

X. Die Affinitätsunterschiede des Chlors, Broms und Jods als vielfache derselben Constanten; von Richard Rühlmann.

J. Thomsen¹⁾ hat wiederholt darauf aufmerksam gemacht, dass die bei analogen chemischen Processen auftretenden Wärmemengen entweder selbst Vielfache derselben Constanten sind oder dass wenigstens die Differenzen derselben sich als Vielfache solcher Constanten herausstellen. Gegen die Richtigkeit dieser Behauptung sind mehrfach, besonders von Berthelot, Bedenken erhoben worden. Eine Durchsicht des gesammten auf dem Gebiete der Thermochemie zur Zeit publicirten zuverlässigen Beobachtungsmateriales führt zu der Ueberzeugung, dass eine solche Erscheinung in der That vielfach nicht in Abrede zu stellen ist. Allerdings vermisst man auch sehr oft derartige Beziehungen in Fällen, in denen man glaubt, deren Existenz nach Analogie vermuthen zu dürfen.

Man sollte jedoch nicht übersehen, dass bei chemischen Processen fast immer physikalische Zustandsänderungen mit eintreten, und dass man häufig nicht im Stande ist, die Energiemengen zu bestimmen, welchen diese Änderungen äquivalent sind.

Entstehen aus in Wasser unverändert löslichen Bestandtheilen bei einer chemischen Reaction Verbindungen, welche in Wasser vollkommen stabil sind, also nicht durch die Einwirkung von Wasser partielle Zersetzungen erleiden, so können bei Eintritt analoger Vorgänge am ersten solche einfache Beziehungen erwartet werden, da hier eine nahezu vollkommene Compensation sonstiger Zustandsänderungen höchst wahrscheinlich ist.

Eine Untersuchung der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Wasserstoffs und der Metalle nach dieser Richtung hat den von Favre und Silbermann²⁾ für diese

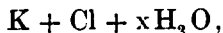
1) Zuerst 1854 in Pogg. Ann. XCII. p. 44 und neuerdings Ber. d. chem. Ges. V. p. 170. VI. p. 239. VII. p. 452.

2) Ann. d. chim. et phys. (3) XXXVII. p. 489.

Körper gefundenen Satz zum Theil bestätigt, zum Theil beschränkt und zum Theil auch erweitert.

Ich theile im Nachstehenden das hierher gehörige Beobachtungsmaterial mit, und zwar benutze ich ausschliesslich die Zahlen von J. Thomsen. Wenn auch die von diesem Forscher gefundenen Werthe möglicherweise etwas unter den wahren Grössen zurückbleiben, so sind ihre Differenzen doch wahrscheinlich, wenn nicht fast absolut richtig, so doch jedenfalls wesentlich genauer als die entsprechenden Zahlen, welche aus den Beobachtungen Berthelot's oder gar aus den von Favre und Silbermann mit Hülfe des Quecksilbercalorimeters bestimmten Werthen erhalten werden.

Die Reaction, um die es sich im vorliegenden Falle handelt, entspricht der Bildung der Haloidsalzen oder der Hydrosäuren in verdünnter Lösung, z. B.:



wobei x eine sehr grosse Zahl ist.

Die Wärmemenge ist angegeben als die Anzahl von Calorien, welche bei der Bildung eines Molecúles der Verbindung (z. B. KCl) entwickelt wird¹⁾.

Alle folgenden Zahlen, mit Ausnahme der auf Gold bezüglichen, zeigen, dass bei Substitution eines Atomes Brom durch ein Atom Chlor 10 940 und bei Vertretung von 1 Atom Jod durch 1 Atom Chlor 26 150 Calorien entwickelt werden. Werden hingegen beim Goldbromid die drei Atome Brom durch drei Atome Chlor ersetzt, so entwickeln sich nur 22 180 statt, wie man erwarten sollte, 32 100 Calorien.

1) Eine Zusammenstellung der hier citirten Zahlen findet man ausser in den Originalabhandlungen J. Thomsen's in dem von mir herausgegebenen Handbuch der mechanischen Wärmetheorie (Braunschweig, Vieweg) II. p. 290. Es sei mir gestattet an dieser Stelle auf zwei Druckfehler in den thermochemischen Tabellen dieses Buches aufmerksam zu machen. Es muss heissen: p. 291 Z. 14 v. o. 28380 statt 23380; p. 298 Z. 11 v. o. $(Al_2, Cl_6, Aq) = 153690$ und dann: $(Al_2, Cl_6, Aq) = 475560$ und $(Al_2, O_3, 3SO_3 Aq) = 451770$.

