

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

**Beitrag zur Kenntnis der Bildungswärme von
Jodwasserstoff aus den Elementen**

Stegmüller, Philipp

1907

II. Experimenteller Teil

[urn:nbn:de:bsz:31-274712](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-274712)

II. Experimenteller Teil.

3. Dampfdruckbestimmungen.

Dampfdrucke können im allgemeinen auf zwei verschiedenen Wegen gemessen werden:

- 1) nach der statischen Methode,
- 2) nach der dynamischen.

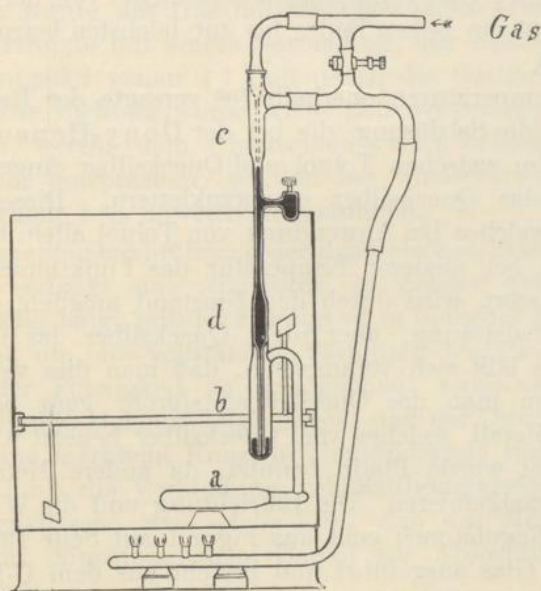
Die statische Methode besteht darin, daß man ein kleines Gasvolumen durch Schütteln mit dem Dampfe der Flüssigkeit, deren Partialdruck bestimmt werden soll, sättigt. Das Volumen des Dampfes bezogen auf 0° und 760 mm kann dann gefunden werden, indem man die Menge eines Absorptionsmittels bestimmt, welche erforderlich ist, um den Dampf zu binden und so aus dem Gasraum zu entfernen. Kennt man das Volumen des Gasraumes, so stellt das Verhältnis desselben zu dem reduzierten Dampfvolumen zugleich das Verhältnis von Gesamtdruck zu Partialdruck dar, so daß der letztere sich ohne weiteres aus einer Messung des Gesamtdruckes ableiten läßt.

Diese Methode kann nur bei Bestimmungen in Betracht kommen, bei welchen es sich um ziemlich hohe Teildrucke handelt, weil bei geringen Drucken die Masse des Dampfes in dem Raume des Versuchsgefäßes für die analytische Bestimmung zu gering ist.

Nach dem dynamischen Verfahren leitet man ein bekanntes Gasvolumen durch die Flüssigkeit, deren Dampfdruck bestimmt werden soll, fängt den vom Gase mitgenommenen Dampf in einer Absorptionsflüssigkeit auf und bestimmt ihn auf titrimetrischem Wege. Da ich bei vorliegender Arbeit Partialdrucke von höchstens 0,6 mm bekam, konnte ich nur die dynamische Methode anwenden.

4. Versuchsbedingungen.

Die Messung dieser sehr geringen Dampfdrucke nahm bis zu 60 Stunden in Anspruch; es war deshalb eine Versuchsanordnung zu wählen, die es ermöglichte, innerhalb mehrerer Tage eine mindestens auf $0,05^{\circ}$ konstante Temperatur zu erhalten. Dies wurde erreicht in einem Thermostaten, dessen Einrichtung aus untenstehender Skizze hervorgeht.



Figur 1.

Der Thermostatenkessel hatte eine quadratische Grundfläche von 50 qcm und eine Höhe von 65 cm; er wurde mit Wasser gefüllt, das zur Verhinderung der Verdampfung mit einer Ölschicht bedeckt war. Zum Durchrühren des Wassers zwecks gleichmäßiger Temperatur genügte ein einfacher Flügelrührer; er bestand aus zwei Armen, deren jeder ein Blech von ca. 10 qcm war. Diese Arme, an einer horizontalen Welle befestigt, wurden mit einer Geschwindigkeit von etwa 60 Touren pro Minute durch einen Elektromotor angetrieben. Der Thermostat wurde erhitzt durch vier kleine Gasbrenner. Die Regulierung der Heizflammen geschah

durch einen Thermoregulator nach Oktav Dony-Hénault¹⁾. Zum Schutze vor Wärmeausstrahlung war der Thermostat mit Holzwolle und Asbest dicht umgeben. Diese einfache Isolation hat sich selbst bei hohen Temperaturen sehr gut bewährt.

Bei mehrtägiger Beobachtung ergaben sich selten Schwankungen, die $\pm 0.02^{\circ}$ überstiegen. In der Mitte des Kessels war die Temperatur 0.02° höher als 2—4 cm von den Wänden entfernt. Die Temperaturunterschiede von der tiefsten Stelle des 65 cm hohen Bades bis zur höchsten betragen nur 0.02 — 0.04° .

Bei Temperaturen oberhalb 70° versagte der Regulator; es begann die Salzlösung, die bei der Dony-Hénaultschen Konstruktion zwischen Toluol und Quecksilber eingeschoben ist, über das Quecksilber emporzuklettern. Dieses Überkriechen, welches bei Anwendung von Toluol allein bekanntlich schon bei niedriger Temperatur das Funktionieren des Apparates stört, wird durch den Umstand möglich, daß Toluol und Salzlösung, aber nicht Quecksilber das Glas benetzen. Es läßt sich voraussehen, daß man dies vermeiden kann, wenn man das Quecksilbersteigrohr ganz oder teilweise aus Metall, welches vom Quecksilber benetzt wird, herstellt. Dazu wurde Platin benutzt, da andere Metalle sich zu stark amalgamieren. Die Einrichtung und die Wirkungsweise des Regulators²⁾ geht aus Figur 1 auf Seite 13 hervor. Er ist aus Glas ausgeführt und besteht aus dem U-Rohre *a*, dem erweiterten Gefäß *b* und der Reguliervorrichtung *c*. Die Schenkel des U-Rohres sind ungefähr 28 cm lang und haben einen Durchmesser von 18 mm. In das erweiterte Gefäß *b* hineinragt die am Rohr *d* angeschmolzene Platinkapillare, welche unter dem Quecksilberspiegel mündet. Der Regulator steht mittels kleiner Korkfüße auf dem Boden des Thermostaten.

