

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

**Beitrag zur Kenntnis der Reaktionsenergie bei der
Vereinigung von Jod und Wasserstoff**

Gottlob, Harry

1906

[urn:nbn:de:bsz:31-276016](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-276016)

III, 104

Gottlob, Harry
(1906)

(T. H. 2209)

Beitrag
zur Kenntnis der Reaktionsenergie bei der
Vereinigung von Jod und Wasserstoff.

Von der Technischen Hochschule »Fridericiana«
zu Karlsruhe

genehmigte Dissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

vorgelegt von

Harry Gottlob, Dipl.-Ing.
aus Wien.

Referent: Geh. Hofrat Prof. Dr. H. Bunte.

Korreferent: Prof. Dr. M. Le Blanc.



Karlsruhe.

Hofbuchdruckerei Friedrich Gutsch.
1906.



M. 104.

Beitrag
zur Kenntnis der Reaktionsenergie bei der
Vereinigung von Jod und Wasserstoff.

Von der Technischen Hochschule »Fridericiana«
zu Karlsruhe

genehmigte Dissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

vorgelegt von

Harry Gottlob, Dipl.-Ing.

aus Wien.

Referent: Geh. Hofrat Prof. Dr. H. Bunte.

Korreferent: Prof. Dr. M. Le Blanc.

1948. S. 153

Karlsruhe.

Hofbuchdruckerei Friedrich Gutsch.

1906.

Bibli. Techn. Hochschule
Archiv der Hochschulschriften



Meinem Vater

in dankbarer Liebe.

1871



Inhalt.

	Seite
I. Theoretischer Teil.	
§ 1. Die Bestimmung der Reaktionsenergie	7
§ 2. Die Reaktionsenergie bei der Jodwasserstoffbildung aus den Elementen	10
§ 3. Frühere Beispiele bei ähnlichen Gasreaktionen	13
§ 4. Die Versuchsaufgabe	17
II. Experimenteller Teil.	
§ 5. Allgemeines über Dampfdruckbestimmungen	19
§ 6. Wahl der dynamischen Methode zur Bestimmung der Dampfdrucke	20
§ 7. Versuchsbedingungen	20
§ 8. Der Thermostat	21
§ 9. Das Dampfdruckgefäß	25
§ 10. Absorption der Dämpfe von Jod und Jodwasserstoff und Bestimmung der Mengen	27
§ 11. Darstellung bezw. Reinigung der benutzten Stoffe	37
§ 12. Die einzelnen Dampfdruckbestimmungen	39
§ 13. Die Dolezalek'sche Regel angewendet auf die ausgeführten Bestimmungen	46
§ 14. Berechnung der elektromotorischen Kräfte aus den Dampf- drucken	47
§ 15. Bestimmung der elektromotorischen Kräfte	48
III. Erörterung der Ergebnisse	49

Inhalt

I. Einleitung	1
II. Die Entwicklung der Rechtslehre	10
1. Die Entwicklung der Rechtslehre im Mittelalter	10
2. Die Entwicklung der Rechtslehre in der Neuzeit	15
3. Die Entwicklung der Rechtslehre in der Gegenwart	20
III. Die Grundlagen der Rechtslehre	25
1. Die Grundlagen der Rechtslehre im Mittelalter	25
2. Die Grundlagen der Rechtslehre in der Neuzeit	30
3. Die Grundlagen der Rechtslehre in der Gegenwart	35
IV. Die Methoden der Rechtslehre	40
1. Die Methoden der Rechtslehre im Mittelalter	40
2. Die Methoden der Rechtslehre in der Neuzeit	45
3. Die Methoden der Rechtslehre in der Gegenwart	50
V. Die Bedeutung der Rechtslehre	55
1. Die Bedeutung der Rechtslehre im Mittelalter	55
2. Die Bedeutung der Rechtslehre in der Neuzeit	60
3. Die Bedeutung der Rechtslehre in der Gegenwart	65
VI. Die Aufgaben der Rechtslehre	70
1. Die Aufgaben der Rechtslehre im Mittelalter	70
2. Die Aufgaben der Rechtslehre in der Neuzeit	75
3. Die Aufgaben der Rechtslehre in der Gegenwart	80
VII. Die Zukunft der Rechtslehre	85
1. Die Zukunft der Rechtslehre im Mittelalter	85
2. Die Zukunft der Rechtslehre in der Neuzeit	90
3. Die Zukunft der Rechtslehre in der Gegenwart	95

I. Theoretischer Teil.

§ 1. Die Bestimmung der Reaktionsenergie.

Eine der wesentlichsten Aufgaben der physikalischen Chemie besteht in der quantitativen Feststellung der Reaktionsenergie bei den chemischen Umsetzungen. Diese Aufgabe ist nur lösbar bei umkehrbaren Reaktionen, und die Lösung gelingt auf direktem Wege nur in jenen Fällen, in welchen man die Reaktion in zwei elektrochemisch gekoppelte Teilvorgänge zerlegen und demgemäß in einem umkehrbaren galvanischen Elemente ablaufen lassen kann. In diesem Falle ist die Reaktionsenergie, die nach dem Vorgange von v. Helmholtz meist die freie Energie genannt wird, gleich dem Produkt aus der E. M. K. des Elementes multipliziert mit der Anzahl der F (96 540 Coulomb), welche beim Umsatz molekularer Mengen im Stromkreis des Elementes bewegt wird.

Neben dem direkten Wege gibt es einen indirekten. Man kann die Lage des chemischen Gleichgewichtes experimentell ermitteln, indem man die Reaktion von beiden Seiten aus bis zum Gleichgewichte fortschreiten läßt. Die Reaktionsenergie für eine gegebene Zusammensetzung der Ausgangsmischung ist mit Hilfe der Gleichgewichtslage leicht berechenbar, wenn die beteiligten Stoffe dem Gasgesetze folgen, was bei nicht zu konzentrierten Gasen und verdünnten Lösungen der Fall ist. Es gilt dann das van t'Hoff'sche Gesetz, nämlich

$$A = RT \ln K - RT \sum \nu \ln c' \dots\dots\dots 1.$$

wo A die freie Energie, R die Gaskonstante (die für unsere weiteren Ausführungen mit dem Zahlenwert 1,98 angenommen werden soll), T die absolute Temperatur, K die Gleichgewichtskonstante der Reaktion bei der Temperatur T, ν die Molekül-

zahlen der in Reaktion tretenden Stoffe und c' ihre Konzentration bedeuten soll. Ebenso ist das Gesetz, welches die Reaktions-Energie eines isothermen und umkehrbaren Umsatzes mit der Temperatur verknüpft, ein sehr einfaches. Es besitzt, wie v. Helmholtz gezeigt hat, die Form

$$A = Q_v + T \frac{dA}{dT} \dots\dots\dots 2.$$

In dieser Gleichung bedeutet, außer den schon erklärten Zeichen, Q_v die Wärmetönung der Reaktion bei konstant gehaltenen Volumen und der Quotient $\frac{dA}{dT}$ den Temperatur-Koeffizienten der Arbeitsfähigkeit, wie ihn Nernst bezeichnet. Es bezeichnet dabei dA die Arbeit, die mehr aufgewendet wird, wenn eine Reaktion, die bei der Temperatur T reversibel mit Leistung der Arbeit A verlaufen ist, bei der Temperatur $T + dT$ wieder rückgängig gemacht werden soll.

Diese v. Helmholtz'sche Differentialgleichung läßt sich auf die integrable Form bringen

$$\frac{d^A}{dT} = - \frac{Q_v}{T^2} \dots\dots\dots 3.$$

Führt man Gleichung 1 in 3 ein, so folgt

$$\frac{d(R \ln K - R \Sigma \nu' \ln c')}{dT} = - \frac{Q_v}{T^2} \dots\dots\dots 4.$$

Da weder R , noch $\Sigma \nu'$, noch $\ln c'$ durch eine Änderung von dT bei konstanten Konzentrationen beeinflusst wird, so ist Gleichung 4 identisch mit

$$\frac{R \cdot d \ln K}{dT} = - \frac{Q_v}{T^2} \dots\dots\dots 5.$$

Die Integration dieses Ausdruckes liefert

$$R \ln K = \text{konst} - \int \frac{Q_v}{T^2} \dots\dots\dots 6.$$

Multipliziert man die beiden Seiten von 6 mit T und fügt rechts und links das Glied $- R \Sigma \nu' \ln c'$ hinzu, dann entsteht unter Berücksichtigung von Gleichung 1

$$A = RT \ln K - RT \Sigma \nu' \ln c' = \text{konst. } T - RT \Sigma \nu' \ln c' - T \int \frac{Q_v}{T^2} \dots\dots\dots 7.$$

Die Kenntnis der Abhängigkeit, in welcher die Wärmetönung von der Temperatur steht, ermöglicht die Ausführung der Integration. Für gewöhnlich genügt es, diese Abhängigkeit in der Form eines empirischen dreigliedrigen Ausdruckes

$$Q_v = Q_0 + \sigma_v' T + \sigma'' T^2 + \sigma''' T^3 \dots \dots \dots 8.$$

darzustellen, wo $\sigma_v' + \sigma'' T + \sigma''' T^2$ den Unterschied der mittleren spez. Wärmen der verschwindenden Stoffe insgesamt gegen die der entstehenden insgesamt darstellt.

Die mittlere spez. Wärme ist dabei zwischen dem absoluten 0 Punkt und T gemeint. Dabei kommt auf die Werte der spez. Wärmen abwärts von der tiefsten Beobachtungs-Temperatur nichts an, denn um richtige Werte für alle höheren Temperaturen zu erhalten, genügt, daß die spec. Wärmen oberhalb der niedrigsten Beobachtungs-Temperatur richtig sind, während für tiefere Temperaturen die Fiktion angewendet wird, daß die spec. Wärmen dort dieselben Werte haben, wie bei höherer Temperatur. Da die kalorimetrischen Daten für die Wärmetönung im allgemeinen für 15° C. bestimmt sind, andererseits Beobachtungen über Gasreaktionen, um die es sich ja hier in erster Linie handelt, bei höherer Temperatur angestellt zu werden pflegen, so genügt die experimentelle Kenntnis der Werte der spez. Wärmen von Zimmer-Temperatur aufwärts.

Mit Hilfe des Ausdruckes 8 erhält man bei der Integration:

$$A = \text{konst } T + Q_0 - \sigma_v' T \ln T - \sigma'' T^2 - \frac{1}{2} \sigma''' T^3 - RT \sum \nu' \ln c' \dots \dots \dots 9.$$

Die Konstante dieses Ausdruckes, welche der Berechnung der Reaktions-Energie aus gegebenen Werten der Konzentration und der Temperatur im Wege steht, ist von der Wahl der Konzentrations-Einheiten abhängig. Wenn aber die Anzahl der entstehenden und verschwindenden Mole gleich ist, so verschwindet diese Abhängigkeit, da alsdann das Glied $\sum \nu' \ln c'$ bei jeder Wahl der Konzentrations-Einheiten dieselbe Größe behält. Van t'Hoff¹⁾ hat deshalb geglaubt, für diesen Fall der Konstanten den Wert 0 zuschreiben zu können. Haber²⁾ hat nun darauf hingewiesen, daß dies theoretisch nicht zulässig

¹⁾ Festschrift, Ludwig Boltzmann gewidmet. Leipzig 1904, 233.

²⁾ Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen II, Vorl. 44.

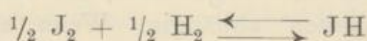
ist, da die Konstante noch vom Grad-Intervall der Skala, in der wir die Temperatur zählen, abhängig ist. Es wäre erforderlich, die Temperatur nach der uns vorerst noch unbekanntem chemo-dynamischen Skala zu rechnen, um der Konstanten den Wert 0 zu verleihen. Das Grad-Intervall der chemo-dynamischen Skala ist durch einen Proportionalitätsfaktor mit dem Grad-Intervall der Celsius-Skala verknüpft, welches bekanntlich auch das Grad-Intervall der absoluten Skala ist. Eine Abhängigkeit der Konstante von den speziellen Verhältnissen der einzelnen Reaktion besteht nicht, sofern nicht die Ungenauigkeiten in der Bestimmung der maßgeblichen Größen, der Wärmetönung und der spez. Wärmen, bei der experimentellen Ermittlung den Wert der Konstanten trüben.

§ 2. Die Reaktionsenergie bei der Jodwasserstoffbildung aus den Elementen.

Unter denjenigen Fällen, in welchen diese Gesetzmäßigkeiten bisher einer Prüfung unterzogen werden konnten, nimmt die Bildung des Jod-Wasserstoff-Gases aus Jod und Wasserstoff eine besonders interessante Stellung ein. Bodenstein¹⁾ hat das Dissoziations-Gleichgewicht des Jodwasserstoffs bei einer Reihe von Temperaturen bestimmt. Für einen solchen Gleichgewichtszustand ist die Reaktions-Energie gleich Null und Gleichung 9 nimmt die Form an

$$RT \sum \nu' \ln c' = \text{konst. } T + Q_0 - \sigma_v' T \ln T - \sigma'' T^2 - \sigma''' T^3 \dots \dots \dots 10.$$

Im besonderen Falle der Jodwasserstoff-Bildung, welche der Gleichung folgt



ist die linke Seite der Gleichung 10 gleich

$$RT \ln \frac{[JH]}{[J_2]^{1/2} [H_2]^{1/2}}$$

Die eckigen Klammern bedeuten, daß die Konzentrationen der eingeschlossenen Stoffe gemeint sind.

¹⁾ Zeitschrift f. phys. Chemie 29 (1899) 295. Ältere Angaben daselbst. S. auch Haber, Thermodynamik S. 95 etc.

Wir erhalten so:

$$RT \ln \frac{[JH]}{[J_2]^{1/2} [H_2]^{1/2}} = \text{konst. } T + Q_0 \\ - \sigma'_v T \ln T - \sigma'' T^2 - \sigma''' T^3 \dots \dots \dots 11.$$

Bodenstein hat so zahlreiche Bestimmungen der Gleichgewichts-Konzentrationen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt, daß es ihm möglich war, die Werte von Q_0 , σ'_v , σ'' , und der Konstanten daraus mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung abzuleiten.

Seine Formel lautet für die Wärmetönung

$$Q_0 + \sigma'_v T + \sigma'' T^2 = 89,575 - 1,575T + 0,00546 T^2.$$

Diese Formel gibt uns die Differenz aus der mittleren spez. Wärme (zwischen 0° und T) von $\frac{1}{2} J_2 + \frac{1}{2} H_2$ und der mittleren spez. Wärme von 1 JH. Nehmen wir die Temperatur von $300^\circ C$. also 573 abs. und führen die wahren spez. Wärmen ein, so erhalten wir

$$\sigma'_v + 2 \sigma'' T = 4,72.$$

Der so gewonnene Wert steht nun durchaus in Disharmonie mit demjenigen, den Strecker's¹⁾ Versuche über die Schallgeschwindigkeit in heißem Jod- und Jod-Wasserstoffdampf voraussehen lassen. Strecker fand bei $300^\circ C$. das Verhältnis von $\frac{C_p}{C_v}$ d. i. das Verhältnis der spez. Wärme bei konstantem Druck zu der bei konstantem Volumen, wie folgt:

$$\frac{C_p}{C_v} (J_2) = x = 1,294$$

$$\frac{C_p}{C_v} (JH) = x = 1,397$$

Berechnet man aus diesen Werten nach der Formel

$$C_v = \frac{R}{x - 1}$$

die Werte von $C_{v(J_2)}$ und $C_{v(JH)}$, so erhält man

$$C_{v(J_2)} = 6,572 \quad C_{v(JH)} = 5.$$

¹⁾ Wied. Ann. 13 41 (1881).

Wüllner, Experimentalphysik 5. Aufl. Bd. III 554 (1896).

Nehmen wir nun die mittlere spez. Wärme des Wasserstoffs nach Langen, zwischen 0°C und t°C zu

$$C_{v(H_2)} = 4,87 + 6,0 \cdot 10^{-4} t \cdot ^\circ C$$

an, so finden wir, wenn wir wieder auf wahre spez. Wärmen bei der Temperatur $T = 575^\circ$ übergehen und die Differenz bilden

$$C_{v(J_2)} = 6,752$$

$$C_{v(H_2)} = 4,47 + 12,0 \cdot 10^{-4} T$$

$$C_{v(J_2)} + C_{v(H_2)} = 11,222 + 12,0 \cdot 10^{-4} T$$

$$- 2C_{v(JH)} = 10$$

$$2(\sigma'_v + \sigma'' T) = 1,222 + 12,0 \cdot 10^{-4} T$$

Setzen wir nun für $T = 575^\circ$ ein, dann erhalten wir als Differenz der wahren spez. Wärmen:

$$\sigma'_v + \sigma'' T = 0,955$$

Bodensteins Wert aber war $\sigma'_v + \sigma'' T = 4,72$.

