

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

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

Gottlob, Harry

1906

§9. Das Dampfdruckgefäß

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

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 herstellte. 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).