Als Regulatorflüssigkeit konnte oberhalb 70° Xylol mit Erfolg benutzt werden.

Wenn der Apparat frisch gefüllt ist, dauert es bei 80° ca. 24 Stunden, bis alles Xylol, das beim Einfüllen an der

¹⁾ Zeitschr. für Elektrochemie 11, 3 [1905].

²⁾ Prinzip und Ausführung der Konstruktion stammt von dem Glasbläser Hrn. Lohr hier.

Glaswand hängen bleibt, sich über dem Quecksilber gesammelt hat, wo es leicht mit einem Pfropfen von Filtrierpapier entfernt werden kann. Dann aber ist der Regulator zum Gebrauche fertig und funktioniert sehr gut.

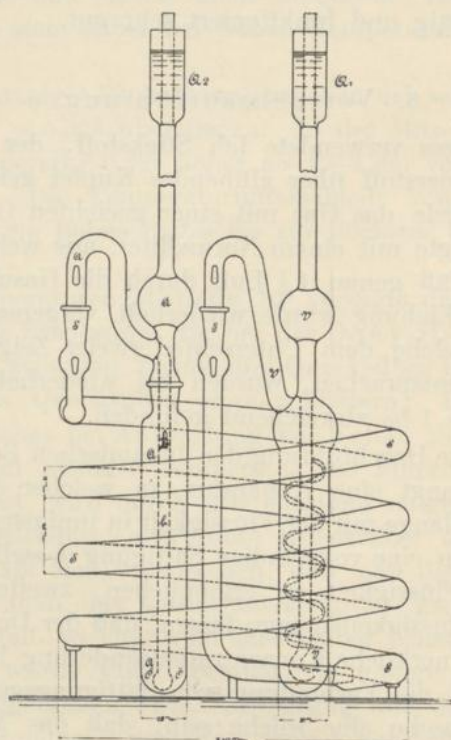
5. Versuchsausführung.

Als Meßgas verwendete ich Stickstoff, der zur Entfernung von Sauerstoff über glühendes Kupfer geleitet wurde. Gemessen wurde das Gas mit einer geeichten Gasuhr. Die Eichung erfolgte mit einem Normalliter, aus welchem durch ein Niveaugefäß genau 1 l Luft durch die Gasuhr gedrückt wurde. Die Eichung wurde wiederholt vorgenommen. Die Volumina, welche dem Unterschied zweier Zeigerstellungen der Gasuhr entsprachen, wurden bei wiederholter Eichung nur innerhalb 1 % abweichend gefunden.

Die exakte Durchführung der dynamischen Bestimmungsmethode verlangt eine Apparatur, in welcher das Gas verhältnismäßig lange mit der Flüssigkeit in innigster Berührung sein kann, um eine vollständige Sättigung desselben mit dem Dampf der Flüssigkeit zu ermöglichen; zweitens muß sie eine solche Flüssigkeitsmenge fassen, daß der Durchgang des Gases keine merkliche Konzentrationsänderung hervorbringt. Drittens muß die Verbindung von Sättigungsgefäß mit der Absorptionsflasche eine solche sein, daß das Meßgas ohne Verlust an mitgenommenem Dampf zur Absorptionsflüssigkeit gelangt.

Zuerst benutzte ich einen Apparat, der schon früher für den gleichen Zweck in unserem Laboratorium Verwendung fand. Er besteht aus einer Vorsättigungsflasche, der Sättigungsspirale und dem Absorptionsgefäß. Die drei Teile sind durch Glasschiffe unter sich verbunden. Durch den Quecksilberverschluß Q_1 (Fig. 2 auf S. 16) gelangt das Gas in die Vorwaschflasche, wo es dem inneren Spiralband folgend, in kleinen Blasen aufsteigt. Die Vorsättigungsflasche hat den Zweck 1) das Gas schon vor dem Eintreten in die Sättigungsschleife mit dem Dampf der Flüssigkeit möglichst anzureichern, um eine Änderung der Konzentration in dieser tunlichst zu vermeiden, und 2) das Gas zu reinigen, namentlich

von den letzten Spuren von Sauerstoff zu befreien. Die Vorwäschflasche nahm ca. 50 ccm Säure auf.



Figur 2.

Die Sättigungsspirale besteht aus einem Glasrohre von 2 m Länge und 1,8 cm lichter Weite, das in niedrigen Windungen von 21 cm Durchmesser zu einer Spirale aufgewunden ist. Die Höhe des Apparates beträgt 15 cm. Der Stickstoff tritt hier aus einer eingeschmolzenen Spitze in kleinen Blasen ein.

Nach der Spirale gelangt das Meßgas in die Absorptionsflasche. Aus vier sehr feinen Öffnungen am Ende des Rohres *b* tritt es in kleinen Bläschen aus und hat die ca. 15 cm hohe Flüssigkeitssäule zu durchströmen, wodurch die Möglichkeit gegeben ist, allen Dampf an die Absorptions-

flüssigkeit abzugeben. Von da wird der Stickstoff durch einen zweiten Quecksilberschluß zur Gasuhr geleitet.