Nach Berthelot¹⁾ ist die spez. Wärme von

$$C_{v(J_2)} = 8,53$$

$$C_{v(H_2)} = 6,82$$

$$C_{v(JH)} = 7,04.$$

Berechnet man die Differenz aus diesen Werten, dann ergibt sich

$$\sigma'_v + 2 \sigma'' T = 0,68$$

wodurch die Nicht-Übereinstimmung mit Bodensteins Wert noch auffallender wird.

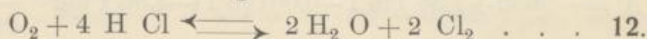
Unter diesen Umständen erschien es von besonderem Wert die Anwendbarkeit der Bodensteinschen Ergebnisse in einem anderen Temperatur-Gebiet und mit anderen experimentellen Methoden zu prüfen.

Dies konnte geschehen, indem die elektromotorische Kraft eines umkehrbaren galvanischen Elementes bestimmt wurde, an dessen einer Elektrode Jod in Jodwasserstoff, an dessen anderer Wasserstoff in Jodwasserstoff wirksam war. Wurden die Dampfdrucke des Wasserstoffes, Jodes und Jodwasserstoffes bei den benutzten Konzentrationen bestimmt und in die Gleichung 11 eingesetzt, so mußte mit den Bodenstein'schen Werten für Q_0 , σ'_v , σ'' und die Konstante derselbe Wert für die Reaktions-Energie sich berechnen lassen, der auf elektrischem Weg gefunden wurde.

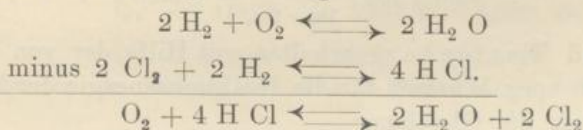
¹⁾ Berthelot. Thermochemie I. S. 57.

§ 3. Frühere Beispiele bei ähnlichen Gasreaktionen.

Eine solche Messung auf elektrischem Wege verknüpft mit Gleichgewichts-Beobachtungen bei entfernt gelegener Temperatur, ist bisher nur in seltenen Fällen ausgeführt worden. Beim Chlor-Wasserstoff hat Dolezalek¹⁾ elektrische Messungen ausgeführt, welche erlauben, die Reaktions-Energie der Bildung dieses Gases aus Chlor und Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur abzuleiten. Zuverlässige, quantitative Bestimmungen über das Dissoziations-Gleichgewicht der Chlorwasserstoffsäure fehlen, indessen und die Möglichkeit, die Reaktion bei höherer Temperatur aus den bei niederer Temperatur ausgeführten Dolezalek'schen Versuchen abzuleiten, kann nur auf indirektem Wege dadurch bewiesen werden, daß, wie Haber²⁾ gezeigt hat, die Messungen von Lunge und Marmier³⁾ über den Deacon-Prozeß, der durch die Gleichung



ausgedrückt werden kann, damit im Einklang sind. Man sieht leicht, daß das Gleichgewicht der durch Gleichung 12 dargestellten Reaktion die Differenz darstellt aus den beiden Gleichgewichten der im folgenden angeführten Einzelreaktionen:



Die Haber'sche Ableitung benützt für die Reaktionsenergie der Wasserdampfbildung aus Wasserstoff und Sauerstoff einen Ausdruck, der nach neueren Bestimmungen von Nernst und Wartenberg⁴⁾ über die Wasserdampfdissoziation nicht mehr genau genug erscheint. Die für das Thema der vorliegenden Untersuchung wichtige Betrachtung möge deshalb hier auf Grund der Zahlen, die von den genannten Gelehrten gefunden wurden, wiederholt werden.

1) Ztschr. f. phys. Chemie. 26 (1898) 334.

2) Haber Thermochemie technischer Gasreaktionen. V. Vorl. 169

3) Zeitschr. f. angew. Chemie (1897) 105, sowie Dissertation E. Marmier: Über die Darstellung von Chlor nach dem Verfahren von Deacon und Mond.

4) Göttinger Nachrichten 1905 Heft 1.

Die Gleichung für die Reaktionsenergie der Wasserdampf-
bildung gewinnt man aus der Gleichung für die Energie der
Kohlensäurebildung aus Kohlenoxyd und Sauerstoff, welche
durch Beobachtungen von Nernst und Wartenberg¹⁾ einer-
seits, Haber und Moser²⁾ andererseits eine besondere Sicher-
heit gewonnen hat, mit Hilfe der Gleichung für die Reaktions-
Energie der Wassergas-Reaktion, deren Kenntniss sich auf die
Messungen von Hahn gründet.

Für die Kohlensäure-Bildung aus Kohlenoxyd und Sauer-
stoff gilt nach Haber und Moser

$$A = 67440 - 2,42 T \ln T + 0,0017 T^2 - 4,56 T \log^{10} \frac{p_{CO_2}}{p_{CO} p_{O_2}^{1/2}} - 5,95 T \quad 13.$$

Für die Wassergas-Reaktion setzen Haber und Moser³⁾
die Gleichung:

$$A' = -9650 + 1,55 T \ln T - 0,00195 T^2 - 4,56 T \log^{10} \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}} \quad 14.$$

Die Addition dieser beiden Gleichungen 13. u. 14. ergibt
für die Reaktionsenergie der Wasserdampf-Bildung den Wert:

$$A + A' = A'' = 57790 - 0,87 T \ln T - 0,00025 T^2 - \\ - 4,56 T \log^{10} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} - 5,95 T \quad . \quad . \quad . \quad 15.$$

Nernst und Wartenberg erhalten mit Hilfe der von Langen
angegebenen spez. Wärmen für die Reaktionsenergie der Wasser-
dampf-Bildung die Gleichung

$$A'' = 57084 - 2,976 T \ln T + 0,00125 T^2 \\ \text{N. u. W.} \quad - 4,56 T \log^{10} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} + 7,6 T \quad . \quad . \quad . \quad 16.$$

- 1) Göttinger Nachrichten 1905. Heft 1.
- 2) Ztschr. f. Electrochemie 1905. 36. 593.
- 3) Ztschr. f. Electrochemie. 1905. 36. 607.

Anmerkung: Bei der Berechnung der spez. Wärmen nach
Langen¹⁾ hat sich in der Arbeit von Nernst und Wartenberg ein
kleines Versehen eingeschlichen, durch welches die spez. Wärmen alle
etwas zu hoch ausfallen. Die Verfasser rechnen nämlich die mittleren
spez. Wärmen für die absolute Temperatur aus den Langen'schen Werten
für Celsiusgrade, ohne sie vorher in die wahren spez. Wärme über-
zuführen.

¹⁾ Mitteilungen über Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens.
Heft 8. Berlin 1903.

Für die Salzsäure-Bildung ergibt sich nach den Messungen von Dolezalek:

$$A_{\text{HCl}} = 22000 - R T \ln \frac{P_{\text{HCl}}}{P_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{Cl}_2}^{1/2}} + 1,34 T \dots 17.$$

Langen gibt z. B. für die mittlere spez. Wärme zwischen 0 und $t^\circ \text{C}$ beim Wasserdampf an

$$\begin{aligned} C_{v\text{H}_2\text{O}} \text{ (zwischen 0 u. } t) &= 5,9 + 2,15 t \times 10^{-3} \\ \text{daraus folgt } C_{v\text{H}_2\text{O}} \text{ (wahr bei } t) &= 5,9 + 0,00430 t \\ \text{und } C_{v\text{H}_2\text{O}} \text{ (wahr bei } T) &= 5,9 + 0,00430 (T-273) \\ \text{d. i. } &= 4,726 + 0,00430 T \\ \text{daraus } C_{v\text{H}_2\text{O}} \text{ (zwischen 0 u. } T) &= 4,726 + 0,00215 T \\ \text{Nernst und Wartenberg erhalten für denselben Wert} \\ C_{v(\text{H}_2\text{O})} \text{ (N. u. W.) (zwischen 0 u. } T) &= 5,3 + 0,00215 T \end{aligned}$$

Dasselbe Verfahren bei den spez. Wärmen der permanenten Gase durchgeführt, liefert ihnen als Differenz der mittleren spez. Wärmen zwischen 0 u. T :

$$\sigma_{v'} + \sigma'' T \text{ N. u. W.} = 3,3 - 0,0025 T$$

während es richtig heißen muß:

$$\sigma_{v'} + \sigma'' T = 3,967 - 0,0025 T$$

Und statt der Formel für die Wärmetönung:

$$Q_v = 114400 + 3,3 T - 0,0025 T^2$$

muß es richtig heißen:

$$Q_v = 114168 + 3,967 T - 0,0025 T^2$$

folglich

$$Q_p = 114168 + 5,952 T - 0,0025 T^2$$

Und für die Bildung von 1 Mol Wasserdampf bei konstantem Druck:

$$Q_p = 57084 + 2,976 T - 0,00125 T^2$$

Damit aber folgt für die Reaktionsenergie nach Haber, Thermodynamik techn. Gasreaktionen, pag. 51, Gleichung 21:

$$A = 57084 - 2,976 T \ln T + 0,00125 T^2 - 4,56 T \log_{10} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} + \text{konst } T$$

Für die Konstante ergibt sich aus den Beobachtungen von Nernst und Wartenberg

$$\text{bei } T = 1397 \quad \text{konst} = 7,74.$$

$$\text{„ } T = 1480 \quad \text{konst} = 7,47.$$

$$\text{Im Mittel also} \quad \text{konst} = 7,60$$

so daß wir endlich den berichtigten Wert:

$$A = 57084 - 2,976 T \ln T + 0,00125 T^2 - 4,56 T \log_{10} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} + 7,60 T$$

finden, der oben im Texte aufgenommen ist.

Bilden wir nun die Differenz nach pag. 7, dann erhalten wir je nachdem wir die Werte von Haber und Moser, oder die von Nernst und Wartenberg verwenden.

$$2 A_{\text{H}_2\text{O}} = 115580 - 1,74 T \ln T - 0,00050 T^2 - R T \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}} - 11,90 T$$

(H. u. M.)

$$4 A_{\text{HCl}} = 88000 - R T \ln \frac{p_{\text{HCl}}^4}{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{Cl}_2}^2} + 5,36 T$$

$$A_{\text{Deacon}} = 27580 - 1,74 T \ln T - 0,0005 T^2 - R T \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot p_{\text{Cl}_2}^2}{p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{HCl}}^4} - 17,26 T \quad 18.$$

und andererseits:

$$2 A_{\text{H}_2\text{O}} = 114200 - 5,952 T \ln T - 0,0025 T^2 - R T \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}} + 15,2 T$$

N. u. W.

$$4 A_{\text{HCl}} = 88000 - R T \ln \frac{p_{\text{HCl}}^4}{p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{Cl}_2}^2} - 5,36 T$$

$$A_{\text{Deac.}} = 26200 - 5,952 T \ln T - 0,0025 T^2 - R T \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot p_{\text{Cl}_2}^2}{p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{HCl}}^4} - 9,84 T \quad 19.$$

Aus diesen beiden Endgleichungen 18 u. 19 ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante bei den beiden von Lunge und Marmier behandelten Haupt-Temperaturen

$$t = 480^\circ \text{C. und } t' = 430^\circ \text{C.}$$

nach Haber und Moser

$$K_p = 2,55 \quad K_{p_1} = 3,6$$

Nach Nernst und Wartenberg:

$$K_p = 2,45 \quad K_{p_1} = 3,47.$$

Während aus den Messungen von Lunge und Marmier im Mittel hervorgeht:

$$K_p = 2,0 \text{ bis } 2,6 \quad K_{p_1} = 2,6 \text{ bis } 2,9.$$

Es liegt ferner ein gleichartiger Fall beim Bromwasserstoff vor, bei welchem Bodenstein und Geiger¹⁾ Messungen ausgeführt haben, während Herr Reichenbach²⁾ von Bodenstein mitgeteilte Versuche über die Dissoziation der Bromwasserstoffsäure ausgeführt hat, welche mit den Messungen von Bodenstein und Geiger befriedigend harmonieren.

1) Ztschr. f. phys. Chemie. 49. (1904). 70.

2) ibidem. 61.

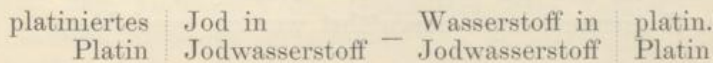
§ 4. Die Versuchsaufgabe.

Der vorliegende Fall der Jodwasserstoffbildung hat vor diesen beiden Fällen darum das größere Interesse voraus, weil die Sorgsamkeit, mit der Bodenstein die Gleichgewichte zwischen 508° C. und 356° C. festgestellt hat, uns eine weit vollkommenere Kenntnis der Jodwasserstoffspaltung bei höherer Temperatur vermittelt, als wir sie von der Chlor- und Bromwasserstoffspaltung haben. Außerdem aber besteht, wie schon früher erwähnt, hier zwischen den Ergebnissen der akustischen Bestimmung der Schallgeschwindigkeit und den daraus abgeleiteten Werten der spez. Wärmen und den aus der Gleichgewichtsbestimmung gewonnenen Werten eine Verschiedenheit, welche bei den anderen Halogen-Wasserstoffdissoziationen nicht in gleicher Weise und in gleichem Umfange in die Erscheinung tritt.

Ich habe deshalb die Bodensteinsche Gleichung für die Reaktionsenergie der Jodwasserstoffbildung

$$A = 89,575 + 1,575 \operatorname{Tln} T - 0,00549 T^2 - R \operatorname{Tln} \frac{P_{\text{JH}}}{P_{\text{J}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2}} + \text{konst. T.}$$

einer Prüfung unterzogen, indem ich die Kette



mit Benutzung von Lösungen gemessen habe, deren Jod- und Jodwasserstoffdruck zuvor von mir festgestellt war. Die Versuchstemperatur betrug 43,7° C. oder 316,7° absolut.

Mit Einführung dieses Wertes nimmt die Bodensteinsche Formel die Gestalt an:

$$A = 89,575 + 1,575 \cdot 316,7 \ln 316,70 - 0,00549 \cdot 316,7^2 - R \cdot 316,7 \ln \frac{P_{\text{JH}}}{P_{\text{J}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2}} + \text{konst. } 316,7.$$

oder umgerechnet

$$A = 2407,075 - 1444,152 \log \frac{P_{\text{JH}}}{P_{\text{J}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2}} + \text{konst. } 316,7.$$

Die Konstante bestimmt Bodenstein, indem er aus seiner Gleichung für den Fall des Gleichgewichtes, bei dem $A = 0$ ist, den Wert $\log K$ berechnet und mit seinen empirisch

gefundenen Werten vergleicht. Daraus ergibt sich ihm die Konstante

$$\text{konst.} = -2,67.$$

Setzen wir diesen Wert in unsere Gleichung ein, dann erhalten wir als Endwert

$$A = 1561,486 - 1444,152 \log \frac{P_{\text{JH}}}{P_{\text{H}_2}^{1/2} P_{\text{J}_2}^{1/2}}$$

Die Reaktionsenergie ist hier in kalorischem Maße dargestellt. Gehen wir zu elektrischem Maße über,

$$1 \text{ g kal.} = 0,2394 \text{ Volt-Coulomb}$$

und berücksichtigen wir, daß ein elektrisches Äquivalent den Wert hat

$$1 \text{ F} = 96540 \text{ Volt-Coulomb}$$

so erhalten wir für die elektromotorische Kraft der Kette bei $43,7^\circ \text{ C.}$ und $316,7^\circ$ absolut den Ausdruck:

$$E = 0,06757 - 0,0625 \log \frac{[\text{JH}]}{[\text{J}_2]^{1/2} [\text{H}_2]^{1/2}}$$

Die eckigen Klammern bedeuten wie früher, daß die Konzentrationen der darin stehenden Stoffe gemeint sind.

In den folgenden Abschnitten werden die Dampfdruckbestimmungen und die elektrischen Messungen, die zur Prüfung dieses Zusammenhanges ausgeführt wurden, geschildert.

II. Experimenteller Teil.

§ 5. Allgemeines über Dampfdruckbestimmungen.

