

hoher Temperatur schmelzen. Sie ist in kochender Essigsäure schwer löslich.

Bemerkenswerth ist, dass die Oxypropylgruppe in keiner von diesen Verbindungen durch Einwirkung von Salzsäure in die ungesättigte Propenylgruppe übergeführt wird.

Upsala, Universitätslaboratorium, Mai 1884.

### 321. A. Potilitzin: Ueber die Verdrängung des Chlors durch das Brom und über die von einer Wärmeabsorption begleiteten Reaktionen.

(Eingegangen am 26. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Verdrängung des Chlors durch das Brom vollzieht sich, wie es meine Versuche gezeigt haben<sup>1)</sup>, nach einer einfachen Regel. Diese Regel besteht darin, dass bei der Einwirkung des Broms auf wasserfreie Chlormetalle im äquivalenten Verhältnisse und beim Erwärmen, die Quantität des durch das Brom verdrängten Chlors den Atomgewichten der Metalle direkt und den Quadraten ihrer Werthigkeiten umgekehrt proportional ist. Es ist also:

$$\frac{A}{BE^2} = \text{Const.},$$

wo A das Atomgewicht des Metalls, auf dessen Chlorverbindung das Brom einwirkt, B die Quantität des verdrängten Chlors in Procenten und E die Werthigkeit des Metalls bezeichnet.

Diese Regel ist das Resultat von Versuchen mit den Halogenverbindungen von 12 Elementen, deren Werthigkeiten zwischen 1 und 6 und deren Atomgewichte zwischen 7 und 207 variirten. Um die Regel noch weiter zu bestätigen und zu verallgemeinern, schien es mir von Interesse zu sein, dieselbe durch Versuche mit den Chlorverbindungen von Metallen mit gleichen Atomgewichten und gleichen Werthigkeiten zu prüfen. Folgt die Quantität des durch das Brom verdrängten Chlors der angeführten Regel und ist dieselbe nur durch das Atomgewicht und die Werthigkeit der Elemente bedingt, so muss sie bei den Chlorverbindungen von Metallen mit gleichen Atomgewichten und Werthigkeiten dieselbe bleiben.

Ich wählte zu Versuchen in dieser Richtung die Chlorverbindungen des Nickels und des Kobalts. Sie gehören zum Typus  $RX_2$ , sind

<sup>1)</sup> Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch. B. 8, S. 193; B. 11, S. 413; B. 13, S. 183, 289 und 413.

ziemlich beständig und vereinigen sich nicht mit Chlor oder Brom beim Erwärmen mit denselben.

I. Die Chlorüre des Nickels und des Kobalts wurden auf folgende Weise dargestellt. Die käuflichen Metalle wurden fein gepulvert und dann in einer schwer schmelzbaren Glasröhre in einem langsamen Strome von trockenem Chlor erwärmt. Es bilden sich hierbei beide Metallchlorüre in der Form zusammengebackener Krystallmassen, welche an der Oberfläche mit einzelnen schuppigen Krystallen besetzt sind. Beide Metallchlorüre, und besonders das Kobaltchlorür, sind sehr schwer flüchtig und sublimiren kaum, selbst in einem Chlorstrome, wodurch es möglich wird, andere Metalle, wie Eisen, Kupfer, Arsen, deren Chlorverbindungen sich leicht beim Erwärmen in einem Chlorstrome verflüchtigen und in das kältere Ende der Röhre sublimiren, zu beseitigen. Wird die zusammengebackene Masse der Chlorüre des Nickels und Kobalts gepulvert, wieder im Chlorstrome erwärmt, und dieses mehrere Male wiederholt, so gelingt es, die in den käuflichen Metallen das Nickel und das Kobalt begleitenden anderen Metalle vollständig zu entfernen.

Das so erhaltene wasserfreie Kobaltchlorür bildet durchsichtige blaue Krystallschuppen. Beim Liegen an der Luft ziehen sie Feuchtigkeit an und werden dabei erst violett, dann rosenroth und undurchsichtig. Wasser wirkt auf dieselben nicht sofort, sondern nur allmählich ein; sie färben sich hierbei rosenroth und werden dann gelöst.

Das wasserfreie Nickelchlorür wird erhalten in Form von goldgelben Krystallen mit einem Metallreflex. An der Luft können diese Krystalle tagelang ohne sichtbare Veränderung liegen; sie erlangen hierbei nur ein fettes Anfühlen und werden leichter löslich in Wasser. Bei sehr langem Verweilen in feuchter Luft werden die Krystalle erst citronengelb und endlich grün. Kaltes Wasser wirkt auf das wasserfreie Nickelchlorür viel langsamer ein, als auf das Kobaltchlorür; beim Kochen vollzieht sich die Auflösung schneller, erfordert aber auch hierbei eine gewisse Zeit.

Da bei dem beschriebenen Verfahren die Metallchlorüre sich zu einer festen Masse zusammenbacken und da in der Mitte dieser Masse stets eine kleine Menge des von Chlor nicht angegriffenen Metallpulvers zurückbleibt, so wurden sie zur vollständigen Reinigung in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und umkrystallisirt. Die so erhaltenen Hydrate der Chlorüre wurden getrocknet, erst über Schwefelsäure, dann im Luftbade bei 100<sup>o</sup>, und endlich wurden die letzten Spuren des Wassers durch vorsichtiges Erwärmen in einem Strome von Chlorwasserstoff und Chlor entfernt.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Beim Trocknen an der Luft bei 120<sup>o</sup> wird ein Theil des Chlors durch Sauerstoff ersetzt (diese Berichte XVII, 276).

Die Versuche über die Verdrängung des Chlors durch Brom aus den Chlorüren des Nickels und des Kobalts wurden, wie auch früher, in zugeschmolzenen Röhren ausgeführt. Um die Gegenwart von Feuchtigkeit und von Atmosphärensauerstoff, welcher beim Erwärmen theilweise das Chlor aus den Chlorüren des Nickels und des Kobalts verdrängt, zu vermeiden, wurde das zum Versuch bestimmte schwer schmelzbare Glasrohr vorläufig mit trockener Kohlensäure gefüllt und dann in dasselbe das Schiffchen mit dem abgewogenen Metallchlorür und das die äquivalente Menge Brom enthaltende Glaskügelchen eingeführt. Das eine breitere Ende der Röhre wurde hierauf sofort zugeschmolzen, dann durch das andere, zu einer Capillare ausgezogene Ende das Gas in der Röhre vermittelst einer Luftpumpe verdünnt und endlich bei einem Gasdrucke von 100—150 mm in der Röhre die Capillare zugeschmolzen. Die so vorbereitete Röhre wurde auf einem Gasofen bis ungefähr 400° erwärmt. Die Dauer des Erwärmens blieb bei allen Versuchen dieselbe und betrug ungefähr 2 Stunden. Folgende Resultate wurden bei den Versuchen erhalten:

1.  $\text{CoCl}_2 + \text{Br}_2$ . Genommen  $\text{CoCl}_2$  0.232 g und die äquivalente Brommenge 0.2855 g. Der Gewichtsverlust von 0.405 g des erhaltenen Chlorbromsilbers betrug 0.005 g. Es wurden also 4.03 pCt. Chlor verdrängt.

