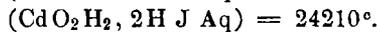
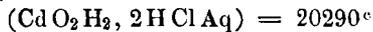


469. Julius Thomsen: Zur Charakteristik des Kadmiumoxyd.
(Eingegangen am 20. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Meine Untersuchungen über die Neutralisationswärme der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure haben dargethan, dass diese drei Säuren mit Natronhydrat in wässriger Lösung gleich grosse Neutralisationswärme zeigen. Zu einem gleichen Resultate führten Versuche mit Baryt, Magnesia, Zinkoxyd und Kupferoxyd, auch diese Basen entwickeln bei der Neutralisation der drei Säuren so übereinstimmende Wärmemengen, dass man sie als gleich gross ansehen darf.

Kadmiumoxyd unterscheidet sich aber von den Basen der Magnesiareihe sowohl durch mehrere seiner chemischen Eigenschaften, als durch seine Neutralisationswärme. Meine im dritten Bande der »Thermochemischen Untersuchungen« S. 279 ff. mitgetheilten Untersuchungen über die Neutralisationswärme des Kadmiumoxyds zeigen, dass dasselbe mit Jodwasserstoffsäure eine grössere Neutralisationswärme als mit Bromwasserstoffsäure und nach dieser eine grössere als mit Chlorwasserstoffsäure giebt. Die erhaltenen Zahlenwerthe sind:



Durch dieses Verhalten unterscheidet sich Kadmiumoxyd scharf von den Oxyden der Magnesiareihe und nähert sich den schweren Metallen, von Blei und Quecksilber, wo ein ähnlicher, aber noch stärker hervortretender Unterschied in der Neutralisationswärme dieser drei Säuren beobachtet wird.

Kopenhagen, Universitätslaboratorium, October 1883.

470. Julius Thomsen: Verbrennungswärme und Bildungswärme des Kohlenstoffsulfids und des Carbonylsulfids.

(Eingegangen am 20. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Verbrennungswärme des Kohlenstoffsulfids wurde schon von Favre und Silbermann untersucht; sie fanden (Ann. chim. phys. (3) 34, 450) für den flüssigen Körper 258400°, doch war bei diesen Versuchen keine Rücksicht auf die Bildung geringer Mengen von Schwefeltrioxyd genommen; auf den gasförmigen Zustand des Körpers berechnet, wird der gefundene Werth 264800°. Spätere Versuche von Hrn. Berthelot (l. c. (5) 23, 209) gaben, ebenfalls auf den gasförmigen Zustand des Körpers berechnet und mit Berücksichtigung der gebildeten Menge Schwefeltrioxyd, den Werth 253300°.

Meine über diesen Gegenstand publicirten Versuche (»Thermochemische Untersuchungen« Bd. II, S. 375 ff.) geben dagegen, bei völliger Berücksichtigung des gebildeten Schwefeltrioxyds, den Werth 265130°, der 4 — 5 pCt. höher als der von Hr. Berthelot gefundene ist; die Ursache des Unterschiedes ist in der benutzten Methode begründet.

Hr. Berthelot arbeitet nach der Explosionsmethode; ein geringes Gewicht von Kohlenstoffsulfid, etwa 0.14 g, wird durch Sauerstoff in den gasförmigen Zustand versetzt und explodirt. Nur die Menge des gebildeten Schwefeldioxyds wird durch Titrirung mit Jod gemessen, nicht aber die Menge der gebildeten Kohlensäure und auch nicht die des Trioxyds, so dass die Untersuchung durchaus keine Bürgschaft für die Art der Verbrennung darbietet; denn was garantirt wohl dafür, dass nicht einige Milligramm des Körpers der Oxydation entgangen sind, oder dass nicht eine partielle Verbrennung stattgefunden hat? Sehr bezeichnend ist in dieser Beziehung die Angabe Berthelot's, dass 17 — 33 pCt. der ganzen Schwefelmenge sich nicht als Schwefeldioxyd nachweisen lässt, und bringt derselbe die fehlende Menge als Trioxyd in die Berechnung hinein. Bei meinen Versuchen wurden nur 2 — 6 pCt. Schwefeltrioxyd gebildet, und scheinen deshalb jedenfalls die Bedingungen für eine normale Verbrennung im Explosionscalorimeter Berthelot's höchst ungünstig gewesen zu sein.

Bei meinen Versuchen wurden sämmtliche Verbrennungsprodukte: Kohlensäure, Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd, bestimmt. Die Versuche wurden mit meinem gewöhnlichen Verbrennungscalorimeter durchgeführt. Das Kohlenstoffsulfid wurde als Dampf in trockenem Sauerstoff verbrannt (vergl. diese Berichte XV, 2996); der grösste Theil des gebildeten Schwefeltrioxyd verdichtete sich im Verbrennungsraum und in der 2.8 m langen Spiralröhre; der Rest wurde mit den übrigen gasförmigen Produkten zum Absorptionsapparat geführt, wo Schwefeltrioxyd, Schwefeldioxyd und Kohlensäure besonders bestimmt wurden (vergl. Thermochemische Untersuchungen, Bd. II, S. 376).

In 4 Verbrennungsversuchen war das Gewicht der gebildeten Kohlensäure 3.7870 g; da für jedes Molekül Schwefelkohlenstoff ein Molekül Kohlensäure und zwei Moleküle Schwefligsäure bei der normalen Verbrennung entstehen sollten, so entspricht das gefundene Gewicht Kohlensäure 11.017 g Schwefeldioxyd. Nun wurde gefunden

im Absorptionsapparat	}	10.487 g SO ₂ =	10.487 g Schwefeldioxyd
		0.100 » SO ₃ =	0.080 » »
im Calorimeter		0.556 » SO ₃ =	0.445 » »

Summa = 11.012 g Schwefeldioxyd.