Die Bestimmung der Dampfdrucke ist auf zwei ganz verschiedenen Wegen möglich: Auf statischem und auf dynamischem Wege. Die statische Methode besteht darin, daß man ein kleines Gas-Volumen mit dem Dampf der Flüssigkeit sättigt, deren Partialdruck gemessen werden soll, und den Druck des Gases dabei konstant hält. Scheidet man nun das Gas von der Flüssigkeit, absorbiert durch ein geeignetes Absorptionsmittel den dem Gase beigemengten Dampf und stellt durch weiteres Hinzufügen (z. B. aus einer Bürette) des Absorptionsmittels den konstanten Anfangsdruck wieder her, so gibt das abgelesene Volumen des verbrauchten Lösungsmittels das in dem Gase enthalten gewesene Volumen des zu messenden Dampfes an. Haben wir z. B. den Druck des Gases von Anfang an konstant auf Barometerdruck erhalten, dann besteht zwischen den vier Größen, dem Volumen V des Gasraumes, dem Volumen v der verbrauchten Absorptionsflüssigkeit, dem zu messenden Partialdruck Π und dem Barometerdruck p die in folgender Formel ausgedrückte einfache Beziehung:

$$\frac{\Pi}{P} = \frac{v}{V}$$

Einige kleinere Ungenauigkeiten und anzubringende Korrekturen kommen hier bei der kurzen Andeutung dieser Art der Partialdruck-Bestimmung nicht in Betracht, müssen aber bei ihrer praktischen Durchführung mit allen Kautelen berücksichtigt werden.

Der zweite, dynamische Weg, um Theildrucke zu messen, beruht auf dem Verfahren, ein genau bestimmtes Gasvolumen durch die Flüssigkeit, deren Dampfdruck bestimmt werden soll, hindurchzuleiten und den vom Gase aufgenommenen Dampf auf analytischem Wege in einer vorgelegten Absorptionsflüssigkeit zu bestimmen. Bei der Wahl einer dieser beiden Methoden

kommt hauptsächlich der Umstand in Betracht, daß bei hohen Dampfdrucken durch das Durchleiten eines größeren Volumens vom indifferenten Meßgase infolge Verminderung der Konzentration der Flüssigkeit — sofern es sich um eine Lösung und nicht um einen einheitlichen flüssigen Stoff handelt — auch eine merkbare Verminderung des Partialdruckes eintritt. Nimmt man aber das Volumen des durchgeleiteten Gases zu klein, dann sind die Fehler in der Messung dieses Volumens unverhältnismäßig groß. Bei geringen Dampfdrucken dagegen wird die statische Methode darum schwierig anzuwenden sein, weil die Verminderung des Druckes im Gasraume viel zu klein ist, um genaue Ablesungen für das verbrauchte Volumen der Absorptionsflüssigkeit zu gestatten.

Es wird auf Grund voranstehender Überlegungen also darauf hinauskommen, bei hohen Dampfdrucken die statische, bei niederen die dynamische Methode anzuwenden.

§ 6. Wahl der dynamischen Methode zur Bestimmung der Dampfdrucke.

Dolezalek benützte bei seiner Bestimmung der Partialdrucke von Chlorwasserstoff-Säuren verschiedener Stärke für die hohen Konzentrationen die statische Bestimmungsweise, für die niederen die dynamische. Seine Werte lagen zwischen 0,24 und 337 mm Quecksilber-Druck. Schon Bodenstein und Geiger fanden bei der Bromwasserstoffsäure so niedere Dampfdrucke, daß ihnen nur mehr der dynamische Weg offen blieb. Ihre Werte ergaben sich zwischen 1,22 und 14,2 mm Quecksilberdruck. Bei den Bestimmungen der vorliegenden Arbeit zeigte es sich schon nach den ersten Vorversuchen, daß der Dampfdruck der stärksten verwendbaren Säure, sowohl bei gewöhnlicher, als auch bei erhöhter Temperatur nur Bruchteile von einem mm Quecksilber-Druck ausmachte und eben deshalb von vorneherein nur an die dynamische Methode zur Bestimmung der Partialdrucke von Jodwasserstoffsäure gedacht werden konnte.

§ 7. Versuchsbedingungen.

Zur exakten Durchführung dieser oben geschilderten dynamischen Bestimmungs-Art sind folgende Bedingungen zu erfüllen:

a. Die Temperatur, bei der die Bestimmungen ausgeführt werden, muß bekannt sein und während der ganzen Dauer der Versuche konstant gehalten werden.

b. Der Apparat, in dem die Bestimmung erfolgt, muß so gewählt werden, daß das indifferente Meßgas möglichst vollständig mit dem Dampf der Flüssigkeit gesättigt in die Absorptions-Vorlage eintritt, d. h. daß sich beim Durchleiten ein vollständiges Gleichgewicht des Gases mit der Flüssigkeit herstellt.

c. Die Flüssigkeitsmenge muß so groß gewählt werden, daß der Durchgang des Gases auch bei hohen Konzentrationen keine merkliche Konzentrations-Änderung herbeiführt.

d. Es muß besonders darauf geachtet werden, daß der vom Meßgase mitgenommene Dampf auch vollständig und ohne Verluste beim Passieren der Verbindungsteile in die mit der Absorptionsflüssigkeit beschickte Vorlage gelangt.

e. Es muß dafür gesorgt werden, daß sowohl der vom Meßgase mitgenommene Dampf als auch das Meßgas selbst mit hinlänglicher Genauigkeit ihrem Volumen nach bestimmt werden können.

Diesen fünf Bedingungen wurde in der vorliegenden Arbeit in folgender Weise Rechnung getragen.

§ 8. Der Thermostat.

Die ganze Versuchsserie einschließlich der elektrischen Messungen, wurde in einem Thermostaten mit empfindlicher Thermoregulierung vorgenommen. Über die Einrichtung von Thermostaten mit empfindlicher Temperaturregulierung sehe man William C. Geer Journ. phys. Chemistry. VI (1902) 85 und Bradley and Browne ebenda 118.

Als Thermostaten-Gefäß wurde ein etwa 35 Liter fassender, innen und außen emaillierter Eisentopf verwandt. Das Gefäß ward in eine Holzkiste hineingestellt und ringsum möglichst fest mit Holzwolle umgeben. Diese einfache Isolation hat sich gut bewährt. Bei einer Temperatur-Differenz von mehr als 20° C. zwischen der äußeren Umgebung und der Bad-Flüssigkeit fiel die Temperatur der letzteren bei unterbrochener Wärme-

zufuhr in einer Stunde kaum um 1^o, trotzdem der Apparat oben vollständig offen war.

Der Wärme-Ersatz erfolgt durch zwei in das Bad eintauchende Glühlampen besonderer Konstruktion, die mir von Herrn Dr. Berliner, Direktor der Glühlampen-Fabrik der A. E.-G. Berlin in liebenswürdiger Bereitwilligkeit zur Verfügung gestellt worden waren, für die ich Herrn Dr. Berliner an dieser Stelle meinen wärmsten Dank ausdrücken möchte. Die Lampen waren bedeutend größer, als die normalen 25 K.-Glühbirnen, besaßen einen starken Kohlefaden und waren an ihrem oberen Ende in lange Glas-Röhren ausgezogen, in denen die beiden Kontakt-Drähte bis über die Wasser-Oberfläche hochgeführt wurden. Sie brannten bei einer Spannung von 110 Volt mit einer Strom-Stärke von 0,92 Ampère, lieferten also pro Sek. eine Energie von 101 Watt.

Um die strahlende Wärme zu eliminieren, wurden sie mit schwarzem Eisenlack überzogen, der sich durch längere Zeit hindurch infolge der Abkühlung durch das Bad sehr gut auf der Glas-Oberfläche hielt.

Um eine kräftige und durchgehende Rührung zu erzielen, wurde ein Centrifugal-Rührer verwendet, der aus einem birnenförmigen Hohlgefäß bestand, das an seinem konischen Ende eine größere, an seinem größten Umfange fünf kleinere Öffnungen besaß. Es ergab sich durch passend gewählte Dimensionen des Rührers die Möglichkeit, in wenigen Minuten den ganzen Flüssigkeitsgehalt des Thermostaten durch den Rührer hindurchzusaugen, was zur Folge hatte, daß mit dem Beckmann-Thermometer angestellte Untersuchungen keinerlei Temperatur-Differenzen in verschiedenen Höhen und Lagen des Bades ergaben.

Der Antrieb des Rührers erfolgte durch einen kleinen elektrischen Motor.

Die übrige Einrichtung ist aus dem Schaltungsschema ersichtlich, zu dessen Erläuterung folgendes gesagt sei. Von dem doppelpoligen Ausschalter A, A' laufen drei (durch verschiedene Strich-Art verdeutlichte) Stromkreise aus. Der Heizstromkreis (einfache Linie), der Stromkreis des Thermoregulators (gestrichelte Linie) und der Motor-Stromkreis (strich-punktierte Linie). Beginnen wir mit dem Heizstromkreis. Er geht von der Klemme

A aus, läuft durch den Ausschalter a zu den beiden Heizlampen HL und HL', die parallel geschaltet sind, von da zum Relais R und zur Klemme A' zurück. Bei L'' sind drei normale 25 K.-Lampen derart im Nebenschluß zugeschaltet, daß im Falle der Unterbrechung des Haupt-Heizstromes durch das Relais, die Heizlampen im Thermostaten nicht ganz verlöschen, sondern durch diesen Nebenstromkreis betätigt, schwach weiterbrennen. Die von den beiden großen Lampen gelieferte Energie betrug, wie schon erwähnt, 202 Watt oder in Wärme umgerechnet 48,4 g. cal. pro Sek. Für 35 Liter Wasser ergibt dies eine Temperatursteigerung von $1,4 \cdot 10^{-3}$ Grad C. pro Sek.

Waren die im Nebenschluß zum Relais befindlichen Lampen eingeschaltet, so sank die den im Bade befindlichen Lampen sekundlich zugeführte Energie von 202 auf 114 Watt. Bei der sekundlichen Zufuhr von 114 Watt sank die Temperatur des Bades, während sie bei 202 Watt stieg. Aus- und Einschalten des Nebenschlusses wechselte in Perioden von etwa 2 Min. Die Schwankungen der Temperatur waren kleiner als $\pm 0,02^\circ$ C. War die Temperatur der Umgebung ziemlich hoch, wie in den Sommermonaten oder bei stark geheiztem Arbeitsraum, dann übertraf die Wärmezufuhr auch bei schwach brennenden Lampen die Wärme-Abgabe an die Umgebung. Für diesen Fall war der Ausschalter a''' eingefügt, durch den auch der Nebenstromkreis unterbrochen werden konnte.

Der zweite von der Klemme A ausgehende Stromkreis, des Thermoregulators, läuft wieder zuerst durch einen Ausschalter a', dann durch den Lampenwiderstand L zum Schiebewiderstand W, nach dessen Passierung er wieder zum Haupt-Ausschalter A' zurückkehrt. Im Nebenschluß dazu und an den beiden Enden des Widerstandes W angeschaltet liegt der eigentliche Stromkreis des Regulators. Von dem einen Ende von W ausgehend läuft er zuerst zum Relais R, dessen Elektromagneten er betätigt, von diesem zum Platin-Draht Pt des U-Rohres, im Falle der Berührung mit der Quecksilberkuppe zum zweiten Platin-Draht Pt' und zum anderen Ende von W zurück. Der Schiebewiderstand hat den Zweck, die Spannung in diesem Stromkreise bedeutend herabzumindern und dadurch den Öffnungs- und Schließungs-Funken zu verkleinern.

Als Regulator-Flüssigkeit wurde Chloroform verwendet, das schon Dolezalek seines hohen Ausdehnungs-Koeffizienten wegen mit Erfolg benutzt hatte. Das Chloroform befand sich in einer 2,5 m langen Spirale aus dünnem Messing, von 1,8 cm lichter Weite, die an einem Ende geschlossen, nicht wie bei den meisten früher beschriebenen Apparaten am Boden oder in einer bestimmten Höhe des Thermostaten-Gefäßes angebracht war, sondern in langen Zickzacklinien längs der Wandung hinlief und so mit allen Schichten des Bades in Berührung kam. Das zweite Ende ging oberhalb der Flüssigkeit in den Ansatzstutzen des U-Rohres über, das mit Einlauf-Trichter und Hahn versehen war. Der herausragende Teil des Messingrohres war durch einen übergeschobenen Gummischlauch gegen Temperatureinflüsse von außen geschützt.

Eine Schwierigkeit ergab sich beim Instandsetzen des Apparates noch dadurch, daß das Chloroform alle Verbindungsmittel zwischen dem Messingrohr und dem Ansatzstutzen (wie Gummischlauch, Gips, Wasserglas) durchdrang und nach kurzer Zeit das Quecksilber in dem Kontaktrohr nicht mehr zum Steigen kam. Diese Schwierigkeit wurde behoben, indem das Chloroform im letzten Teil der Röhre mit gesättigter Kochsalzlösung überschichtet ward. Es genügte nun, das Messingrohr in den Glas-Ansatz-Stutzen hineinzustecken und einen engen Gummischlauch über beide zu ziehen, um eine tadellos dichte Verbindung herzustellen.

Der Verlauf des Motor-Stromkreises ist aus der Zeichnung ohne weiteres zu ersehen.

Der ganze Apparat funktionierte nun in folgender Weise. Bei der Anheizung des Bades blieb der Hahn des U-Rohres geöffnet, bis die gewünschte Temperatur bis auf wenige Zehntel Grade erreicht war. Dann wurde er geschlossen und in dem offenen Schenkel stieg das Quecksilber bis zur Berührung mit dem Platindraht. Es erwies sich als praktisch, eine Überhöhung des Quecksilbers von 2 cm in diesem Schenkel zu erzielen, da dann die Kuppe leichter von der Spitze des Drahtes abriß und ein elektrischer Klopper erspart wurde. Im Momente der Berührung schloß sich der Regulatorstrom, der Heiz-Hauptstrom wurde durch den Elektromagneten des Relais unterbrochen, die

Heizlampen brannten mit verminderter Intensität, die Temperatur des Bades sank, bis durch die Kontraktion des Chloroforms der Kontakt zwischen Quecksilberkuppe und Platindraht abriß und das Spiel von neuem begann.

Es gelang anfangs, die Temperaturschwankungen auf $\pm 0,001^{\circ}$ C. zu beschränken, indem die Kapillare des U-Rohres ziemlich eng (0,6mm) genommen wurde. Leider war das verwendete Relais nicht allzuempfindlich, erforderte eine verhältnismäßig hohe Stromstärke zu seiner Betreibung und erzeugte dadurch einen größeren Kontaktfunken an der Quecksilberkuppe, dessen nachteilige Wirkungen sich bald fühlbar machten. Da es sich außerdem herausstellte, daß die Versuche vorliegender Arbeit im allgemeinen keine größere Temperaturkonstanz als $0,02^{\circ}$ verlangten, wurde eine Kapillare von 1,5 mm lichter Weite verwendet.

§ 9. Das Dampfdruckgefäß.

Die zweite der gestellten Forderungen verlangt, daß die Anordnung, mit Hilfe welcher die Bestimmungen des Partialdruckes ausgeführt werden, so gewählt werde, daß sich zwischen durchgeleitetem Gas und Flüssigkeit vollständiges Gleichgewicht herstellt. Um dieser Forderung gerecht zu werden, wurde der Apparat benutzt, dessen Einrichtung aus beigefügter Zeichnung II leicht ersichtlich ist.

Durch den Quecksilber-Verschluß Q tritt Stickstoff in den Apparat und gelangt zuerst in die Vorsättigungsflasche V, die so konstruiert ist, daß jede Glasblase einen sehr langen Weg zurücklegen muß, um die ganze Flüssigkeit zu durchdringen, indem sie längs der im Inneren angebrachten Glas-Spirale nach oben steigt. Diese Vorsättigungs-Flasche wurde zu dem Zwecke angebracht, damit das Meßgas schon möglichst gesättigt mit dem Dampfe der Flüssigkeit in das eigentliche Sättigungs-Rohr eintrat und so auch bei längerem Durchleiten die Konzentration in letzterem nicht mehr merklich änderte. Die Jodwasserstoffsäure in dieser Vorwaschflasche diente zugleich als Absorptionsmittel für Sauerstoffspuren die in dem durchgeleiteten Stickstoff etwa noch vorhanden waren, so daß in dem Sättigungsrohr selbst die Flüssigkeit farblos blieb.

Aus diesem Vorraum trat dann der schon größtenteils mit Jodwasserstoff-Dampf gesättigte Stickstoff in den eigentlichen Sättigungsraum, eine 2 m lange Glasspirale von 1,8 cm lichte Weite, die in weiten Windungen von 21 cm Durchmesser langsam anstieg und dadurch ein langes Verweilen der einzelnen Gasblasen in dem Rohre und vollständige Sättigung ermöglichte. Dolezalek (l. c.) gibt an, daß bei seinen analogen Versuchen bei Chlorwasserstoff-Säure sein Sättigungs-Rohr so eingerichtet war, daß jede Gasblase zwei Minuten darin verweilte. Durch umfangreiche Vorversuche wurde bei vorliegender Arbeit festgestellt, daß infolge der genügenden Vorsättigung es vollständig hinreichte, den Gasstrom so zu regulieren, daß die Gasblasen durchschnittlich $\frac{1}{2}$ Minute brauchten, um die Sättigungs-Spirale zu durchlaufen.

