

mässig schwachen Luftstrom zu treiben, während bei Anwendung weiter Glasröhren ohne grosse Schwierigkeit im Innern jeder leuchtenden Flamme die Erscheinung der sogenannten umgekehrten Verbrennung hervorgerufen werden kann.

Will man für Vorlesungszwecke die Anwendung des Leuchtgases vermeiden und ein Material benutzen, aus welchem die brennbaren Gase und Dämpfe erst in der Flamme gebildet werden, so kann man sich mit Vortheil des Petroleums bedienen, indem man einen etwas grossen Porzellantiegel mit Watte füllt, welche mit jenem Oel getränkt ist, und diese einfache Lampe anzündet. Der Luftstrom wird in diesem Fall durch ein horizontales vorn kurz nach oben aufgebogenes Glasrohr bis in die Mitte der Flamme geführt¹⁾.

Zum Nachweis, dass im Innern der Leuchtflammen unverbranntes Gas enthalten ist, kann man auch die bekannte Thatsache verwenden, dass ein zum Schmelzen erhitztes Gemisch von etwa 4 Theilen chloresaurem Kalium und 1 Theil Strontiumnitrat in Leuchtgas, Wasserstoff oder dampfförmigen Kohlenwasserstoffen mit äusserst intensiver Flamme verbrennt, wenn die Entzündung des aus jenem Gemisch entwickelten Sauerstoffs durch Übertragung einer Flamme bewirkt worden ist. Um diesen wunderschönen leicht ausführbaren Versuch für den oben angegebenen Zweck zu benutzen, hat man nur nöthig, das in einem kleinen Löffelchen enthaltene Gemisch in der Spitze irgend einer Leuchtflamme zum Schmelzen zu bringen und es hierauf in den dunkeln Kern der Flamme zu halten, wo der entwickelte Sauerstoff die glänzendste Lichterscheinung verursacht, während er im leuchtenden Theil der Flamme oder gar ausserhalb derselben sofort erlischt.

Darmstadt, Laboratorium des Polytechnikums, März 1873.

79. Julius Thomsen: Untersuchungen über einige Oxydations- und Reductionsmittel.

(Eingegangen am 15. März.)

Um die Grösse der Affinität des Sauerstoffs in den verschiedenen Oxydationsstufen der Körper in thermo-chemischer Art untersuchen zu können, ist eine genaue Kenntniss der Wirkung verschiedener Oxydations- und Reductionsmittel nothwendig; denn nur eine kleine Anzahl von Sauerstoffverbindungen lässt sich in der Art direkt darstellen, dass man die direkte Oxydation für genaue calorimetrische Bestim-

¹⁾ Schaffgotsch beobachtete (Pogg. 103, 349) im Innern einer gewöhnlichen Argand'schen Gaslampe über dem Luftkanal eine blaue Kuppe, welche er als eine dem Kemp'schen Verbrennungsversuch analoge Erscheinung auffasste.

mungen benutzen kann. Gewöhnlich wird man dazu gezwungen, die Wärme der Oxydation auf indirektem Wege zu bestimmen, indem man entweder die Oxydation durch verschiedene geeignete Oxydationsmittel bewerkstelligt, oder die fragliche Verbindung einer zweckmässigen Reduction unterwirft. Dadurch wird es aber unumgänglich nothwendig, eine genaue Kenntniss der Affinitätsverhältnisse dieser Mittel zu haben, um aus den beobachteten Wärmetönungen des fraglichen Processes die Oxydationswärme berechnen zu können.

Da es mir stets daran gelegen ist, meine Untersuchungen in grösseren Gruppen zu veröffentlichen, so dass verwandte Prozesse den Inhalt der grösseren Abhandlungen bilden, habe ich mich dazu entschlossen, bevor ich meine Untersuchungen über die Affinität des Sauerstoffs zu den Metalloiden den Annalen übegebe, diejenigen Untersuchungen zusammenzustellen, welche die Oxydations- und Reductionsmittel betreffen und gewissermassen den Schlüssel zu den ferneren Publikationen enthalten.

