

274. Julius Thomsen: Ueber die Bildung der Säuren des Schwefels.

(Eingegangen am 8. Decbr., verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

1) Nachdem ich meine Untersuchung über die Affinität des Wasserstoffs zu den Metalloiden beendet hatte, über welche Untersuchung ich in diesen Berichten V, 769 einen kurzen Ueberblick gegeben habe, bemühte ich mich meine Untersuchung über die Affinität des Sauerstoffs zu den Metalloiden, für welche ich schon seit Jahren ein grosses Material gesammelt hatte, zu einem Abschluss zu bringen. Aus dieser Reihe von Untersuchungen werde ich hier diejenigen besprechen, welche die Bildung und Zersetzung der Säuren des Schwefels betrifft. Die Untersuchung hat zu höchst interessanten Resultaten bezüglich der Constitution der Säuren geführt, wie ich es in der nächstfolgenden Mittheilung entwickeln werde; die vorliegende Mittheilung enthält nur die quantitative Untersuchung d. h. die experimentellen Grundlagen für die fernere Discussion.

Die Untersuchung umfasst die Schwefelsäure, die schweflige Säure, die Unterschweiflige Säure, die Dithionsäure und die Tetrathionsäure. Die Trithionsäure und die Pentathionsäure habe ich nicht direct untersucht; aber die Resultate bezüglich der übrigen Säuren lassen mit völliger Sicherheit auf die Affinitätsverhältnisse dieser beiden Säuren schliessen. Später werde ich vielleicht eine Untersuchung über die hydroschweflige Säure mittheilen (Schützenberger); aber es scheint mir diese Säure bis jetzt nicht hinlänglich studirt um mit Sicherheit der calorimetrischen Analyse unterworfen zu werden. In der vorliegenden Mittheilung werde ich ferner, um das Problem nicht zu weit auszudehnen, nur die Affinitätsverhältnisse in den wässrigen Lösungen der besprochenen Säuren untersuchen. Ich betrachte nämlich, wie ich es schon vor vielen Jahren ausgesprochen habe (Pogg. Ann. LXXXVIII, 358), die Körper in der wässrigen Lösung als Körper in analogem physischem Zustande, die man demnach bezüglich der Affinitätsverhältnisse mit einander vergleichen kann, ebenso wie man in anderen Beziehungen die Körper im gasförmigen Zustande mit einander vergleicht.

2) Die quantitative Untersuchung umfasst nun folgende Bestimmungen. Für die Wärme bei der Absorption der schwefligen Säure in Wasser habe ich gefunden

$$(\text{SO}_2, \text{Aq}) = 7698^\circ$$

Für die Oxydation der in Wasser gelösten schwefligen Säure mittelst gasförmigen Chlor, habe ich gefunden

$$(\text{SO}_2 \text{ Aq}, \text{Cl}^2) = 73907^\circ.$$

Für die vollständige Oxydation des unterschweifligsauren

Natrons mittelst unterchloriger Säure in wässriger Lösung, habe ich gefunden



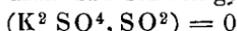
Für die Reaction von Jod auf eine Lösung des unterschwefligsauren Natrons, ergab sich nach meinen Versuchen



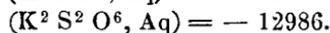
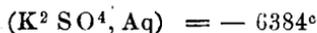
Für die Zersetzung des unterschwefligsauren Natron mittelst Chlorwasserstoffsäure in wässriger Lösung:



Für die Zersetzung des dithionsauren Kali auf trockenem Wege in schwefelsauren Kali und schweflige Säure:



Für die latente Wärme des schwefelsauren Kali und diejenige des dithionsauren Kali, habe ich folgende Zahlen gefunden



Um aus diesen Zahlen die fraglichen Affinitätsverhältnisse der Säuren des Schwefels zu berechnen, sind folgende meiner älteren Bestimmungen nothwendig: die Wärmetönung bei der Bildung von Wasser, von wässriger Chlorwasserstoffsäure und von wässriger unterchloriger Säure, welche letzte Zahl ich nicht früher publicirt habe; ferner die Neutralisationswärme der Schwefelsäure, der schwefligen Säure, der Unterschwefelsäure, der Chlorwasserstoffsäure und der Jodwasserstoffsäure; schliesslich die Wärmetönung bei der Reaction von 2 Mol. Chlorwasserstoffsäure auf 1 Mol. Natriumdisulfat in wässriger Lösung. Ich gebe nun diese Werthe mit Angabe der Nummer der entsprechenden Versuche in meinen Hauptabhandlungen in Pogg. Annal.