2. Genommen  $\text{CoCl}_2$  0.225 g und die äquivalente Brommenge 0.277 g. Der Gewichtsverlust von 0.4275 g des erhaltenen Chlorbromsilbers betrug 0.005 g. Verdrängt wurde also 3.81 pCt. Chlor.

3. Genommen  $\text{CoCl}_2$  0.4945 g und die äquivalente Brommenge 0.6085 g. Der Gewichtsverlust von 0.904 g des erhaltenen Chlorbromsilbers betrug 0.011 g. Es wurde also verdrängt 3.97 pCt. Chlor.

4. Genommen  $\text{CoCl}_2$  0.4755 g und die äquivalente Brommenge 0.5852 g. Der Gewichtsverlust von 0.956 g des erhaltenen Chlorbromsilbers betrug 0.011 g. Es wurde also verdrängt 3.75 pCt. Chlor.

5. Genommen  $\text{CoCl}_2$  0.5605 g und die äquivalente Brommenge 0.6898 g. Der Gewichtsverlust von 1.0935 g des erhaltenen Chlorbromsilbers betrug 0.012 g. Es wurde also verdrängt 3.57 pCt. Chlor.

Im Mittel aus 5 Versuchen wird durch Brom aus dem Kobaltchlorür 3.82 pCt. Chlor verdrängt.

1.  $\text{NiCl}_2 + \text{Br}_2$ . Genommen  $\text{NiCl}_2$  0.214 g und die äquivalente Brommenge 0.263 g. Der Gewichtsverlust des erhaltenen Chlorbromsilbers betrug auf 0.369 g 0.0045 g. Es wurde also verdrängt 3.98 pCt.

2. Genommen  $\text{NiCl}_2$  0.2745 g und die äquivalente Brommenge 0.334 g. Der Gewichtsverlust von 0.5355 g des erhaltenen Chlorbromsilbers betrug 0.0055 g. Es wurde also verdrängt 3.34 pCt. Chlor.

Im Mittel wird durch Brom aus dem Nickelchlorür 3,62 pCt. Chlor verdrängt.

Es sind also die Quantitäten des Chlors, welche durch das Brom in den Chlorüren der beiden Metalle von gleichem Atomgewicht und gleichen Typen,  $RCl_2$ , verdrängt werden, fast gleich. Bei der Einwirkung einer äquivalenten Brommenge wird im Kobaltchlorür 3.82 pCt. Chlor und im Nickelchlorür 3.66 pCt. Chlor verdrängt<sup>1)</sup>. Das allgemein acceptirte Atomgewicht des Nickels und des Kobalts ist 59 und die Werthigkeit ihrer Oxydule ist gleich 2; folglich müssen diese Metalle zufolge der oben angeführten Regel ihren Platz zwischen dem Calcium und dem Strontium, mit den Atomgewichten 40 und 87, einnehmen. Die Procente des in den Chlorüren des Nickels und des Kobalts verdrängten Chlors, berechnet nach der Formel  $\frac{A}{B E^2} = \text{Const.}$ , relativ zum Strontium, betragen 3.53, was auch nahe mit den in den Versuchen gefundenen Werthen übereinstimmt.<sup>2)</sup>

II. Bei der Vereinigung mit den Metallen entwickelt das Chlor mehr Wärme als das Brom. Ich habe deshalb zu seiner Zeit darauf hingewiesen, dass die Verdrängung des Chlors durch das Brom auf Grund der Regel vom Maximum der Arbeit nicht vorauszusehen ist, und dieser Regel widerstreitet. Um diese Verdrängungserscheinungen mit dem dritten thermochemischen Grundsatz in Uebereinstimmung zu bringen, müsste man zulassen, dass entweder die Chlormetalle sich bei der Versuchstemperatur zersetzen, oder dass sich bei diesen Bedingungen Chlorbrom und irgend welche andere Nebenprodukte entstehen, bei deren Bildung Wärme frei wird. Gemäss der ersten Voraussetzung müsste man annehmen, dass bei einer Temperatur von 400—500°, oder sogar schon bei 200—300°, bei welcher das Brom auf die trockenen Chloride des Kaliums, Natriums, Baryums und

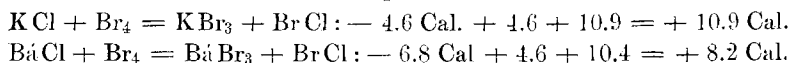
1) Die Verdrängungsprocente sind für das Nickelchlorür etwas kleiner, als für das Kobaltchlorür, und dieses wiederholt sich bei allen Versuchen. Nach den Bestimmungen von Lee, Schneider und Sommaruga ist das Atomgewicht des Nickels 58.0, also etwas kleiner als das Atomgewicht des Kobalts, 59. Vielleicht erklärt dieses den in den Versuchen gefundenen Unterschied in den Verdrängungsprocenten.

2) Es muss jedoch bemerkt werden, dass die Temperatur, auf welche bei diesen Versuchen erwärmt wurde, etwas niedriger war, als bei den früheren Versuchen mit den anderen Metallen. Beim stärkeren Erwärmen ist nämlich die Einwirkung des in der Röhre zurückgebliebenen Atmosphärensauerstoffs und der Feuchtigkeit so bedeutend, dass beim Auflösen der Salze, nach der Behandlung mit Brom, im Wasser ein merklicher Niederschlag der Oxyde zurückbleibt. Die Procente des verdrängten Chlors nehmen hierbei etwas zu, jedoch im gleichen Maasse für beide Metalle. Die Bildung von Spuren des Oxyduloxys des Kobalts konnte übrigens auch in einigen der oben angeführten Versuche bemerkt werden und vielleicht ist es diesem Umstande zuzuschreiben, dass die gefundenen Verdrängungsprocente für Kobalt und Nickel etwas grösser, als die berechneten sind.

anderer Metalle einwirkt, die Verbindungen dieser Metalle sich in einem Dissociationszustande befinden, was ganz unwahrscheinlich ist. Die Bildung und das Bestehen, gemäss der zweiten Voraussetzung, von Chlorbrom bei einer Temperatur von  $450^{\circ}$ , eines selbst bei gewöhnlicher Temperatur sehr unbeständigen Körpers, anzunehmen, schien mir im höchsten Grade riskant.