6. Bestimmungsmethode.

Die übergangene Jod- und Jodwasserstoffmenge wurde titrimetrisch bestimmt: Jod mit $\frac{1}{100}$ -*n*. Natriumthiosulfat und Jodwasserstoff mit $\frac{1}{100}$ -*n*. Natronlauge. Die Natronlauge wurde nach Küster¹⁾ aus reinem Alkohol und Natrium bereitet; sie wurde mit einer Salzsäure eingestellt, deren Gehalt auf zwei voneinander unabhängigen Wegen genau bestimmt war.

1) mit Sodalösung:

2,8040 g reines Natriumkarbonat wurden in 500 g Wasser aufgelöst, das entspricht einer Normalität $0,28040:2,6525 = 0,1057$ -*n*. 20 ccm dieser Lösung = $20 \times 0,1057 = 21,14$ ccm $\frac{1}{10}$ -*n*. entsprechen 21,03 der einzustellenden Salzsäure.

$$21,14:21,03 = 0,1005 \text{ } n.$$

2) Durch die Wägung:

100 ccm einer $\frac{1}{10}$ -Salzsäure geben 1,4338 g Chlorsilber; ich erhielt mit meiner Salzsäure 1,4399 g, so daß aus dem Verhältnis 1,4399:1,4338 die Normalität der Salzsäure sich zu 0,1004 berechnet.

Die Lauge wurde während der Arbeit wiederholt mit dieser Salzsäure geprüft.

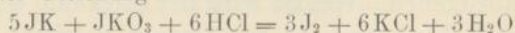
Die $\frac{1}{100}$ -Natriumthiosulfatlösung wurde wegen ihrer Unbeständigkeit unmittelbar vor jeder Jodbestimmung aus $\frac{1}{10}$ -*n*. Lösung bereitet; diese war eingestellt mit Kaliumbichromat.

2,4415 g Kaliumbichromat löste ich in 500 ccm Wasser auf. Das entspricht einer Normalität von $0,24415:2,4542 = 0,09948$; für 20 ccm dieser Lösung verbrauchte ich 20,31 ccm Natriumthiosulfat, so daß sich der Wirkungswert der Thiosulfatlösung ergibt zu $19,896:20,31 = 0,0979$ *n*.

Zur Kontrolle wurde die Thiosulfatlösung mit der oben angegebenen $\frac{1}{10}$ -*n*. Salzsäure verglichen, indem ein abgemessenes Volumen Salzsäure zu Lösungen von Kaliumjodid und Kaliumjodat gegeben, und das in Freiheit gesetzte Jod mit Thiosulfat bestimmt wurde.

¹⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. **13**, 134 [1897].

Nach der Gleichung



ist das ausgeschiedene Jod der zugefügten Salzsäure äquivalent.

20 cem Salzsäure entsprachen 20,57 cem Thiosulfat, also ist $20,10:20,57 = 0,0977$ die Normalität der Thiosulfatlösung.

Die Titration von Jod konnte unter Anwendung von Stärke leicht und sehr scharf ausgeführt werden. Dagegen war es schwierig, für den Jodwasserstoff einen geeigneten Indikator zu finden, der in diesen verdünnten Lösungen noch einen scharfen Umschlag zeigte. Es konnte nur Phenolphthalein und Jodeosin in Betracht kommen. Nun ist nach Glaser¹⁾ Phenolphthalein der säureempfindlichste Indikator, Jodeosin der alkaliempfindlichste. Bei Versuchen mit destilliertem Wasser das in Metallkühlern kondensiert, aber nicht vor Luft geschützt worden war, verbrauchten 50 cem Wasser mit Phenolphthalein 1,20 cem $\frac{1}{100}$ -n. Lauge bis zum Auftreten der Rotfärbung, während mit Jodeosin, welches, wie weiter unten noch näher ausgeführt, in Äther gelöst ist, 0,14 cem $\frac{1}{100}$ -Säure zur Neutralisation nötig waren. Es ist also in solchem destilliertem Wasser immer noch eine verhältnismäßig große Menge Kohlensäure vorhanden, die bis auf den letzten Rest nur außerordentlich schwer durch Kochen und Absaugen entfernt werden kann. Andererseits nimmt eine kohlensäurefreie Lösung mit großer Geschwindigkeit Kohlensäure aus der Luft wieder auf, so daß es gradezu unmöglich ist, den Einfluß der Kohlensäure vollkommen auszuschalten. Da bei vorliegender Arbeit die zu titrierende Jodwasserstoffmenge sehr gering ist — sie betrug gelegentlich nur 0,2 cem $\frac{1}{100}$ -n. Lösung —, wird schon eine kleine Menge von Kohlensäure bei Anwendung eines so säureempfindlichen Indikators, wie Phenolphthalein, große Fehler bei der Titration bedingen. Deshalb entschied ich mich für Jodeosin.

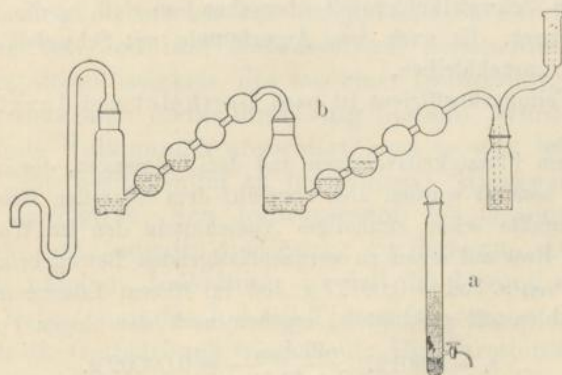
Die Anwendung von Jodeosin als Indikator für verdünnte Lösungen ist von Mylius und Förster²⁾ genau angegeben. Danach löst man 2 mg von diesem Farbstoff in einem Liter wasserhaltigen Äther auf. Zu 50 cem der zu titrierenden

¹⁾ Glaser, Indikatoren.

²⁾ Zeitschr. für analyt. Chem. 31, 248 [1892].