$(\text{H}^2 \text{O})$	$= 68357^c$. .	No. 505—7
$(\text{J}, \text{H}, \text{Aq})$	$= 13171$. .	No. 496—8
$(\text{Cl}, \text{H}, \text{Aq})$	$= 39315$. .	No. 483—9
$(\text{Cl}, \text{O}, \text{H}, \text{Aq})$	$= 28322$
$(\overline{\text{Na}} \text{Aq}, \text{SO}^3 \text{ Aq})$	$= 14754$. .	No. 1—6
$(2 \overline{\text{Na}} \text{Aq}, \text{SO}^2 \text{ Aq})$	$= 28970$. .	No. 90
$(2 \overline{\text{Na}} \text{Aq}, \text{S}^2 \text{O}^5 \text{ Aq})$	$= 27070$. .	No. 95
$2 (\overline{\text{Na}} \text{Aq}, \text{HClAq})$	$= 27480$. .	No. 14
$2 (\overline{\text{Na}} \text{Aq}, \text{HJAq})$	$= 27350$. .	No. 44
$(\overline{\text{Na}} \text{SO}^3 \text{ Aq}, 2 \text{HClAq})$	$= - 978$. .	No. 24

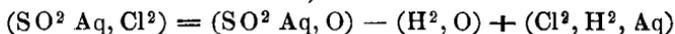
Für die Verbrennungswärme des Schwefels benutze ich die von Favre und Silbermann bestimmte Zahl



welche Bestimmung bekanntlich nicht mit dem Quecksilbercalorimeter

gewonnen ist. Wie ich unten zeigen werde, hat die Grösse dieses Werthes auf den Hauptzweck der vorliegenden Untersuchung nur einen geringen Einfluss, und eine möglicherweise kleine Ungenauigkeit dieser Zahl ändert demnach die Resultate nur sehr wenig. Später werde ich wohl gelegentlich anderer Untersuchungen diese Zahl controliren.

3) Die Berechnung der fraglichen Affinitäten, aus den mitgetheilten Zahlenwerthen geschieht folgendermaassen. Da bei der Reaction von Chlor auf schweflige Säure in wässriger Lösung sich Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure bildet, wird



und nach den mitgetheilten Zahlen wird dann

$$(\text{SO}^2 \text{ Aq}, \text{O}) = 63634^\circ$$

$$(\text{SO}^2, \text{O}, \text{Aq}) = 71332,$$

indem die letzte Grösse um (SO^2, Aq) grösser als die erste sein muss.

Für die Schwefelsäure und die schweflige Säure resultiren demnach folgende Affinitätszahlen

$$(\text{S}, \text{O}^2, \text{Aq}) = (\text{S}, \text{O}^2) + (\text{SO}^2, \text{Aq}) = 78770^\circ$$

$$(\text{S}, \text{O}^3, \text{Aq}) = (\text{S}, \text{O}^2) + (\text{SO}^2, \text{O}, \text{Aq}) = 142404.$$

4) Für die Zersetzung des dithionsauren Kali auf trockenem Wege unter Bildung von schwefliger Säure und Kaliumsulfat ist die Wärmetönung Null. Es ist demnach

$$(\text{K}^2 \text{ SO}^4, \text{SO}^2) = 0 \quad \text{und} \quad (\text{K}^2, \text{O}^2, \text{SO}^2) = (\text{K}^2, \text{O}^2, 2\text{SO}^2).$$

Die beiden letzten Formeln müssen wir für die Berechnung der Affinität $(2\text{SO}^2, \text{O}, \text{Aq})$ zergliedern, z. B. folgendermaassen

$$(\text{K}^2, \text{O}^2, \text{SO}^2) + (\text{K}^2 \text{ SO}^4, \text{Aq}) = (\text{K}^2, \text{O}, \text{Aq}) + (\text{S O}^2, \text{O}, \text{Aq}) \\ + (2\bar{\text{K}} \text{ Aq}, \text{SO}^3 \text{ Aq})$$

$$(\text{K}^2, \text{O}^2, 2\text{SO}^2) + (\text{K}^2 \text{ S}^2 \text{ O}^6, \text{Aq}) = (\text{K}^2, \text{O}, \text{Aq}) + (2\text{SO}^2, \text{O}, \text{Aq}) \\ + (2\bar{\text{K}} \text{ Aq}, \text{S}^2 \text{ O}^5 \text{ Aq}).$$

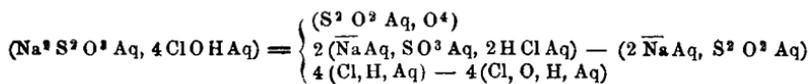
Bei der Subtraction dieser beiden Gleichungen fallen die ersten und die dritten Glieder als gleich gross hinweg, und da alle übrigen Glieder mit Ausnahme von $(2\text{SO}^2, \text{O}, \text{Aq})$ nach meinen oben mitgetheilten Resultaten bekannt sind, wird dieser Werth gefunden. Es wird dann für die Dithionsäure

$$(2\text{SO}^2, \text{Aq}) = 68950^\circ$$

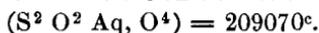
$$(\text{S}^2, \text{O}^5, \text{Aq}) = 211094,$$

indem die zweite Grösse aus der ersteren durch Addition von $2(\text{SO}^2)$ entsteht.