Nach der Meinung von Berthelot ist jedoch das Entstehen von Chlorbrom bei den oben bezeichneten Bedingungen nicht nur möglich, sondern es sollen sich hierbei noch Metallperbromide bilden, und dadurch erklärt Berthelot die Verdrängung des Chlors durch das Brom. Nach seinen Bestimmungen<sup>1)</sup> entwickelt das Chlorbrom im flüssigen Zustande bei seiner Bildung 4.6 Cal. (wobei, nach Berthelot, die Hälfte der Moleküle dieser Verbindung schon in der Kälte sich im Dissociationszustande befindet). In einigen Fällen, sagt Berthelot, reicht diese Wärmemenge mit Ueberfluss, um den Energieverlust beim Ersetzen des Chlors durch das Brom zu ergänzen, wie z. B. im Chlorsilber, da der Unterschied der Bildungswärmen von Chlorsilber und von Bromsilber nur 1.5 Cal. beträgt. Die Verdrängung des Chlors durch das Brom aus den Chloriden des Kaliums und des Baryums müsste eine Wärmebindung von 4.6 resp. von 6.8 Cal. auf ein Aequivalent dieser Metalle hervorrufen. Um deshalb diese Reaktion vom Standpunkte der Regel des Arbeitsmaximums zu erklären, nimmt Berthelot an, dass sich hierbei, ausser Chlorbrom, noch die Metallperbromide  $KBr_3$  und  $BaBr_5$  bilden. Nach seinen Bestimmungen entwickelt die erste dieser Verbindungen 11.5 Cal., die zweite 20.8 Cal., in wässriger Lösung; im trockenen Zustande werden für die erste Verbindung 10.9 Cal., für die zweite dieselbe Menge, wie in Lösung, angenommen.

Es müssen folglich in beiden Fällen bei der Einwirkung von Brom auf die Chloride des Kaliums und des Baryums (mit den übrigen Metallen hat Berthelot keine Versuche gemacht) Wärmemengen, und namentlich bei gewöhnlicher Temperatur, entwickelt werden, da



Die Metallperbromide, sowie das Chlorbrom, befinden sich hierbei im Dissociationszustande, und deshalb ist die Einwirkung des Broms begrenzt. Ausserdem weist Berthelot darauf hin, dass sich hierbei noch Doppelsalze bilden, welche durch Erwärmen nicht zerlegt werden und in derselben Richtung, wie die schon erwähnten Verbindungen, wirken. Die Bildung von  $BaCl \cdot BaBr$  entwickelt 1.5 Cal. (in der Kälte;  $KCl \cdot KBr$  bildet sich unter Absorption von 0.57 Cal. (in der Kälte), doch wird auch diese Wärmeabsorption, nach der Meinung

<sup>1)</sup> C. R. t. 94, S. 1619.

von Berthelot, zu einer Wärmeentwicklung bei der Schmelztemperatur des Chlorkaliums.

In Folge dieser Daten hält Berthelot, welcher vor drei Jahren<sup>1)</sup> geneigt war, die von mir entdeckten Erscheinungen der Verdrängung des Chlors durch das Brom aus den Chlormetallen ganz zu verneinen, jetzt diese Erscheinungen für ganz normal vom Standpunkte des Principes des Arbeitsmaximums.

Ohne das von Berthelot beobachtete zu verneinen, kann aber seine Erklärungsweise durchaus nicht acceptirt werden. Es ist erstens schwer zuzulassen, dass so unbeständige Verbindungen, wie das Chlorbrom und die Metallperbromide, welche sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen, sich bilden und bestehen könnten bei 300 bis 450°, d. h. bei den Bedingungen meiner Versuche, namentlich wenn die Ingredienzien in äquivalenten Verhältnissen angewandt sind und die ganze wirkende Brommenge während der ganzen Versuchsdauer sich im Rohre in Dampfform befindet.<sup>2)</sup>

Zweitens, nimmt man die Erklärung von Berthelot an, so müsste die Dissociation der Metallperbromide in Gegenwart des grossen Bromüberschusses eine sehr geringe sein und die Reaktion müsste

<sup>1)</sup> C. R. t. 90, S. 893. In dieser Abhandlung behauptete Berthelot auf Grund seiner Versuche über die Einwirkung von Brom auf Chlorkalium, dass eine Verdrängung gar nicht existirt. Seine eigenen späteren Versuche führten ihn aber zu ganz entgegengesetzten Resultaten.

<sup>2)</sup> Berthelot fand bei der Wiederholung meiner Versuche über die Verdrängung des Chlors aus Chlorkalium in äquivalenten Verhältnissen (*loc. cit.*) nur kaum merkbare Spuren einer Verdrängung. Seine Versuchsform war ähnlich der von mir im Anfange meiner Arbeit angewandten und nur qualitativ. Berthelot erwärmte das Porzellanschiffchen mit Chlorkalium in einer Röhre, an deren beiden Enden zwei Recipienten angekittet waren und destillirte das Brom aus dem einen Recipienten in den anderen über dem Chlorkalium im Schiffchen. Die Recipienten wurden zu diesem Zwecke abwechselnd erwärmt oder abgekühlt. In diesen Versuchen wurde das in äquivalenten Verhältnissen genommene Brom langsam über dem Chlorkalium während einer Viertelstunde destillirt. Es ist einleuchtend, dass bei solchen Versuchsbedingungen die Menge des verdrängten Chlors nur sehr gering sein kann. Mit einem Ueberschusse von Brom fand Berthelot in späteren Versuchen Zahlen, welche gleichfalls geringer, als die von mir gefundenen waren und dieses kann dadurch erklärt werden, dass das Brom über dem Chlorkalium in der Röhre nur zwei und höchstens vier Mal destillirt wurde; während in meinen Versuchen das Chlorkalium, sowie die übrigen Metallchloride, mit den äquivalenten Brommengen 2—2½ Stunden in zugeschmolzenen Röhren erwärmt wurden; die Capacität der Röhren betrug 100—150 cem und die Luft wurde in den Röhren vor dem Versuche bis auf 100 mm Druck verdünnt. Es blieb also die ganze Brommenge während der ganzen Versuchsdauer in Dampfform in der Röhre. Ebenso wurden die Versuche mit einem Ueber-

proportional der Masse des Broms verlaufen. Der Versuch zeigt aber, dass eine Vermehrung der Brommenge über eine bestimmte Grenze hinaus keinen Einfluss auf die verdrängten Chlorprocente ausübt. Bei den Versuchen mit Chlorbaryum, zum Beispiel, steigen die verdrängten Procente des Chlors regelmässig bei der Vermehrung der wirkenden Brommenge von 1—35 Äquivalenten; bei weiterer Vermehrung werden sie schwankend: bald kleiner, bald grösser. Im Versuche  $\text{BaCl} + 35 \text{ Br}$  erreicht die Verdrängung des Chlors beim Erwärmen während  $4\frac{1}{4}$  Stunden 40,3 pCt.; im Versuche mit 81 Br und beim Erwärmen während 6 Stunden beträgt die Verdrängung 45,4 pCt. Chlor; mit 100 Br in 8 Stunden werden 40,3 pCt. Chlor verdrängt; dieselbe Menge Brom verdrängt in  $4\frac{1}{4}$  Stunden 44,6 pCt. und in 6 Stunden 45,0 pCt. Chlor.<sup>1)</sup>

