

Das ist fast das Gegentheil der Vorstellung, welche sich unsere Vorfahren machten, als sie die Regel aufstellten:

„Jeder Stoff ist für einfach zu erachten, bis die Zusammengesetztheit desselben dargethan ist.“

Indess haben sich die Zeiten seitdem geändert.

Hr. H. Kopp äussert sich darüber (Ann. der Chem. u. Pharm. 3. Suppl. 64 u. 65, S. 337) folgendermaassen:

„Inwiefern ein Körper als ein Element zu betrachten sei, ist etwas Relatives, sofern es abhängig ist von und von der Zuverlässigkeit der Schlussfolgerungen, welche die theoretische Chemie ziehen kann.

Rotterdam, den 24. April 1873.

155. Julius Thomsen: Thermochemische Bestimmung der Affinität des Sauerstoffs zum Schwefel, Selen und Tellur.

(Eingegangen am 19. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In einer früheren Mittheilung (d. Berichte V, 1014) habe ich einige Resultate meiner Untersuchung über die Affinität des Sauerstoffs zum Schwefel gegeben; ich werde nun hier meine Resultate bezüglich Selen und Tellur mittheilen und sie mit jenen vergleichen. Aus den an genanntem Orte mitgetheilten Tafeln findet man für die zwei wichtigsten Oxyde des Schwefels, nämlich für die schweflige Säure und für die Schwefelsäure, folgende Zahlen als Ausdruck für die Affinität

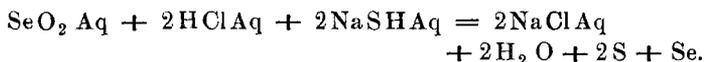
$$(S, O^2, Aq) = 73770^c$$

$$(S, O^3, Aq) = 142404$$

$$(SO^2 Aq, O) = 63634$$

Meine Untersuchungen über die Oxydation des Selen und Tellurs beziehen sich auf eben dieselben Reactionen.

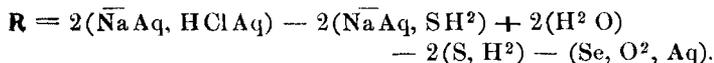
1. Selen. Zur Bestimmung der Affinität des Sauerstoffs zum Selen in der selenigen Säure wurde eine wässrige Lösung derselben mittelst einer Lösung von Natriumsulfhydrat reducirt. Die Lösung der selenigen Säure wurde zuvor mit 2 Molekül Chlorwasserstoffsäure für jedes Molekül seleniger Säure gemischt, und die Reaction ist alsdann



Wenn das Atomgewicht des Selen als 79.4 angenommen wird, ist die Wärme-Entwicklung, welche diesem Prozesse entspricht,

$$R = (SeO_2 \cdot 2HClAq, 2NaSHAq) = 73398^c.$$

Nach dem oben Entwickelten wird die calorische Reaction die folgende



Nun ist nach meinen publicirten Versuchen

No. 14. ($\bar{N}aAq, HClAq$)	= 13740 ^c
- 239. ($NaAq, SH^2 Aq$)	= 12490
- 505. (H^2, O)	= 68357
- 508 (H^2, S)	= 4512

und es giebt dann die Berechnung

$$(Se, O^2, Aq) = 56792^c.$$

d. h. wenn Selen durch Sauerstoff und Wasser zu einer Lösung von seleniger Säure oxydirt wird, tritt eine Wärme-Entwicklung von 56792^c hervor pr. Atom Selen.

Für die Lösungswärme der selenigen Säure habe ich gefunden

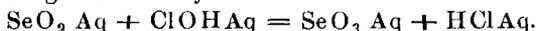
$$(SeO^2, Aq) = - 918^c$$

und es wird demnach

$$(Se, O^2) = 57710^c$$

für die Bildung der wasserfreien selenigen Säure aus Selen und Sauerstoff.

Zur Bestimmung der Affinität zwischen Selen und Sauerstoff in der Selensäure wurde eine wässrige Lösung von seleniger Säure mit unterchloriger Säure oxydirt. Die Reaction ist



Die calorimetrische Bestimmung hat mir folgenden Werth gegeben

$$R = (SeO^2 Aq, ClOHAq) = 29883.$$

Da nach meiner Mittheilung über die Oxydations- und Reductionsmittel die Oxydationsconstante der unterchlorigen Säure 10993^c beträgt, erhält man durch Subtraction dieser Grösse von der gefundenen Zahl den gesuchten Werth

$$(SeO^2 Aq, O) = 18890^c.$$

Addiren wir hierzu den Werth für (Se, O^2, Aq) , dann erhalten wir

$$(Se, O^3, Aq) = 75682^c.$$

Für die Affinität zwischen Selen und Sauerstoff habe ich demnach folgende Werthe bestimmt

$$\left. \begin{array}{l} (SeO^2, Aq) = - 918^c \\ (Se, O^2) = 57710 \\ (Se, O^2, Aq) = 56792 \\ (Se, O^3, Aq) = 75682 \\ (SeO^2 Aq, O) = 18890 \\ (SeO^2, O, Aq) = 17972 \end{array} \right\} \text{Thomsen.}$$

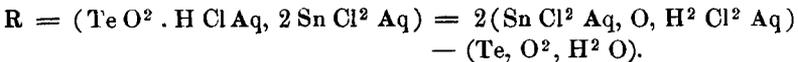
Ich werde gleich diese Zahlen etwas näher besprechen.