Aus dieser Spirale gelangte dann das gesättigte Gas in die Absorptions-Flasche A, in dem es durch feine Öffnungen am Ende der Röhre R austrat, um in ganz kleinen Bläschen nach oben aufzusteigen und so den ganzen Gehalt an Jodwasserstoff-Dampf abzugeben. Es wurde im Laufe der Versuche hinter der Absorptionsflasche noch einmal eine kleine Waschflasche mit äußerst empfindlicher Prüf-Lösung angebracht, um kontrollieren zu können, ob wirklich aller Dampf in der Flasche aufgefangen wurde. Die Art der Absorptions-Flüssigkeit wird später noch ausführlich behandelt werden. An diesem Punkte genügt es zu erwähnen, daß in keinem Falle auch nur eine Spur des mitgenommenen Dampfes, sei es der Jodwasserstoff-säure, sei es des Jodes nachzuweisen war.

Durch einen zweiten Quecksilber-Verschluß gelangte nun das Gas zum Meß-Apparat, von dem auch später noch gesprochen werden soll.¹⁾

Wie schon aus den Angaben über die Dimensionen hervorgeht, war die Flüssigkeitsmenge, die das bereits vorgesättigte Gas zu durchströmen hatte, eine ziemlich beträchtliche. In der Spirale befanden sich durchschnittlich 250 ccm, in der Vorsättigungs-Flasche 150 ccm Jodwasserstoff-Säure. Da die Dampfdrucke

¹⁾ Der ganze Glas-Apparat war von der Firma C. Desaga in Heidelberg gebaut worden und hat sich während der ganzen Zeit der Versuche ausgezeichnet bewährt.

klein waren, ergab sich auch nach Versuchen, bei denen gegen 30 l Meßgas durchgeleitet worden waren, keine nennenswerte Änderung der Konzentration selbst bei den höchstnormalen angewendeten Säuren.

Als Meßgas war der chemisch indifferente Stickstoff gewählt worden. Dolezalek und Bodenstein u. Geiger hatten Knallgas verwendet, das sie in einem kleinem wägbaren Voltameter erzeugten und dadurch war es ihnen möglich, die Menge des durchgeleiteten Gases auf einfache Weise zu kontrollieren. Leider war ein gleiches Verfahren bei vorliegender Arbeit nicht möglich, da wie schon angeführt, Sauerstoff momentan auf Jodwasserstoffsäure einwirkt. Kohlensäure durchzuleiten ging nicht an, da die Absorptions-Vorlage zum Aufsaugen des Jodwasserstoff-Dampfes Kalilauge enthielt und lästige Bikarbonat-Bildung eingetreten wäre. Wasserstoff schien nicht rätlich, da es nicht sicher war, ob er nicht bei längerer Einwirkung auf die jodhaltige Säure reduzierend wirken könne. So blieb also nur Stickstoff.

§ 10. Absorption der Dämpfe von Jod und Jodwasserstoff und Bestimmung der Mengen.

Reine Jodwasserstoffsäure gibt an durchstreichenden Stickstoff nur Jodwasserstoff- und Wasserdampf ab, von denen der letztere für unsere Zwecke belanglos ist, da er in die Gleichung für die Reaktionsenergie der Jodwasserstoffbildung nicht eingeht.

Es handelt sich also in diesem Falle nur um die Auffangung und Bestimmung des Jodwasserstoffdampfes. Zu dem Ende wurde die Vorlage mit einer bekannten Menge titrierten Alkalis beschickt. Es zeigte sich bald, daß auch die stärksten benutzten Jodwasserstoffsäuren, die etwas 6,5fach normal waren, so geringe Dampfdrucke hatten, daß keine stärkere Lauge als $\frac{1}{100}$ normal verwendet werden durfte, wenn die in der Versuchszeit aufgefangenen Mengen gut bestimmbar sein sollten. Eine Zeitlang war ich zweifelhaft, ob es nicht im Interesse der Genauigkeit empfehlenswert sei, mit $\frac{1}{1000}$ Normallösungen zu arbeiten, deren acidimetrische Verwendung von Mylius und Förster¹⁾ eingehend geschildert worden ist. Nach einer Reihe von Ver-

¹⁾ Fresenius. Ztschr. f. anal. Chemie XXXI. 248 (1892).

suchen, welche der Haltbarkeit solcher Lösungen, der Genauigkeit ihrer Bestimmung und der Empfindlichkeit des Umschlagens am Neutralitätspunkte gewidmet waren, erschien es indessen rätlicher, die $\frac{1}{100}$ normalen Lösungen zu bevorzugen.

Von Indikatoren war bei der Benützung von $\frac{1}{100}$ normalen Lösungen nur Phenolphthalein empfindlich genug. Die Wasserstoff-Ionen-Konzentration, bei welcher Phenolphthalein umschlägt, ist von Salessky¹⁾, von Fels²⁾, von Friedenthal³⁾ und von Salm⁴⁾ bestimmt worden. In Übereinstimmung mit deren Angaben fand ich, daß 0,1 ccm $\frac{1}{100}$ normaler Natronlauge bei weitem genügt, um 100 ccm reinen Wassers, die mit einigen Tropfen 1%iger Phenolphthalein-Lösung versetzt sind, in einer weißen Porzellanschale deutlich zu röten. Die Empfindlichkeit des Indikators war danach für den Zweck der Untersuchungen durchaus genügend. Mannigfaltige Schwierigkeiten bereitete aber der Einfluß der Luftkohlenensäure.

Es ist überraschend schwer, die letzten Anteile gelöster Kohlenensäure durch Kochen aus dem Wasser zu entfernen. Und man muß einen erheblichen Anteil des Wassers abdampfen, ehe man sicher sein kann, daß der zurückgebliebene Teil von Kohlenensäure frei ist. Der Einfluß der Kohlenensäure zeigt sich gelegentlich in recht interessanter Art. Man ist gewohnt, beim Titrieren einer alkalischen Lösung mit Säure zunächst in der Kälte die Phenolphthalein-Färbung verschwinden zu sehen, und dann in der Siedehitze ihr erneutes Auftreten zu beobachten, wenn die Kohlenensäure bei der Koch-Temperatur weggeht. Aber die Wirkung der Kohlenensäure auf den Indikator kann auch die umgekehrte Folge der Erscheinungen bedingen, wenn man mit sehr verdünnten Lösungen arbeitet. Titriert man eine äußerst verdünnte Säure-Lösung mit kohlenensäurehaltigem $\frac{1}{100}$ normalem Alkali bis zum Eintreten der Rotfärbung und erhitzt darnach zum Kochen, so findet nicht selten eine Entfärbung der Lösung statt. Die Ursache ist darin zu suchen, daß beim Erhitzen die Kohlenensäure stärker dissoziiert und durch die Wasserstoff-Ionen, welche sie

1) Ztschr. für Elektrochemie. Bd. X. 201.

2) ibidem. 212.

3) ibidem. 113.

4) ibidem. 344.

abspaltet, die OH' Jonen vernichtet, die das Phenolphthalein röten. Kocht man eine solche Lösung lange genug in einer Porzellanschale, sodaß die Kohlensäure ausgetrieben wird, so wird sie wieder rot. Ich habe vermutet, daß die Porzellanschale bei längerer Einwirkung Alkali abgeben könne, mich aber überzeugt, daß bei andauerndem Kochen reinen Wassers in einer Porzellanschale keine durch Phenolphthalein nachweisbare Menge aus den von mir benützten Berliner Porzellanschalen in Lösung trat. Auch sei angeführt, daß alle Glasgefäße, die zur Bestimmung dienten, auf das andauerndste ausgedämpft wurden, und eine Abgabe von Alkali während der Versuche ausgeschlossen war.

Eine Reihe von Bestimmungen gingen durch den Umstand verloren, daß die Kohlensäure des frisch destillierten Wassers anfänglich als vernachlässigenswert betrachtet wurde. Später erkannte ich, daß für die Bereitung der $\frac{1}{100}$ normalen Lösungen, für die Beschickung der Vorlage und für deren Ausspülen nur Wasser verwendbar war, das unmittelbar vor der Benützung lange Zeit im kohlenstofffreien Luftstrom ausgekocht und darin erkaltet war.

Die den Dampf des Jodwasserstoffs aufnehmende Vorlage wurde beschickt mit 110 ccm Wasser und je nach Umständen 3—10 ccm $\frac{1}{10}$ normaler Natronlauge. Das Alkali war auf chemisch reine Soda als Urschubstanz gestellt und sein Titer auf einem Umwege gegen Kaliumbichromat kontrolliert worden. Es war nämlich mit Hilfe bekannter Mengen reinsten Bichromates eine äquivalente Menge Jod in Freiheit gesetzt, durch diese eine Natriumthiosulfat-Lösung eingestellt worden, und mittels dieser Natriumthiosulfat-Lösung der Titer einer Salzsäure auf jodometrischem Wege ermittelt worden, indem abgemessene Volumina der Salzsäure zu einer Lösung von Kaliumjodat und Kaliumjodid gegeben und das in Freiheit gesetzte Jod mit Thiosulfat bestimmt wurde. Dieselbe Salzsäure wurde wie erwähnt auf chemisch reine Soda eingestellt. Das beschriebene Vorgehen wurde gewählt, um bei der Bestimmung der Dampfdrucke jodhaltiger Jodwasserstoffsäuren die übergeführten Mengen von Joddampf und Jodwasserstoffdampf mit einander entsprechenden Maßflüssigkeiten jodometrisch und acidimetrisch zu finden.

Daß die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit aus dem Glase kein Alkali aufnahm, durfte als sicher gelten, da die Vorlage nicht nur ausgedämpft, sondern überdies auch monatelang ausgewässert war.

Daß aller eintretende Jodwasserstoffdampf in der Vorlage absorbiert wurde, ging, wie schon früher erwähnt, aus der Beobachtung hervor, daß ein hinter der Vorlage befindliches Fläschchen, das mit einer Lösung von 1 Tropfen $\frac{1}{100}$ Alkali in Wasser beschickt und dessen Inhalt durch Phenolphthalein eben gerötet war, während der ganzen Dauer des Versuches seine Farbe nicht änderte.

Schließlich ist darauf hinzuweisen, das der Gasweg von der Jodwasserstoffsäure bis in die Vorlage hinein unter dem Spiegel des Thermostaten-Wassers lag, sodaß an keiner Stelle desselben Abkühlung und Kondensation Jodwasserstoff enthaltenden Wassers eintreten konnte. Ein besonderes Augenmerk wurde dabei auf den Umstand gerichtet, daß ein in diesem Wege befindliches Wassertröpfchen erhebliche Fehler bedingen konnte, indem es den Jodwasserstoff wegging. Es wurde deshalb dafür Sorge getragen, daß die Wände der Schlange bis an ihr Ende durch Neigen mit der die Schlange erfüllenden Säuren vollständig benetzt waren, während andererseits die Vorlage von ihrem Eingange her nach beendetem Versuch ausgespült und somit etwa an ihrem Eingange haftende jodwasserstoffhaltige Tröpfchen mit ihrem Inhalt vereinigt wurden.

Nach Beendigung des Versuches wurde die Vorlage mit kohlenstoffsaurem Wasser nachgespült, zuerst kalt, dann heiß mit Phenolphthalein als Indikator titriert, und die Neutralisation nicht früher als erreicht angesehen, bis bei andauerndem Kochen die Rotfärbung nicht mehr auftrat. Zu dieser Titration wurde $\frac{1}{100}$ normale Säure verwendet, die aus der $\frac{1}{10}$ normalen Salzsäure, deren zuvor gedacht wurde, durch Verdünnen mit kohlenstoffsaurem Wasser bereitet wurde. Es ward nicht nur der Titer der $\frac{1}{10}$ normalen Säure mit dem der $\frac{1}{10}$ normalen Lauge, wie zuvor erwähnt, verglichen, sondern es wurden auch blinde Versuche in der Art gemacht, daß einige ccm der $\frac{1}{10}$ normalen Lauge zu 110 ccm Wasser gegeben und mit der im Verhältnis 1 : 10 verdünnten Säure unter Benützung von

Phenolphthalein als Indikator in derselben Art, wie die in der Vorlage befindlichen Proben titriert wurden. Nach Überwindung anfänglicher Schwierigkeiten gelang es, bei diesem Vorgehen genau dasselbe Verhältnis zwischen Säure und Alkali zu finden, das die $\frac{1}{10}$ normalen Ausgangslösungen erwiesen, sodaß kein Fehler durch die Dazwischenkunft von Kohlensäure aus Luft und Wasser entstand. Auf diese Weise ließen sich die kleinen Dampfdrucke des Jodwasserstoffs über der reinen Jodwasserstoffsäure befriedigend finden.

Größere Schwierigkeiten bereitete anfänglich die Bestimmung des Jodes und Jodwasserstoffes über den jodhaltigen Jodwasserstoffsäuren.

Es wurde nämlich versucht, den Joddampf und den Jodwasserstoffdampf zusammen durch verdünntes Alkali aus dem Gasstrom herauszunehmen und die durch Bildung von Natriumjodid und Natriumjodat eintretende Verminderung der Acidität zu ermitteln. Wurde andererseits in einem parallelen Versuche der Joddampf mit Jodkaliumlösung aus dem Gasstrom herausgenommen und seine Menge durch Thiosulfattitration bestimmt, so konnte aus der Differenz die Menge des Jodwasserstoffdampfes berechnet werden. Wurde schließlich eine direkte Bestimmung des Jodwasserstoff-Partialdruckes in jodfreier Jodwasserstoffsäure ausgeführt, indem der Jodwasserstoffdampf durch vorgelegtes Alkali aufgefangen wurde, so ließ sich weiter kontrollieren, ob eine merkliche Abnahme des Jodwasserstoffdampfdruckes durch den Jodzusatz veranlaßt worden war. Eine solche erhebliche Abnahme darf nicht stattfinden, wenn die jodhaltige Jodwasserstoffsäure für die beabsichtigte elektrische Messung brauchbar sein soll, denn die auf Seite 17 angegebene elektrische Kette liefert nur dann einen glatten Wert für die Reaktions-Energie der Jodwasserstoffbildung aus Jod und Wasserstoff, wenn lediglich der Dampfdruck von Jod und der von Wasserstoff auf beiden Seiten verschieden, der von Jodwasserstoff aber auf beiden Seiten übereinstimmend ist. Das beschriebene Vorgehen stieß nun auf die Schwierigkeit, daß zwar das übergehende Jod in Jodkaliumlösung vollständig aufgefangen und mit Thiosulfat scharf bestimmt werden konnte, daß aber bei Benützung von verdünnter Natronlauge in der Vorlage und ge-

meinsamer Auffangung von Jod und Jodwasserstoff die Titration mit Säure nicht die volle erforderliche Genauigkeit erreichte. Der Grund ist leicht zu verstehen. Wenn man zu einer alkalischen Lösung von Jodid und Jodat auch nur einen kleinen Überschuß von Säure hinzufügt, so muß man fürchten, daß Jod in Freiheit gesetzt wird und in der Hitze sich verflüchtigt. Wenn man aber die Titration abbricht, nachdem man eben die Entfärbung der mit Phenolphthalein geröteten Lösung bewirkt hat, so wird man noch Kohlensäure in der Lösung vermuten und einen zu niedrigen Säureverbrauch gewärtigen müssen. Bei der Bestimmung der Dampfdrucke des Jods und Jodwasserstoffes bei der konzentriertesten der von mir verwendeten Jodwasserstoffsäuren, habe ich dieses Verfahren benützt und mich besonders bemüht, brauchbare Zahlen zu erhalten, indem ich die Kohlensäure überall fernhielt. Ich verwendete bei der Herstellung der $\frac{1}{100}$ normalen aus der $\frac{1}{10}$ normalen Lauge kohlenstoffsaurefreies Wasser, reinigte den Stickstoff nach dem Überführen über glühendes Kupfer und vor dem Einleiten in die Jodwasserstoffsäure durch Kalilauge und spülte die Vorlage mit kohlenstoffsaurefreiem Wasser aus. Schließlich habe ich beim Titrieren die Vorsicht angewendet, zunächst soviel Säure zuzugeben, daß die Phenolphthalein-Färbung dicht vor dem Verschwinden war, danach stark einzuengen und nunmehr erst bis zum Umschlag des Phenolphthaleins auszutitrieren. Trotzdem war das Ergebnis unbefriedigend, da eine zureichende Befreiung von der Kohlensäure offenbar nicht gelungen war; denn als ich aus dem Ergebnis dieser Titration die durch den Joddampf und den Jodwasserstoffdampf gemeinsam hervorgerufene Abnahme der Acidität berechnete, und den auf das Jod entfallenden Anteil auf Grund gesonderter Bestimmung des Joddampfdruckes abzog, ergab sich ein Jodwasserstoffdampfdruck, welcher etwas größer war als der Jodwasserstoffdampfdruck der reinen jodfreien Jodwasserstoffsäure. Es kann aber kein Zweifel sein, daß der Zusatz von Jod den Jodwasserstoffdampfdruck nicht nur nicht erhöht, sondern erniedrigt. Ich hatte also etwas Kohlensäure als Jodwasserstoff mitbestimmt.

