

210. Julius Thomsen: Ueber die Affinität des Wasserstoffs zu den Metalloiden.

(Eingegangen am 10. October, verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In einer, an die Annalen der Physik und Chemie eingesandten Abhandlung, habe ich meine Untersuchungen über die Affinität des Wasserstoffs zu den Metalloiden: Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, und Kohlenstoff mitgetheilt. Aehnliche Untersuchungen sind schon früher ausgeführt; da aber mehrere dieser Grössen als Grundlage für thermochemische Berechnungen eine allgemeine Bedeutung haben, und es durchaus nothwendig ist, diese Grössen mit Genauigkeit bestimmt zu haben, bevor man sie für fernere Zwecke verwendet, habe ich mich dieser beschwerlichen Arbeit unterzogen. Ich werde nun hier in aller Kürze die wichtigsten Resultate mittheilen, indem ich bezüglich aller Einzelheiten auf meine genannte Abhandlung verweise.

1. *Chlor.* Die Affinität zwischen Chlor und Wasserstoff wurde durch Verbrennung von trockenem Chlor in trockenem Wasserstoff bestimmt. Die Quantität der gebildeten Chlorwasserstoffsäure betrug in jedem Versuche 12—15 Gramm. Wie ich es schon in diesen Berichten (IV. 941) mitgetheilt habe, ist das Resultat meiner Versuche

$$(H, Cl) = 22001^{\circ},$$

wenn die Atomzahlen für Chlor und Wasserstoff beziehungsweise als 35,457 und 1,0025 und diejenige der Chlorwasserstoffsäure demnach als 36,460 nach Stas angenommen werden. Die Annahme der Zahlen 35,5 und 1,000, wie gewöhnlich der Fall ist, ändern den genannten Werth nur um 6°.

Für die durch die Absorption des Chlorwasserstoffs durch Wasser entwickelte Wärme habe ich den folgenden Werth erhalten:

$$(H, Cl, Aq) = 17314^{\circ},$$

wenn die Wassermenge für jedes Molekül Chlorwasserstoff etwa 400 Moleküle beträgt. Für die Bildung der im Wasser gelösten Chlorwasserstoffsäure erhält man demnach

$$(H, Cl, Aq) = 39315^{\circ}.$$

Ich habe schon früher darauf aufmerksam gemacht, dass meine Bestimmung der Affinität des Chlors zum Wasserstoff stark von den älteren Bestimmungen abweicht, und dass die älteren Zahlen als ungenau zu betrachten sind.

2. *Brom.* Die Affinität des Broms zum Wasserstoff habe ich aus der Wärmeentwicklung abgeleitet, welche die Zersetzung einer wässrigen Lösung von Bromkalium durch Chlor begleitet. Ich habe für diese Reaction gefunden

$$(K, Br, Aq, Cl) = 11478^{\circ}.$$

Bei dieser Reaction bleibt das Brom in der Flüssigkeit gelöst. Mit Berücksichtigung folgender von mir bestimmten Grössen

$$(\text{Br, Aq}) = 539^{\circ}$$

$$(\text{H, Cl, Aq}) = 39315$$

$$(\overline{\text{K}}\text{Aq, HClAq}) = 13740$$

$$(\overline{\text{K}}\text{Aq, HBrAq}) = 13750$$

berechnet man aus dem obengenannten Resultat folgende Werthe:

$$(\text{Br Aq, H}) = 27837^{\circ}$$

$$(\text{Br, H, Aq}) = 28376.$$

Da ich ferner für die Wärme bei der Absorption des Bromwasserstoffs durch Wasser

$$(\text{HBr, Aq}) = 19207^{\circ}$$

gefunden habe, wird die Affinität zwischen Brom und Wasserstoff in dem trockenen Bromwasserstoffgase

$$(\text{H, Br}) = 8440^{\circ}.$$

3. *Jod.* Die Affinität des Wasserstoffs zum Jod ist in ganz ähnlicher Art durchgeführt; für die Zersetzung der wässrigen Lösung von Jodkalium, mittelst Chlor, habe ich gefunden

$$(\text{KJ Aq, Cl}) = 26209^{\circ}.$$

Es ist ohne Einfluss, ob eine kleinere oder grössere Menge Jod sich bei dieser Reaction ausscheidet; denn die Lösung vom Jod in Chlorkalium und Jodkalium enthaltenem Wasser geschieht ohne Wärmetönung.