2. Tellur. Eine ähnliche Untersuchung wie die eben besprochene habe ich auch über das Tellur durchgeführt. Wegen der Schwierig-

keit, grössere Quantitäten dieses Körpers zu erhalten, habe ich die Versuche mit geringeren Quantitäten, als diejenigen, mit welchen ich gewöhnlich arbeite, durchführen müssen.

Das Hydrat der tellurigen Säure löst sich ohne Wärmetönung in verdünnter Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure. Eine solche Lösung entspricht demnach bezüglich der Berechnungen dem Hydrat der tellurigen Säure.

Die Lösung der tellurigen Säure in Chlorwasserstoffsäure wurde mittelst Zinnchlorür zu Metall reducirt. Die Reaction kann durch folgende Formel ausgedrückt werden.



Nun ist nach meinen Versuchen

$$R = 50300^c$$

und nach meinen publicirten Versuchen über die Reductionsmittel

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

es wird demnach der gesuchte Werth

$$(\text{Te}, \text{O}^2, \text{H}^2 \text{ O}) = 76300^c.$$

Ferner wurde eine Lösung von telluriger Säure in Salpetersäure mittelst übermangansäuren Kalis oxydirt; es bildet sich dann Tellursäure und Manganhyperoxydhydrat. Die Wärmetönung beträgt für jedes Atom Sauerstoff, welches von der tellurigen Säure aufgenommen wird

$$R = 44440^c.$$

Von dieser Grösse ist nun nach meinem publicirten Untersuchungen über Oxydationsmittel abzuziehen

$$Q = 19865^c;$$

und es resultirt dann in runden Zahlen

$$R - Q = (\text{Te O}^2 \text{ Aq}, \text{Cl}) = 24600^c.$$

Wird nun diese Grösse zu der oben gefundenen hinzuaddirt, dann resultirt für die Affinität des Tellurs zum Sauerstoff

$$\left. \begin{array}{l} (\text{Te}, \text{O}^3, \text{Aq}) = 100900^c \\ (\text{Te}, \text{O}^2, \text{H}^2 \text{ O}) = 76300 \\ (\text{Te O}^2 \text{ Aq}, \text{O}) = 24600 \end{array} \right\} \text{Thomsen.}$$

3. Zusammenstellung der Resultate. Die Resultate, bezüglich Selen und Tellur mit denjenigen, welche ich für Schwefel erhalten habe, zusammengestellt, zeigen ein interessantes Phänomen. Ich werde hier nur die 3 Hauptreactionen betrachten, welche die Bildung der beiden Säuren dieser Körper aus ihren Elementen enthält.

	Schwefel	Selen	Tellur
	R = S	R = Se	R = Te
(R, O ² , Aq)	78770 ^c	56790 ^c	76300 ^c
(R, O ³ , Aq)	142400	75680	100900
(RO ² Aq, O)	63630	18890	24600

Welche von diesen drei Reactionen man nun betrachten will, so wird man finden, dass die Zahlen für Selen kleiner sind, als die entsprechenden für Schwefel; d. h. die Affinität zwischen Sauerstoff und Selen in wässriger Lösung ist für beide Oxydationsstufen geringer als die entsprechende zwischen Sauerstoff und Schwefel, und ebenfalls geringer als die Affinität zwischen Sauerstoff und Tellur.

Dieses Resultat mag wohl etwas unerwartet kommen; denn man ist geneigt, sich die Affinitätsverhältnisse in den verschiedenen Gruppen von Elementen als regelmässig mit dem Atomgewicht wachsend oder abnehmend zu denken. Ein solches Verhalten tritt auch in der That bei den Wasserstoffverbindungen hervor, denn bei diesen Verbindungen nimmt die Affinität zum Wasserstoff mit der steigenden Atomzahl ab, sie ist für



Bei den Sauerstoffverbindungen scheint es aber ganz anders zu sein. Ich habe in meiner letzten Mittheilung über die Affinität des Sauerstoffs zum Chlor, Brom und Jod gezeigt, dass sich die Affinität zwischen Brom und Sauerstoff bedeutend geringer stellt, als diejenige zwischen Chlor und Sauerstoff und ebenfalls geringer, als diejenige zwischen Jod und Sauerstoff, so dass die Affinität zum Sauerstoff für



Ganz dasselbe Resultat giebt die Untersuchung über Schwefel, Selen und Tellur; denn auch hier ist die Affinität zum Sauerstoff für

$$\text{S} > \text{Se} < \text{Te}.$$

Es ist wohl bemerkenswerth, dass sowohl in der ersten wie in der zweiten Gruppe von Elementen die beiden ersten Glieder in chemischer Beziehung die grösste Aehnlichkeit haben, dass sie sich aber bedeutend von dem dritten Gliede unterscheiden.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, April 1873.