Drittens, da der Verlauf der Verdrängung des Chlors durch das Brom durch die Bildung von Verbindungen, welche sich beim Erwärmen zersetzen, bedingt sein soll, so müsste eine Erhöhung der Versuchstemperatur einen entgegengesetzten Einfluss ausüben; d. h. die verdrängten Chlorprocente müssten bei höherer Temperatur kleiner, als bei niedrigerer sein. Der Versuch zeigt gerade das Gegenteil. In meiner Abhandlung »über den Einfluss der Massen bei der gegenseitigen Verdrängung der Halogene«<sup>2)</sup> habe ich Versuche mit den Chloriden des Natriums und des Kaliums bei verschiedenen Temperaturen angeführt. Bei ca.  $500^{\circ}$  beträgt die Verdrängung des Chlors durch das Brom, wenn sie in äquivalenten Verhältnissen genommen sind, für  $\text{NaCl}$  5,5 pCt. (im Mittel), für  $\text{KCl}$  9,7 pCt.; bei ca.  $350^{\circ}$  werden im ersten Salze 2,77 pCt. (im Mittel aus zwei Versuchen), und im zweiten Salze 4,88 pCt. des Chlors verdrängt. Es ist auch hier die Verdrängung proportional den Atomgewichten der Metalle, nur ist ihre absolute Grösse hier kleiner.

Endlich, viertens, kann die Verdrängung des Chlors durch das Brom auf Grund des Principes des Arbeitsmaximums, wie es Berthelot auf die im Dissociationszustande sich befindenden Verbindungen anwendet, dennoch nicht erklärt werden; wenn man auch die Möglichkeit der Bildung der Metallperbromide und des Chlorbroms bei den Versuchsverbindungen zulässt. Die Perbromide des Kaliums und des Baryums befinden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur im Disso-

schusse von Brom geleitet. Es ist deshalb leicht verständlich, dass ich in meinen Versuchen eine grössere Menge des verdrängten Chlors fand, als Berthelot in den seinigen. Der Umstand, dass bei den Bedingungen meiner Versuche das Brom die Röhren in Dampfform erfüllte, macht die Annahme der Bildung des Chlorbroms und der Metallperbromide noch unwahrscheinlicher.

<sup>1)</sup> J. d. russ. phys. chem. Gesellsch. B. 14, 82.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 918.

ciationszustande. Ihre Betheiligung bei der Reaction muss folglich in thermischer Hinsicht dieselbe sein, wie die Betheiligung der Hydrate der Salze, die sich schon in der Kälte zersetzen. Bei der Anwendung der thermochemischen Daten auf die doppelten Zersetzungen der Salze in wässrigen Lösungen schlägt Berthelot vor nur die »beständigen Hydrate« zu berücksichtigen; die Hydrate dagegen, welche sich in der Leere zersetzen und »schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich dissociiren«, sollen sich bei den Reactionen nicht betheiligen; der Verlauf der Reaction soll in diesem letzteren Falle nur durch die Bildungswärme der wasserfreien Salze bedingt sein. Diese Ansicht entwickelt Berthelot besonders ausführlich im Kapitel über die Einwirkung der Salzsäure und der Salpetersäure auf Natriumacetat. Die Salzsäure soll noch Berthelot die Essigsäure aus dem Natriumacetat in wässriger Lösung vollständig verdrängen und hierbei 0.46 Calor. entwickeln. Die »vollständige« Verdrängung der Essigsäure, — welche, beiläufig gesagt, nicht bewiesen ist, ist nur dann möglich, wenn das Natriumacetat in der Lösung theilweise als wasserfreies Salz besteht und wenn sich hierbei kein saures Acetat ( $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ) bildet; anderenfalls würde die Wärmetönung zu Gunsten der Essigsäure sein und die Reaction würde in umgekehrter Richtung verlaufen, da bei der Bildung des wässrigen Natriumacetats und des sauren Salzes Wärme entwickelt wird, und zwar, um 4.1 Calor. für das wässrige Salz und um 3.2 Calor. für das saure Salz mehr, als bei der Bildung des Natriumchlorids auf Kosten der wässrigen Salzsäure.<sup>1)</sup> Berthelot

<sup>1)</sup> Mécanique chimique. T. II, S. 596 und 597. Siehe auch mein Werk (in russ. Spr.) »Ueber die Methoden zur Bestimmung der chemischen Verwandtschaft.« S. 76 und 77. In diesem Werke befindet sich eine ausführlichere Kritik der Ansichten von Berthelot.

Es sei hierbei bemerkt, dass die Abhandlung von Rathke »Ueber die Principien der Thermochemie« (1881), auf welche sich Helmholtz »Sitzungsberichte der königl. preuss. Akad.« 1882 und L. Meyer in der letzten Ausgabe des Werkes »die modernen Theorien der Chemie und ihre Bedeutung für die chemische Mechanik« beziehen, erst nach dem Erscheinen meines Werkes »über die Methoden zur Bestimmung der chemischen Affinität«, in welchem dieselben Fragen abgehandelt und dieselben Resultate angeführt werden, erschienen ist. Die in meinem oben citirten Werke (in russischer Sprache im Februar 1880) angeführte Kritik der Principien der Thermochemie ist theilweise das Resultat meiner Arbeiten über die Verdrängung des Chlors durch das Brom aus den Metallchloriden. Diese Arbeiten befinden sich in den Berichten der deutsch. chem. Gesellsch. in kurzen Auszügen vom Jahre 1874 an. (Diese B. 7, S. 733 a; B. 8, S. 766 a; B. 9, S. 1025 a; B. 12, S. 2369 b.) In der letzten Korrespondenz von 1879, S. 2371 und 2373 sind meine Ansichten über die Bedeutung des Principes des Arbeitsmaximums für die Chemie, über die Beziehungen der »thermischen Aequivalente« zu den Reaktionsgeschwindigkeiten und über die Methode zweier Lösungsmittel ange-



erklärt die verlaufende Reaktion auf folgende Weise: das Hydrat des Natriumacetats, welches auch in der Kälte eine Tendenz zur Dissociation hat, befindet sich in der Lösung in demselben Zustande, wie in der Leere. Eine starke Säure, wie die Salzsäure, oder die Salpetersäure, die zu der Lösung des Natriumacetats im äquivalenten Verhältnisse zugefügt wird, wird zuerst die ganze Menge des wasserfreien Natriumacetats zersetzen, hierauf wird in der Lösung wieder ein Theil des wässerigen Acetats in Wasser und wasserfreies Salz zerfallen und dieses letztere wird nun wieder durch die Salzsäure zersetzt u. s. w., bis das ganze Natriumacetat zersetzt ist und die ganze Menge des Natriums sich mit dem Chlor der Salzsäure vereinigt hat; die Einwirkung geht bis zu Ende, »da bei der Hauptreaktion kein Produkt entsteht, welches sie begrenzen könnte.«