Flüssigkeit gibt man in einem Stöpselfläschchen 10 cem der Jodeosinätherlösung, schüttelt kräftig und läßt einen Augenblick bis zur Trennung der beiden Schichten stehen. In saurer Flüssigkeit ist das Jodeosin nahezu farblos in Äther gelöst, in alkalischer färbt es die wäßrige Schicht rosa. Mit einer kleinen Bürette von 5 cem, die bei einer feinen Auslaufspitze hauptsächlich unter der Wirkung des Äthers Tröpfchen von $\frac{1}{100}$ cem zu entnehmen erlaubte, gelang es mir nach einiger Übung, die Titrationsen auf 0,03 cem genau auszuführen. Selbstverständlich mußte die $\frac{1}{100}$ -„ Natronlauge, mit der ich die Jodwasserstoffsäure bestimmen wollte, ebenfalls mit diesem Indikator eingestellt werden.

Zur Kontrolle habe ich manchmal die übergegangene Jodwasserstoffsäure nach der acidimetrischen Bestimmung noch jodometrisch nach dem Verfahren von Fresenius¹⁾ bestimmt. Danach wird in einem Schüttelgefäß, wie es nebenstehende Figur 3a veranschaulicht, die Flüssigkeit, deren Jodgehalt bestimmt werden soll, mit verdünnter Schwefel-



Figur 3.

säure angesäuert. Darauf gibt man so viel farblosen Schwefelkohlenstoff zu, daß er nicht ganz zum seitlichen Ablaufhahn reicht und schüttelt mit 2–3 Tropfen einer Natriumnitritlösung. Durch den Hahn läßt man, nachdem sich der Schwefelkohlenstoff abgesetzt hat, die wäßrige Lösung über ein mit Wasser benetztes Filter abfließen, welches die mit-

¹⁾ Treadwell, S. 507 [1907].

gerissenen Schwefelkohlenstofftröpfchen zurückhält. Der im Zersetzungsapparat verbleibende Schwefelkohlenstoff wird durch dreimaliges Aufgießen und Schütteln mit destilliertem Wasser gewaschen. Das Wasser läßt man jedesmal durch das zuerst benutzte Filter abfließen. Dann wird das Filter durchstoßen, der anhängende Schwefelkohlenstoff mit Wasser zur Hauptmenge heruntergespült, 1—2 Tropfen einer Natriumbicarbonatlösung zugesetzt und aus einer Bürette Natriumthiosulfat bis zur Entfärbung des Schwefelkohlenstoffs hinzugefügt.

Das erste Abwasser habe ich immer nochmal mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt.

Die Verteilung von Jod zwischen Schwefelkohlenstoff und Wasser ist gegeben durch die Gleichung:

$$\frac{x_1}{V} = \frac{x_0 - x_1}{V_1} \cdot k, \text{ woraus } x_1 = x_0 \frac{V \cdot k}{V_1 + V \cdot k},$$

wo x_0 die g Jod bedeuten, die in V ccm Wasser gelöst waren und V_1 das Volumen des Schwefelkohlenstoffs. $x_0 - x_1$ gibt die g Jod an, die an den Schwefelkohlenstoff übergehen, so daß x_1 die Anzahl g Jod bezeichnet, die nach dem Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff im Wasser zurückbleiben.

Der Teilungskoeffizient ist nach Berthelot und Jungfleisch¹⁾ $\frac{1}{400}$.

Bei dem Flüssigkeitsvolumen und den Jodmengen, die in meinen Versuchen benutzt wurden und ungefähr dem folgenden Beispiel entsprachen, mußte schon einmaliges Ausschütteln den im Wasser verbleibenden Rest auf einen zu vernachlässigenden Betrag bringen.

1 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Jod = 0,00127 g Jod in 40 ccm Lösung mit 7 ccm Schwefelkohlenstoff geschüttelt, ergeben nach der obigen Formel für

$$x_1 = 0,00127 \frac{40 \cdot \frac{1}{400}}{7 + 40 \cdot \frac{1}{400}} = 0,00002 \text{ g.}$$

Es bleiben also theoretisch nach einmaligem Ausschütteln 0,00002 g Jod im Wasser, d. h. eine zu vernachlässigende Menge.

Diese Gleichung gibt die Verteilung von Jod zwischen Schwefelkohlenstoff und reinem Wasser an. Bei den Bestimmungen habe ich allerdings eine Lösung; doch ist dieselbe derartig verdünnt, daß sie für vorliegenden Zweck als reines Wasser angesehen werden kann.

Zur experimentellen Prüfung der Methode habe ich die Natriumthiosulfatlösung mit einer $\frac{1}{100}$ -n. Jodkaliumlösung,

¹⁾ Compt. rend. **69**, 338 [1869].

deren Jodkaliumgehalt gravimetrisch durch Fällung mit Silbernitrat und Wägung des Jodsilbers bestimmt war, in der geschilderten Weise eingestellt und denselben Faktor erhalten, wie bei den früheren Einstellungen mit Salzsäure und Kaliumbichromat.

Bei den Dampfdruckversuchen wurde anfänglich stets diese jodometrische Bestimmung des Jodwasserstoffs neben der acidimetrischen ausgeführt. Da sich aber größere Abweichungen als 0,1 cem $\frac{1}{100}$ -n. Titerlösung zwischen den beiden Methoden niemals ergaben, und mithin die befriedigendste Übereinstimmung bestand, so wurde danach nur die acidimetrische Methode, welche viel einfacher ist, allein weiter verwendet.

Bei den Versuchen mit jodfreier Jodwasserstoffsäure wurde Wasser vorgelegt, das gegen Jodeosin genau neutralisiert war. In diesem wurde der Jodwasserstoff völlig zurückgehalten, wie schon Gottlob¹⁾ nachwies, und konnte nach der acidimetrischen Methode mit Jodeosin und nach der jodometrischen bestimmt werden.