Mit Berücksichtigung des folgenden, von mir früher bestimmten Werthes der Neutralisationswärme des Jodwasserstoffs, nämlich

$$(\overline{\text{K}}\text{Aq, HJ Aq}) = 13675^{\circ},$$

berechnet sich die Affinität in der wässrigen Jodwasserstoffsäure zu

$$(\text{H, J, Aq}) = 13171^{\circ}.$$

Da ich ferner für die Absorptionswärme des Jodwasserstoffs-

$$(\text{HJ, Aq}) = 19207^{\circ}$$

gefunden habe, resultirt

$$(\text{J, H}) = -6036^{\circ}$$

als Ausdruck für die Affinität zwischen Jod und Wasserstoff in dem gasförmigen Jodwasserstoff.

4. *Sauerstoff.* Die Affinität des Wasserstoffs zum Sauerstoff habe ich durch die directe Verbrennung ermittelt, wie ich es schon in diesen Berichten (IV. 944) mitgetheilt habe. Mein Resultat ist

$$(\text{H}^2, \text{O}) = 68357^{\circ}.$$

Die Quantität des in jedem Versuche gebildeten Wassers betrug etwa 8 Gramm.

5. *Schwefel.* Zur Bestimmung der Affinität zwischen Wasserstoff und Schwefel im Schwefelwasserstoff SH^2 habe ich die

Reaction von gasförmigem Schwefelwasserstoff auf Jod in wässriger Lösung untersucht. Anstatt ein reines Wasser, worin das Jod nur schwach löslich ist, habe ich eine verdünnte Lösung von Jodwasserstoff verwendet; da aber die Lösung von Jod in verdünnter Jodwasserstoffsäure ohne Wärmetönung stattfindet, ist der numerische Werth der Reaction derselbe, als wäre die Flüssigkeit reines Wasser. Ich habe nun gefunden, dass

$$(J^2, Aq, SH^2) = 21830^\circ.$$

Da nun nach dem Mitgetheilten

$$(J, H, Aq) = 13171^\circ,$$

erhält man für die Affinität des Wasserstoffs zum Schwefel den Werth

$$(H^2, S) = 4512^\circ.$$

In Pogg. Annal. CXL S. 528, habe ich meine Bestimmung der Wärme bei der Absorption von Schwefelwasserstoff durch Wasser mitgetheilt; es ist

$$(H^2S, Aq) = 4754^\circ,$$

und es resultirt demnach als Ausdruck für die Affinität in dem von Wasser gelösten Schwefelwasserstoff

$$(H^2, S, Aq) = 9266^\circ.$$

Da die Zahl für die Affinität im gasförmigen Schwefelwasserstoff nur für Schwefel in dem Zustande, wie er sich bei dieser Reaction aus der Lösung ausscheidet, nämlich als gelber, etwas elastischer Schwefel gilt, wird eine kleine Correction nothwendig, um diese Zahlen auf den rhombischen Schwefel übertragen zu können.

6. *Stickstoff*. Ich habe schon früher mitgetheilt, dass ich die Affinität des Wasserstoffs zum Stickstoff durch Reaction von Chlor auf wässrige Ammoniaklösung bestimmt habe, und dass meine Bestimmung der Wärme bei dieser Reaction stark von den älteren Bestimmungen abweicht. Ich habe gefunden

$$(nNH^3 Aq, Cl) = 39871^\circ,$$

d. h. wenn Chlor auf eine wässrige Ammoniaklösung wirkt, dann ist die Wärme für jedes Atom Chlor 39871°. Nach meiner Bestimmung der Neutralisationswärme für Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak (Pogg. Annal, CXLIII S. 529)

$$(HCl Aq, NH^3 Aq) = 12270^\circ$$

und der oben mitgetheilten Grösse der Affinität zwischen Chlor und Wasserstoff, leitet sich für die Affinität zwischen Wasserstoff und Stickstoff im Ammoniakwasser folgender Werth ab:

$$(N, H^3, Aq) = 35142^\circ.$$

Da nun nach meiner Bestimmung die Absorptionswärme des Ammoniaks

$$(NH^3, Aq) = 8435^\circ$$

beträgt, erhält man als Ausdruck für die Affinität zwischen Wasserstoff und Stickstoff im gasförmigen Zustande

$$(N, H^3) = 26707^c.$$

Durch Verbindung des Ammoniaks mit den Wasserstoffsäuren bilden sich die Ammoniumverbindungen; für diese Verbindung erhält man den Ausdruck für die Affinität ihrer Grundbestandtheile auf folgende Art, z. B.

