

prakt. Chemie [2] 11, 147 ff.), dagegen hat Berthelot für die Bildungswärme der Bromwasserstoffsäure in wässriger Lösung einen um 1060° höheren Werth, als der von mir bestimmte, gefunden. Wäre nun dieser Werth richtig, so würde die Bildungswärme des Arsenchlorürs, aus der Wärme bei der Zersetzung desselben durch Wasser berechnet, um 5300° geringer ausfallen, d. h. gleich 66007° ; die direkte Messung dieser Grösse giebt aber 71463° , ebenso wie sich, mit Zugrundelegung meiner Messung der Bildungswärme des Bromwasserstoffs, 71307° aus der Zersetzung des Arsenchlorürs ableitet. Man darf demnach den Schluss ziehen, dass die von Berthelot bestimmte Bildungsweise des Bromwasserstoffs um 1060° zu hoch ist.

Für die Chlorverbindung des Phosphors und Arsens gelten demnach folgende Werthe:

Reaktion	Wärmetönung	Erklärungen
$(P, Cl_3) \dots \dots$	75300°	} Direkte Bildung aus regulärem Phosphor
$(P, Cl_5) \dots \dots$	104990°	
$(P Cl_3, Cl_2) \dots$	29690°	Bildung von $P Cl_5$ aus $P Cl_3$ und Cl_2
$(P Cl_3 : Aq) \dots$	65140°	} Lösungswärme
$(P Cl_5 : Aq) \dots$	123440°	
$(As, Cl_3) \dots \dots$	71390°	Direkte Bildung aus metallischem Arsen
$(As Cl_3 : Aq) \dots$	17580°	Lösungswärme.

Kopenhagen, Universitätslaboratorium, December 1882.

11. Julius Thomsen: Bildungswärme der Chloride und Oxyde des Antimons und des Wismuths.

(Eingegangen am 2. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. Antimonchlorür, $SbCl_3$.

Metallisches Antimon verbindet sich direkt mit Chlor und bildet, je nach der Menge des Chlors, Chlorür oder Chlorid. Da die ersten 3 Chloratome mit weit grösserer Energieentbindung, als die 2 letzten aufgenommen werden, muss die Bildung des Pentachlorids verhindert werden, wenn eine genaue Messung der Bildungswärme des Trichlorids beabsichtigt wird. Da aber das Pentachlorid leicht unter starker Wärmeentbindung von metallischem Antimon in Chlorür übergeführt wird, ist eine Bildung desselben leicht zu umgehen. Aus 4 Versuchen, in welchen $8,327$ g Chlor durch metallisches Antimon

absorbirt wurden, folgte die Bildungswärme des Antimonchlorürs

$$(\text{Sb, Cl}_3) = 91390^\circ;$$

dieser Werth gilt für metallisches Antimon, gasförmiges Chlor, und krystallisirtes Produkt. Die Bildungswärme ist demnach beträchtlich höher, als diejenige des Phosphorchlorürs und Arsenchlorürs, beziehungsweise 75300° und 71390° .

2. Antimonchlorid, SbCl_5 .

Die Bildungswärme des Antimonpentachlorids lässt sich am genauesten aus der Wärmetönung bei der Chlorirung des Antimontrichlorids berechnen. Letzterer Körper wurde aus dem Pentachlorid, durch Destillation mit Antimon erhalten; man erhält ihn in dieser Weise völlig rein und wasserfrei als einen ungefärbten, spröden, stark krystallinischen Körper. Aus zwei Versuchen, in welchen Antimonchlorür durch Aufnahme von 7.420 g Chlor in Pentachlorid übergeführt wurden, folgt die Wärmetönung, welche der Aufnahme der beiden letzten Chloratome entspricht,

$$(\text{SbCl}_3, \text{Cl}_2) = 13840^\circ.$$

Die Wärmetönung bei der Aufnahme der beiden letzten Chloratome des Pentachlorids ist demnach nur gering; sie ist 6740° für ein Atom Chlor, während die Aufnahme der ersten drei Atome Chlor eine Wärmemenge von 3 Mal 30460° entwickelt. In der geringen Bindungswärme der zwei Chloratome des Antimonpentachlorids liegt die Erklärung seiner starken chlorirenden Wirkung.

Durch Addition des gefundenen Werthes zur Bildungswärme des Chlorürs, findet man die Bildungswärme des Antimonpentachlorids

$$(\text{Sb, Cl}_5) = 104870^\circ;$$

sie ist fast gleich derjenigen des Phosphorpentachlorids, 104990° wobei jedoch zu beachten ist, dass dieses als fester Körper, das Antimonpentachlorid dagegen als Flüssigkeit durch die Reaktion erhalten wird.

3. Wismuthchlorür, BiCl_3 .

Metallisches Wismuth entzündet sich, selbst in fein gepulvertem Zustande, nicht oder wenigstens höchst unsicher im Chlorgase; sobald aber eine ganz geringe Menge Antimon zugegen ist, wird die Reaktion zwischen Chlor und Wismuth sogleich eintreten, und die Chlorirung des Wismuth geht dann regelmässig zu Ende; es ist dieses ein ähnliches Phänomen, wie die von mir vorher besprochene, leichte Entzündung und regelmässige Chlorirung von metallischem Tellur in Chlorgas durch eine minimale Quantität Schwefel; die fortwährende

Bildung und Zersetzung von Antimonpentachlorid, resp. Schwefelchlorür, ist selbstverständlich die Ursache dieser Erscheinung.