Aus der an Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie eingesandten Abhandlung über diesen Gegenstand werde ich hier in aller Kürze die wichtigsten Zahlenwerthe und ihre Anwendungen mittheilen.

Ich brauche wohl kaum hervorzuheben, dass ich mich ganz besonders bemüht habe, die vorliegenden Zahlenwerthe so genau wie nur möglich zu bestimmen, weil sie die Grundlage für viele spätere Berechnungen bilden, und die Arbeit ist deshalb bedeutend weitläufiger und beschwerlicher gewesen, als man nach den wenigen Zahlenresultaten geneigt sein könnte zu glauben.

Nur einzelne der zu besprechenden Reactionen sind früher untersucht worden, die Resultate stimmen aber bis auf eine Ausnahme nicht mit den meinigen überein. Die von mir mitgetheilten Resultate stützen sich auf keine fremden Untersuchungen; sie sind entweder die Resultate meiner direkten Bestimmungen, oder sie stützen sich auf meine schon früher publicirten Untersuchungen.

Die Untersuchung umfasst 4 Reductionsmittel und 7 Oxydationsmittel, welche für eine Mehrzahl von Reductions- und Oxydationsprocessen auf nassem Wege ausreichen werden. Die Reductionsmittel sind:

schweflige Säure,
 schwefelsaures Eisenoxydul,
 Eisenchlorür,
 Zinnchlorür

und die Oxydationsmittel:

Chlor und Brom,
 unterchlorige Säure,
 übermangansaures Kali,

Manganhyperoxyd,
Chromsäure und
Wasserstoffhyperoxyd.

Zur Bestimmung der Reactionsconstanten dieser Körper dienen die in der folgenden Tafel I. mitgetheilten Wertbe. Es enthält die erste Spalte die Nummern der entsprechenden Versuche, durch welche sich das Detail der Untersuchung leicht in den Annalen der Physik und Chemie finden lässt; die zweite Spalte enthält die Bezeichnung für den Process, und die dritte Spalte die diesem entsprechende Wärmeentwicklung oder R.

Tafel I.

Die direkten Resultate der Versuchsreihen.

Nr.	Der Process.	R.
526 — 528	(SO ² Aq, Cl ²)	73907 ^o
532 — 536	(2 FeCl ² Aq, Cl ²)	54810
537 — 539	(2 FeSO ⁴ Aq, Cl ²)	47039
540 — 541	(2 FeCl ² HCl Aq, ClOH Aq)	55530
542 — 543	(Sn Cl ² . ClH Aq, ClOH Aq)	74595
544 — 545	(10 FeCl ² . Cl ² H ² Aq, Mn ² O ⁸ K ² Aq)	289280
546 — 547	(5 Sn Cl ² . Cl ⁴ H ⁴ Aq, Mn ² O ⁸ K ² Aq)	328590
548 — 549	(3 MnSO ⁴ Aq, Mn ² O ⁸ K ² Aq)	41040
550 — 551	(MnO, 2 FeSO ⁴ . SO ³ Aq)	44988
552 — 553	(3 Sn Cl ² . Cl ² H ² Aq, 2 CrO ³ Aq)	219560
554 — 555	(Sn Cl ² . Cl ² H ² Aq, H ² O ² Aq)	86920
529 — 531	(SO ² , Aq)	7699
556 — 557	(Cl ² , Aq)	4870

Es sind demnach in diesen Versuchen die obengenannten 4 Reductionsmittel mit den ebenfalls genannten Oxydationsmitteln oxydirt worden und die Wärmeentwicklung gemessen. Aus diesen Zahlen lassen sich nun mit Benutzung mehrerer von mir früher bestimmten und publicirten Zahlen die fraglichen Reactionsconstanten berechnen. Die Berechnung bietet an und für sich kein Interesse dar; sie geschieht ganz nach den von mir entwickelten Principien, und ich habe vor Kurzem in diesen Berichten V, 1014 einige Beispiele derartiger Berechnungen mitgetheilt; ich gebe hier deshalb nur eine Zusammenstellung der Resultate in der für die Anwendung geeigneten Form.