Die Metallperbromide und das Chlorbrom, welche sich schon in der Kälte zersetzen, befinden sich bei 400—500° im Zustande einer fast vollständigen Dissociation, besonders in den Versuchen, wo äquivalente Mengen der Halogene einwirken. Lässt man aber auch die Bildung dieser Verbindungen bei den Versuchsbedingungen zu, so würde man bei dem Baryumsalze, z. B. das System:  $BaBr_3 + BaBr + Br + ClBr + Cl$ , haben. Gemäss der eben angeführten Meinung von Berthelot, müsste das Chlor, in Folge seines thermischen Uebergewichtes auf das Baryumbromid einwirken und  $BaCl + Br$  liefern; das Gleichgewicht würde dabei gestört sein und deshalb müsste sich wieder ein Theil des Baryumperbromids und des Chlorbroms zersetzen und das frei werdende Chlor müsste wieder aus dem Baryumbromid Brom verdrängen u. s. w.; bis zufolge des Principes des Arbeitsmaximums die Reaktion zu Ende geführt wird und bis die ganze Menge des Broms durch das Chlor verdrängt ist, da das sich bildende Baryumchlorid bei den Versuchsbedingungen nicht zersetzt wird. Es muss also, vom thermochemischen Standpunkte aus hier dasselbe vor

---

führt und ausführlicher über diesen Gegenstand in der Korrespondenz im 14. Bande, S. 2044, im 15. Bande, S. 919 und auch in den folgenden Bänden der Berichte. Es wurden also die Resultate über die Bedeutung des Principes des Arbeitsmaximums, zu welchen Rathke 1881 gelangte, von mir schon einige Jahre früher gefunden und durch Versuche gestützt. Ein Jahr früher wurde auch meine Kritik der Theorie von Berthelot und seiner Beweise publizirt. Mein Werk, sowie meine Arbeiten über die gegenseitige Verdrängung der Halogene, über die Verdrängung der Halogene durch Wasserstoff und durch Sauerstoff und über die doppelten Zersetzungen der Salze, und der Salze mit Säuren, welche zur Verification der Regel von Berthelot unternommen und durchgeführt waren, sind also wahrscheinlich Rathke ganz unbekannt geblieben, obgleich sie ausführlich in russischer Sprache und in kurzen Auszügen auch in deutscher und in französischer Sprache publizirt worden sind.

sich gehen, wie bei der Einwirkung der Salzsäure auf eine Lösung des Natriumacetats, und die Verdrängung des Chlors durch das Brom kann also, auch mit Hülfe der Annahme einer Bildung von Zwischenprodukten, der Metallperbromide und des Chlorbroms, gemäss dem Princip des Arbeitsmaximums nicht erklärt werden; man müsste sonst annehmen, dass die Ansichten von Berthelot über die doppelten Zersetzungen der Salze in Lösungen nicht richtig sind und dass auch dort in den Lösungen die Basen sich zwischen den Säuren nicht gemäss den in Abwesenheit des Lösungsmittels direkt für die einzelnen Salze ermittelten thermochemischen Daten vertheilen.

Doch kehren wir zu den Versuchen zurück. Da bei der Bildung der Perbromide und des Chlorbroms aus Brom und den Chloriden des Kaliums und des Baryums im wasserfreien Zustande 10.9 Calor. resp. 8.2 Calor. auf ein Aequivalent, und in Lösungen sogar noch mehr entwickelt werden, so müsste man erwarten, dass die Verdrängung des Chlors durch das Brom schon bei gewöhnlicher Temperatur eine vollständige, oder fast vollständige ist. Nach den Versuchen von Berthelot werden bei der Einwirkung von 2 Aequivalenten trocknen Broms auf ein Molekül Silberchlorid in 5 Tagen in der Kälte 4 pCt. Chlor und mit 7 äquivalenten Brom 7.2 pCt. Chlor verdrängt: das Silberchlorid wurde hierbei in Pulverform angewandt und mit dem Brom durchtränkt; zu Ende des Versuches wurde das Brom durch »geringes Erwärmen« entfernt. Bei denselben Bedingungen und in demselben Zeitraume zeigten 1.0382 gr trocknen Kaliumchlorids mit 3 äquivalenten Brom eine Gewichtsvermehrung von 0.0004 g, wogen also 1.0386 g; nach dem Erwärmen des Salzes im Chlorstrome wog es 1.037 g. 0.934 g des Kaliumchlorids und die äquivalente Menge Brom bei denselben Bedingungen lieferten nach dem Verjagen des Broms aus dem Schiffchen durch Erwärmen 0.9365 g. Das trockne Brom verdrängt folglich in der Kälte eine bedeutende Menge des Chlors aus Chlorsilber und eine kaum merkliche Quantität desselben aus Chlorkalium.

Es wirkte jedoch in beiden Fällen, wie es aus den beschriebenen Versuchen ersichtlich ist, das Brom nicht nur bei gewöhnlicher Temperatur, sondern auch noch beim Erwärmen, während des Verjagens seines Ueberschusses aus dem Schiffchen. Diesem Umstande ist es wahrscheinlich zuzuschreiben, dass Berthelot eine so bedeutende Menge des aus dem Silberchlorid in der Kälte verdrängten Chlors gefunden hat. In den Versuchen von Beketow<sup>1)</sup> und in meinen Versuchen ist diese Menge viel geringer.

Beketow fand, dass bei der Einwirkung von 225 Aequivalenten Brom auf trockenes Silberchlorid in der Kälte in 6 Tagen 0.7 pCt. Chlor

<sup>1)</sup> Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch., B. 13, S. 44.

verdrängt werden. Beketow bemerkt hierbei, dass in den Versuchen, bei denen die Verdrängung eine bedeutendere gefunden wurde, das angewandte Brom immer eine Beimengung von Bromwasserstoff enthielt. Bei der umgekehrten Verdrängung des Broms durch das Chlor aus dem Silberbromid bei gewöhnlicher Temperatur wurden von Beketow folgende Resultate erhalten.

1. Versuch. Bei der Einwirkung von trockenem, in Kohlenstoff-tetrachlorid gelöstem Chlor auf Silberbromid im Verhältniss von 3 Cl zu 2 AgBr wurden während 2 Monaten bei häufigem Umschütteln 97.5 pCt. Silberchlorid gebildet; es blieb also unverändert 2.5 pCt. AgBr.