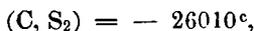
Gebildet wurden 3.7870 g CO₂ = 11.017 g Schwefeldioxyd.

Diese Zahlen zeigen erstens eine völlige Uebereinstimmung zwischen dem Gewichte des verbrannten Körpers, man mag es aus dem Gewichte der gebildeten Kohlensäure oder der Schwefeloxyde berechnen, was eine vollständige Verbrennung des Kohlenstoffsulfids beweist; und zweitens geht aus denselben hervor, dass nur 4.8 pCt. der ganzen Schwefelmenge sich durch die Verbrennung zu Trioxyd oxydiren, während 95.2 pCt. Schwefeldioxyd bilden.

Nach in dieser Weise angestellten Versuchen wird die Wärmetönung der normalen Verbrennung des Kohlenstoffsulfids als Dampf bei 20° C. zu Kohlensäure und Schwefeldioxyd für 1 Molekül Schwefelkohlenstoff:

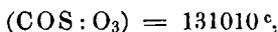


und daraus folgt dann in bekannter Weise die Bildungswärme des Kohlenstoffsulfids als gasförmiger Körper bei 20° C.:

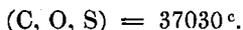


wenn die Bildung desselben aus rhombischem Schwefel und amorphem Kohlenstoff, dessen Verbrennungswärme 96960° ist, stattfindet.

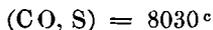
In ähnlicher Weise wurde nun auch die Verbrennungswärme des Carbonylsulfids, COS, bestimmt. Die Darstellung des Körpers geschah direkt aus Schwefel und Kohlenoxyd, und aus dem gebildeten Produkte wurde durch alkoholische Kalilösung äthylmonosulfocarbonsaures Kali dargestellt, durch Krystallisation gereinigt und durch Chlorwasserstoff zersetzt. Die Verbrennungswärme war



und folgt daraus dann die Bildungswärme des Carbonylsulfids



Der Werth weicht um etwa 14200° von dem von Hrn. Berthelot auf nassem Wege gefundenen ab. Wird von demselben die Bildungswärme des Kohlenoxyds oder 29000° abgezogen, so findet man



für die Wärmetönung bei der Bildung von gasförmigem Carbonylsulfid aus Kohlenoxyd und rhombischem Schwefel (für diese Reaktion fand Berthelot — 6200°). Die Körper verbinden sich also mit Wärmetönung, die bei einer Temperatur, wo der Schwefel als Dampf zugegen ist, den Werth von 12040° erreicht; und dadurch erklärt sich auch die Leichtigkeit, mit welcher Kohlenoxyd und Schwefeldampf sich direkt mit einander verbinden.

Die Untersuchung hat also folgende Werthe für die Verbrennungswärme und die Bildungswärme des dampfförmigen Kohlenstoffsulfids und des Carbonylsulfids bei etwa 20° C. gegeben:

Reaktion	Verbrennungswärme	Reaktion	Bildungswärme
(C S ₂ : O ₆)	265130°	(C, S ₂)	— 26010°
(C OS: O ₃)	131010°	(C, O, S)	+ 37030°
—	—	(CO, S)	+ 8030°

Für flüssiges Kohlenstoffsulfid wird die Verbrennungswärme um 6400° geringer und die Bildungswärme um 6400° grösser sein als für den Körper im gasförmigen Zustande. Bemerkenswerth ist es, dass die Verbrennungswärme des Carbonylsulfid sehr nahe die Hälfte derjenigen des Kohlenstoffsulfids ist und dass deshalb auch die Bildungswärme desselben sehr nahe den mittleren Werth zwischen derjenigen der Kohlensäure und des Kohlenstoffsulfids erhält.

Kopenhagen, Universitätslaboratorium, October 1883.

471. Julius Thomsen: Bildungswärme der Oxychloride des Kohlenstoffs, des Phosphors und des Schwefels.

(Eingegangen am 20. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Carbonylchlorid, COCl₂. Die Bildungswärme des Carbonylchlorid wurde auf zweierlei Weise gemessen, erstens durch die Wärmetönung bei der Verbrennung desselben in Sauerstoff und Wasserstoff (vergl. Thermochem. Untersuch. Bd. II, S. 362), zweitens durch die Wärmetönung der Zersetzung des Körpers mit Kalihydrat in wässriger Lösung. Die beiden Untersuchungen führten zu folgenden Resultaten:

$$(C, O, Cl_2 = \begin{cases} 54650^\circ \text{ Verbrennung} \\ 55620^\circ \text{ Zersetzung durch Kalilösung.} \end{cases}$$

Bei der Schwierigkeit dieser Untersuchung war keine grössere Uebereinstimmung zu erwarten; der Mittelwerth ist 55140°. Wird die Bildungswärme des Kohlenoxyds oder 29000° von diesem Werthe abgezogen, so findet man

$$(CO, Cl_2) = 26140^\circ,$$

d. h. das Kohlenoxyd und Chlor verbinden sich unter einer Wärmeentwicklung von 26140° (für diese Reaktion fand Hr. Berthelot nur 18800°). Aus diesen Werthen berechnet man leicht, dass die Wärmetönung der Zersetzung des Carbonylchlorids durch Wasser

$$(COCl_2, Aq) = 57970^\circ$$

beträgt, wenn die Produkte Kohlensäure und Chlorwasserstoff als wässrige Lösungen resultiren.