H_5)_3$  mit  $C_2H_5.J$  resp. mit  $C_2H_5.OH$ . Nun verbindet sich aber Alkohol nicht direct mit Triäthylamin. Jodäthyl thut dieses zwar, aber in dem entstehenden Körper darf es nicht mehr als solches enthalten angenommen werden; denn während Jodäthyl sehr leicht durch Kali in Alkohol verwandelt wird, greift letzteres die Verbindung  $N(C_2H_5)_4J$  nicht an, das Jod derselben kann vielmehr nur mittelst Silberoxyd gegen Hydroxyl ausgetauscht werden.

Hiernach sind die Tetraäthylammoniumverbindungen wahre chemische Verbindungen, zusammengehalten durch die Affinitäten des fünfwerthigen Stickstoffs. -- Auf die entsprechenden Verbindungen des Phosphors lässt sich das Gesagte wörtlich übertragen. Ebenso dürfen die Triäthylsulfurverbindungen nicht als Molecularverbindungen angesehen werden, denn  $S(C_2H_5)_3.OH$  entsteht nicht durch Vereinigung von Schwefeläthyl und Alkohol, und es treibt das Ammoniak aus seinen Verbindungen aus, während seine vermeintlichen Componenten jeder basischen Eigenschaften entbehren. Der Schwefel ist demnach vierwerthig.

Nach dem zweiten Kriterium ist auch das Blutlaugensalz kaum als eine Molecularverbindung anzusehen, weil die Eigenschaften des Cyankaliums darin wesentlich alterirt erscheinen. Es ist das die alte Behauptung von der Existenz einer besonderen Säure, der Ferrocyanwasserstoffsäure, übertragen in die bestimmtern Anschauungen der modernen Chemie.

Halle, den 5. December 1869.