2. Versuch. Bei denselben Bedingungen wirkte das Chlor auf einen Ueberschuss des Silberbromids. Es wurden auf 0.42 g Chlor 2.296 g AgBr, anstatt der äquivalenten Menge von 2.118 g genommen. Nach 52 Tagen ist 94.6 pCt. des angewandten Chlors in Wirkung getreten. Wegen der Schwierigkeit, die angewandte Chlormenge genau zu bestimmen, hält es Beketow für richtig anzunehmen, dass nur 0.39 g, statt 0.42 g, angewandt wurden; dann beträgt die in Wirkung getretene Chlormenge 97.7 pCt.

Meine Versuche über die Verdrängung des Chlors durch das Brom bei gewöhnlicher Temperatur, wurden auf folgende Weise ausgeführt. Eine abgewogene Menge des trockenen Metallchlorids in Pulverform wurde mit einer bestimmten Menge Brom in eine Glasröhre eingeschmolzen und das Ganze einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur an einem dunklen Orte liegen gelassen. Das Metallchlorid befand sich in einem Porzellanschiffchen und das Brom in einer offenen Glas-kugel, aus welcher es durch ein zeitweises Erwärmen in die Röhre auf das Metallchlorid ausgetrieben wurde. Es traten also die die Röhre erfüllenden Bromdämpfe in Wirkung und die Versuchsanordnung war dieselbe, wie ich sie bei meiner früheren Arbeit über die Einwirkung des Broms auf Metallchloride beim Erwärmen angewandt habe. Nach der Beendigung des Versuches wurde die Röhre geöffnet und das überschüssige Brom aus derselben durch einen langsamen Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur vertrieben. Auch dieses geschah an einem dunklen Orte, bei Lichtabwesenheit. Es wurden bei diesen Versuchen folgende Resultate erhalten:

1) 1.9595 g des trockenen Silberchlorids in Pulverform wurden mit 1.604 g trockenen Broms (circa 1.5 Aequivalente) eingeschmolzen; nach 6tägigem Stehen in der Kälte und nach dem Verjagen des Broms durch einen Luftstrom wog das Salz 1.965 g. Die Gewichtszunahme betrug also 0.0055 g. Nach dem Behandeln mit Chlor beim Erwärmen wurden 1.960 g Silberchlorid erhalten. Es wurden also 0.82 pCt. Chlor durch das Brom verdrängt.

2) 0.6090 g trockenen Kaliumchlorids wurden mit 1.006 g trockenen Broms bei gewöhnlicher Temperatur während 4 Tagen behandelt. Nach dem Verjagen des Broms wog das Salz 0.6095 g und nach dem Erwärmen im Chlorstrome wog es 0.6085 g.

3) Auf Natriumchlorid wirkt trockenes Brom bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich ein. Es wurden 0.3615 g Natriumchlorid und 0.450 g Brom eingeschmolzen. Nach einem Tage hatte sich das Gewicht des Salzes nicht verändert und auch dann nicht, als dieselbe Menge des Natriumchlorids mit 1.150 g Brom während 3 Tagen behandelt wurde.

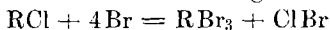
4) 0.642 g wasserfreien Baryumchlorids wurden mit 0.767 g trockenen Broms eingeschmolzen; nach 2 Tagen wog das Salz 0.6415 g und nach dem Erwärmen im Chlorstrome wog es 0.641 g.

Trockenes Brom wirkt also in der Kälte nur äusserst langsam auf die Metallchloride ein. Am weitesten geht die Verdrängung des Chlors bei dem Silberchlorid, während dieselbe bei den Chloriden des Kaliums und des Baryums in den ersten Tagen kaum merklich ist.

Versuche über die Einwirkung eines Ueberschusses von Brom auf die wässerigen Lösungen der Metallchloride bei gewöhnlicher Temperatur ergaben ähnliche Resultate. Die Lösungen der Metallchloride wurden in einem verschlossenen dunkelbraunen Glase mit sorgfältig ausgewaschenem Brom 1 bis 5 Tage stehen gelassen und dann das Brom aus der Lösung durch einen Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur verjagt. Es wurden 4 Versuche mit den Chloriden des Natriums, des Kaliums und des Baryums ausgeführt. In einigen dieser Versuche wurde nur qualitativ vermittelst Chlorwasser und Chloroform auf Brom geprüft; in anderen wurde nach dem Verjagen des Broms die Lösung zur Trockne verdampft und eine abgewogene Menge des trockenen Salzurückstandes im Chlorstrome erwärmt. Hierbei konnte keine oder nur eine äusserst geringe Gewichtsveränderung beobachtet werden; z. B. zeigten 0.212 g trockenen Kaliumchlorids, erhalten durch Eindampfen einer wässerigen Lösung, welche 5 Tage mit einem Ueberschusse von Brom gestanden hatte, nach dem Erwärmen im Chlorstrome eine Gewichtsveränderung von nur 0.0005 g, wogen also 0.2115 g. Durch Chlorwasser und Chloroform konnte in den mit Brom in kalten Lösungen behandelten Chloriden auch kein Brom nachgewiesen werden.

Dagegen wirkt das Brom bei circa 100° schon merklich auf wässerige Lösungen der Metallchloride ein. Die Lösungen der Chloride des Baryums und des Kaliums wurden mit Brom 2 Stunden erwärmt und dann, nach dem Verjagen des freien Broms, in den Lösungen gebundenes Brom qualitativ nachgewiesen.

Gemäss den von Berthelot ausgeführten calorimetrischen Bestimmungen der Bildungswärmen einzeln genommener Verbindungen müsste die Reaktion zwischen Brom und den Metallchloriden bei gewöhnlicher Temperatur nach der Gleichung:



verlaufen; wobei für die Chloride des Baryums und des Kaliums 8 resp. 10 Wärmeeinheiten frei würden. Die Verdrängung des Chlors durch das Brom müsste deshalb schnell vor sich gehen, während die oben angeführten Versuche im Gegentheil zeigen, dass bei gewöhnlicher Temperatur das Chlor gar nicht oder nur kaum merklich durch das Brom verdrängt wird. Offenbar ist die angeführte Gleichung unrichtig und die thermochemischen Daten von Berthelot liefern nur einen weiteren Beweis, dass auf Grund des Principes des Arbeitsmaximums und auf Grund der Bildungswärme einzeln genommener Verbindungen der Verlauf der Reaktionen zwischen diesen Verbindungen sich nicht voraussagen lässt.

Wenn nun die Bildung der Metallperbromide und des Chlorbroms selbst bei den Bedingungen ihrer grössten Stabilität einen so geringen Einfluss auf den Verlauf der Reaktion ausübt, so ist es ganz unwahrscheinlich, dass diese Verbindungen sich irgendwie beteiligen und sogar sich bilden könnten bei Temperaturen von 450 bis 500°.