Schwierigkeit machte bei der jodhaltigen Säure die Bestimmung von Jod und Jodwasserstoff nebeneinander. In der Absorptionsflüssigkeit, die aus einer 10-prozentigen gegen Jodeosin neutralen Jodkaliumlösung bestand, wurden beide Bestandteile vollkommen absorbiert, und es war leicht, das Jod mit Natriumthiosulfat zu bestimmen. Hingegen war es anfangs unmöglich, den Jodwasserstoff bei Gegenwart von Jodkalium mit Jodeosinätherlösung zu titrieren. Der Äther oxydierte nämlich Jodkalium, so daß die Lösung sich gelb färbte. Nahm man das Jod mit Thiosulfat weg, so trat ziemlich rasch die Gelbfärbung wieder auf. Die Titration mit Jodeosin verlangt aber farblose klare Lösungen. Mit Kaliumbisulfid frisch geschüttelt, zeigte der Äther die oxydirende Eigenschaft nicht, er nahm sie aber schon nach circa einem Tage wieder an. Ich dachte deshalb daran, an Stelle von Äther ein anderes Lösungsmittel für Jodeosin zu verwenden, da es unmöglich ist, Jodeosin ohne Lösungsmittel bei $\frac{1}{100}$ -n. Säuren als Indikator zu benutzen. Trotz umfangreicher

¹⁾ Dissertation, Karlsruhe 1906.

Versuche konnte ich kein Lösungsmittel finden, das sich einigermaßen für diesen Zweck geeignet hätte. Es blieb mir deshalb nur das eine übrig, den Äther durch Zusatz von Reduktionsmitteln vor der Entstehung der oxydierenden Substanzen zu schützen. Ich verwendete dazu Ferrosulfat und zwar 3–5 g auf 1 l Jodeosinäther. Da Eisensulfat an und für sich sauer reagiert, und der über dieser Eisenlösung stehende Äther ebenfalls saure Reaktion annahm, mußte ich durch Zusatz von Natronlauge die Lösung neutralisieren, wobei etwas Eisenhydroxydul ausfiel. Vor jedem Gebrauch der Ätherlösung mußte diese kräftig geschüttelt werden. Auf diese Weise konnte ich den Äther auf 3–4 Wochen rein erhalten, so daß die Bestimmung in der erläuterten Art ausführbar wurde. Eine andere Schwierigkeit veranlaßte mich aber zur Änderung der Methode.

Bei dem oben beschriebenen Dampfdruckgefäß ist auch die Absorptionsfläche in dem Thermostaten. Es wurde deshalb bei den Versuchen 55,2⁰ und 67⁰ die Absorptionsflüssigkeit durch Herabschmelzen des Fettes, womit die Glasschliffe gedichtet wurden, verunreinigt; dadurch wurde das Erkennen des neutralen Punktes bei der Titration des Jodwasserstoffs sehr erschwert. Ich ließ mir deswegen zwei kleine Vollhardtsche Vorlagen machen (Figur 3 b, S. 19), die durch das U-Rohr *a* mit der Sättigungsspirale in Verbindung standen und über Wasser waren. Die Erweiterung am Ende des U-Rohres hat den Zweck, die kondensierte Flüssigkeit aufzunehmen. Der Inhalt des U-Rohres mußte mittitriert werden. Vor jedem Versuch wurde das U-Rohr sorgfältig getrocknet. Durch Anwendung zweier Absorptionsgefäße gewann ich den Vorteil, die Absorption von Jodwasserstoff und Jod in der Hauptsache getrennt vorzunehmen, indem ich in die erste Vorlage gegen Jodeosin neutral gemachtes Wasser, in die zweite 10-prozentige Jodkaliumlösung gab. Dadurch wurde auch der Einfluß der Oxydation des Äthers auf die Titration der Jodwasserstoffsäure in einfacher Weise beseitigt. Denn der Äther wirkte auf den Jodwasserstoff, der höchstens in einer Konzentration von 0,005 g in 50 ccm Wasser vorhanden war, nur äußerst langsam ein, so daß die Titration ohne Schwierigkeit ausgeführt

werden konnte. Indem ich bei den Messungen mit jodfreier Säure auch die zweite Vorlage mit neutralem Wasser beschickte, konnte ich mich überzeugen, daß selbst bei den größten Werten aller Jodwasserstoff in der ersten Vorlage blieb. In dem Blasenähler nach dem zweiten Absorptionsgefäß wurde für jodhaltige Säure ebenfalls 10-prozentige Jodkaliumlösung gegeben, die stets farblos blieb und vergeblich auf Jod nach dem Versuch geprüft wurde. Dadurch hatte ich die Gewißheit, daß alles Jod in der zweiten Vorlage absorbiert wurde. In dem ersten Absorptionsgefäß wurde durch den Jodwasserstoff auch etwas Jod zurückgehalten; es betrug meistens nur 0,5—1 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Lösung. Dieses wurde zuerst wegtitriert und darauf mit Jodeosinäther der Jodwasserstoff bestimmt. Die geringe Menge von Natriumthiosulfat und die Stärke hatten, wie ich durch verschiedene Versuche feststellte, keinen Einfluß auf die Titration der Säure.

7. Darstellung und Reinigung des Jodwasserstoffs und des Jods.

Zu den Versuchen wurde teils käufliche Jodwasserstoffsäure, teils nach Bodensteins Vorschrift¹⁾ aus den Elementen synthetisch dargestellte Säure verwendet.

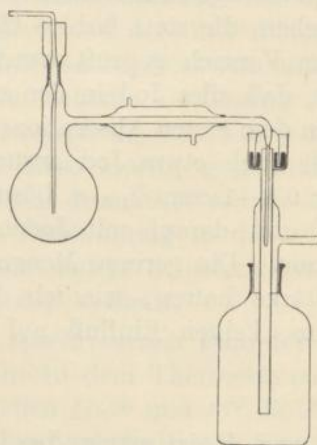
Das käufliche Produkt war nicht rein. Die Säure entfärbte sich freiwillig, wenn geringe Mengen von Jod hinzugefügt worden waren. Durch Destillation im Wasserstoffstromen konnten sie leicht von den reduzierenden Substanzen befreit werden.

