

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

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

Gottlob, Harry

1906

§12. Die einzelnen Dampfdruckmessungen

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

§ 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 bzw. Jodwasserstoffdampfes steht. Das Volumen des Jodes bzw. 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

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

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

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 bzw. $\frac{1}{100}$ 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.