Reaction.	R = Cl	R = Br	R = J	Substitution von	
				Br durch Cl	J durch Cl
H + R + x H ₂ O	39 320	28 380	18 170	10 940	26 150
K + R + x H ₂ O	101 170	90 230	75 020	10 940	26 150
Na + R + x H ₂ O	96 510	85 580	70 300	10 930	26 210
H ₂ + N + R + x H ₂ O	86 740	75 800	60 580	10 940	26 160
Mg + 2R + x H ₂ O	186 930	165 050	134 630	21 880	52 300
Ca + 2R + x H ₂ O	187 640	165 760	135 340	21 880	52 300
Su + 2R + x H ₂ O	195 690	173 810	143 390	21 880	52 300
Ba + 2R + x H ₂ O	196 320	174 440	144 020	21 880	52 300
Pb + 2R + x H ₂ O	75 970	54 410	—	21 560	—
Cu + 2R + x H ₂ O	62 710	40 880	10 410	21 880	52 300
Tl + 3R + x H ₂ O	89 000	56 180	10 550	32 820	78 450
Au + 3R + x H ₂ O	27 270	5 090	—	22 180	—

Es ist jedoch unzweifelhaft, dass die bei Vertretung von Brom und Jod durch Chlor in wässrigen Lösungen der Hydrosäuren und Haloidsalze auftretenden, in Wärmemaass gemessenen Affinitätsdifferenzen ganze Vielfache ein und derselben Zahl, der Zahl 5350 sind.

Es ist nämlich:

10 940	sehr nahe gleich	2×5350
21 880	„ „ „	4×5350
32 820	„ „ „	6×5350
26 150	„ „ „	5×5350
52 300	„ „ „	10×5350
78 450	„ „ „	15×5350

Der Affinitätsunterschied zwischen Chlor und Brom verhält sich zu dem zwischen Chlor und Jod wie 2:5.

Auch bei manchen anderen Reactionen in verdünnten Lösungen, die sich nur dadurch unterscheiden, dass an Stelle von Brom oder Jod eine gleiche Anzahl Chloratome eintritt, auch dann, wenn statt 4 nur 2 Chloratome in die sonst ähnlich gebaute Verbindung eintreten und selbst bei Bildung einiger fester Haloidsalze kann die Differenz der die Verbindung begleitenden Wärmemenge als ein Viel-

faches der Zahl 5350 angesehen werden. Die Uebereinstimmung ist dann jedoch meist keine so vollkommene, wie in den oben mitgetheilten Beispielen.

Dass in allen sonst gleichartigen Fällen durch Ersetzung eines Brom- und Jodatomes durch ein Chloratom immer die nämliche Wärmemenge entwickelt wird, erscheint mir nicht besonders auffällig; es ist dies nur ein neuer Beweis für die längst bekannte Thatsache, dass die sich vertretenden Elemente in den Hydrosäuren und Haloidsalzen immer genau dieselbe Stelle in der Verbindung ausfüllen. Wohl aber erscheint es mir sehr beachtenswerth, dass die Energiedifferenzen in beiden Fällen genaue Vielfache derselben Constanten sind. Es drängt sich dabei unwillkürlich die Vermuthung auf, dass die Affinitäten des Chlors, Broms und Jods selbst in einem rationalen Verhältnisse zu einander stehen möchten.

Eine Prüfung der unmittelbar beobachteten Zahlen unserer Tabelle scheint dies allerdings nicht zu bestätigen und auch die analogen Sauerstoffverbindungen der drei Halogene lassen ähnliche Regelmässigkeiten nicht mit Sicherheit erkennen. Es scheint mir jedoch, als ob dies nicht als Beweis gegen diese Vermuthung betrachtet werden dürfte, da bei der Bildung der Verbindungen selbst eine grosse Anzahl physikalischer Zustandsänderungen concurriren, deren Energieäquivalente zur Zeit nicht bekannt sind.

Vielleicht verdient es auch einige Beachtung, dass die Zahl 5350, welche bei den hier betrachteten Wärmephänomenen als gemeinschaftliches Maass auftritt, auch zu den beiden anderen Werthen, welche von Thomsen als Grundzahlen bei der Erscheinung der Affinität nach Vielfachen derselben Constanten beobachtet worden sind, in einem einfachen, rationalen Verhältnisse steht. Es ist:

$$5350 \cdot \frac{1}{3} = 18725 \quad \text{und} \quad 5350 \cdot \frac{2}{3} = 13375,$$

und das sind fast genau jene so vielfach in der Thermochemie wiederkehrenden Constanten.

Chemnitz, Februar 1878.