Unmöglich war es mir, bei der Destillation vollkommen farblose Jodwasserstoffsäure zu erhalten, obwohl der Wasserstoff zur Entfernung aller Verunreinigungen durch Permanganatlösung und Silbernitrat gewaschen und vor dem Eintritt in das Destillationsgefäß durch ein 50 cm langes Rohr mit glühendem Kupfer geleitet wurde, und andererseits der Destillationsapparat, wie aus Fig. 4 auf folg. Seite hervorgeht,

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 13, 60 [1894].

so beschaffen war, daß die Luft leicht vollkommen ferngehalten werden konnte.

Die Destillate besaßen meistens eine schwach gelbe Farbe. Für die Dampfdruckbestimmungen sind diese Jodspuren belanglos. Bei der elektrischen Messung wurde bei



Figur 4.

den zwei von mir verwendeten Konzentrationen die Säure beim Durchleiten von Wasserstoff unter Vermittlung der platinieren Platinen Elektroden, bis auf einen ganz schwachen Schein von Gelbfärbung entfärbt.

Das Jod wurde auf Blausäure, Chlor und Brom geprüft. Diese Verunreinigungen wurden nicht gefunden, trotzdem wurde es einer nochmaligen Sublimation unterworfen.

Die mit Jod versetzten Säuren wurden nach der Benutzung regeneriert, indem sie durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entfärbt und nach dem Absitzen des Schwefels destilliert wurden.

Die Lösungen, welche für die Dampfdruckbestimmungen benutzt waren, wurden nach Beendigung der Versuche in dunkle Flaschen gefüllt, die Luft durch reinen Stickstoff ausgetrieben, und die Stöpsel der Flasche mit Paraffin übergossen. Aus diesen Flaschen wurden die Flüssigkeiten zur elektrischen Messung direkt in die Zelle gegeben.

8. Die einzelnen Dampfdruckmessungen.

Bei den einzelnen Versuchen wurde bestimmt:

1) die übergangene Menge von Jod und Jodwasserstoff in cem $\frac{1}{100}$ -n. Lösung,

2) das Volumen des durchgeleiteten Stickstoffs, wie es die Gasuhr unter den gegebenen Bedingungen von Druck und Temperatur nach Umrechnung mit Hilfe der Eich-tabelle anzeigt,

3) die Temperatur, bei welcher das Gas in der Gasuhr gemessen wurde, abgelesen an einen Thermometer, das in die Gasuhr eingeschraubt war, und dessen Kugel in das Sperrwasser derselben eintauchte.

4) der atmosphärische Druck, der dem Druck gleich gesetzt wird, mit welchem das Gas den Dampfdruckapparat verläßt. Genau betrachtet, besteht eine geringe Verschiedenheit, indem der Druck am Ausgang der Sättigungsflasche einen Prozentbruchteil höher ist als der atmosphärische. Dieser Druckverlust von weniger als 1 % dient zur Überwindung der Flüssigkeitssäulen, in den Absorptionsflaschen, ist aber zu gering, um in Rechnung gezogen zu werden.

Aus 1) berechnen sich mit Hilfe der Gasgesetze die Volumina des Jods und Jodwasserstoffes, bei 0° und 760 mm, welche in den anschließenden Tabellen angeführt sind.

Aus 2), 3) und 4) berechnet sich das reduzierte Volumen trockenen Stickstoffs. Für die Ableitung des Partialdruckes dient die Beziehung $P:\pi = V:v$, wo P der Druck am Ausgange des Sättigungsgefäßes ist, den wir dem Atmosphärendruck gleich setzen, v das reduzierte Volumen des Jods und Jodwasserstoffes. V stellt das reduzierte Volumen der aus der Sättigungsschlange austretenden Gasmasse dar und setzt sich zusammen aus dem reduzierten Volumen des Stickstoffs, des Jods und Jodwasserstoffes und demjenigen des Wasserdampfes. Von diesen vier Summanden ist der erstere durch die ausgeführten Bestimmungen gegeben. Die Summe der drei anderen folgt aus einer Bestimmung des Gesamtdampfdruckes, welche nur eine mäßige Genauigkeit zu besitzen braucht, in Verbindung mit dem Werte für das reduzierte Volumen des Stickstoffs. Ist nämlich P der Druck am

Ausgang der Sättigungsspirale und p der Gesamtdampfdruck bei der Versuchstemperatur, also $P-p$ der Partialdruck des Stickstoffs, so verhält sich

$$P-p:p \text{ wie } v_{N_2}:v \text{ (H}_2\text{O.} + \text{J}_2 + \text{JH)}.$$

Wir erhalten also:

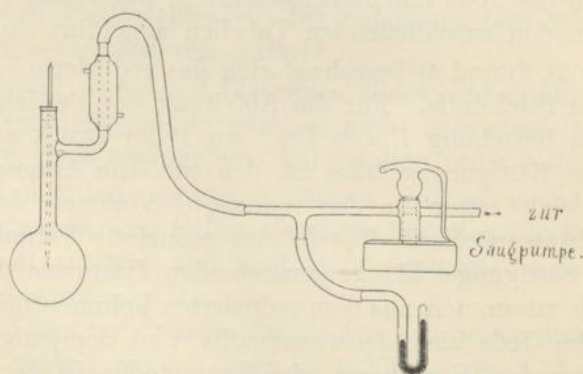
$$\pi_{J_2} = \frac{v_{J_2}}{V_{N_2}} \cdot (P-p)$$

$$\pi_{JH} = \frac{v_{JH}}{V_{N_2}} \cdot (P-p)$$

Für die Berechnung von v_{J_2} und v_{JH} aus den titrimetrischen Werten ist zu beachten, daß 1 l $\frac{1}{100}$ -n. Natronlauge 224,15 cem Jodwasserstoffdampf (0°, 760 mm) und 1 l $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfat 112,07 cem Joddampf (0°, 760 mm) entspricht. Die Anwendung der Gasgesetze wird durch die große Verdünnung der Dämpfe gerechtfertigt, welche die bei höheren Partialdrucken bestehende Abweichung vom Gasgesetz verschwinden macht.