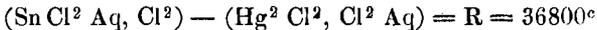
Es ist zweckmässig, die Reactionsconstanten der Reductionsmittel sowohl für Sauerstoff, als für Chlor berechnet zu haben, um sie direkt benutzen zu können; ich gebe deshalb in der folgenden Tafel II die Wertbe beider Reihen.

Tafel II.
Die Reactionsconstanten der Reductionsmittel.

Der Process.	Q.	
(SO ² Aq, Cl ²)	73907°	} für 1 Mol. Chlor,
(2 FeCl ² Aq, Cl ²)	54810	
(2 FeSO ⁴ Aq, Cl ²)	47039	
(SnCl ² Aq, Cl ²)	73875	
(SO ² Aq, O)	63634	} für 1 Atom Sauerstoff.
(2 FeCl ² Aq, O, H ² Cl ² Aq)	44537	
(2 FeSO ⁴ Ag, O, SO ³ Aq)	36800	
(SnCl ² Aq, O, H ² Cl ² Aq)	63602	

Die Bedeutung dieser Zahlen ist die folgende. Wenn eins dieser Reductionsmittel benutzt wird, um einem Chlor oder Sauerstoff enthaltenden Körper Chlor oder Sauerstoff zu entziehen, und die Wärmetönung bei diesem Prozesse sei V für jedes entzogene Molekül Chlor oder Atom Sauerstoff, dann entspricht Q—R derjenigen Wärmemenge, welche zur Zersetzung der Chlor- oder Sauerstoffverbindung verbraucht worden ist.

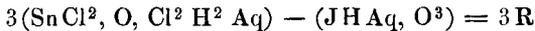
Wirkt z. B. Zinnchlorür auf einen Ueberschuss von Quecksilberchlorid, so dass sich Quecksilberchlorür niederschlägt, und sei die Wärmeentwicklung pro Molekül Zinnchlorür R = 36800°, dann ist die Reactionsformel



und es ist nach obigen Zahlen

$$Q - R = 73875^\circ - 36800^\circ = (\text{Hg}^2 \text{ Cl}^2, \text{Cl}^2, \text{Aq}).$$

Oder es wirke Zinnchlorür auf Jodsäure reducierend, und die Wärmeentwicklung für jedes Molekül Zinnchlorür sei R = 53480°, dann haben wir folgende Reactionsformel



und es wird demnach

$$3(Q - R) = 3(63602^\circ - 53480^\circ) = (\text{JH Aq, O}^3).$$

Wollte man nach den oben gefundenen Zahlen die Reductionsmittel ihrer Stärke nach gruppieren, dann könnte man geneigt sein, die schweflige Säure und das Zinnchlorür als gleich stark anzusehen, für schwächer dagegen das Eisenchlorür und als am schwächsten das Eisensulfat. Aber die Reductionsmittel wirken nicht immer nach der Grösse ihrer Reactionsconstanten, und man muss je nach der Natur des zu verdünnenden Körpers sein Reductionsmittel wählen.

Die Oxydationsmittel wirken je nach ihrer Natur in etwas verschiedene Art. Chlor und Brom oxydiren unter Zersetzung des

Wassers und Bildung von Wasserstoffsäuren; unterchlorige Säure, ClOH wirkt oxydirend, indem es in Chlorwasserstoffsäure übergeht; das übermangansaure Kali, das Manganhyperoxyd und die Chromsäure werden in sauren Flüssigkeiten benutzt, und es wirkt demnach die Säure zur Bildung von Salzen; das Wasserstoffhyperoxyd zersetzt sich dagegen direkt in Sauerstoff und Wasser. In der folgenden Tafel III. sind nur diejenigen Wärmetönungen angegeben, welche resultiren, wenn diese Körper in besprochener Art unter Sauerstoffabgabe zersetzt werden. Die erste Spalte enthält den Ausdruck für die Reaction; die zweite die dieser entsprechende Wärmetönung; die dritte die Anzahl der Sauerstoffatome, welche durch die Reaction disponibel werden, und die vierte Spalte die Wärmetönung auf ein Atom Sauerstoff berechnet.

