

285. Julius Thomsen: Die Wärmetönung bei der Bildung der phosphorigen Säure, der Orthophosphorsäure und der unterphosphorigen Säure aus ihren Elementen.

(Eingegangen am 13. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ueber die Wärmeentwicklung bei der Bildung der Säuren des Phosphors liegen ältere Versuche von Andrews, Abria und Favre vor. Es schien mir aber doch angemessen, die erhaltenen Resultate durch eine Reihe von neuen Versuchen zu revidiren und zu vervollständigen. Da die Orthophosphorsäure und die phosphorige Säure sowohl im krystallisirten Zustande wie auch als Flüssigkeit und in wässriger Lösung bekannt sind, so habe ich meine Untersuchung auf alle drei Zustände ausgedehnt; für die unterphosphorige Säure, die sich nach der von mir beschriebenen Methode im krystallisirten Zustande darstellen lässt, habe ich die Untersuchung ebenfalls auf die drei Zustände ausdehnen können.

1. Schmelzwärme und Lösungswärme der phosphorigen Säure.

Wird eine Lösung von phosphoriger Säure eingedampft, bis die Flüssigkeit die Temperatur von 180° zeigt, so bildet sie eine dickflüssige Masse, welche nach einigen Stunden, oft schon nach einigen Minuten, vollständig zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Sehr leicht lässt sich die Krystallisation hervorrufen, wenn man in die abgekühlte Flüssigkeit einen Krystall von phosphoriger Säure hinein legt; es erstarrt dann sehr schnell die ganze Masse unter Wärmeentwicklung, ebenso wie andere überschmolzene Körper. Der Schmelzpunkt der phosphorigen Säure, PO_3H_3 , ist nach meinen Untersuchungen 70° .1. Da die Säure demnach sowohl im krystallisirten, wie im geschmolzenen Zustande bei der gewöhnlichen Lufttemperatur existiren kann, ist es leicht, die Schmelzwärme der Säure zu bestimmen; es ist hinreichend, einerseits die krystallisirte, anderseits die geschmolzene Säure in derselben Wassermenge bei derselben Temperatur zu lösen und die entsprechende Wärmetönung zu messen; die Differenz der beiden Werthe ist dann die Schmelzwärme der Säure.

Es wurden in jedem Versuche etwa $\frac{1}{4}$ Molekül der Säure PO_3H_3 , d. h. etwa 20.5 Grm., in 600 Grm. Wasser, bei einer Temperatur von 18 bis 19° gelöst. Die krystallisirte Säure zeigte in diesen Versuchen eine sehr schwache Wärmeabsorption, nämlich — 126° bis — 132° , im Mittel — 130° . Die flüssige Säure zeigte dagegen eine starke Wärmeentwicklung; in zwei Versuchen 2961 und 2922° , im Mittel 2940° . Es ist demnach:

die Lösungswärme der krystallisirten PO_3H_3	—	130°	pro Molekül,
-	-	-	flüssigen PO_3H_3
-	+	2940	-
die latente Schmelzwärme bei 18°	—	3070	-

Die zur Lösung benutzte Wassermenge betrug etwa 120 Molekül Wasser für jedes Molekül PO_3H_3 ; da dieses 82 wiegt, ist demnach die latente Schmelzwärme für jedes Gramm der Säure nur 37°.4.

2. Schmelzwärme und Lösungswärme der Orthophosphorsäure.

Die Orthophosphorsäure verhält sich wie die phosphorige Säure. Die durch Concentration einer Lösung erhaltene Säure, PO_4H_3 , erstarrt mit der Zeit, obgleich weit schwieriger, als die geschmolzene phosphorige Säure. Dagegen beginnt die Krystallisation augenblicklich, wenn man die Flüssigkeit mit etwas krystallisirter Säure in Berührung bringt. Da die krystallisirte und geschmolzene Säure bei der gewöhnlichen Lufttemperatur gleichzeitig bestehen können, kann die Bestimmung ihrer Schmelzwärme in der oben besprochenen Art gemacht werden. Der Schmelzpunkt der Phosphorsäure, PO_4H_3 , ist nach meiner Untersuchung 38°.6.