Zur Bestimmung des Wertes p für den Gesamtdampfdruck diente folgendes Verfahren:

Es wurde bei 55,2° und 81,6° der Druck bestimmt, unter welchem die Säure zu sieden beginnt. Dazu benutzte ich einen Destillierkolben mit engem Seitenrohr (s. Fig. 5), welches als Rückflußkühler eingerichtet war; dasselbe ist von oben mit



Figur 5.

einer Saugpumpe und einem Manometer verbunden. Durch den den Hals schließenden Kork wurde ein Thermometer befestigt, dessen Kugel in die Flüssigkeit eintauchte. Der Kolben war bis zur Hälfte mit Säure gefüllt. Zur Vermei-

dung von Siedeverzügen wurden einige Tonscherben hineingegeben. Zwischen Manometer und Saugpumpe wurde ein T-Stück eingeschaltet, dessen offenes Ende mit einem Feinregulierhahn verbunden war, welcher es ermöglichte, jeden beliebigen Druck einzustellen und konstant zu erhalten. Durch Erhitzen und Abkühlenlassen wurde wiederholt die Temperatur bestimmt, bei welcher die Säure unter dem gegebenen Druck zu sieden begann und aufhörte. So erhielt ich für 81,6° einen Gesamtdampfdruck von 129 mm und für 55,2° einen Druck von 35 mm. Für 31,6° ist die Bestimmung des Gesamtdampfdruckes unnötig, da er wegen seiner Geringfügigkeit die Berechnung nicht beeinflusst.

Die Versuche begannen mit dem Studium einer Jodwasserstoffsäure, welche 4,79-fach *n.* war und teils jodfrei, teils nach Zusatz von Jod mit einem Gehalte von 0,67 *n.*, bei verschiedenen Temperaturen den beschriebenen Dampfdruckbestimmungen unterworfen wurde.

Tabelle I.

Normalität des		Temperatur der Säure in °C	Abgelesenes Volumen N ₂ in l	Temperatur in der Gasuhr in °C	Druck in der Gasuhr in mm Hg	Volumen des N ₂ reduziert auf 0° und in lit. 760 mm	Verbrauchte cem $\frac{1}{100}$ - <i>n.</i> NaOH
HJ	J ₂						
4,79	—	60,2	16,810	20,8	763	15,224	0,8
4,79	—	60,2	16,823	20	766	15,447	0,97
4,79	—	43,7	29,645	19	766	27,480	0,29
4,79	0,66	43,7	24,21	20	750	21,797	0,45
4,79	0,66	43,7	45,43	21	763	41,341	0,87

Volumen HJ in cem bezogen auf 0° und 760 mm	Verbrauchte cem $\frac{1}{100}$ - <i>n.</i> Na ₂ S ₂ O ₃	Volumen J ₂ in cem bezogen auf 0° und 760 mm	Partialdruck JH		Partialdruck J ₂	
			10 ⁻⁴ Atm.	10 ⁻³ mm	10 ⁻⁴ Atm.	10 ⁻³ mm
0,18	—	—	0,118	9	—	—
0,21	—	—	0,137	10,6	—	—
0,049	—	—	0,0138	1,38	—	—
0,101	9,21	1,03	0,0463	3,5	0,47	35,7
0,195	17,58	1,97	0,0414	3,4	0,48	36,2

Die in der Tabelle aufgezeichneten Resultate überraschten durch den Umstand, daß der Jodzusatz eine Erhöhung der Jodwasserstofftension auf das Dreifache hervorrief. Waren die beobachteten Partialdrucke die dem Gleichgewichte zugehörigen Werte, so konnte die Druckerhöhung durch den Jodzusatz am einfachsten als Folge der Bildung einer gasförmigen Jod-Jodwasserstoffverbindung verstanden werden. Wie bekannt, bildet Jod und Jodwasserstoff in wäßriger Lösung Komplexe, und wenn ein solcher Komplex sich zum Teil undissoziiert verflüchtigen sollte, so könnte er oben erwähnte Erscheinung bedingen. Dann aber müßte sich auch nachweisen lassen, daß der Dampfdruck festen Jods erhöht wird, wenn man eine starke mit Jod gesättigte Jodwasserstoffsäure hinzufügt. Es wurde nicht für überflüssig erachtet, diese Frage durch besondere Versuche zu prüfen, welche ergaben, daß die Existenz einer komplexen Jod-Jodwasserstoffverbindung im Gaszustande unwahrscheinlich ist, und die Vermutung nahe legten, daß die Dampfdrucke, welche in der Tabelle I angeführt sind, dem Gleichgewichte nicht entsprachen.

Die Versuche über den Dampf des festen Jods im Vergleich zu dem mit starker Säure versetzten, wurden in folgender Weise ausgeführt:

In ein Sättigungsgefäß nach Art der Vorwaschflasche des oben geschilderten Dampfdruckapparates wurde zuerst nur festes Jod, dann mit Jod gesättigte Jodwasserstoffsäure gegeben. Für 60 ccm 9-fach *n*-Säure waren ca. 250 g Jod nötig. Der Joddampf wurde in der beschriebenen Weise von durchstreichendem Stickstoff mitgenommen und in der Vorlage, die mit dem Sättigungszylinder in Verbindung stand, an Jodkaliumlösung abgegeben. In der Absorptionsflüssigkeit wurde das übergegangene Jod mit Natriumthiosulfat titrimetrisch bestimmt, s. Tabelle II.