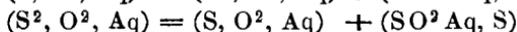
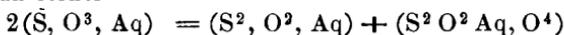
5) Bei der Reaction von unterchloriger Säure auf unterschwefligsaures Natron, bilden sich 2 Mol. Schwefelsäure und es werden 4 Mol. Chlorwasserstoffsäure durch Desoxydation der unterchlorigen Säure gebildet.



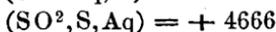
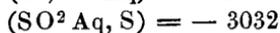
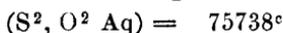
Bei der Reaction von 1 Mol. Natronhydrat und 1 Mol. Schwefelsäure und 2 Mol. Chlorwasserstoffsäure ist die Wärmetönung nach den oben mitgetheilten Daten $14754^\circ - 978^\circ = 13776^\circ$. Die Neutralisationswärme der unterschwefligen Säure lässt sich wegen der Zersetzbarkeit dieser Säure nicht direct bestimmen dagegen habe ich die Zersetzung des Natronsalzes durch Chlorwasserstoffsäure untersucht; es tritt gleich anfangs bei dieser Reaction eine Wärmeabsorption von 2176° hervor, was andeutet, dass die Neutralisationswärme der Säure um etwa diese Zahl grösser ist als diejenige der Chlorwasserstoffsäure und demnach ungefähr 29656° betrage. Da diese Zahl mit der Neutralisationswärme der schwefligen Säure 28970° , übereinstimmt, werde ich jene dieser gleich setzen. Die Zersetzung der unterschwefligen Säure in Schwefel und schweflige Säure tritt erst allmählich ein, und ist deshalb ohne merklichen Einfluss auf die Grösse 2176° , wie ich später näher zeigen werde. Durch Einführung der besprochenen und der oben mitgetheilten Werthe in die Gleichung, resultirt für die Oxydation der unterschwefligen Säure zu Schwefelsäure



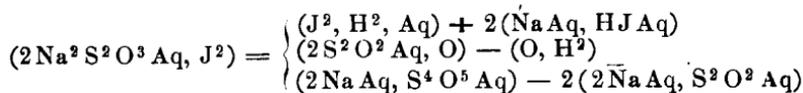
Da nun ferner



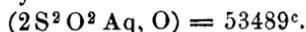
erhalten wir für die unterschweflige Säure



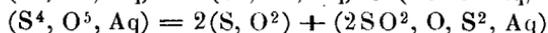
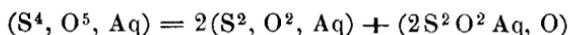
6) Durch Jod wird das unterschwefligsaure Natron in Jodnatrium und tetrathionsaures Natron umgeändert. Die Reaction lässt sich folgendermaassen zergliedern



Die Neutralisationswärme der Tetrathionsäure ist derjenigen der Dithionsäure gleich zu setzen oder 27070° ; diejenige der unterschwefligen Säure ist nach den oben Entwickeltem 28970° . Durch Einführung der im Anfang dieser Mittheilung von mir bestimmten Werthe der übrigen Reactionen, erhält man für die Bildung der Tetrathionsäure durch directe Oxydation der unterschwefligen Säure:



Nach der oben bestimmten Bildungswärme der unterschwefligen und der schwefligen Säure wird nach folgenden Gleichungen



die Grösse der Affinität in der Tetrathionsäure gefunden, nämlich

$$(S^4, O^5, Aq) = 204965^{\circ}$$

$$(2SO^2, O, S^2, Aq) = 62821.$$

7) Vergleichen wir nun die Bildung der schwefligen Säure mit derjenigen der unterschwefligen Säure, dann ist, indem wir die Reaktionen als zwischen schwefliger Säure, Schwefel und Wasser stattfindend betrachten,

$$(SO^2, Aq) - (SO^2, S, Aq) = 7698^{\circ} - 4666^{\circ} = 3032^{\circ}.$$

Eine ähnliche Vergleichung der Dithionsäure mit Tetrathionsäure giebt folgendes Resultat:

$$(2SO^2, O, Aq) - (2SO^2, O, S^2, Aq) = 68950^{\circ} - 62821^{\circ} = 6129^{\circ}.$$