$(N, H^4, Cl, Aq) = (N, H^3, Aq) + (H, Cl, Aq) + (NH^3 Aq, HCl Aq)$
und in ähnlicher Weise für die übrigen Verbindungen. Da ich alle zur Berechnung nöthigen Grössen bestimmt und publicirt habe, lässt sich die Rechnung ausführen; es ist dann

$$(N, H^4, Cl, Aq) = 86730^c$$

$$(N, H^4, Br, Aq) = 75790$$

$$(N, H^4, J, Aq) = 60580$$

$$(N, H^3, S, Aq) = 50600.$$

Da ferner die latente Lösungswärme der ersten drei Verbindungen nach meinen Untersuchungen die folgenden sind

$$(NH^4 Cl, Aq) = - 3880^c$$

$$(NH^4 Br, Aq) = - 4380$$

$$(NH^4 J, Aq) = - 3550,$$

erhält man für die Affinität in den Ammoniumverbindungen im festen krystallisirten Zustande:

$$(N, H^4, Cl) = 90610^c$$

$$(N, H^4, Br) = 80170$$

$$(N, H^4, J) = 64130.$$

7. *Kohlenstoff*. Die Affinität zwischen dem Kohlenstoff und dem Wasserstoff wird aus der durch Verbrennung von Kohlenwasserstoffen entwickelten Wärmeabgeleitet. Diese Verbrennungswärme ist für das Sumpfgas und das Aethylen schon mehrfach bestimmt worden; ich habe die Untersuchung auf das Acetylen ausgedehnt.

a. Sumpfgas, CH^4 . Die Verbrennungswärme dieses Kohlenwasserstoffes ist von Dulong, Andrews, Favre und Silbermann in sehr übereinstimmender Art gefunden; die Abweichungen betragen kaum 1 pCt. vom gemeinschaftlichen Mittel. Ich adoptire dieses Mittel oder 13119^c für die Verbrennungswärme für 1 Gramm Sumpfgas. Die Wärme für jedes Molekül ist demnach

$$(CH^4, O^4) = 16.13119^c = 209900^c.$$

Aus diesem Werth leitet sich die Affinität zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff folgendermaassen ab:

$$(CH^4, O^4) = 209900^c = (C, O^2) + 2(H^2, O) - (C, H^4).$$

Die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs ändert sich mit dem Zustande desselben; wir wollen desshalb den Graphit als den normalen Kohlenstoff annehmen und den von Favre und Silbermann be-

stimmten Brennwerth desselben 7800° pro Gramm benutzen. Es ist dann für Graphit

$$(C, O^2) = 93600^\circ \text{ Favre und Silbermann}$$

$$(H^2, O) = 68357 \text{ Thomsen}$$

und es resultirt dann

$$(C, H^4) = 20420^\circ.$$

Dass die Zahl sich um etwa 3000° ändert, wenn man von der Holzkohle anstatt Graphits ausgeht, ist selbstverständlich; wir wollen aber alle künftigen Zahlen ebenfalls auf Graphit als Ausgangspunkt bestimmen.

Die Affinität in dem gesättigten Kohlenwasserstoff CH^4 ist demnach positiv und pr. Molekül 20420°.

b. Aethylen. Obleich die Verbrennungswärme des Aethylens schon früher bestimmt worden ist, habe ich doch die hierher gehörigen Versuche selbst wiederholt, um eine sichere Grundlage für die Vergleichung der von mir bestimmten Verbrennungswärme des Acetylens zu gewinnen. Meine Bestimmung giebt

$$(C^2 H^4, O^6) = 334800^\circ$$

oder für 1 Gramm Aethylen 11958°, während das Mittel der älteren Untersuchungen 11943° gegeben hat, oder sehr genau dieselbe Grösse. Weil nun

$$(C^2 H^4, O^6) = 2(C, O^2) + 2(H^2, O) - (C^2, H^4)$$

ist, findet man mit Benutzung der genannten Zahlen

$$(C^2, H^4) = -10880^\circ.$$

c. Acetylen. Die Verbrennung des Acetylens habe ich ganz in ähnlicher Weise wie diejenige des Aethylens vollzogen. Das Resultat ist

$$(C^2 H^2, O^5) = 310570^\circ$$

oder für 1 Gramm Acetylen 11945°. Das Acetylen und das Aethylen besitzen also für gleiche Gewichte dieselbe Verbrennungswärme. Da nun

$$(C^2 H^2, O^5) = 2(C, O^2) + (H^2, O) - (C^2, H^2)$$

ist; resultirt für die Affinität zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff im Acetylen

$$(C^2, H^2) = -55010^\circ.$$

Den hier mitgetheilten Zahlenresultaten werde ich einige Bemerkungen von allgemeinem Interesse beifügen.