Es wurden in jedem Versuche etwa $\frac{1}{4}$ Molekül der Säure in 600 Grm. Wasser bei der Temperatur von 18—19° gelöst und die Wärmetönung gemessen. Sowohl beim Auflösen der krystallisirten, als der geschmolzenen Säure tritt eine Wärmeentwicklung hervor; für die krystallisirte Säure 2680 bis 2698, im Mittel 2690°; für die geschmolzene Säure 5222 bis 5201, im Mittel 5210°.

Es ist demnach:
 die Lösungswärme der krystallisirten PO_4H_3 2690° pro Molekül,
 - - - flüssigen 5210 - -
 die latente Schmelzwärme bei 18° — 2520 - -

Die Wassermenge betrug in diesen Versuchen etwa 120 Moleküle für jedes Molekül Säure PO_4H_3 . Die Schmelzwärme ist ziemlich gering und beträgt nur 25.7 für jedes Grm. Säure.

3. Schmelzwärme und Lösungswärme der unterphosphorigen Säure.

Ich habe in einer vorhergehenden Mittheilung die Darstellung krystallisirter unterphosphoriger Säure bekannt gemacht. Es ist demnach leicht, mehrere 100 Grm. dieses neuen Körpers darzustellen; da aber sein Schmelzpunkt bei 17.4° liegt, ist es bei jetziger Sommertemperatur schwierig, die Schmelzwärme desselben in der für die andern Säuren angewandten Art zu bestimmen. Ich habe jedoch eine derartige Bestimmung versucht und folgende Resultate erhalten:

latente Schmelzwärme der Säure PO_2H_3 — 2200°,
 Lösungswärme der krystallisirten Säure — 200
 - - - geschmolzenen Säure + 2200.

4. Oxydation der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure.

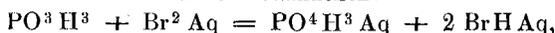
Obgleich die phosphorige Säure starke Affinität zum Sauerstoff besitzt, geht doch die Oxydation derselben in wässriger Lösung nur

langsam, man mag Chlor, Brom oder andere oxydirende Mittel benutzen. Am schnellsten scheint die Oxydation durch Bromwasser zu geschehen, und ich habe deshalb dieses Mittel für die quantitative Bestimmung benutzt. Das benutzte Bromwasser enthielt etwa 2.5 pCt. Brom gelöst, und für jeden Versuch wurden 560 Grm. dieser Lösung benutzt. Das Gewicht der in jedem Versuche oxydirten phosphorigen Säure betrug 3.0—3.8 Grm.; die Säure wurde im krystallisirten Zustande abgewogen und dem Bromwasser hinzugefügt. Die Oxydation dauerte etwa 3—4 Minuten; dagegen geht die Oxydation bedeutend langsamer, wenn man nicht wie hier einen Ueberschuss von Bromwasser verwendete.

Als Mittel aus 5 Versuchen resultirt, dass die Wärmetönung für jedes Molekül krystallisirter phosphoriger Säure, welches mittelst Bromwasser oxydirt wird, 64890° beträgt, d. h.

$$(\text{PO}^3 \text{H}^3 \text{ kryst.}, \text{Br}^2 \text{ Aq}) = 64890.$$

Der chemische Process ist bekanntlich:



und die entsprechende Reactionsformel wird:

$$(\text{PO}^3 \text{H}^3 \text{ kryst.}, \text{Aq}) + (\text{PO}^3 \text{H}^3 \text{ Aq}, \text{O}) + 2(\text{Br Aq}, \text{H}) - (\text{H}^2, \text{O}) = 64890.$$

Da nun nach meinen publicirten Versuchen:

$$\begin{aligned} (\text{PO}^3 \text{H}^3 \text{ kryst.}, \text{Aq}) &= - 130^\circ \\ 2 (\text{Br Aq}, \text{H}) &= + 55680 \\ (\text{H}^2, \text{O}) &= 68360. \end{aligned}$$

resultirt für die Oxydationswärme einer wässerigen Lösung der phosphorigen Säure:

$$(\text{PO}^3 \text{H}^3 \text{ Aq}, \text{O}) = 77700^\circ.$$

Diese Grösse ist selbstverständlich die Differenz zwischen der Bildungswärme der Phosphorsäure und der phosphorigen Säure, und da ich für beide Säuren sowohl die Lösungswärme, als die Schmelzwärme oben angegeben habe, kann man die Differenz der Bildungswärme der Phosphorsäure und der phosphorigen Säure sowohl für den krystallisirten, als auch den geschmolzenen und den gelösten Zustand der beiden Säuren berechnen. Es wird dann:

- a) krystallisirte Säuren $(\text{P}, \text{O}^4, \text{H}^3) - (\text{P}, \text{O}^3, \text{H}^3) = 74880^\circ$
- b) flüssige Säuren $(\text{P}, \text{O}^4, \text{H}^3) - (\text{P}, \text{O}^3, \text{H}^3) = 75430$
- c) wässerige Lösungen $(\text{P}, \text{O}^4, \text{H}^3, \text{Aq}) - (\text{P}, \text{O}^3, \text{H}^3, \text{Aq}) = 77700.$

5. Oxydation der unterphosphorigen Säure zu Phosphorsäure.

Die Oxydation der unterphosphorigen Säure habe ich ebenfalls durch Bromwasser vollzogen. In jedem Versuche wurden 2.85 Grm. unterphosphorigsaurer Baryt in Bromwasser gelöst. Das Barytsalz hatte die Zusammensetzung $\text{Ba} (\text{P}_2 \text{O}_4 \text{H}_4)_2 + \text{H}_2 \text{O} = 285.$ Auch

diese Oxydation verläuft langsam, doch schneller, als bei der Anwendung von Chlor als Oxydationsmittel; etwa 8 Minuten waren nöthig zur vollen Oxydation. Als Mittel der Resultate resultirt:

$$(\text{Ba P}_2\text{O}_4\text{H}_4 \cdot \text{OH}_2, 8 \text{ Br Aq}) = 138700^\circ.$$

Nach meinen publicirten Versuchen ist nun:

$$(\text{Ba P}_2\text{O}_4\text{H} \cdot \text{OH}_2, \text{Aq}) = 290^\circ$$

$$(\text{Ba Aq}, 2 \text{ HBr Aq}) = 27780$$

$$(\text{Ba Aq}, 2 \text{ PO}^2\text{H}^2 \text{ Aq}) = 30930,$$

und es resultirt dann:

$$(\text{PO}^2\text{H}^3\text{Aq}, \text{O}^2) = 165500^\circ,$$

als diejenige Wärmemenge, welche der Oxydation von unterphosphoriger Säure zu Phosphorsäure in wässriger Lösung entspricht.

Da ferner

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

und da ich für die letzte Grösse oben den Werth 77700° gefunden habe, so wird:

$$(\text{PO}^2\text{H}^3\text{Aq}, \text{O}) = 87800^\circ,$$

d. h. Wärmetönung bei der Oxydation der unterphosphorigen Säure zu phosphoriger Säure.

Die hier bestimmten Werthe 77700 und 87800° entfernen sich ziemlich stark von den von Favre im Jahre 1853 gefundenen Werthen 69080 und 92090°.

Da ich oben die Schmelzwärme und Lösungswärme der unterphosphorigen Säure bestimmt habe, lässt sich auch die Oxydationswärme der unterphosphorigen Säure berechnen für den Fall, dass die krystallisirte oder die geschmolzene Säure sich zu phosphoriger Säure oder Phosphorsäure oxydirt, ohne dass der Aggregatzustand sich ändert. Es wird dann:

kryst. Säuren	{	(PO ₂ H ₃ , O)	=	87730°
		(PO ₂ H ₃ , O ₂)	=	162660
geschmolzene	{	(PO ₂ H ₃ , O)	=	87060
Säuren		(PO ₂ H ₃ , O ₂)	=	162510
Lösungen	{	(PO ₂ H ₃ Aq, O)	=	87800
		(PO ₂ H ₃ Aq, O ₂)	=	165500.

Um die Bildungswärme der drei Säuren auf die Bildung aus den Elementen zurückzuführen, bedarf es nur einer Bestimmung der directen Oxydation des Phosphors, wie sie nun folgt.