III. Aus dem oben Erörterten muss gefolgert werden, dass die Verdrängung des Chlors durch das Brom zu den Reaktionen zuzuzählen ist, welche sich bei bestimmten Temperaturen von selbst vollziehen, trotzdem, dass sie von einer Wärmeabsorption begleitet werden. Die Arbeit der chemischen Umwandlung vollzieht sich hierbei auf Kosten der Wärme des umgebenden Mittels.

Diese Erscheinungen widersprechen durchaus nicht den Grundsätzen der Thermodynamik, wie es aus den folgenden Erörterungen leicht zu ersehen ist.

Die Bedingungen zum Uebergange der Wärme in Arbeit werden durch zwei Gesetze geregelt; durch das Gesetz der Aequivalenz und durch das zweite Princip der Thermodynamik. Gemäss dem ersten dieser Gesetze, ist die chemische Umwandlung eines gegebenen Systems nur dann möglich, wenn die in dem System vorhandene Wärmemenge der zu leistenden Arbeit entspricht. Gemäss dem zweiten Gesetze kann die Wärme nur dann Arbeit leisten, wenn sie aus einem wärmeren in einen kälteren Körper übergeht.

Die chemische Affinität wirkt nur bei unendlich kleinen Entfernungen und gehört deshalb zu den Molekularkräften. Es müssen folglich bei der Anwendung der oben angeführten Gesetze auf chemische Umwandlungen nicht nur die Körper des gegebenen Systems, sondern auch die dieselben bildenden einzelnen Moleküle berücksichtigt werden.

Nach der Theorie von Clausius werden die Erscheinungen des Verdampfens von Flüssigkeiten (sowie von festen Körpern) dadurch erklärt, dass die einzelnen Moleküle bei einer bestimmten Temperatur der ganzen Masse verschiedene Geschwindigkeiten besitzen. Ist die mittlere Molekulargeschwindigkeit in der Flüssigkeit viel kleiner, als im Dampfe derselben, so müssen zufolge dieser Theorie einige Moleküle der Flüssigkeit sich mit einer Geschwindigkeit bewegen, welche gleich gross oder noch grösser ist, als die mittlere Molekulargeschwindigkeit im Dampfzustande. Im stabilen Zustande der Gase ist die Geschwindigkeit der die Gase bildenden einzelnen Moleküle auch eine verschiedene, und die Componenten der Molekulargeschwindigkeit einer gegebenen Gasmasse können bei einer unveränderlichen Temperatur und bei constantem Drucke in den Grenzen von 0 bis  $\infty$  variiren. Die Vertheilung der verschiedenen Geschwindigkeiten unter den einzelnen Molekülen folgt, wie es Maxwell bewiesen hat, derselben Regel, nach welcher die Methode der kleinsten Quadrate die möglichen Beobachtungsfehler auf die angestellten Beobachtungen zu vertheilen vorschreibt. Es wird also nach dem Maxwell'schen Gesetze der stabile Gaszustand nicht durch die Gleichheit der Geschwindigkeiten der einzelnen Gasmoleküle, sondern durch eine bestimmte Vertheilungsart verschiedener Geschwindigkeiten unter den einzelnen Molekülen bedingt. Könnten auch bei irgend welchen Umständen die verschiedenen Molekulargeschwindigkeiten für einen Moment gleich werden, so würde dieser Zustand im nächsten Momente wegen der Zusammenstösse der Moleküle gestört werden, und das System würde wieder aus mit verschiedenen Geschwindigkeiten sich bewegenden Molekülen bestehen.

Die Energie der Molekularbewegung ist, wie es allgemein angenommen wird, nichts anderes, als die Wärme. Es genügt also ein System von Gasmolekülen, welches sich bei einer unveränderlichen und in allen Theilen gleichen Temperatur und unter constantem Druck befindet, den Bedingungen, welche für die Umwandlung eines gewissen Theiles der im Systeme enthaltenen Wärmeenergie in eine Molekulararbeit nothwendig sind. Dasselbe gilt auch für Flüssigkeiten und, wenn auch in geringerem Grade, für feste Körper. Die mit verschiedenen Geschwindigkeiten sich bewegenden Gasmoleküle eines einfachen Gases werden bei den gegenseitigen Zusammenstössen ihre Geschwindigkeiten ändern; in einem complicirten Gase oder in Gemischen verschiedener Körper (gasförmig oder auch flüssig) kann ein Theil der kinetischen Energie der einzelnen Moleküle in potenzielle Energie übergehen und Arbeiten der Desaggregation, der Dissociation und anderen chemischen Umwandlungen vollbringen. Die auf eine solche Arbeit verbrauchte Wärmeenergie der Moleküle eines begrenzten Systems wird aus dem umgebenden Mittel entnommen.

Die Vertheilung verschiedener Geschwindigkeiten unter den einzelnen Molekülen der gasförmigen, flüssigen und auch festen Körper erklärt die Betheiligung der Temperatur bei den chemischen Reaktionen; sie erklärt auch die Möglichkeit und sogar die Nothwendigkeit solcher Reaktionen, die sich in der Natur »von selbst« bei jeder Temperatur, unabhängig von dem Zeichen der Wärmetönung, vollziehen.

Für den Beginn und für den Verlauf einer jeden chemischen Umwandlung ist die Betheiligung einer bestimmten Menge äusserer Energie nothwendig. Alle Reaktionen, welche »von selbst« verlaufen, wie z. B. die Einwirkung des Sauerstoffs auf Phosphor, die Einwirkung der Säuren auf Basen u. s. w., vollziehen sich nur bei einer gewissen Temperatur, unterhalb welcher das System der genommenen Körper ohne jede Veränderung bleibt. In den Fällen, wo bei der Reaktion Wärme entwickelt wird, vollbringt die von Aussen zugeführte Energie die sogenannte Vorarbeit; bei Reaktionen dagegen, bei denen Wärme gebunden wird, vollbringt sie die Arbeit der chemischen Umwandlung (die Vereinigung, Zersetzung oder doppelte Umsetzung); in beiden Fällen ist aber ein gewisser Vorrath von Energie unbedingt nothwendig. Deshalb werden, gemäss dem Gesetze der Aequivalenz, solche Reaktionen bei niedriger Temperatur sich »von selbst« vollziehen, welche keines grossen Wärmehaufwandes für die Vorarbeit oder für die Arbeit der chemischen Umwandlung bedürfen, d. h. bei denen nur wenig Wärme absorbiert wird. Durch diesen Umstand lässt sich auch das Verhalten des Broms zu den verschiedenen Metallchloriden bei verschiedenen Temperaturen erklären. Dort, wo bei der Reaktion nur wenig Wärme absorbiert wird, wie z. B. bei der Verdrängung des Chlors durch das Brom aus dem Silberchlorid (circa 1.5 Cal.), vollzieht sich die Verdrängung »von selbst« bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch nur langsam, und bis zu einer niedrigen Grenze. Die Verdrängung des Chlors durch das Brom aus  $KCl$ ,  $NaCl$ ,  $BaCl_2$  verlangt einen Wärmehaufwand von 4.6 bis 6.8 Cal., und deshalb geht die Reaktion merklich nur beim Erwärmen, anfangend von  $100^0$  und bei noch höheren Temperaturen vor sich, wie es aus meinen oben angeführten und aus meinen früheren Versuchen zu ersehen ist.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird von der in dem System vorhandenen Energiemenge abhängig sein. Wenn nach der oben angeführten Ansicht die gegenseitigen Zusammenstösse der Moleküle zweier verschiedenen Körper eine Arbeit vollbringen werden, bei welcher Wärme entwickelt wird, so wird diese Wärme in derselben Richtung wirken, als die im System ursprünglich enthaltene, und die Reaktion beschleunigen. Vollzieht sich dagegen auf Kosten der Wärmeenergie der Moleküle eine endothermische Reaktion, so wird sie nur langsam verlaufen und das System wird dem dasselbe umgebenden Mittel Wärme entziehen, während die Moleküle ihre Wärmeenergie auf die