Bekanntlich kann man die Metalloide in natürliche Familien eintheilen, deren einzelne Glieder eine grosse chemische Uebereinstimmung zeigen und deren entsprechende Atomzahlen sich in ähnlicher Art ändern. Für die 4 natürlichen Gruppen der Metalloide lässt sich bezüglich der Affinität zum Sauerstoff folgender allgemeine Satz aufstellen.

Die Affinität des Wasserstoffs zu den Metalloiden ist in den gesättigten Verbindungen für das erste Glied jeder der 4 natürlichen Familien positiv; sie nimmt aber mit dem steigenden Atomgewicht der folgenden Glieder ab, und wird für die höheren Glieder negativ.

Die negative Affinität finden wir beim Jod, ebenfalls nach den Untersuchungen von Hrn. Hautefeuille beim Selen. Ferner zeigt das ganze Verhalten des Arsen- und Antimonwasserstoffs, dass auch hier die Affinität negativ sein muss. In der Kohlenstoffgruppe tritt die negative Affinität schon beim zweiten Gliede, dem Silicium hervor.

Es lassen sich verschiedene Hypothesen zur Erklärung dieser Thatsache aufstellen; da wir aber über die Natur der Kraft, welche wir Affinität nennen, fast keine Kenntniss haben, bleibt es noch immer etwas frühzeitig solche Hypothesen aufzustellen. Jedenfalls muss man aber, wenn eine solche Hypothese sich an die Molekulartheorie anknüpfen soll, sich erinnern, dass, wenn z. B. die Verbrennungswärme des Chlors im Wasserstoff durch den Ausdruck

$$(\text{Cl}, \text{H}) = 22001^\circ$$

gegeben wird, dieser Ausdruck eigentlich nicht correct ist; denn es reagiren stets Moleküle auf Moleküle und das Resultat des Versuches ist demnach mehr correct

$$(\text{Cl}^2, \text{H}^2) = 44002^\circ.$$

Wollte man den der erstgenannten Formel entsprechenden Werth suchen, dann müsste man die Zersetzung der Chlor- und Wasserstoffmoleküle in die Berechnung hineinziehen, denn es ist in correcter Weise

$$(\text{Cl}^2, \text{H}^2) = 2(\text{Cl}, \text{H}) - (\text{Cl}, \text{Cl}) - (\text{H}, \text{H}),$$

aber über die relative Grösse der einzelnen Glieder der rechten Seite der Gleichung haben wir noch keine Kenntniss.

Ein interessantes Phänomen in dieser Beziehung bietet die Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe dar. Es ist nämlich

$$(\text{C}^2, \text{H}^2) = - 55010^\circ$$

$$(\text{C}^2, \text{H}^4) = - 10880$$

$$(\text{C}, \text{H}^4) = + 20420.$$

Die Bildung des ersten dieser Kohlenwasserstoffe, des Acetylens ist von einer sehr bedeutenden Wärmeabsorption begleitet, und man könnte demnach geneigt sein, hieraus den Schluss zu ziehen, dass die Affinität zwischen dem Kohlenstoff und dem Wasserstoff negativ sei. Nun ist es aber der Fall, dass die nächsten Moleküle Wasserstoff sich mit dem schon gebildeten niederen Kohlenwasserstoffe unter einer bedeutenden Wärmeentwicklung verbinden, denn es ist

$$(C^2, H^2) = - 55010^{\circ}$$

$$(C^2, H^4) - (C^2, H^2) = (C^2 H^2, H^2) = + 44130$$

$$2(C, H^4) - (C^2, H^4) = (C^2 H^4, H^4) = + 51720$$

und es unterliegt demnach wohl keinem Zweifel, dass die Affinität zwischen dem Kohlenstoff und Wasserstoff in der That positiv ist, was auch aus der Bestimmung

$$(C, H^4) = + 20420^{\circ}$$

hervorgeht. Was mag nun die Ursache des eigenthümlichen Phänomens sein, dass der Kohlenstoff sich gegen Wasserstoff selbst bei hoher Temperatur als unwirksam verhält, so dass er erst bei der höchsten bekannten Temperatur unter dem Einflusse des electricischen Flammenbogens, sich mit Wasserstoff verbindet, und zwar unter Absorption von einer bedeutenden Wärmemenge, dass aber einmal mit Wasserstoff zu Acetylen verbunden, sich die Affinität zum Wasserstoff als unbefriedigt zeigt, so dass fernere Quantitäten Wasserstoff sich mit dem Acetylen leicht und mit Wärmeentwicklung verbinden!