Tafel III.
Reactionsconstanten der Oxydationsmittel.

Reaction.	Q'	Disponibler Sauerstoffatome.	Q pro 1 Atom Sauerstoff.
(Cl ² , H ² , Aq) — (H ² , O)	10273 ^c	1	10273 ^c
(Cl ² Aq, H ²) — (H ² , O)	5404	1	5403
(Br ² , H ² , Aq) — (H ² , O)	— 11605	1	— 11605
(Br ² Aq, H ²) — (H ² , O)	— 12683	1	— 12683
(Cl, H, Aq) — (Cl, O, H, Aq)	10993	1	10993
(Mn ² O ⁸ K ² Aq, 6HClAq)	65587	5	13117
(Mn ² O ⁸ K ² Aq, 3SO ³ Aq)	76437	5	15287
(Mn ² O ⁸ K ² Aq, 2HClAq)	59595	3	19865
(Mn ² O ⁸ K ² Aq, SO ³ Aq)	63385	3	21128
(MnO, SO ³ Aq)	6526	1	6526
(2CrO ³ Aq, 3SO ³ Aq)	36884	3	12295
— (2MnO, O ³ , 2K̄Aq)	32095	3	10698
— (2M̄n, O ⁵ , 2K̄Aq)	— 7813	5	— 1563
— (M̄n, O)	— 19954	1	— 19954
— (2Cr, O ³ , Aq)	— 12436	3	— 4145
— (H ² O, O, Aq)	+ 23318	1	+ 23318

Die Bedeutung und Anwendung dieser Zahlen ist folgende: Wird ein Körper durch eins der besprochenen Oxydationsmittel oxydirt, dann wird die Wärmeentwicklung, welche diesen Process begleitet, für jedes wirkende Sauerstoffatom um den für das fragliche Oxydationsmittel mit Q bezeichneten Werth grösser als diejenige, welche resultiren würde, wenn der Körper direkt durch Sauerstoff oxy-

dirt würde. Giebt der durch diese Mittel vollzogene Oxydationsprocess R Wärmeeinheiten pro Atom Sauerstoff, dann ist $R - Q$ diejenige Wärmemenge, welche der Oxydation durch freien Sauerstoff entsprechen würde.

Wird z. B. schweflige Säure in wässriger Lösung durch gasförmiges Chlor oxydirt, dann ist pro Molekül Chlor die Wärme oder $R = 73907^\circ$, und es resultirt demnach die Wärmeentwicklung bei der direkten Oxydation

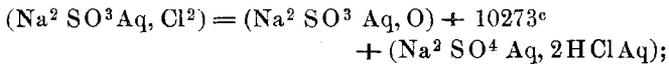
$$R - Q = 73907^\circ - 10273^\circ = (\text{SO}_2 \text{ Aq, O}).$$

Hier wird demnach die Wärme des fraglichen Processes um 10273° grösser, als sie bei der direkten Oxydation sein würde; hätte man aber anstatt gasförmigen Chlors eine Lösung von Brom in Wasser verwandt, dann wäre im Gegentheil die Wärme des Processes um 12683° geringer, als diejenige der direkten Oxydation ausgefallen.