6. Die Oxydation des Phosphors.

Die Oxydation des Phosphors habe ich mittelst einer sehr verdünnten Jodsäurelösung vollzogen. Das Verhalten der Jodsäurelösung ist verschieden, je nachdem die Lösung concentrirt oder verdünnt ist,

und je nachdem Jodsäure oder Phosphor im Ueberschuss zugegen ist. Concentrirte Jodsäurelösung, im Ueberschuss angewandt, oxydirt den Phosphor allmählig zu Phosphorsäure, indem sich feines Jod ausscheidet; die erste Phase des Processes ist die Bildung von phosphoriger Säure, welche sich rasch vollzieht; die zweite die fernere Oxydation zu Phosphorsäure, welche bedeutend langsamer fortschreitet. Diese Methode ist schon von den HH. Ditte, Troost und Hautefeuille benutzt worden. Wirkt dagegen ein Ueberschuss von Phosphor auf eine verdünnte Jodsäurelösung, dann bildet sich Jodwasserstoffsäure, indem der Phosphor theils zu phosphoriger, theils zu Phosphorsäure oxydirt wird.

Die Jodsäurelösung, deren ich mich bediente, hatte die Concentration $\text{JO}_3\text{H} + 2400\text{HO}$, enthielt demnach nur etwa 0.004 Grm. Jodsäurehydrat auf ein Gr. Flüssigkeit. Da die Temperatur dieser sehr verdünnten Lösung um etwa $4^{\circ}.7$ steigt, wenn sie mittelst Phosphor reducirt wird, ist es nicht zweckmässig, eine mehr concentrirte Lösung zu verwenden. Die Reaction verläuft schnell; bei der Anwendung von amorphem Phosphor ist sie schon in einer halben Minute vollendet; für normalen, pulverisirten Phosphor dauert die Einwirkung etwa 5 Minuten.

In jedem Versuche wurde $\frac{1}{10}$ Molekül Jodsäurehydrat vollständig mit reinem, normalem, fein gepulvertem Phosphor zu Jodwasserstoff reducirt. In den fünf angestellten Reductionsversuchen war die Wärmetönung sehr nahe gleich gross, im Mittel 204250° für ein Molekül Jodsäurehydrat. Die Bildung von phosphoriger Säure entspricht der Reactionsformel:



diejenige der Bildung von Phosphorsäure dagegen der Formel:



Da nun nach meinen publicirten Untersuchungen:

$$(\text{JH Aq}, \text{O}^3) = 42540^{\circ}$$

$$(\text{PO}^3 \text{H}^3 \text{Aq}, \text{O}) = 77700,$$

würde die Wärmetönung, welche der Reaction $(\text{P}, \text{O}^3, \text{H}^3, \text{Aq})$ entspricht, 225940 oder 230500° betragen, je nachdem sich bei der Reaction der Jodsäure ausschliesslich phosphorige Säure oder Phosphorsäure bildete. Es resultirt demnach, dass das gleichzeitige Auftreten einer grösseren oder geringeren Menge Phosphorsäure neben der phosphorigen Säure das Resultat nur wenig ändert. In der That zeigte sich durch die quantitative Untersuchung der entstandenen Lösungen, dass sich für jedes Molekül Jodsäurehydrat 1.602 bis 1.630 Atome Phosphor lösen, und dass annähernd der Process stets derselbe ist. Es verdient hervorgehoben zu werden, dass die ausschliessliche Bildung von phosphoriger Säure 2 Atome Phosphor, derjenige der Phosphorsäure 1.2 Atome Phosphor fordert, und dass ein Verbrauch von

1.6 Atom Phosphor für jedes Molekül Jodsäurehydrat genau einer Reaction entspricht, in welcher die Hälfte der Jodsäure Phosphorsäure, die andere Hälfte dagegen phosphorige Säure bildet.

Werden die Versuche nun mit Bezugnahme auf die Bildung beider Säuren berechnet, dann resultirt:

$$(P, O^3, H^3, Aq) = 227550$$

$$(P, O^4, H^3, Aq) = 305250.$$

Da ferner oben die Differenz in der Bildungswärme der wässrigen Lösungen von Phosphorsäure und unterphosphoriger Säure zu 165500° bestimmt worden ist, so resultirt für die Bildung der unterphosphorigen Säure:

$$(P, O^2, H^3, Aq) = 139750^c.$$

Da ebenfalls die Lösungswärme und Schmelzwärme der drei Säurestufen des Phosphors bestimmt sind, lässt sich die Bildungswärme der krystallisirten und der geschmolzenen Säuren berechnen. Ich gebe unten in tabellarischer Form diese, sowie auch die übrigen Resultate, welche hier erreicht sind.