Die Differenz in der Zusammensetzung der schwefligen und der unterschwefligen Säure beträgt 1 Atom Schwefel, während die Differenz zwischen der Dithionsäure und Tetrathionsäure 2 Atome Schwefel beträgt; da nun die letzte Differenz

$$6129^{\circ} = 2.3064^{\circ},$$

während die erste Differenz 3032° ist, da ferner eine genauere Betrachtung der Berechnung zeigt, dass die Bestimmungen für die Dithionsäure und die unterschweflige Säure von einander ganz unabhängig sind, kann man mit Sicherheit den Schluss ziehen, dass das Eintreten von Schwefel in diese Säuren für jedes Atom eintretenden Schwefels die Bildungswärme um 3032 bis 3064° vermindert.

Unter diesen Umständen wird man wohl zugeben, dass ich nicht die beschwerliche Untersuchung auf die leicht veränderliche Trithion- und Pentathionsäure ausgedehnt habe, denn man kann mit völliger Sicherheit den Schluss ziehen, dass die Bildungswärme der Trithionsäure um 3064° geringer, als diejenige der Dithionsäure, und dass die der Pentathionsäure ebenfalls um dieselbe Grösse kleiner ist, als die der Tetrathionsäure.

8) Für die sieben Säuren des Schwefels erhalten wir demnach die in den folgenden Tafeln enthaltenen Werthe für die Bildungswärme. Die Tafel I enthält die Wärmeentwicklung bei der Bildung der Säuren aus Schwefel, Sauerstoff und Wasser; die Tafel II enthält die Werthe, welche man erhält, wenn man die Säuren von der schwefligen Säure ableitet.

Tafel I		Tafel II	
(S, O ² , Aq)	78770 ^c	(SO ² , Aq)	7698 ^c
(S ² , O ² , Aq)	75738	(SO ² , S, Aq)	4666
(S, O ³ , Aq)	142404	(SO ² , O, Aq)	71332
(S ² , O ⁵ , Aq)	211094	(2SO ² , O, Aq)	68950
(S ³ , O ⁵ , Aq)	208030	(2SO ² , S, O, Aq)	65886
(S ⁴ , O ⁵ , Aq)	204965	(2SO ² , S ² , O, Aq)	62821
(S ⁵ , O ⁵ , Aq)	201901	(2SO ² , S ³ , O, Aq)	59757

Nehmen wir bei der Berechnung der Bildungswärme dieser Säuren zugleich auf die Wärmeentwicklung bei der Bildung des in den Hydraten enthaltenen Wassers Bedacht, so resultiren die in der Tafel III gegebenen Werthe.

Tafel III		
Schweflige Säure	(SO ² , O, H ² , Aq)	76055 ^c
Unterschweflige Säure	(SO ² , S, O, H ² , Aq)	73023
Schwefelsäure	(SO ² , O ² , H ² , Aq)	139689
Dithionsäure	(2SO ² , O ² , H ² , Aq)	137307
Trithionsäure	(2SO ² , S, O ² , H ² , Aq)	134243
Tetrathionsäure	(2SO ² , S ² , O ² , H ² , Aq)	131178
Pentathionsäure	(2SO ² , S ³ , O ² , H ² , Aq)	128114

Wollen wir schliesslich die Säuren als aus schwefliger Säure und Hydroxyl gebildet denken, so lässt sich die entsprechende Wärmeentwicklung folgendermassen finden. Nach meinen Untersuchungen ist die Bildungswärme des Hydroxyls

$$(H^2, O^2, Aq) = 45045^c.$$

Lassen wir auf eine wässrige Lösung von Hydroxyl eine ebenfalls wässrige Lösung von schwefliger Säure einwirken, so wird die Wärmeentwicklung bei der Bildung von

$$\text{Schwefelsäure } (SO^2 Aq, H^2 O^2 Aq) = 86946^c$$

$$\text{Dithionsäure } (2SO^2 Aq, H^2 O^2 Aq) = 76886$$

für die übrigen Thionsäuren wird die Reaction um $(n - 2) 3064^c$ kleiner, indem n die ganze Anzahl Schwefelatome der Thionsäure bezeichnet.

In der folgenden Mittheilung werde ich nun zeigen, welche interessante Aufschlüsse bezüglich der Constitution dieser Säuren sich aus den hier mitgetheilten Daten ableiten lassen.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, December 1872.