In dem Falle der 6,5fach normalen Jodwasserstoffsäure war es nicht notwendig, eine besondere Bestätigung dafür bei-

zubringen, daß die angewandten Jodzusatze den Jodwasserstoffdampfdruck nicht wesentlich änderten. Denn es wurde im Maximum ein Äquivalent Jod zum Liter der Lösung gesetzt. Nun kann im ungünstigsten Falle angenommen werden, daß dieses Äquivalent Jod ein halbes Äquivalent Jod-Wasserstoff in die Verbindung J_2H überführt und daß der Jodwasserstoffdruck über dieser komplexen Säure verschwindend klein ist. Dann würde der Zusatz von einem Äquivalent Jod zum Liter der 6,5fach normalen Jodwasserstoffsäure deren Jodwasserstoffdampfdruck auf den Wert bringen, welchen eine 6,0fach normale Jodwasserstoffsäure besitzt. Den Dampfdruck-Unterschied 6fach und 6,5facher normaler Jodwasserstoffsäure kann man auf Grund einer Gesetzmäßigkeit schätzen, deren Kenntnis wir Dolezalek verdanken.

Bezeichnen wir mit p den Dampfdruck und mit x die Mole gelöster Substanz, die auf ein Mol Wasser kommen, so ist danach

$$\log p = a \log x + b$$

Formen wir dies nun zu

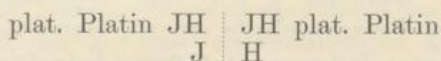
$$\log \frac{p}{p'} = a \log \frac{x}{x'}$$

und setzen wir für x und x' die der 6fach und der 6,5fach normalen Jodwasserstoffsäure zukommenden Werte, für p den gefundenen Dampfdruck der reinen 6,5fach normalen Jodwasserstoffsäure und für a den aus sonstigen Messungen abzuleitenden Wert von 4,2, so ergibt sich für p' ein Wert, der nur um 30% kleiner als der Wert für p ist. Zur bequemen Übersicht sei eine Tabelle der Prozentgehalte, spezif. Gewichte und Normalitäten konzentrierter Jodwasserstoffsäuren beigefügt. Die Prozentgehalte und spezif. Gewichte sind aus der zweiten Auflage der Landolt-Börnstein'schen Tabellen entnommen, die Normalitäten habe ich danach berechnet. In der vierten Kolumne sind eine Anzahl Werte für die Mole Jodwasserstoff, die auf ein Mol Wasser kommen, hinzugefügt.

Spezif. Gewicht, Proz. und Normalität der Jod-Wasserstoffsäure

Proz.	Spez. Gew.	Norm.	Mole J.H pro Mol H ₂ O	Dampfdrucke in mm Hg.
53	1,615	6,63		
52	1,597	6,44	0,1513	0,10
51	1,579	6,24		
50	1,561	6,05	0,1395	
49	1,543	5,86		
48	1,525	5,67		
47	1,508	5,495	0,1238	
46	1,499	5,32		
45	1,475	5,145		
44	1,459	4,98	0,1095	0,0275
43	1,444	4,81		
42	1,429	4,65	0,1010	
41	1,414	4,49		
40	1,400	4,34	0,093	
39	1,386	4,19		
38	1,372	4,04	0,0855	
37	1,359	3,9		
36	1,346	3,76		
35	1,333	3,62	0,07483	
34,4	1,325	3,53	0,07305	0,0046
34	1,320	3,48		

Eine Dampfdruckänderung des Jodwasserstoffdampfes um 30 % ändert in der Kombination



wenn sie allein auf der einen Seite erfolgt, die elektromotorische Kraft um den Wert einer Konzentrationskette, deren beide Elektroden aus Wasserstoff vom gleichen Druck bestehen, während der Elektrolyt auf der einen Seite Jodwasserstoff vom Dampfdruck 100 und auf der einen Seite 70 ist. Die Kraft einer solchen Konzentrationskette aber berechnet sich für unsere Versuchstemperatur von 43,7° C. oder 316,7° abs. zu 0,0097 Volt. Dieser Wert ist nicht so klein, daß wir ihn für unsere Betrachtungen ganz außer Ansatz zu lassen vermögen. Aber es

ist offenbar, daß es sich nur um einen Maximalwert handelt und der wirkliche Wert muß kleiner sein. Ist die Jod-Konzentration aber nur $\frac{1}{2}$ so groß als hier angenommen, so kann vollends die durch die Dampfdruckänderung bedingte Ungenauigkeit sicher nur wenige Millivolt betragen.

Um die geschilderte Schwierigkeit zu vermeiden, welche mit der Auffangung des Jod und Jodwasserstoffdampfes in verdünntem Alkali verknüpft ist, habe ich bei den andern untersuchten Säurekonzentrationen ähnlich wie Bodenstein und Geiger bei ihren Versuchen über die Dampfdrucke bromhaltiger Bromwasserstoffsäuren die Vorlage mit 10%iger Jodkaliumlösung beschickt.

Diese Lösung hält nicht nur den Joddampf vollkommen zurück, wie der Umstand beweist, daß eine zweite dahinter angeordnete mit stärkehaltiger Jodkaliumlösung beschickte Vorlage während der ganzen Versuchszeit farblos blieb, sondern sie absorbiert auch den Jodwasserstoffdampf vollkommen.

Titriert man den Inhalt der Vorlage zunächst mit Thiosulfat und nach Entfärbung mit Natronlauge unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator in der Kälte, so läßt sich der Jodwasserstoffgehalt gut ermitteln. Von der vollkommenen Absorption des Jodwasserstoffdampfes in der ersten Vorlage habe ich mich dadurch überzeugt, daß ich in die zweite dahinter gebrachte Vorlage durch einen Tropfen $\frac{1}{100}$ Alkali unter Zugabe von Phenolphthalein gefärbtes Wasser brachte, welches sich nicht entfärbte, wenn 20 Liter Gas durch die Vorlagen ging. Über die Verlässlichkeit der acidimetrischen Jodwasserstoffbestimmungen nach vorangehender Bestimmung des Jodes mit Thiosulfat habe ich besondere Bestimmungen ausgeführt.

Ich habe mich zunächst überzeugt, daß die Jodkaliumlösung selbst vollkommen neutral war, indem ich feststellte, daß 100 cc. derselben nach Zusatz von Phenolphthalein durch einen Tropfen $\frac{1}{100}$ Alkali gerötet wurden. Denselben Versuch habe ich mit gleichem Erfolge ausgeführt, indem ich 20 cc. der verwendeten Thiosulfatlösung nach Zusatz von Phenolphthalein durch einen Tropfen $\frac{1}{100}$ Alkali rötete. Ich habe ferner zu 100 cc. 10 % Jodkaliumlösung 20 cc. $\frac{1}{100}$ Thiosulfatlösung gegeben, Stärkelösung und einige Tropfen Phenolphthalein und

ferner 10 cc. $\frac{1}{100}$ normaler Salzsäure hinzugefügt und dann mit $\frac{1}{100}$ Natronlauge kalt zurücktitriert. Es wurden 10 cc. $\frac{1}{100}$ normaler Natronlauge zur Neutralisation verbraucht. Diesen Versuch habe ich mit der Abänderung wiederholt, daß ich beim Zurückmessen der $\frac{1}{100}$ Salzsäure einen Überschuß der $\frac{1}{100}$ Natronlauge anwendete und diesen mit $\frac{1}{100}$ Salzsäure kalt zurücktitrierte. Die Übereinstimmung war auch jetzt eine vollkommene. Aber es sei besonders betont, daß diese Übereinstimmung nur erzielt wurde, wenn alles verwendete Wasser zuvor durch Kochen sorgfältig von Kohlensäure befreit und in kohlensäurefreiem Zustande erkaltet wurde.

Jedes Operieren mit solchen Lösungen an der offenen Luft muß außerordentlich rasch geschehen. Die Kohlensäure-Aufnahme kalter wässriger, kohlensäurefreier Lösungen aus der atmosphärischen Luft, kann man recht gut verfolgen, wenn man einige Tropfen Phenolphthalein und einen Tropfen $\frac{1}{100}$ normaler Natronlauge zufügt. Es bedarf dann in einer offenen Porzellanschale, in der sich etwa 100 cc. solcher Lösung befinden, 3—5 Minuten, um die Färbung verschwinden zu sehen, wenn man die Lösung nicht durchrührt. Beim Rühren geht die Entfärbung noch rascher.

Es mag überraschend erscheinen, daß sich bei der zuletzt beschriebenen Arbeitsweise die Störungen durch Kohlensäure nicht zeigten, welche bei der Verwendung von verdünnter Natronlauge in der Vorlage nicht zu beseitigen waren. Aber man wird sich bei näherer Betrachtung nicht wundern dürfen, daß alkalische Lösungen bei der Überführung aus der Vorlage in die Titrierschale merkliche Mengen Kohlensäure aus der Luft aufnehmen, während neutrale und schwachsaure Lösungen bei raschem Verfahren dies nicht tun. Ist aber die Kohlensäure einmal von der Lösung aufgenommen, so ist ihre Beseitigung während der Titration durch Kochen verhältnismäßig schwer mit Genauigkeit zu bewirken.

Die Ausnutzung der geschilderten Erfahrungen ist mir bei der Bestimmung des Jodwasserstoffdampfdruckes der verdünntesten der drei Säuren, die ich untersucht habe, vollständig möglich gewesen.

Die dabei gefundenen Werte besitzen deshalb die größte Verlässlichkeit.

Bei den Versuchen mit einer mittleren Jodwasserstoff-Konzentration habe ich noch Wasser benutzt, welches nicht lange genug ausgekocht war und deswegen nach dem Erkalten noch Spuren von Kohlensäure enthielt. Um deren Einfluß auf das Resultat zu beseitigen, habe ich eine Korrektion angebracht, indem ich in einer Reihe besonderer Versuche den Verbrauch an $\frac{1}{100}$ Alkali ermittelte, den die Volumeneinheit dieses Wassers zur Rötung des zugesetzten Phenolphthalein erforderte. Diese Korrektur ist bei den Versuchen angegeben.

Es bleibt nur noch übrig zu erwähnen, daß die Phenolphthalein-Lösung aus reinem Phenolphthalein und 96 % Alkohol bereitet wurde und daß sie sich völlig neutral erwies, indem größere Mengen davon nach dem Versetzen mit Wasser mit einem Tropfen Alkali gerötet und mit einem Tropfen $\frac{1}{100}$ Säure wieder entfärbt werden konnten.

§ 11. Darstellung bezw. Reinigung der benutzten Stoffe.

Zu den Versuchen wurde zum Teil nach Bodensteins Vorschrift aus Jod und Wasserstoff über Platin bereitete, zum Teil käufliche Jodwasserstoffsäure benutzt.

Die Reinheit des käuflichen Produktes erwies sich als unzulänglich. Die Säure entfärbte sich freiwillig wieder, wenn sie durch Zusatz kleiner Mengen von Jod gefärbt worden war, und hinterließ beim Abdampfen einen Rückstand. Indessen war es leicht, sie durch Destillation im Wasserstoffstrom zu reinigen.

Schwierig zeigte sich das Auftreten von Spuren Jod im Destillat bei der einfachen Destillation im Wasserstoffstrom zu vermeiden, obwohl der Wasserstoff zur Entfernung aller Verunreinigungen durch Permanganatlösung gewaschen und dann vor dem Eintritt in das Destillationsgefäß zur Entfernung allen Sauerstoffs über schwach glühenden Palladiumdraht geführt wurde.

Die Destillate besaßen infolgedessen meist die Farbe hellen Weines. Durch Zugabe von Kupfer-Drehspänen in das Destillationsgefäß läßt sich vollständige Entfärbung erreichen.

Für die Dampfdruckbestimmung sind aber diese Jodspuren ohne allen Belang und für die elektrischen Messungen kommen sie darum nicht in Betracht, weil bei der mittleren und auch bei der niedersten der drei benutzten Konzentrationen beim Durchleiten des Wasserstoffs durch Vermittelung auf der Elektrode befindlichen Platins eine vollständige Entfärbung eintrat. Die Entfärbung durch Kupfer wurde deswegen im allgemeinen unterlassen, da das Kupfer durch die Jodwasserstoffsäure völlig verzehrt und dadurch ein erheblicher Verbrauch an Jodwasserstoff bedingt wird, selbst wenn man die Destillation unter starkem Minderdruck ausführt.

Das Jod, das für die Versuche benützt wurde, erfuhr eine Reinigung durch zweimalige Sublimation, die das eine Mal in Gegenwart von Jodkalium vorgenommen wurde.

Mit Jod versetzte Jodwasserstoffsäure wurde für spätere Versuche durch Verdünnen, Einleiten von Schwefelwasserstoff bis zur erfolgten Entfärbung, Absitzenlassen des Schwefels und Destillation der dekantierten Flüssigkeit wieder in jodfreiem Zustand gewonnen.

Das zur Verdünnung der Jodwasserstoffsäure benutzte Wasser wurde auf Abwesenheit von salpetriger Säure, von organischen Substanzen und Kohlensäure geprüft. Zur Bereitung der Titer-Flüssigkeiten ist zu bemerken, daß die Thiosulfatlösung zunächst in $\frac{1}{10}$ normaler Konzentration aufbewahrt wurde, um spätere Änderungen zu vermeiden.

Daß das verwendete Jodkalium völlig neutral war, wurde schon früher erwähnt. Die Titerlösungen von Natronlauge und Salzsäure wurden aus den reinsten Reagentien bereitet.

Die zur jodometrischen Bestimmung benutzte Stärke wurde aus reiner Weizenstärke durch Erhitzen mit Glyzerin und Ausfällen mit Alkohol in löslichem Zustande erhalten.

Die für die Dampfdruckbestimmung benutzten Lösungen wurden nach beendeter Bestimmung direkt in dunkle Flaschen übergefüllt, die Luft in den Flaschen durch Wasserstoff verdrängt und die Stopfen der Flaschen mit Paraffin übergossen. Aus diesen Flaschen wurden die Flüssigkeiten später direkt in die elektrolytische Zelle zur Bestimmung der elektromotorischen Kräfte übergeführt.

§ 12. Die einzelnen Dampfdruckmessungen.

Im folgenden sind zunächst die Ergebnisse der einzelnen Dampfdruckbestimmungen angeführt. Dabei ist zuerst der Gehalt der benutzten Jodwasserstoffsäuren an Jodwasserstoff und Jod in Normalitäten angegeben, sodann ist der Druck und die Temperatur angeführt, bei welchen der aus der Absorptionsvorlage austretende Stickstoff in der Gasuhr gemessen wurde. Ferner das Volumen dieses Stickstoffes, sowie die Gasuhr es anzeigte.

Der Stickstoff wird in der Gasuhr in mit Wasserdampf gesättigtem Zustande gemessen, da die Gasuhr mit Wasser beschickt ist. Aber er tritt aus der mit Jodwasserstoff gefüllten Schlange nicht mit Wasserdampf gesättigt aus, weil die Jodwasserstoffsäure nicht den Wasserdampfdruck reinen Wassers bei derselben Temperatur, sondern wesentlich niedrigeren Wasserdampfdruck besitzt. Der Wasserdampfdruck über Jodwasserstoffsäure hoher Konzentration ist nicht bekannt. Doch genügt für die Zwecke, die in dieser Arbeit verfolgt werden, die Näherungsannahme, daß der Wasserdampfdruck bei den benutzten Jodwasserstoffsäuren bei der Versuchstemperatur von $43,7^{\circ}$ etwa derselbe war, den das Wasser in der Gasuhr bei seiner niedrigeren jeweils angegebenen Temperatur besaß.

Mit Hilfe dieser Näherungsannahme ergibt sich der Jodwasserstoff bzw. der Jod-Dampfdruck durch folgende Überlegungen:

Es verhält sich der Gesamtdruck, den die Gase beim Austritt aus der Dampfdruckschlange haben, zum Partial-Druck des Jodes und Jodwasserstoffes, wie das Gesamt-Volumen der austretenden Gase zum Volumen des mitgeführten Joddampfes bzw. Jodwasserstoffdampfes.

Der Druck, mit dem die Gase aus der Schlange austreten, darf dem atmosphärischen Drucke gleichgesetzt werden, da der Druckverlust in der Vorlage und in der Gasuhr vergleichsweise sehr gering ist. Das Volumen der aus der Schlange austretenden Gase setzt sich aus dem Partial-Volumen des Stickstoffes, dem Partial-Volumen des Wasserdampfes und dem Partial-Volumen des Jodwasserstoff- bzw. Joddampfes zusammen. Das Partial-Volumen des Joddampfes bzw. Jodwasserstoffdampfes kann

gegentüber den anderen Volumina seiner Geringfügigkeit wegen, bei der Summation der Partial-Volumina vernachlässigt werden.

Es bedarf also nur der Bestimmung des Verhältnisses, in welchem die Summe der Volumina vom Stickstoff und Wasserdampf zum Volum des aufgefangenen Jodes bezw. Jodwasserstoffdampfes steht. Das Volumen des Jodes bezw. Jodwasserstoffdampfes ergibt sich aus der titrimetrischen Bestimmung.

Wenn der Wasserdampfgehalt des Gases beim Austritt aus der Schlange mit dem Wasserdampfgehalt in der Gasuhr übereinstimmt, wie wir angenommen haben, so können wir das gewünschte Verhältnis in der Art berechnen, daß wir das in der Gasuhr gemessene Gas-Volumen auf eine Temperatur von 43,7° C., und andererseits die Masse des aufgefangenen Jodes und Jodwasserstoffgases auf Dampf von dem jeweiligen atmosphärischen Drucke und derselben Temperatur von 43,7° umrechnen. Wir können aber ebensogut das in der Gasuhr gemessene Volumen ohne Berücksichtigung des Wasserdampfgehaltes, gleich als ob es vollkommen aus trockenem Stickstoff bestände, auf 0° und 760 mm umrechnen und das Volumen des Joddampfes und Jodwasserstoffdampfes ebenfalls für 0° und 760 mm ableiten. Der Quotient ist in beiden Fällen derselbe. Ich benutzte die zweite Rechenweise und erhalte dadurch für den Partialdruck den Ausdruck

$$\frac{\text{Gasuhr Angabe red. auf } 0^{\circ} \text{ und } 760 \text{ mm}}{\frac{\text{J}_2 \text{ bezw. JH bei } 0^{\circ} \text{ und } 760 \text{ mm}}{\text{Barometerstand in mm}}}$$

$$= \text{Dampfdruck J}_2 \text{ bezw. JH in mm.}$$

Demgemäß ist bei den Versuchsdaten nach dem abgelesenen Stickstoff-Volumen, das ohne Berücksichtigung des Feuchtigkeitsgehaltes auf 0° und 760 mm reduzierte Volumen angegeben.

Danach folgt die Angabe der bei der titrimetrischen Bestimmung aufgewandten $\frac{1}{100}$ Natronlauge bezw. $\frac{1}{100}$ Thiosulfat.

Diese Zahlen sind nicht das unmittelbare Ergebnis der Beobachtung, sondern mit einer kleinen Korrektur behaftet, da die benützten Lösungen nicht mit Schärfe, sondern nur annähernd $\frac{1}{100}$ normal waren, während sie für genau 0,01 normaler Lösung angegeben werden.

Anschließend daran ist das Jod-Volumen bezw. Jodwasserstoff-Volumen, bezogen auf 0° und 760 mm angegeben, das sich aus den Titrationen ableitet und es folgt schließlich die Mitteilung des Jod- bezw. des Jodwasserstoffdampf-Druckes in mm Quecksilber und in Atmosphären (1 Atm. = 760 mm Quecksilber) wie es sich nach der früher entwickelten Rechnung ergibt.

Dampf-Druck-Bestimmungen.

I. Stärkste Jodwasserstoffsäure.

A.

1)

Gehalt an JH:	6,44 normal.
„ „ J ₂ :	null.
Zur Absorption vorgelegt	Natronlauge.
Druck: 752,4 mm	Temperatur 26,8° C.
Gemessenes Volumen:	21836 ccm.
Volumen red. 0° 760 mm:	19676 cm.
Gefunden JH: 11,8 ccm	0,01 norm. NaOH.
JH Volumen (0° 760 mm):	2,643 ccm.
Partialdruck JH:	$\left\{ \begin{array}{l} 0,10 \text{ mm Hg.} \\ 1,3 \times 10^{-4} \text{ Atmosph.} \end{array} \right.$

2)

Gehalt an JH:	6,44 normal.
„ „ J ₂ :	null.
Zur Absorption vorgelegt	Natronlauge.
Druck: 753,5 mm	Temper. 28,5.
Gemessenes Volumen:	19336 ccm.
Volumen red. 0° 760 mm):	17357 ccm.
Gefunden JH:	10 ccm 0,01 norm. NaOH.
JH Volumen (0° 760 mm)	2,24 ccm.
Partialdruck JH:	$\left\{ \begin{array}{l} 0,10 \text{ mm.} \\ 1,3 \times 10^{-4} \text{ Atmosph.} \end{array} \right.$

B.

1)	
Gehalt an JH	6,44 fach normal.
„ „ J ₂	0,551 „ „
Zur Absorption vorgelegt	Jodkalium.
Druck 747 mm	Temperat. 21,1 ^o C.
Gemessenes Volumen	20452 ccm.
Volumen red. 0 ^o 760 mm	18660 ccm.
Gefunden J ₂	2,4 ccm $\frac{1}{100}$ Na ₂ S ₂ O ₃
J ₂ Volumen	0,2688 ccm.
Partialdruck J ₂	$\left\{ \begin{array}{l} 0,01087 \text{ mm.} \\ 1,43 \cdot 10^{-5} \text{ Atm.} \end{array} \right.$

2)	
Gehalt an JH	6,44 fach normal.
„ „ J ₂	0,551 „ „
Zur Absorption vorgelegt	Jodkalium.
Druck 746,2 mm	Temperat. 19,7 ^o C.
Gemessenes Volumen	21761 ccm.
Volumen red. 0 ^o 760 mm	19924 ccm.
Gefunden J ₂	2,6 $\frac{1}{100}$ Na ₂ S ₂ O ₃
J ₂ Volumen	0,2912 ccm.
Partialdruck J ₂	$\left\{ \begin{array}{l} 0,011029 \text{ mm.} \\ 1 \cdot 45 \cdot 10^{-5} \text{ Atm.} \end{array} \right.$

C.

1)	
Gehalt an JH	6,44 fach normal.
„ „ J ₂	1,076 „ „
Zur Absorption vorgelegt	Jodkalium
Druck 745,8 mm	Temperatur 18.1 ^o
Gemessenes Volumen	14240 ccm.
Volumen red. 0 ^o 760 mm	13110 „
Gefunden J ₂	5,42 ccm $\frac{1}{100}$ Na ₂ S ₂ O ₃
J ₂ Volumen	0,60704 ccm.
Partialdruck J ₂	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0349 \text{ mm.} \\ 4,59 \cdot 10^{-5} \text{ Atm.} \end{array} \right.$

2)	
Gehalt an JH	6,44 fach normal.
„ „ J ₂	1,076 „ „

Zur Absorption vorgelegt	Jodkalium.
Druck 747,8 mm	Temperat. 19,3° C.
Gemessenes Volumen	24208 ccm.
Volumen red. 0° 760 mm	22252 „
Gefunden J ₂	8,97 ccm $\frac{1}{100}$ Na ₂ S ₂ O ₃
J ₂ Volumen	1,0046 ccm.
Partialdruck	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0342 \text{ mm.} \\ 4,49 \cdot 10^{-5} \text{ Atm.} \end{array} \right.$

D.

Gehalt an JH	6,44 fach normal.
„ „ J ₂	1,076 „ „
Zur Absorption vorgelegt	Natronlauge.
Druck 748,1	Temperat. 18,2° C.
Gemessenes Volumen	23391 ccm.
Volumen red. 0° 760 mm	21583 „
Gefunden JH + J ₂	23,0 $\frac{1}{100}$ NaOH
„ J ₂	1,076 ccm $\frac{1}{100}$ Na ₂ S ₂ O ₃

Die Berechnung des Partialdruckes der Jodwasserstoffsäure aus diesen Daten ergibt einen Wert, der etwas höher liegt, als der Wert aus den Bestimmungen der jodfreien Säure. Über das Zustandekommen dieser Abweichung siehe pag. 32.

Mittlere Konzentration.

A.

1)	
Gehalt an JH	4,96 fach normal.
„ „ J ₂	0,62 „ „
Vorgelegt zur Absorption	Jodkalium.
Druck 755,9 mm	Temperatur 16,6° C.
Gemessenes Volumen	17064 ccm.
Volumen red. 0° 760	15482 ccm.
Gefunden JH.	4,3 ccm $\frac{1}{100}$ NaOH (Korrektur nach pag. 37)
	ergibt 2,3 ccm $\frac{1}{100}$ NaOH
JH Volumen	0,5152 ccm.
Gefunden J ₂	5,3 ccm Na ₂ S ₂ O ₃ .
J ₂ Volumen	0,5936 ccm.

Partialdruck JH	{ 0,025 mm. 0,33 10^{-4} Atm.
Partialdruck J_2	{ 0,029 mm. $3 \cdot 77 \cdot 10^{-5}$ Atm.
2)	
Gehalt an JH	4,96 fach normal.
" " J_2	0,62 " "
Vorgelegt zur Absorption	Jodkalium.
Druck 756 mm	Temperat. 21,3 ⁰ C.
Gemessenes Volumen	19808 ccm.
Volumen red. 0 ^o 760 mm	18278 ccm.
Gefunden JH.	5,0 ccm $\frac{1}{100}$ NaOH n. Korrektur ergibt 3,0 ccm $\frac{1}{100}$ NaOH
Volumen JH.	0,672 ccm.
Gefunden J_2	6,3 ccm. $\frac{1}{100}$ $Na_2S_2O_3$.
Volumen J_2	0,7056 ccm.
Partialdruck JH	{ 0,028 mm Hg. $0,375 \cdot 10^{-4}$ Atm.
Partialdruck J_2	{ 0,029 mm. $3,9 \cdot 10^{-5}$ Atm.

B.

1)	
Gehalt an JH	4,96 fach normal.
" " J_2	0,91 " "
Vorgelegt zur Absorption	Jodkalium.
Druck 795 mm	Temperat. 22,2 ⁰ C.
Gemessenes Volumen	19,070 ccm.
Volumen red. (0 ^o 760 mm.)	17614 ccm.
Gefunden J_2	10,7 ccm $\frac{1}{100}$ $Na_2S_2O_3$
Volumen J_2	1,198 ccm.
Partialdruck J_2	{ 0,052 mm. $6,88 \cdot 10^{-5}$ Atm.
2)	
Gehalt an JH	4,96 fach normal.
" " J_2	0,91 " "
Vorgelegt zur Absorption	Jodkalium.
Druck 762 mm	Temperat. 20,5 ⁰ C.
Gemessenes Volumen	13538 ccm.

Volumen red. (0° 760 mm)	12633 ccm.
Gefunden J ₂	7,5 ccm $\frac{1}{100}$ Na ₂ S ₂ O ₃
Volumen J ₂	0,84 ccm.
Partialdruck J ₂	$\left\{ \begin{array}{l} 0,051 \text{ mm.} \\ 6,75 \cdot 10^{-5} \text{ Atm.} \end{array} \right.$

Verdünnteste Jodwasserstoffsäure.

A.

Gehalt an JH	3,5 fach normal.
" " J ₂	null
Vorgelegt zur Absorption	Natronlauge.
Druck 744 mm	Temperat. 22,3.
Gemessenes Volumen	269300 ccm.
Volumen red. (0° 760 mm)	243750 ccm.
Gefunden JH	6,7 ccm $\frac{1}{100}$ Na OH.
Volumen JH	1,5 ccm.
Partialdruck JH	$\left\{ \begin{array}{l} 0,00464 \text{ mm.} \\ 0,61 \cdot 10^{-5} \text{ Atm.} \end{array} \right.$

B.

1)	
Gehalt an JH.	3,5 fach normal.
" " J ₂	0,5 " "
Vorgelegt zur Absorption	Jodkalium.
Druck 746 mm.	
Temperat. 22,2° C.	
Gemessenes Volumen	29340 ccm.
Volumen red. (0° 760 mm)	26635 ccm.
Gefunden JH	0,7 ccm. $\frac{1}{100}$ Na OH.
Volumen JH	0,1568 ccm.
Gefunden J ₂	11,8 ccm $\frac{1}{100}$ Na ₂ S ₂ O ₃
Volumen J ₂	1,322 ccm.
Partialdruck JH	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0044 \text{ mm.} \\ 0,59 \cdot 10^{-5} \text{ Atm.} \end{array} \right.$
Partialdruck J ₂	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0375 \text{ mm.} \\ 4,93 \cdot 10^{-5} \end{array} \right.$

2)

Gehalt an JH	3,5 fach normal.
" " J ₂	0,55 " "

Vorgelegt zur Absorption	Jodkalium.
Druck 745 mm.	
Temperat. 23,1° C.	
Gemessenes Volumen	27340 ccm.
Volumen red. (0° 760 mm)	24713 ccm.
Gefunden JH	0,6 ccm $\frac{1}{100}$ Na OH.
Volumen JH	0,1344 ccm.
Gefunden J ₂	11,2 ccm $\frac{1}{100}$ Na ₂ S ₂ O ₃
Volumen J ₂	1,254 ccm.
Partialdruck JH	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0041 \text{ mm.} \\ 0,53 \cdot 10^{-5} \text{ Atm.} \end{array} \right.$
Partialdruck J ₂	$\left\{ \begin{array}{l} 0,038 \text{ mm.} \\ 5,04 \cdot 10^{-5} \text{ Atm.} \end{array} \right.$

§ 13. Die Dolezaleksche Regel angewandt auf die ausgeführten Bestimmungen.

Berechnen wir nach der früher angeführten Gesetzmäßigkeit

$$\log \frac{p}{p_1} = a \log \frac{x}{x_1}$$

den Faktor a aus den Bestimmungen des Jodwasserstoffdampfdruckes der verdünntesten und der konzentriertesten Säure, so erhalten wir

$$\log \frac{0,10}{0,00464} = a \log \frac{0,1513}{0,07305}$$

daraus ergibt sich für a der schon früher benutzte Wert von 4,2
Berechnen wir mit diesem Wert für a den Dampfdruck der mittleren Jodwasserstoffsäure

$$\log \frac{p}{0,00464} = 4,2 \log \frac{0,1095}{0,07305}$$

so folgt

$$p = 0,025 \text{ mm}$$

in befriedigender Übereinstimmung mit den Werten, die für jodhaltige Jodwasserstoffsäure von der Normalität 4,96 gefunden wurden.

Daß die Tensionsabnahme des Jodwasserstoffdampfes über der normalen Säure, welche durch den J₂-Zusatz bedingt ist, noch vernachlässigt werden darf, folgt aus der Übereinstimmung der Ergebnisse für jodhaltige und jodfreie Jodwasserstoffsäure von der Normalität 3,5.

§ 14. Erscheinung der Elektromotorischen Kräfte aus den Dampfdrucken.

Greifen wir nun auf die am Schlusse des ersten Abschnittes (Seite 18) angegebene Formel für die Kraft der Ketten zurück, so berechnen sich nun durch Einsetzung der gefundenen Dampfdrucke folgende Werte:

$$\begin{array}{ll} 1a. \text{ Jodwasserstoffkonz.:} & 6,44 \text{ n} \\ \text{Jodkonzentration:} & 0,55 \text{ n} \end{array}$$

$$E = 0,06757 - 0,0625 \log^{10} \frac{1,3 \cdot 10^{-4}}{(1,4 \cdot 10^{-5})^{1/2} \cdot 0,96^{1/2}} = 0,1582 \text{ Volt.}$$

$$\begin{array}{ll} 1b. \text{ Jodwasserstoffkonz.:} & 6,44 \text{ n} \\ \text{Jodkonzentration:} & 1,076 \text{ n} \end{array}$$

$$E = 0,06757 - 0,0625 \log^{10} \frac{1,3 \cdot 10^{-4}}{(4,5 \cdot 10^{-5})^{1/2} \cdot 0,96^{1/2}} = 0,1741 \text{ Volt.}$$

$$\begin{array}{ll} 2a. \text{ Jodwasserstoffkonz.:} & 4,96 \text{ n} \\ \text{Jodkonzentration:} & 0,62 \text{ n} \end{array}$$

$$E = 0,06757 - 0,0625 \log^{10} \frac{0,35 \cdot 10^{-4}}{(3,8 \cdot 10^{-5})^{1/2} \cdot 0,96^{1/2}} = 0,2073 \text{ Volt.}$$

$$\begin{array}{ll} 2b. \text{ Jodwasserstoffkonz.:} & 4,96 \text{ n} \\ \text{Jodkonzentration:} & 0,91 \text{ n} \end{array}$$

$$E = 0,06757 - 0,0625 \log^{10} \frac{0,35 \cdot 10^{-4}}{(6,8 \cdot 10^{-5})^{1/2} \cdot 0,96^{1/2}} = 0,2152 \text{ Volt.}$$

$$\begin{array}{ll} 3. \text{ Jodwasserstoffkonz.:} & 3,50 \text{ n} \\ \text{Jodkonzentration:} & 0,55 \text{ n} \end{array}$$

$$E = 0,06757 - 0,0625 \log^{10} \frac{0,61 \cdot 10^{-5}}{(5,0 \cdot 10^{-5})^{1/2} \cdot 0,96^{1/2}} = 0,2590 \text{ Volt.}$$

Bei der Berechnung ist der Druck des Wasserstoffes überall zu 0,96 Atm. gesetzt, entsprechend dem Umstande, daß der mittlere atmosphärische Druck in Karlsruhe 751 mm beträgt und daß die Wasserdampftension über unseren Jodwasserstoffsäuren bei 43,7 gleich dem Dampfdruck reinen Wassers bei der Temperatur des Beobachtungsraumes angenommen wurde. Es ist leicht zu erkennen, daß eine Unsicherheit von $\pm 0,03$ Atm. im Wasserdampfdruck das Resultat sehr wenig beeinflusst.

§ 15. Bestimmung der elektromotorischen Kräfte.

Für die Messung der elektromotorischen Kräfte diente eine elektrolytische Zelle, deren Konstruktion aus Fig. 3 leicht zu erkennen ist. Die mit Schrot gefüllten Verdrängungs-Körper gaben dem Apparat Stabilität beim Hinabsenken in den Thermostaten. Die Elektroden waren platiniierte Platinbleche. Der benutzte Wasserstoff wurde in früher angegebener Art gereinigt.

Es erwies sich wichtig, ihn durch Glas an Glas schließende Zuleitungen bis in die Zelle zu leiten, da lange Kautschukschläuche kleine Sauerstoffverunreinigungen hervorbrachten.

Die Messung erfolgte nach der Kompensationsmethode mit der Wheatstoneschen Brücke.

Als Spannungsnormale diente ein Westonelement, das mit anderem Westonelement verglichen und sicher auf $\frac{1}{2}$ Millivolt richtig war. Als Nullinstrument wurde ein Lippmann'sches Kapillarelektrometer hoher Form benutzt.

Der Glashahn, welcher die beiden Schenkel der Zelle trennte, war ungefettet und blieb stets geschlossen. Die Beschickung des Schenkels, welcher die reine Jodwasserstoffsäure aufnahm, betrug 12 cc.

Das Volumen des durchgeleiteten Wasserstoffes reichte nicht aus, um eine nennenswerte Konzentrationsänderung herbeizuführen. Indem er die elektrolytische Zelle passierte, nahm er aus der Jodwasserstoffsäure relativ mehr Wasserdampf als Jodwasserstoff mit. Die Jodwasserstoffsäure mußte sich also bei allzulänglichem Durchleiten des Wasserstoffes etwas konzentrieren und die Kraft der Zelle demgemäß langsam sich ändern. Eine solche Erscheinung wurde aber nicht beobachtet. Die Kräfte erreichten vielmehr bei den Ketten 2a, 2b und 3 nach rasch erfolgter Entfärbung der Säure auf der Jodwasserstoffseite bald einen bleibenden Wert, der angegeben ist. Die Kette 1a und 1b bereiteten der Messung darum erhebliche Schwierigkeiten, weil die vollkommene Entfärbung der Säure nur langsam und nicht durchaus vollkommen gelang.

Folgendes waren die gefundenen Werte, die mit den berechneten zusammengestellt sind.

Volt	berechnet	gefunden	Differenz
1a.	0,1582	0,196(0)	+ 0,037(8)
1b.	0,1741	0,201(4)	+ 0,027(3)
2a.	0,2073	0,273	+ 0,065(7)
2b.	0,2152	0,276(3)	+ 0,061(1)
3.	0,2590	0,331(4)	+ 0,072(4)

III. Erörterung der Ergebnisse.

Der Vergleich der gefundenen und berechneten Kräfte macht augenscheinlich, daß die Versuchsabsicht, sofern sie auf eine Bestätigung der Bodenstein'schen Gleichung in einem neuen Temperaturgebiet hinausging, nicht erreicht ist. Denn die gefundenen Werte der E. M. K. liegen durchweg höher als die nach Bodensteins Gleichung berechneten.

Die Abweichung beträgt im Mittel + 0,052 Volt. Die Reaktionsenergie der Jodwasserstoffbildung bei 43,7° erwies sich also um 1200 g. kal. höher (bezogen auf die Bildung von 1 Mol JH) als nach Bodensteins Gleichgewichtsmessungen zu erwarten war. Die Ursache dieser Abweichung kann darin gesucht werden, daß der Jodwasserstoffdampf und noch mehr der Joddampf bei 43,7° C. kein ideales Gas ist, liegt doch die kritische Temperatur des Jodwasserstoffdampfes nach Estreicher¹⁾ bei 150,7° C. die des Joddampfes nach Guye und Radice²⁾ etwas über 500° C.

Auf der anderen Seite ist zu erwägen, daß die Dampfdrucke beider Gase äußerst nieder und darum ihre Unterordnung unter das Gasgesetz noch bei der niederen Temperatur der Versuche wahrscheinlich ist.

Nicht auszuschließen ist die Möglichkeit, daß zwischen der jodhaltigen und der jodfreien Jodwasserstoffsäure ein kleines Kontaktpotential besteht; doch kann dasselbe unmöglich groß genug sein, um die beobachtete Abweichung zu erklären.

Diese gefundene Abweichung von 1200 g kal. erscheint prozentisch groß wie aus dem Vergleiche des nach Bodenstein berechneten Wertes für die Reaktionsenergie bei 43,7° C.

¹⁾ Landolf-Börnstein's Tabellen. Kritische Daten. Tabelle 81b.

²⁾ ibidem.

$$A = 1561 - 1444 \log \frac{p \text{ JH}}{P_{\text{J}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

und des gefundenen Wertes

$$A = 2761 - 1444 \log \frac{p \text{ JH}}{P_{\text{J}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

kenntlich ist. Es liegt dies daran, daß die Wärmetönung der Jodwasserstoff-Bildung bei niederer Temperatur besonders klein ist. Bei einer Reaktion mit größerer Wärmetönung würde der Unterschied von 1200 g kal. nicht erheblich ins Gewicht fallen.

Die einfachste Erklärung der Abweichung erscheint mir in der Annahme zu liegen, daß der Joddampf bei den Bodenstein'schen Versuchen sich nicht so vollkommen als ideales Gas verhielt, daß seine spez. Wärme bereits vollständig vom Drucke unabhängig war. In diesem Falle muß die Extrapolation der Bodenstein'schen Formel auf ein entlegenes Temperaturgebiet notwendig Fehler mit sich bringen, wenn sie nicht für bestimmte, übrigens im voraus gar nicht bestimmbare, Dampfdrucke von Jod und Jodwasserstoff, sondern für beliebige Dampfdrucke dieser Gase angewandt wird. Wenn die spez. Wärme des Jodes oder Jodwasserstoffes vom Drucke abhängig ist, so muß das Gleichgewicht von Jod, Jodwasserstoff und Wasserstoff bei konstanter Temperatur aber wechselndem Druck ein wenig veränderlich sein.

Leider läßt sich aus Bodenstein's Messungen nicht sicher erkennen, wie vollständig das von ihm untersuchte Gasgleichgewicht unabhängig vom Druck ist. Bodenstein,¹⁾ der diesen Punkt nicht außer acht läßt, führt einige Messungen an, bei denen der Zerfall des Jodwasserstoffes bei 300° C. durch Druckänderung von 43% nicht merklich modifiziert wurde. Bei der Schwierigkeit der Bestimmung, die Bodenstein selbst betont und den von ihm sonst gefundenen Fehlergrenzen der Einzelbestimmungen scheint mir aber der in diesen Zahlen liegende Beweis für vollständige Unabhängigkeit des Gasgleichgewichtes vom Druck nicht ausreichend.

Ist diese Vermutung richtig, so läßt sich die Frage nach dem Gang der spez. Wärme des Joddampfes mit der Temperatur, welche im ersten Abschnitt dieser Arbeit aufgeworfen

¹⁾ Ztschr. f. phys. Chemie. 22, 11. Tab. 6. (1897.)

wurde, nicht eindeutig beantworten; denn es müßte dann zunächst festgestellt werden, welches der Gang der spez. Wärme des Joddampfes bei den einzelnen Temperaturen mit dem Drucke ist. Der Joddampf könnte sich sehr wohl ähnlich verhalten wie der Wasserdampf, der nach Thiesens¹⁾ Untersuchungen erheblichen Einfluß des Druckes auf seine spez. Wärme erkennen läßt.

Die Abweichung der Werte, welche auf akustischem Wege für die spez. Wärme des Joddampfes gefunden wurde, bliebe danach freilich noch überraschend groß. Die Unstimmigkeit meiner Messungen mit dem Extrapolations-Ergebnis der Bodenstein'schen Versuche aber wäre erklärlich.

Weitere Dampfdruck-Bestimmungen und elektrische Messungen bei anderen Temperaturen (z. B. 0°C., 80°C.) oder eine direkte kalorimetrische Ermittlung der Wärmetönung der Jodwasserstoff-Bildung dürfte diesen Gegenstand völlig aufklären.

¹⁾ Drudes Annalen Anm. 9. (1902) 88.



Vorstehende Arbeit habe ich im letzten Jahre im chemisch-technischen Institut der Großherzogl. Hochschule Fridericiana auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. F. Haber ausgeführt, dem ich an dieser Stelle für die unermüdliche Bereitwilligkeit seiner Unterstützung und die intensive Anteilnahme an dem Gang der Untersuchung freudig meinen Dank aussprechen möchte.

Auch bin ich während meiner Arbeit stets auf das freundlichste von Herrn Geh. Hofrat Bunte unterstützt worden, sodaß es mir ein Bedürfnis ist, ihm herzlichst zu danken.

Karlsruhe, 29. November 1905.

Schaltungsschema mit



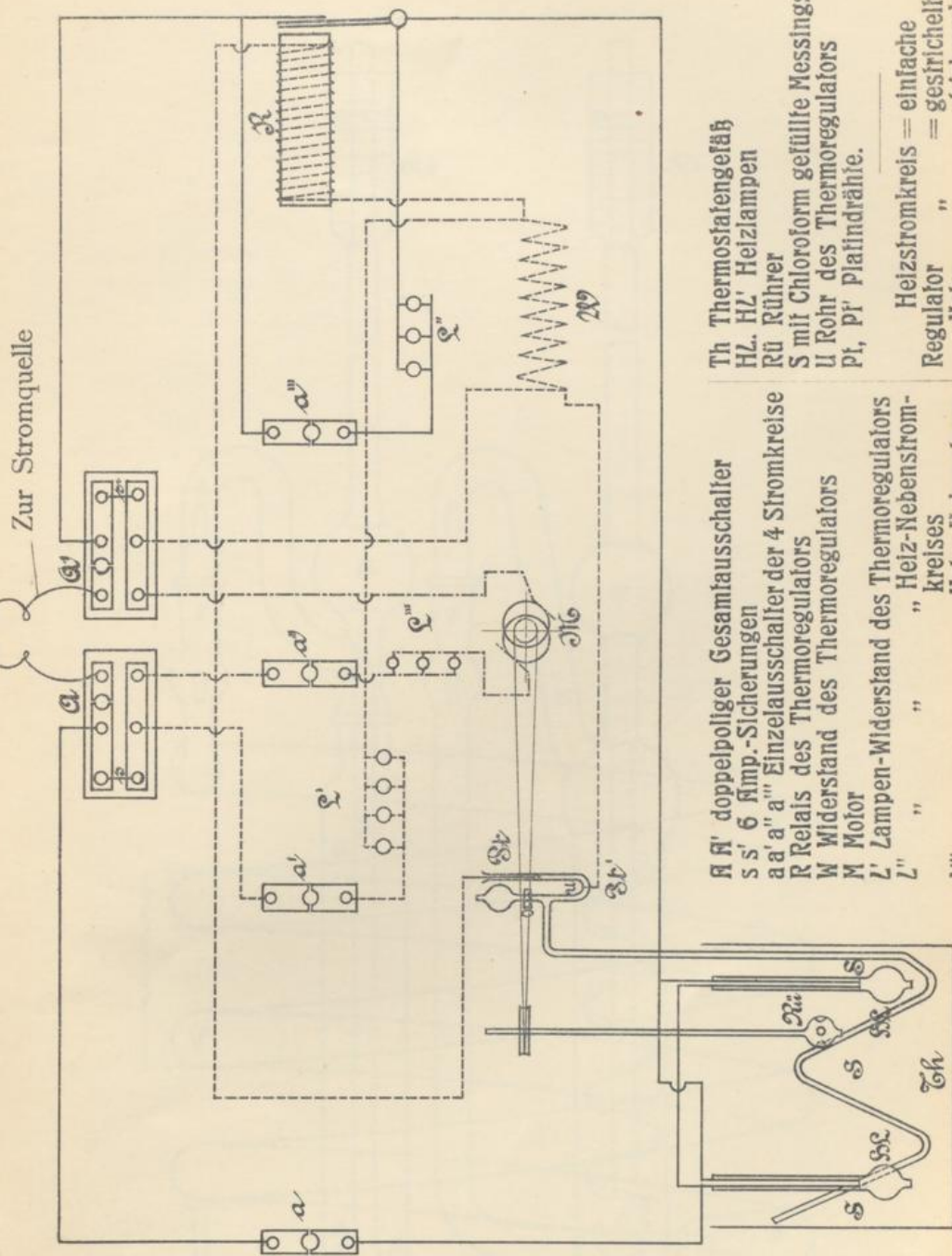
Thermostaten und Rührvorrichtung.

Zeichnung I.

Schaltungsschema mit

Thermostaten und Rührvorrichtung.

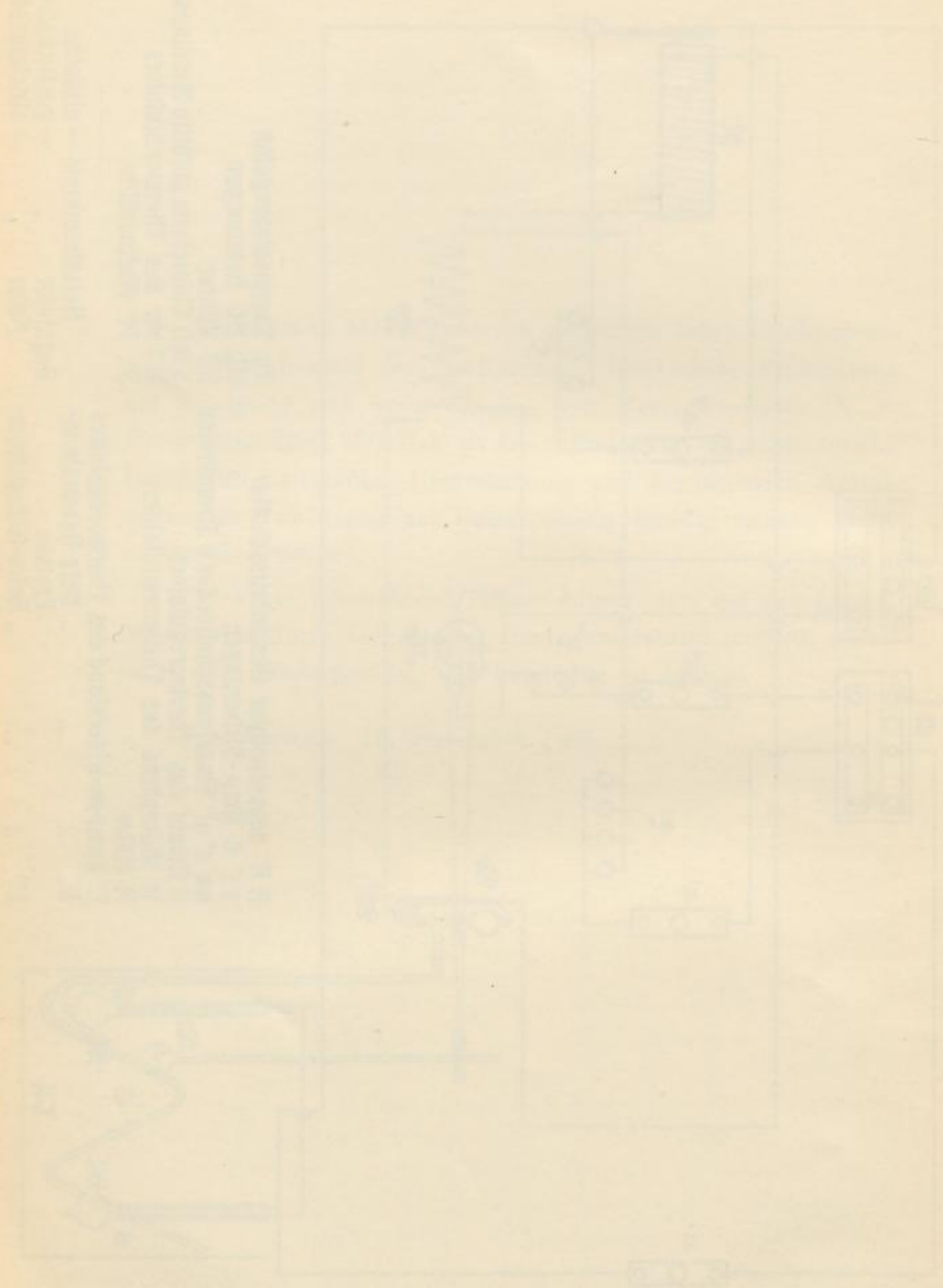
Zeichnung I.



- A A' doppelpoliger Gesamtaussschalter
- S S' 6 fimp.-Sicherungen
- a a' a'' a''' Einzelausschalter der 4 Stromkreise
- R Relais des Thermoregulators
- W Widerstand des Thermoregulators
- M Motor
- L' Lampen-Widerstand des Thermoregulators
- L'' " " " Heiz-Nebenstrom-
- L''' " " " kreiises
- L'''' " " " Motor-Nebenstrom-
- L''''' " " " kreiises

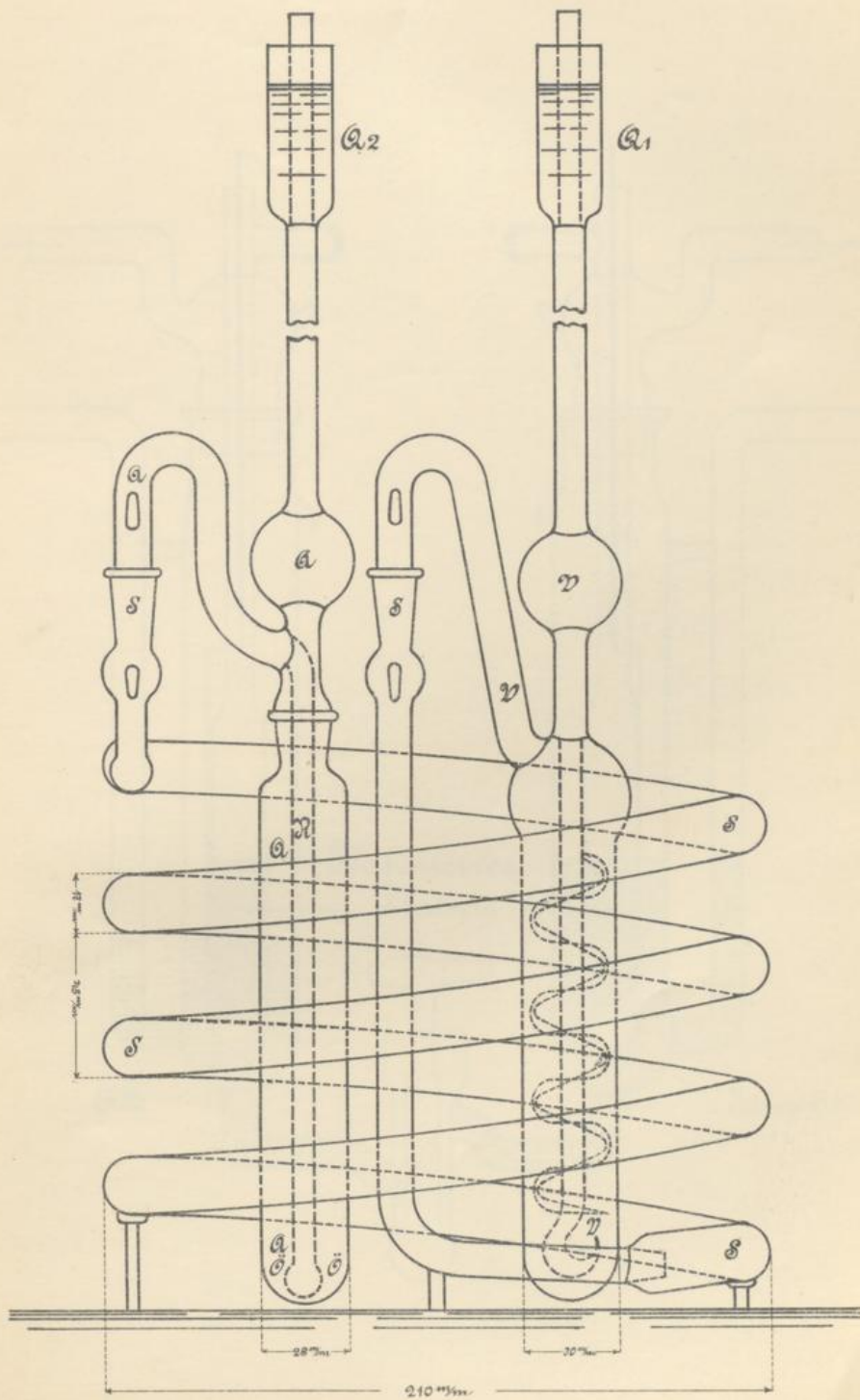
- Th Thermostatengefäß
- HZ, HZ' Heizlampen
- Rü Rührer
- S mit Chloroform gefüllte Messingschlange
- U Rohr des Thermoregulators
- Pt, Pt' Platindrähte.

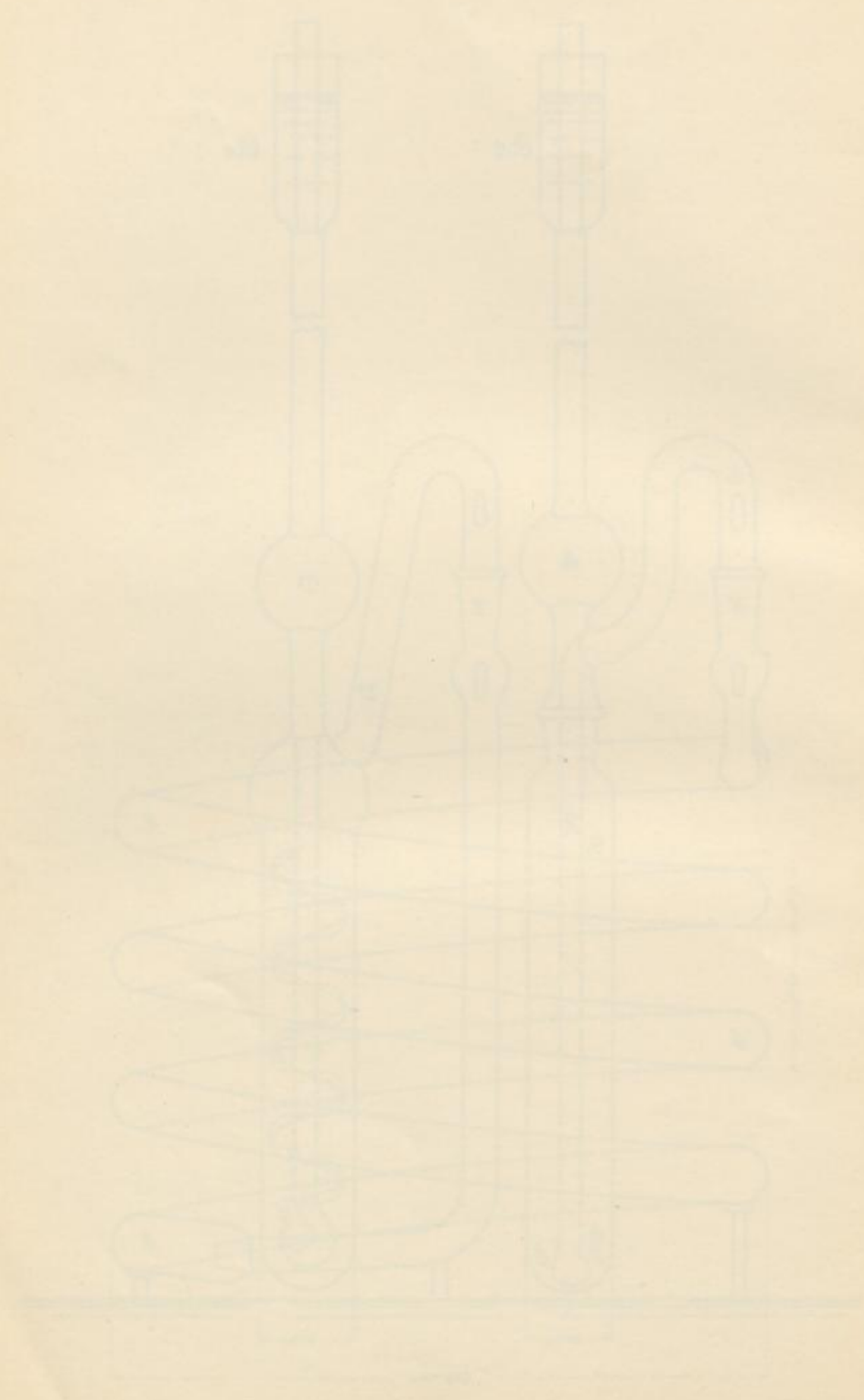
- Heizstromkreis = einfache Linie
- Regulator " = gestrichelte "
- Motor " = strichpunkti. "



Apparat zur Dampfdruckbestimmung.

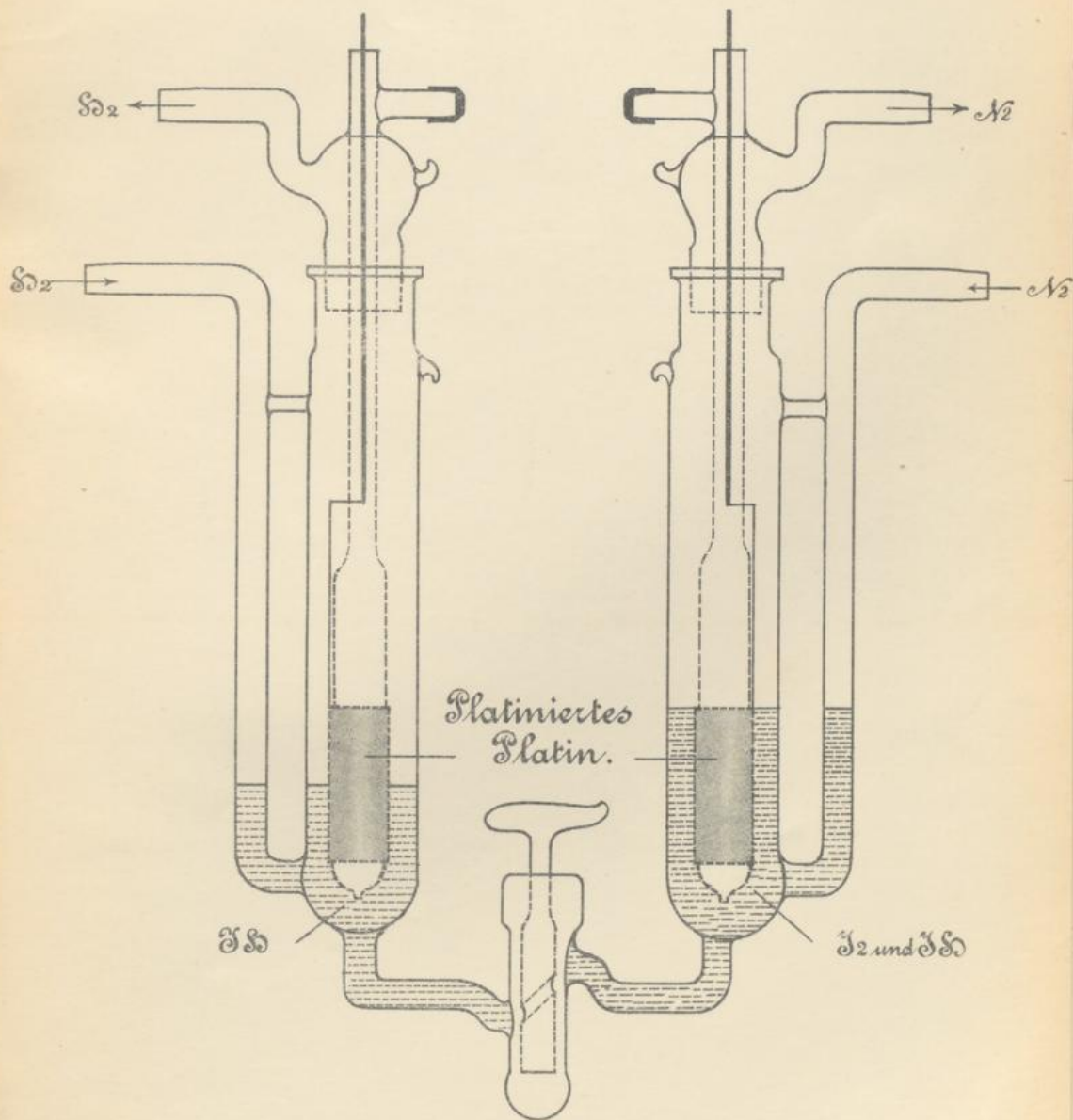
Zeichnung II.

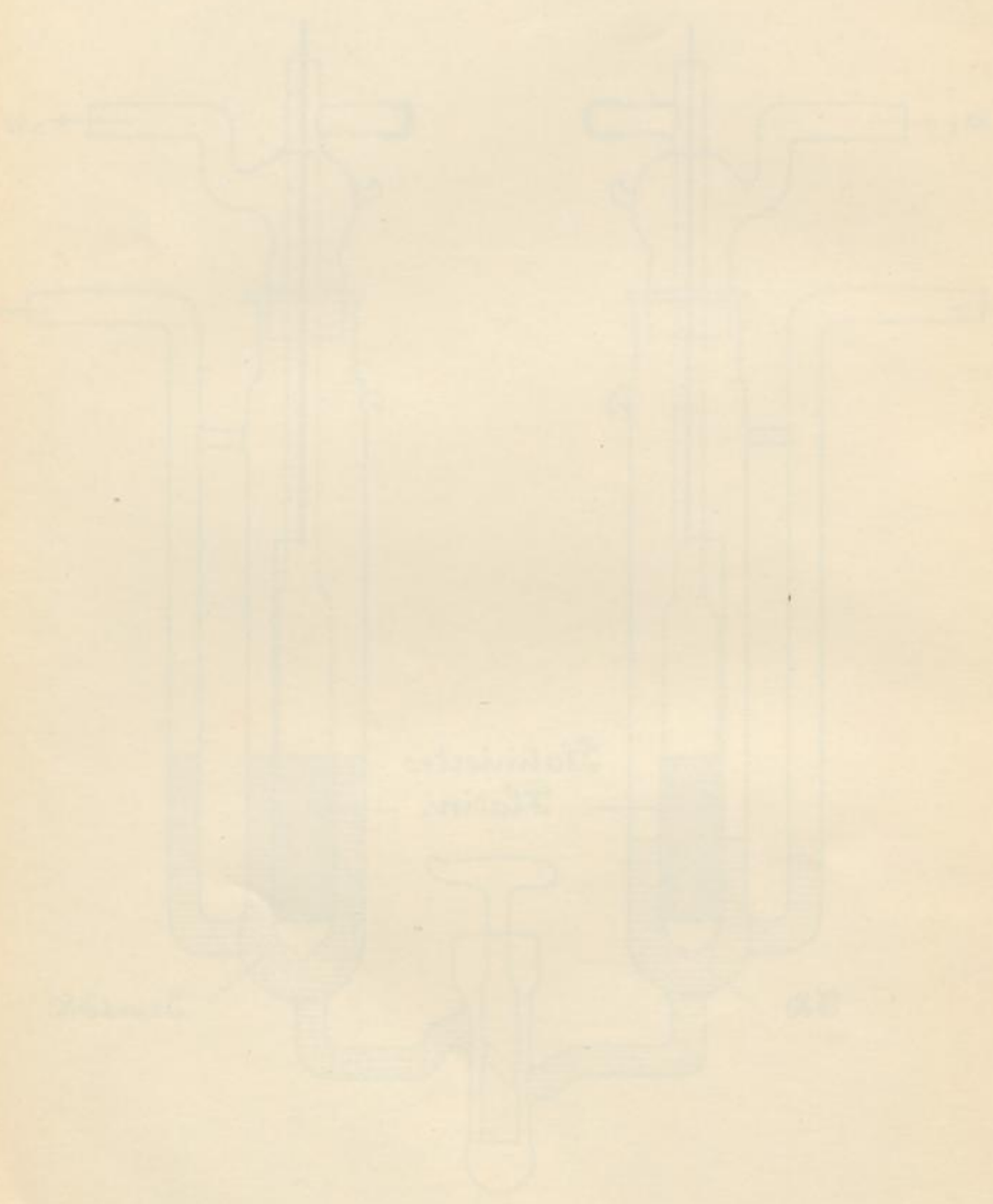




Elektrolytische Zelle

Zeichnung III.







N11< 51967998 090

KIT-Bibliothek