Die Reactionsconstanten sind für dieselbe Sauerstoffmenge sehr verschieden gross; es giebt demnach derselbe Körper, wenn er durch verschiedene Oxydationsmittel oxydirt wird, ungleich grosse Wärmeentwicklung. Am grössten wird diese Wärmeentwicklung bei der Benutzung von Wasserstoffhyperoxyd, nämlich um 23318° grösser als bei der direkten Oxydation. Dann folgt das übermangansaure Kali, aber hier ist die Grösse der Wärmeentwicklung verschieden, je nach der Art der Zersetzung. Am grössten wird sie, wenn das Salz sich unter Bildung von Manganhyperoxyd und Abgabe von 3 Atomen Sauerstoff zersetzt. Ist bei diesem Prozesse die zur Bildung des normalen Kaliumsulfats nöthige Menge Schwefelsäure zugegen, dann beträgt die Wärmeentwicklung (siehe oben) 21128° pro Atom Sauerstoff. Zersetzt das übermangansaure Kali sich aber so, dass es unter Abgabe von 5 Atomen Sauerstoff sich in normales Mangan- und Kaliumsulfat umsetzt, so wird die Wärmeentwicklung pro Atom Sauerstoff nur 15287° . Man darf aber hieraus nicht schliessen, dass eben dasjenige Oxydationsmittel, welches die grösste Wärmemenge geben würde, das geeignetste für die Oxydation sein sollte. Es herrscht in dieser Beziehung keine solche Regel, wenigstens nicht bei den Temperaturen und solchen Verdünnungsgraden der Lösungen, wie man sie für thermochemische Zwecke zweckmässig anwenden kann. Man muss deshalb je nach der Natur der Körper, welche man zu oxydiren wünscht, bald das eine und bald ein anderes Oxydationsmittel wählen, und am besten ein solches, welches schnell und vollständig wirkt.

In dieser Beziehung muss man immer den fraglichen Process genau untersuchen. Erstens ist die Reaction nicht immer vollständig, obgleich sie schnell und scharf verläuft; wenn man z. B. die Oxydationswärme der schwefligen Säure mittelst übermangansaures Kalis bestimmen wollte, dann würde das Resultat nicht der supponirten Bildung von Schwefelsäure entsprechen; denn die Oxydation ist nicht

vollständig, und es bildet sich immer neben der Schwefelsäure auch Unterschweifelsäure, wodurch das Resultat zu klein wird. Zweitens können oft die durch die Reduction und Oxydation entstandenen Körper auf einander wirken und Nebenwirkungen hervorbringen, die auf das Resultat einen merklichen Einfluss haben können. Wenn z. B. Chlor auf eine Lösung von schwefligsaurem Natron wirkt, dann wird freilich die Säure in Schwefelsäure vollständig umgeändert, aber die Wärmeentwicklung entspricht nicht der Bildung von schwefelsaurem Natron und Chlorwasserstoffsäure; die letzte Säure reagirt nämlich auf das schwefelsaure Salz, und durch diese Reaction findet nach meinen publicirten Versuchen eine bedeutende Wärmeentwicklung statt. Die vollständige Reaction wird demnach



wollte man das letzte Glied, welches — 3494° beträgt, vernachlässigen, so würde ein bedeutender Fehler in der Bestimmung der Reaction ($\text{Na}^2 \text{SO}^3 \text{Aq, O}$) entstehen.

In meinen schon publicirten zahlreichen Bestimmungen wird man für sehr viele Fälle die für solche Correctionen nöthigen Zahlenwerthe finden. Fordert die Berechnung einer Reaction Kenntniss anderer Reactionen, als die von mir veröffentlichten oder derjenigen, welche sich daraus berechnen lassen, so müssen selbstverständlich specielle Versuche angestellt werden.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, März 1873.

80. Julius Thomsen: Ueber die gemeinschaftliche Affinitätsconstante.

(Eingegangen am 15. März.)

In diesen Berichten V, 170 habe ich das von mir schon vor 20 Jahren (Pogg. Ann. XCII, 44) nachgewiesene Phänomen der Affinität als Multiple einer gemeinschaftlichen Constante näher erörtert und eine grosse Anzahl von chemischen Processen besprochen, deren Wärmetönungen Multipla einer gemeinschaftlichen Grösse sind, welche um 18000° herum liegt.

Aus der genannten Mittheilung werde ich zur Vergleichung zwei Reihen solcher Prozesse hier recapituliren, nämlich:

