

131. Julius Thomsen: Ueber die Affinität des Sauerstoffs zum Chlor, Brom und Jod.

(Eingegangen am 2. April.)

Von den Sauerstoffverbindungen des Chlor, Brom und Jod habe ich folgende bezüglich ihrer Bildungswärme untersucht, nämlich Chlorsäure, Bromsäure, Jodsäure, unterchlorige Säure und Ueberjodsäure. Von diesen Körpern sind schon früher die Chlorsäure, die unterchlorige Säure und die Jodsäure untersucht worden. Die Resultate stimmen besonders für erstere durchaus nicht mit den meinigen überein.

1. Die Chlorsäure. Die Bildungswärme dieser Säure habe ich sowohl auf trockenem als auf nassem Wege bestimmt; erstere Bestimmung wurde durch Zersetzung des chlorsauren Kalis in der Hitze letztere durch Reduction der Chlorsäurelösung mittelst schwefliger Säure durchgeführt. Erstere Untersuchung habe ich schon vor mehr als 20 Jahren durchgeführt (Pogg. Ann. 92, 53); da das Resultat aber ausserordentlich stark von dem von Favre und Silbermann erreichten abwich, habe ich es durch eine Untersuchung auf nassem Wege controlirt. Das neue Resultat stimmt ganz mit meinem älteren überein.

Das Resultat der Versuche über die Zersetzung auf trockenem Wege ist folgendes: Bei der Zersetzung des chlorsauren Kali's in Sauerstoff und Chlorkalium auf trockenem Wege findet pro Molekül des Salzes eine Wärmeentwicklung von 9713° statt; d. h.

$$-(\text{Cl K}, \text{O}^3) = 9713^\circ,$$

Aus dieser Grösse berechnet sich nun die Bildungswärme der Chlorsäure in wässriger Lösung durch folgende Formeln:

$$\begin{aligned} (\text{K}^2, \text{Cl}^2, \text{O}^6) + 2(\text{K Cl O}^3, \text{Aq}) &= (\text{K}^2, \text{O}, \text{Aq}) + (\text{Cl}^2, \text{O}^5, \text{Aq}) \\ &\quad + (2\bar{\text{K}} \text{Aq}, \text{Cl}^2 \text{O}^5 \text{Aq}) \\ (\text{K}^2, \text{Cl}^2) + 2(\text{K Cl}, \text{Aq}) &= (\text{K}^2, \text{O}, \text{Aq}) + 2(\text{Cl}, \text{H}, \text{Aq}) \\ &\quad + 2(\bar{\text{K}} \text{Aq}, \text{Cl H Aq}) - (\text{H}^2, \text{O}). \end{aligned}$$

Durch Subtraction dieser beiden Gleichungen fällt das gemeinschaftliche Glied $(\text{K}^2, \text{O}, \text{Aq})$ hinweg, und da alle übrigen Grössen mit Ausnahme von $(\text{Cl}^2, \text{O}^5, \text{Aq})$ von mir bestimmt sind, wird dieses Glied gefunden. Bekanntlich ist die Differenz

$$(\text{K}^2, \text{Cl}^2, \text{O}^6) - (\text{K}^2, \text{Cl}^2) = 2(\text{Cl K}, \text{O}^3) = -19426^\circ;$$

d. h. die Wärmeabsorption bei der Bildung von 2 Mol. chlorsauren Kali's aus Chlorkalium und Sauerstoff. Die für die Berechnung zu benutzenden Werthe sind nach meinen Untersuchungen folgende.

$$\begin{aligned}
 (\text{K Cl O}^3, \text{Aq}) &= -10044^{\circ} \\
 (\text{K Cl}, \text{Aq}) &= -4440 \\
 (\text{Cl K}, \text{O}^3) &= -9713 \\
 (2 \overline{\text{K}} \text{Aq}, \text{Cl}^2 \text{O}^5 \text{Aq}) &= 27520 \\
 2 (\overline{\text{K}} \text{Aq}, \text{Cl H Aq}) &= 27500 \\
 (\text{Cl}, \text{H}, \text{Aq}) &= 39315 \\
 (\text{H}^2, \text{O}) &= 68357
 \end{aligned}$$

und es resultirt dann

$$(\text{Cl}^2, \text{O}^5, \text{Aq}) = -20381^{\circ};$$

d. h. die Bildung der wässrigen Lösung von Chlorsäure aus Chlor, Sauerstoff und Wasser würde mit einer Wärmeabsorption von 20381° verbunden sein.

Da ferner

$$2 (\text{Cl}, \text{O}^3, \text{H}, \text{Aq}) = (\text{Cl}^2, \text{O}^5, \text{Aq}) + (\text{H}^2, \text{O})$$

erhalten wir für die Bildung des Hydrats

$$(\text{Cl}, \text{O}^3, \text{H}, \text{Aq}) = 23988^{\circ};$$

d. h. die Bildung des Chlorsäurehydrats in wässriger Lösung aus Chlor, Sauerstoff, Wasserstoff und Wasser würde von einer Wärmeentwicklung von 23988° begleitet sein.

Bei der Reduction der Chlorsäurelösung mittelst schwefliger Säure auf nassem Wege bildet sich Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure. Für jedes Molekül Chlorsäurehydrat beträgt die Wärmeentwicklung

$$\text{R} = (\text{Cl O}^3 \text{H Aq}, 3 \text{SO}^2 \text{Aq}) = 206324^{\circ}.$$

und diese ist aus folgenden Gliedern zusammengesetzt:

$$\text{R} = 3 (\text{SO}^2 \text{Aq}, \text{O}) + (\text{Cl}, \text{H}, \text{Aq}) - (\text{Cl}, \text{O}^3, \text{H}, \text{Aq}).$$

Da nun nach meinen vor Kurzem publicirten Untersuchungen über die Oxydations- und Reductionsmittel

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

so resultirt für die gesuchte Reaction

$$(\text{Cl}, \text{O}^3, \text{H}, \text{Aq}) = 23893^{\circ}.$$

Dieses Resultat stimmt ganz mit dem durch die Zersetzung auf trockenem Wege gefundenen überein. Es war diese doppelte Untersuchung nothwendig, um jeden Zweifel über die Genauigkeit der Resultate zu entfernen. Vergleichen wir nun mein Resultat mit dem von Favre (*Journ. de pharm. et de chim.* XXIV, 316) gefundenen; dann ist

$$(\text{Cl}^2, \text{O}^5, \text{Aq}) = \begin{cases} -130470^{\circ} \text{ Favre} \\ -20477 \text{ Thomsen.} \end{cases}$$

Die von Favre bestimmte Zahl ist demnach mehr als sechsmal so gross als die meinige. Die Bestimmung des Hrn. Favre ist mit dem Quecksilbercalorimeter gemacht, indem Chlor durch concentrirte, mit Chlorkalium gesättigte Kalilösung absorhirt

wurde. Dass hier ein Irrthum vorliegt, entweder in der Messung der Wärme oder in den Principien für die Berechnung, ist zweifellos, da ich die Bestimmung sowohl auf trockenem als auf nassem Wege und zwar mit übereinstimmenden Resultaten durchgeführt habe.

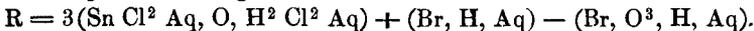
Benutzen wir das Mittel meiner beiden oben besprochenen Bestimmungen, dann erhalten wir folgende Grössen für die Chlorsäure:

$$\left. \begin{aligned} (\text{Cl}, \text{O}^3, \text{H}, \text{Aq}) &= 23940^c \\ (\text{Cl H Aq}, \text{O}^3) &= -15375 \\ (\text{Cl}^2, \text{O}^5, \text{Aq}) &= -20477 \\ (2 \bar{\text{K}} \text{Aq}, \text{Cl}^2 \text{O}^5 \text{Aq}) &= 27520 \\ (\text{K Cl O}^3, \text{Aq}) &= -10044 \\ (\text{Cl K}, \text{O}^3) &= -9761 \\ (\text{Cl K Aq}, \text{O}^3) &= -15365 \end{aligned} \right\} \text{Thomsen.}$$

2. Die Bromsäure. Zur Bestimmung der Affinität des Broms zum Sauerstoff wurde die wässrige Lösung der Bromsäure mit einer Lösung von Zinnchlorür reducirt, welche 2 Mol. Chlorwasserstoffsäure enthielt. Die Wärmeentwicklung betrug

$$\text{R} = (\text{Br O}^3 \text{H Aq}, 3 \text{Sn Cl}^2 \text{H}^2 \text{Cl}^2 \text{Aq}) = 213792^c,$$

und entspricht der folgenden Reaction



Da nun nach meinen publicirten Untersuchungen über die Oxydations- und Reductionsmittel

$$(\text{Sn Cl}^2 \text{Aq}, \text{O}, \text{H}^2 \text{Cl}^2 \text{Aq}) = 63602^c$$

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

resultirt der fragliche Werth

$$(\text{Br}, \text{O}^3, \text{H}, \text{Aq}) = 5384^c.$$

Aus dieser Grösse berechnet sich ganz wie oben gezeigt die Affinität des Brom zum Sauerstoff in den folgende Processen

$$\left. \begin{aligned} (\text{Br}, \text{O}^3, \text{H}, \text{Aq}) &= 5384^c \\ (\text{Br H Aq}, \text{O}^3) &= -22992 \\ (\text{Br}^2, \text{O}^5, \text{Aq}) &= -57589 \end{aligned} \right\} \text{Thomsen.}$$

Es ist demnach die Affinität zwischen den Bestandtheilen der Bromsäure durchgehend bedeutend geringer als diejenige, welche sich bei der Chlorsäure zeigt. Dieses Resultat wird wohl etwas Unerwartes sein; denn man ist gewöhnlich dazu geneigt, dem Brom grössere Affinität zum Sauerstoff als dem Chlor beizulegen. Die Untersuchung zeigt aber, dass dieses nicht der Fall ist; die Affinität ist für das Brom bedeutend schwächer, was auch gut mit der äusserst leichten Zersetzbarkeit der Bromsäure, die kaum das Concentriren im Wasserbad verträgt, in Uebereinstimmung ist.

3. Die Jodsäure. Ich habe diese Säure in derselben Weise wie die Bromsäure untersucht, d. h. mit Zinnchlorür in wässriger Lösung reducirt. Die Wärmeentwicklung war

$$(J O^3 H Aq, 3 Sn Cl^2 H^2 Cl^2 Aq) = 160440^{\circ}.$$

Ich habe gleichzeitig die Lösungswärme des Jodsäurehydrats und seine Neutralisationsphänomene untersucht. Für den erstern Werth habe ich gefunden

$$(J O^3 H, Aq) = -2166^{\circ},$$

indem die Wassermenge 200 Moleküle für jedes Säuremolekül betrug.

Die Neutralisationsphänomene der Jodsäure bieten nichts Eigenthümliches dar; ich habe ganz in Uebereinstimmung mit meinen Untersuchungen über die übrigen Säuren die Wärme der Neutralisation sowohl bei der Bildung des normalen Kalisalzes, als diejenige, welche einem Ueberschuss der Säure oder der Basis entspricht, bestimmt, und es wurde gefunden

$$(\overline{K} Aq, J O^3 H Aq) = 13808^{\circ}$$

$$(\overline{K} Aq, J O^3 K Aq) = 608$$

$$(J O^3 H Aq, J O^3 K Aq) = 192.$$

Die Neutralisationswärme der Jodsäure ist demnach mit derjenigen der Mehrzahl von Säuren (etwa 13750°) übereinstimmend, und das Molekül der Jodsäure ist als einbasisch zu betrachten.

In der oben angegebenen Art lassen sich nun die Affinitätsverhältnisse in der Jodsäure aus den mitgetheilten Zahlen berechnen, indem

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

Es wird dann

$$\left. \begin{array}{l} (J, O^3, H) = 45703^{\circ} \\ (J, O^3, H, Aq) = 43537 \\ (J H Aq, O^3) = 30366 \\ (J^2, O^5, Aq) = 18717 \\ (J O^3 H, Aq) = -2166 \\ (J O_3 H Aq, \overline{K} Aq) = 13808 \end{array} \right\} \text{Thomsen.}$$

Die Jodsäure ist schon früher von Ditte untersucht worden (*Ann. chim. phys.* (4) 21, 59), indem er Jodsäure durch amorphen Phosphor im Quecksilbercalorimeter zersetzte. Diese Bestimmung ist aber durchaus unsicher: erstens, weil sie sich auf die höchst unsichere, von Favre mit dem Quecksilbercalorimeter bestimmte Oxydationswärme des amorphen Phosphor stützt, und zweitens, weil der Versuch selbst mit dem Quecksilbercalorimeter ausgeführt worden ist. Es ist gefunden

$$(J^2, O^5, Aq) = \begin{cases} 26018^{\circ} \text{ Ditte} \\ 18717 \text{ Thomsen.} \end{cases}$$

Die Oxydationswärme des Jods ist demnach von Hrn. Ditte um etwa 40 pCt. zu hoch geschätzt worden.

Die Affinität des Jods zum Sauerstoff ist bedeutend grösser als

diejenigen des Chlor und des Brom; ich werde unten die Sache näher besprochen.

4. Die Ueberjodsäure. Ueber diese Säure habe ich ganz dieselben Untersuchungen angestellt wie über die Jodsäure. Es wurde die Säure mit Zinnchlorür reducirt, um die Affinität des Jod zum Sauerstoff in dieser Verbindung zu bestimmen. Das Resultat war

$$(J O^4 H Aq, 4 Sn Cl^2 . H^2 Cl^2 Aq) = 227480^{\circ}$$

und in bekannter Weise berechnet sich daraus mit Hülfe der mitgetheilten Zahlen

$$(J, O^4, H, Aq) = 40100^{\circ}.$$

Für die latente Lösungswärme des Hydrats der Ueberjodsäure fand ich

$$(J O^6 H^5, Aq) = - 1379^{\circ}.$$

Meine Untersuchung über die Neutralisation der Ueberjodsäure habe ich schon (diese Berichte VI, 2) publicirt; man wird sich erinnern dass das Molekül $J O^6 H^5$ sich dadurch als zweibasisch und fünfatomig herausstellte ¹⁾.

Es berechnen sich nun folgende Werthe für die Ueberjodsäure.

$$\left. \begin{aligned} (J, O^4, H, 2H^2 O) &= 41480^{\circ} \\ (J, O^4, H, Aq) &= 40100 \\ (J H Aq, O^4) &= 26930 \\ (J^2, O^7, Aq) &= 11843 \\ (J O^6 H^5, Aq) &= - 1380 \\ (\bar{K} Aq, H^5 O^6 J Aq) &= 5150 \\ (2\bar{K} Aq, H^5 O^6 J Aq) &= 26590 \end{aligned} \right\} \text{Thomson.}$$

Die Affinität zwischen den Bestandtheilen der Ueberjodsäure ist demnach durchgehend etwas geringer als diejenige der Jodsäure, aber die Affinität ist doch wie in der Jodsäure stets positiv.

5. Die unterchlorige Säure. Meine Untersuchungen über diese Säure habe ich schon im Abschnitt über die Oxydations- und Reductionsmittel beschrieben: ich gebe hier nur die Zahlenwerthe

$$\left. \begin{aligned} (Cl, O, H, Aq) &= 28322^{\circ} \\ (Cl, H Aq (O) &= - 10993 \\ (Cl^2, O, Aq) &= - 11713 \\ (\bar{K} Aq, Cl O H Aq) &= 9685 \end{aligned} \right\} \text{Thomson.}$$

Für die Reaction (Cl^2, O, Aq) hat Favre l. c. den Werth $- 15000^{\circ}$ gefunden; da er aber diese Werthe durch Zersetzung der unterchlorigen Säure mit Chlorwasserstoffsäure erhalten hat, und da diese Reac-

¹⁾ Es ist ein Irrthum, wenn Hr. Lothar Meyer (Berichte VI. 101) der Meinung ist, ich habe das Jod als einwerthig in die Schablone eingeführt; es ist als dreiwertig und das Radical „JO“ als einwerthig angenommen.

tion nach meinen Untersuchungen mit der Concentration sich ändert, kann der von Favre gefundene Werth nicht genau sein.

6. Chlor, Brom und Jod zeigen demnach in ihren Sauerstoffverbindungen ganz andere Verhältnisse als in den Wasserstoffsäuren. In den Wasserstoffsäuren ist die Affinität so, dass das Brom bezüglich der Grösse der Affinität zwischen dem Chlor und dem Jod zu stehen kommt, und zwar ist die Affinität des Chlor zum Wasserstoff die grösste; für das Jod ist sie in der gasförmigen Säure gar negativ. Nach meinen publicirten Untersuchungen ist, je nachdem „R“ Chlor, Brom oder Jod bezeichnet

	Cl	Br	J
(R, H)	22001°	8440°	— 6036°
(R, H, Aq)	39315	28376	13171

Es liegt demnach die Affinität des Broms annähernd in der Mitte zwischen derjenigen des Chlor und des Jods. Dieses Verhalten war schon früher in seinen Hauptzügen durch die Untersuchungen von Favre und Silbermann bekannt und stimmt ganz mit den bekannten Phänomenen, dass Chlor Brom und Brom Jod aus seinen Wasserstoff- oder Metallverbindungen auszuschneiden vermag. In den Sauerstoffverbindungen ist es aber ganz anders.

Schon lange war es bekannt, obgleich die entsprechenden Werthe nicht quantitativ bestimmt waren, dass das Jod eine grössere Affinität für Sauerstoff als das Chlor besitzt: denn Jod scheidet mit Leichtigkeit und unter bedeutender Wärmeentwicklung Chlor aus dem chlor-sauren Kali, indem sich jodsaures Salz bildet. Es wäre demnach zu erwarten, dass auch Brom eine stärkere Affinität zum Sauerstoff als Chlor besässe. Meine Untersuchung haben aber ein ganz anderes, ich möchte sagen, ganz unerwartetes Resultat ergeben.

Bezüglich der Affinität zum Sauerstoff steht das Chlor zwischen dem Brom und dem Jod, und hält etwa die Mitte zwischen den beiden; denn es ist

	Cl	Br	J
(R, O ³ , H, Aq)	23940°	5384°	43537°
(R ² , O ⁵ , Aq)	— 20477	— 57589	+ 18717.

Das Jod hat die grösste, das Brom die kleinste Affinität für Sauerstoff, und da

$$\frac{1}{2}(43537 + 5384) = 24460^{\circ}$$

$$\frac{1}{2}(18717 - 57589) = - 19936$$

liegt die Affinität des Chlors etwa in der Mitte zwischen derjenigen des Brom und des Jods.

Ich habe schon oben besprochen, dass diese Stellung der Bromsäure als derjenigen der drei Säuren, deren Bestandtheile am schwäch-

sten gebunden sind, gut mit der äusserst leichten Zersetzbarkeit dieser Säure stimmt. Es möchte aber das Resultat der theoretischen Untersuchung mit dem ganzen chemischen Verhalten der Säuren dieser drei Körper zusammengehalten, zugleich zu dem nicht unwichtigen Schlusse führen, dass Chlor und Brom, obgleich mit dem Jod sehr verwandt, doch als eine besondere Gruppe von Körpern zu betrachten sind, die sich in vieler Beziehung von dem Jod trennt. (Siehe auch meine Abhandlung: Pogg. Ann. 1873 No. 3).

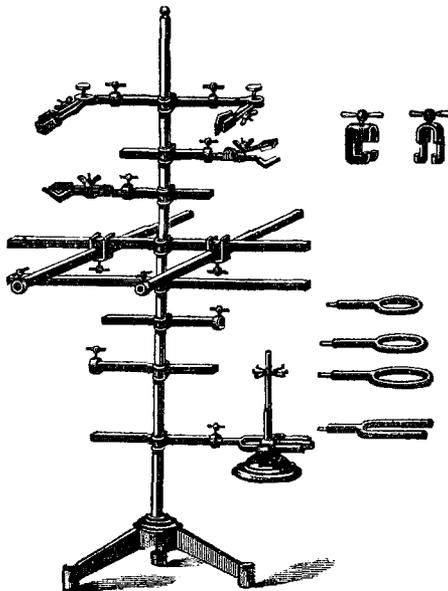
Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, März 1873.

132. Rob. Muencke: Ein Universalstatif.

Mit Abbildung.

(Eingegangen am 3. April.)

Seit längerer Zeit bin ich mit Verbesserungen der Statife für chemische Laboratorien beschäftigt gewesen. Von der Voraussetzung ausgehend, dass Festigkeit, leichte Handhabung und ausgedehnteste Anwendbarkeit Hauptbedingungen eines brauchbaren Statifes sind, habe ich ein Universalstatif construiert, das sich bereits viele Anerkennung erworben hat.



Die von mir construirten beweglichen Muffen ermöglichen mittelst nur einer Knebelschraube jede beliebige Befestigung des Halters und