Arbeit der chemischen Umwandlung aufwenden. Die Reaktion wird mit einer mehr oder weniger merklichen Abkühlung des ganzen Systems verbunden sein.

Da die bei einer gegebenen Reaktion frei werdende Wärme eine chemische Arbeit vollbringen kann, so wird eine exothermische Reaktion nur dann bis zu ihrem Ende gehen, wenn die sich entwickelnde Energie nicht ausreicht, um eine umgekehrte oder irgend eine andere Umwandlung in demselben System zu vollbringen; oder wenn sie sofort absorbtirt wird, das heisst z. B., wenn die chemische Umwandlung sich bei der Temperatur des absoluten Nullpunktes vollzieht.<sup>1)</sup> Deshalb werden sich zwei Körper vollständig vereinigen und den ganzen Vorrath von chemischer Energie in der Form von Wärme nur dann ausscheiden, wenn sich zwischen den Körpern des Systems keine anderen Verbindungen bilden können, wie z. B. bei der Bildung von Salzsäure aus Wasserstoff und Chlor. Können dagegen die auf einander einwirkenden Körper unter sich mehrere Verbindungen bilden, so entstehen sie alle in grösseren oder geringeren Mengen. Beim Verbrennen des Schwefels in Sauerstoff bilden sich z. B. alle Schwefeloxye:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{S}_2\text{O}_7$ ; beim Verbrennen des Wasserstoffs in Gegenwart des Stickstoffs bilden sich Stickstoffoxyde; bei der Einwirkung des Chlors auf die Metalloxyde entstehen Oxyde des Chlors u. s. w., trotzdem bei der Bildung einiger dieser Körper Wärme absorbtirt wird. Dasselbe geschieht bei der Einwirkung des Chlors auf Silberbromid (in äquivalenten Verhältnissen); man erhält ein Gemisch des Chlorids und des Bromids des Silbers, und bei der Einwirkung von Kaliumbromid auf Silberchlorid geht die Reaktion auch nicht zu Ende, wenn beide Körper in äquivalenten Verhältnissen auf einander wirken. Es treten also in dem complicirten Systeme Erscheinungen der Vertheilung auf und man kann nicht auf Grund der Bildungswärme der einzeln genommenen Körper voraussehen, in welcher Richtung die Reaktion vollständig verlaufen wird; es lässt sich nur voraussehen, welche von allen den für die einwirkenden Körper möglichen Reaktionen bei den gegebenen Bedingungen vorwalten werden.

Ein Körpersystem strebt also nicht unter gewöhnlichen Umständen zu dem Zustande, bei welchem die grösste Wärmemenge entwickelt wird, wie es die von Berthelot aufgestellte Regel verlangt; die Stabilität eines Systems wird durch ein gewisses Gleichgewicht zwischen der im System vorhandenen Wärmemenge und der Arbeitsmenge der Molekular-

---

<sup>1)</sup> Diese Schlussfolgerungen bezüglich der Anwendung der Regel von Berthelot wurden von mir bereits im Jahre 1880 publicirt (Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch. Bd. 13, p. 4). Zu ähnlichen Resultaten gelangte vor Kurzem Braun bei seinen Untersuchungen über die Bestimmung der elektromotorischen Kräfte chemischer Prozesse. (Pogg. Ann. Bd. 17, p. 593.)



kräfte in einem gegebenen Momente bedingt. In einem solchen stabilen Zustande folgt die Vertheilung des Vorrathes der chemischen Energie und der Wärmeenergie unter den einzelnen Molekülen des Systems wahrscheinlich demselben Gesetze, wie die Vertheilung der verschiedenen Geschwindigkeiten unter den Molekülen einer Gasmasse bei einer unveränderlichen Temperatur und unter einem constanten Drucke. Der Wirkungswerth der chemischen Energie ist aber, wie es die Versuche zeigen, von der Grösse der Atom- oder Molekulargewichte der wirkenden Körper, von ihrer Werthigkeit und von der Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit abhängig, und deshalb wird auch der Umfang der verlaufenden chemischen Umwandlungen von eben diesen Grössen abhängig sein.

Warschau, im Mai 1884. Universitätslaboratorium.

**322. Ad. Claus und H. Howitz: Ueber alkylirte Derivate des Anilins.**

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 27. Mai.)

Wie ich vor einigen Jahren in Gemeinschaft mit Rautenberg (diese Berichte XIV, 620) mittheilte, wird das Additionsprodukt des Dimethylanilins mit Jodäthyl beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge wieder in Jodäthyl, — beziehungsweise Alkohol und Jodkalium —, und Dimethylanilin gespalten: diese Reaktion dürfte geeignet sein, in ihrer weiteren Verfolgung einen Beitrag zur Entscheidung der, schon oft ventilirten, bis jetzt jedoch experimentell noch nicht zum Austrag gebrachten, Frage nach den Valenzbeziehungen der Elementaratome, in diesem speciellen Fall zunächst des Stickstoffatoms, zu erbringen. Nach der von mir (diese Berichte XIV, 432) vertretenen Ansicht, dass wir den Elementaratomen als solchen *a priori* nicht die Eigenschaft von an und für sich getrennten Anziehungseinheiten zuschreiben dürfen, sondern dass wir annehmen müssen, dass die denselben innewohnende chemische Anziehungskraft an und für sich ein einheitliches Ganzes ist, das erst, wenn die betreffenden Atome mit anderen Atomen oder mit Atomgruppen in chemische Reaction treten, in getrennten Theilen zur Wirkung kommen kann, müssen in einem quaternären, vier Alkylreste enthaltenden, Ammoniumjodid diese letzteren immer dieselben Funktionen haben, einerlei, in welcher Reihenfolge oder unter