In 4 Versuchen wurden 12.404 g Chlor mit Wismuth verbunden, und aus denselben folgt die Bildungswärme des Wismuthchlorürs

$$(\text{Bi}, \text{Cl}_3) = 90630^\circ;$$

dieses Resultat gilt für festes, krystallinisches Produkt. Die Bildungswärme des Wismuthchlorürs fällt demnach sehr nahe derjenigen des Antimonchlorürs, 91390°, während sie diejenige des Phosphors und Arsenchlorürs weit überschreitet.

4. Antimonoxyd und Antimonsäure.

Die Zersetzung von Antimonchlorür durch Wasser ist bekanntlich nicht vollständig; der Niederschlag besteht wesentlich aus $\text{Sb}_4\text{O}_3\text{Cl}_2$. Dieser Zersetzung entspricht eine Wärmeentwicklung von 8910°, während die völlige Zersetzung des Chlorürs zu Sb_2O_3 eine Wärmeentwicklung von 7730° zufolge haben würde. Die völlige Zersetzung giebt also eine geringere Wärmetönung als die partielle, und dieses ist wahrscheinlich die Ursache, weshalb die Zersetzung des Antimonchlorürs durch Wasser nur partiell wird (vgl. Thermoch. Unters., Band 2, Seite 331 ff.). Aus der Zersetzungswärme des Antimonchlorürs folgt nun in gewöhnlicher Weise die Bildungswärme des Antimonoxyds

$$(\text{Sb}_2, \text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}) = 167420^\circ.$$

Das Antimonpentachlorid zersetzt sich dagegen vollständig durch Wasser mit einer Wärmetönung von

$$(\text{SbCl}_5, \text{Aq}) = 35200^\circ,$$

woraus dann die Bildungswärme der Antimonsäure

$$(\text{Sb}_2, \text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}) = 228780^\circ$$

gefunden wird.

5. Wismuthoxyd und Wismuthoxychlorür.

Die Bildungswärme des Wismuthoxychlorids, $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$, folgt aus der Wärmetönung bei der Zersetzung des Chlorürs durch Wasser; letztere beträgt auf 1 Molekül BiCl_3 7830°, und aus diesem Werthe folgt dann die Bildungswärme des Wismuthoxychlorürs

$$(\text{Bi}, \text{O}, \text{Cl}, \text{H}_2\text{O}) = 88180^\circ.$$

Wie beim Antimonchlorür die völlige Zersetzung durch Wasser eine geringere Wärmemenge als die partielle entwickelt, so ist es, aber in weit höherem Grade, auch der Fall mit dem Wismuthchlorür. Die völlige Zersetzung des Wismuthchlorürs würde eine um 14180° geringere Wärmemenge als die partielle Zersetzung geben, so dass eine vollständige Zersetzung von Wismuthchlorür durch Wasser zu Wismuth-

oxydhydrat unter beträchtlicher Wärmeabsorption stattfinden würde, nämlich -6350° . Die Ursache dieser Erscheinung ist selbstverständlich der basische Charakter des Wismuthoxyds; die Verbindung $\text{BiOCl} + \text{H}_2\text{O}$, ist das chlorwasserstoffsäure Salz der Basis BiO_2H , und die Reaktionswärme (Neutralisationswärme) der letzteren auf Chlorwasserstoff bezogen, hat den angegebenen Werth 14180° . Aus diesen Zahlen findet man nun in gewöhnlicher Art

$$(\text{Bi}_2, \text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}) = 137740^{\circ},$$

als Bildungswärme des Wismuthoxyds.

Die Untersuchung über die Chloride und Oxyde des Antimons und Wismuths hat also folgende Werthe gegeben:

Reaktion	Wärmetönung	Erklärungen
(Sb, Cl_3)	91390 $^{\circ}$	} Bildungswärme
(Sb, Cl_5)	104870 $^{\circ}$	
$(\text{SbCl}_3, \text{Cl}_2)$	13480 $^{\circ}$	SbCl ₅ aus SbCl ₃ und Cl ₂ gebildet
$(\text{SbCl}_3 : \text{Aq})$	7730 $^{\circ}$	Vollständige Zersetzung
	8910 $^{\circ}$	Bildung von Sb ₄ O ₅ Cl ₂
$(\text{SbCl}_5 : \text{Aq})$	35200 $^{\circ}$	Vollständige Zersetzung
$(\text{Sb}_2, \text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O})$	167420 $^{\circ}$	} Produkt: SbO ₃ H ₃
$(\text{Sb}, \text{O}_2, \text{H}, \text{H}_2\text{O})$	117890 $^{\circ}$	
$(\text{Sb}_2, \text{O}_5, 3\text{H}_2\text{O})$	228780 $^{\circ}$	} Produkt: SbO ₄ H ₃
$(\text{Sb}, \text{O}_3, \text{H}, \text{H}_2\text{O})$	148570 $^{\circ}$	
$(\text{SbO}_3\text{H}_3, \text{O})$	30680 $^{\circ}$	
(Bi, Cl_3)	90630 $^{\circ}$	} Bildungswärme
$(\text{Bi}, \text{O}, \text{Cl}, \text{H}_2\text{O})$	88180 $^{\circ}$	
$(\text{BiCl}_3 : \text{H}_2\text{O}, \text{Aq})$	7830 $^{\circ}$	Bildung von BiOCl . H ₂ O aus BiCl ₃
$(\text{BiCl}_3 : 3\text{H}_2\text{O}, \text{Aq})$	-6350°	» » BiO ₃ H ₃ » BiCl ₃
$(\text{BiO}_3\text{H}_3, \text{HClAq})$	+ 14180 $^{\circ}$	» » BiOCl . H ₂ O » BiO ₃ H ₃
$(\text{Bi}_2, \text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O})$	137740 $^{\circ}$	} Produkt: BiO ₃ H ₃
$(\text{Bi}, \text{O}_2, \text{H}, \text{H}_2\text{O})$	103050 $^{\circ}$	

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, December 1882.