7. Zusammenstellung der Resultate.

Alle Zahlenwerthe beziehen sich auf den normalen Phosphor und eine Temperatur von 18—19° C.

	Schmelzpunkt.	Schmelzwärme.
$PO_4 H_3$	38° 6 C	2520°
$PO_3 H_3$	70° 1 -	3070
$PO_2 H_3$	17° 4 -	2400

Wärmetönung bei der Lösung der Säuren in Wasser.

	Krystallisirte Säure.	Geschmolzene Säure.
$(PO^4 H^3, Aq)$	+ 2690°	5210°
$(PO^3 H^3, Aq)$	— 130	2940
$(PO^2 H^3, Aq)$	— 200	2200.

Wärmetönung bei der Bildung der Säuren aus ihren Elementen.

krystallisirte Säuren	{	(P, O^4, H^3)	= 302560°
		(P, O^3, H^3)	= 227680
		(P, O^2, H^3)	= 139950
geschmolzene Säuren	{	(P, O^4, H^3)	= 300040
		(P, O^3, H^3)	= 224610
		(P, O^2, H^3)	= 137550

$$\text{wässrige Lösungen} \begin{cases} (\text{P}, \text{O}^4, \text{H}^3, \text{Aq}) = 305250 \\ (\text{P}, \text{O}^3, \text{H}^3, \text{Aq}) = 227550 \\ (\text{P}, \text{O}^2, \text{H}^3, \text{Aq}) = 139750. \end{cases}$$

Die hier mitgetheilten Zahlenwerthe enthalten mehrere höchst interessante Phänomene, auf welche ich in einer besonderen Mittheilung zurückkommen werde.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, im Juli 1874.

286. Julius Thomsen: Die Wärmetönung bei der Bildung der Arsensäure und der arsenigen Säure aus ihren Elementen.

(Eingegangen am 13. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ueber die Wärmetönung bei der Bildung der Säuren des Arsens liegen ältere Bestimmungen von Hrn. Favre vom Jahre 1853 vor; ich habe jedoch diese Processe einer neuen Untersuchung unterworfen und zwar die Oxydation in anderer Art, als der genannte Forscher durchgeführt.

Latente Lösungswärme der arsenigen Säure und der Arsensäure.

I. Die arsenige Säure löst sich nur sehr langsam in Wasser, und eine directe Bestimmung der Lösungswärme derselben ist demnach wohl kaum durchführbar; jedenfalls ist es mir nicht gelungen, selbst bei Anwendung von äusserst fein gepulverter arseniger Säure, die Wärmetönung bei directer Lösung in Wasser zu bestimmen. Dagegen habe die Grösse in indirecter Art bestimmt. Es wurde einerseits eine Lösung von arseniger Säure in Wasser ($\text{As}_2\text{O}_3 + 400\text{H}_2\text{O}$) mit einer Natronlösung ($\text{Na OH} + 100\text{H}_2\text{O}$) versetzt, indem 4 Moleküle Natronhydrat gegen 1 Molekül arseniger Säure angewandt wurden, und die Wärmetönung bestimmt (siehe meine Mittheilung über die Neutralisationsphänomene der arsenigen Säure¹⁾); andererseits wurde anstatt einer Lösung von arseniger Säure ein der Lösung entsprechendes Gewicht sehr fein gepulverter arseniger Säure in Wasser aufgerührt und mit der Natronlösung versetzt; es löst sich alsdann die Säure im Laufe von etwa 2 Minuten, und die Wärmetönung kann demnach leicht gemessen werden. Die Differenz der Wärmetönung in diesen beiden Versuchen ist demnach die latente Lösungswärme der arsenigen Säure. Die Versuche, welche mit amorpher Säure bei 18° C. angestellt wurden, gaben folgende Resultate:

¹⁾ Diese Berichte VII, 935.