Betrachtet man das allgemeine Verhalten des Kohlenstoffs etwas näher, dann wird es deutlich, dass das oben besprochene Phänomen als Typus für das Verhalten des Kohlenstoffs gegen alle anderen Körper betrachtet werden kann. Mit keinem Grundstoff verbindet sich der Kohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur; es bedarf stets einer hohen Temperatur, um ihn mit andern Körpern zu verbinden, wenn überhaupt solche Verbindungen möglich sind. Es verbindet sich z. B. Sauerstoff mit Schwefel direct, mit Kohlenstoff aber erst bei hoher Temperatur, während die übrigen Metalloide mit Ausnahme des Wasserstoffs sich selbst bei sehr hoher Temperatur mit Kohlenstoff nicht verbinden. Wenn aber die Verbindungen einmal gebildet sind, zeigen sie eine grosse Beständigkeit in der Hitze, wie z. B. das Cyan und der Chlorkohlenstoff, und lassen sich auch leicht mit andern Körpern verbinden oder umsetzen, wie z. B. das Kohlenoxyd mit Sauerstoff zu Oxalsäure und Kohlensäure, mit Chlor zu Chlorkohlenoxyd, mit Natronhydrat zu Ameisensäure u. s. w.

Ganz in Uebereinstimmung mit diesem Verhalten des Kohlenstoffs zeigt es sich, dass die Bildung der einfachen Kohlenstoffverbindungen stets, bis auf eine Ausnahme, von einer Wärmeabsorption begleitet ist oder sein würde, falls die directe darstellbar wäre; es ist dieses z. B. der Fall mit den Acetylen, dem Cyan, dem Schwefelkohlenstoff und dem Chlorkohlenstoff. Nur eine Ausnahme ist bekannt: nur mit dem Sauerstoff verbindet sich der Kohlenstoff unter Wärmeentwicklung, selbst wenn sich nur die niedrigste Oxydationsstufe, das Kohlenoxyd bildet. Vergleicht man aber das Wärmephänomen bei der Bildung der beiden Oxydationsstufen des Kohlenstoffes etwas näher, dann zeigt sich das Verhalten zum Sauerstoff nur als eine scheinbare Ausnahme. Es ist nämlich

$$(C, O) = 26800^{\circ}$$

$$(CO, O) = 66800.$$

Während demnach das erste Atom Sauerstoff, welcher sich mit dem Kohlenstoff verbindet, nur 26800° entwickelt, ist die Wärmeentwicklung des zweiten Atom Sauerstoff, welcher das Kohlenoxyd in Kohlensäure umändert, 66800° oder 2½ mal so gross. Nach Allem, was die Untersuchungen über Oxydation anderer Körper lehren, muss man annehmen, dass das erste Sauerstoffatom die grösste, die folgenden aber eine schwächere Wärmeentwicklung oder wenigstens nicht wie hier, eine bedeutend grössere erzeugen. Es lässt sich desshalb wohl schliessen, dass, wäre die Affinität des Sauerstoffs zum Kohlenstoff überhaupt nicht so gross wie sie ist, dann würde auch hier das erste Oxydationsprodukt mit einer scheinbaren negativen Affinität auftreten.

Das ganze Verhalten des Kohlenstoffs lässt sich einfach dadurch erklären, dass der Kohlenstoff sich in dem Zustande, wie wir ihn als Kohle, Graphit oder Diamant kennen, in einem negativen oder passiven Zustande befindet, aus welchem er erst herausgebracht werden muss, bevor er mit anderen Grundstoffen chemische Verbindungen bilden kann, und dass ein Kraftaufwand erforderlich ist, um die Ueberführung des Kohlenstoffs von dem passiven Zustande in einen demjenigen anderer Grundstoffe entsprechenden zu bewirken. Die Grösse dieses Kraftaufwandes lässt sich aus den bekannten Daten noch nicht genau bestimmen; es scheint aber, dass sie sehr bedeutend, etwa 70000° für jedes Atom Kohlenstoff sein wird. Es ist demnach eine solche Wärmemenge, welche jedes Atom Kohlenstoff bei der höheren Temperatur, bei welcher er sich mit andern Körpern verbindet, aus seiner Umgebung aufnehmen muss, nöthig, bevor er sich mit diesen vereinigt; dann aber tritt der modificirte Kohlenstoff mit seiner specifischen Affinität in Thätigkeit. Die mit der Temperatur stark wachsende specifische Wärme des Kohlenstoffs (Weber, diese Berichte V. S. 303) spricht auch zum Gunsten der Annahme, dass der Kohlenstoff, bevor er chemische Verbindungen bilden kann, seinen molekularen Zustand bedeutend ändern muss. Ich werde in einer besonderen Mittheilung diese und verwandte Phänomene näher besprechen.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, October 1872.