Um die Vermutung zu prüfen, daß bei den Versuchen das Gleichgewicht nicht erreicht war, wurde eine neue Gruppe von Dampfdruckmessungen ausgeführt, die in der Tabelle III angegeben sind. Bei diesen Versuchen wurde erstens die Geschwindigkeit des Gasstromes und zweitens die Füllhöhe der Spirale geändert. Bei den ersten 6 Ver-

suchen war ein halber Gewindegang der Spirale noch mit Säure gefüllt, der bei den letzten Versuchen frei blieb.

Tabelle II.

Versuchstemp ^{er} atur	JH	J ₂	Abgelesenes Volumen N ₂ in l	Volumen N ₂ reduz. auf 0° u. 760 mm in l	Verbrauchte ccm $\frac{1}{1000}$ -N. Na ₂ S ₂ O ₃	Volumen J ₂ in ccm bezog. auf 0° u. 760 mm	Partialdruck J ₂	
							Atm.	mm
40,9	—	festes	1,793	1,620	24,78	2,78	0,00171	1,30 ¹⁾
40,9	—	»	1,00	0,904	13,98	1,57	0,00173	1,32
40,9	9	mit J ₂ gesättigte	1,825	1,698	27,14	3,04	0,00178	1,35
40,9	9	Säure	1,970	1,814	28,23	3,16	0,00174	1,33

Die Änderung der Geschwindigkeit in den angeführten Grenzen machte, wie die vier ersten Versuche lehrten, nichts wesentliches aus, während die Verminderung der Füllung eine Abnahme der gefundenen Dampfdrucke mit sich brachte²⁾. Diese Beobachtung konnte auf zweierlei Weise erklärt werden. Es konnte sein, daß der niedrigere Dampfdruck bei der weniger hochgefüllten Schlange dem Gleichgewicht entsprach, daß aber Flüssigkeitströpfchen mitgerissen werden, die bei höherer Füllung nicht Zeit und Gelegenheit fanden, sich abzusetzen. Es konnte aber auch andererseits sein, daß bei der geringen Füllung Sättigung nicht erreicht wurde. Diese zweite Möglichkeit schien zunächst unwahrscheinlich. Bei der Geschwindigkeit des Gasstromes von $\frac{1}{2}$ l pro Stunde verweilte das Gas 40 Sekunden in der Sättigungsspirale, und man sollte vermuten, daß diese Zeit zur Sättigung ausreicht. Es wurde nun etwas Glaswolle in den oberen freien Gang der hochgefüllten Schlange, wie in den Versuchen Nr. I der Tabelle III gebracht, und durch Bewegen der Schlange die

¹⁾ Nach Tabelle Landolt und Börnstein ist der Dampfdruck des festen Jods bei 41° 1,4 mm.

²⁾ Der Umstand, daß die Geschwindigkeit keinen Einfluß übte, fand seine Erklärung darin, daß bei kleinerer Geschwindigkeit größere Blasen sich bildeten, so daß die Berührung von Gas und Lösung zwar länger, aber zugleich ungünstiger wurde.

Tabelle III.

Norm. Hf N	Temperatur der Säure	Volum N ₂ in l	Temperatur in der Gas- uhr in °C	Druck in der Gasuhr in mm	Volum N ₂ reduziert auf 0° u. 760 mm in l	Verbraachte cm ³ 1/100 ⁿ . NaOH	Volum JH in cem bezogen auf 0° und 760 mm	Partialdruck JH		Geschwindigkeit des Gasstromes
								Atm. 10-4	mm 10-8	
5,38 » » » » » Nr. 1	50,4	32,334	17	752	30,00	2,85	0,63	0,21	15,0	1 l pro Std.
	50,4	16,714	20	753	14,910	1,12	0,25	0,16	12,0	1/2 » » »
	66,3	13,397	23	754	11,887	2,48	0,56	0,40	30,4	1/4 » » »
	66,3	12,840	22	753	11,535	2,45	0,55	0,42	31,0	1 » » »
	80,15	6,066	21	753	5,432	3,82	0,86	1,28	96,2	1 » » »
	80,15	6,110	21	753	5,539	3,91	0,87	0,91	96,2	ca. 1 » » »
5,38 » » » Nr. 2	80,15	8,713	22	752	7,775	3,45	0,77	0,90	69,1	ca. 1 » » »
	80,15	6,025	21	753	5,941	2,50	0,56	0,23	68,3	» 1 » » »
	55,2	23,460	—	—	21,302	2,37	0,53	0,22	17,5	» 1 » » »
	55,2	12,250	—	—	11,050	1,10	0,25	—	16,7	» 1 » » »

Glaswolle mit der Säure befeuchtet, die sich in der Spirale befand. Nebel von Jodwasserstoffröpfchen mußten beim Passieren dieser Glaswollschicht zurückgehalten werden, so daß ein kleinerer Dampfdruck gefunden werden mußte, wenn solche Nebel bei dieser höheren Füllung zuvor mit dem Gase fortgegangen waren. Lag aber bei der niedrigeren Füllung unzureichende Sättigung vor, so konnte das Einschleichen der Glaswolle das zuvor bei der höheren Füllung erhaltene Resultat nicht verkleinern, sondern höchstens vergrößern. Denn falls die Sättigung zuvor auch bei der höheren Füllung noch nicht erreicht war, so mußten die Gase bei dem Durchtritt durch die feinen Poren der mit Jodwasserstoffsäure befeuchteten Glaswollschicht ihr näher kommen.

Die Erfahrung zeigte, daß die zweite Annahme die richtige war, denn es wurden nunmehr bei 55,2° dieselben Resultate erhalten, wie früher bei 66°.

Tabelle IV.

Normalität der Säure	Temperatur der Säure in °C	Abgelesenes Volumen N ₂ in l	Volumen N ₂ reduz. auf 0° u. 760 mm	Verbrauchte ccm NaOH	Volumen JH in ccm bezog. auf 0° und 760 mm	Partialdruck JH	
						Atm. 10 ⁻⁴	mm 10 ⁻³
5,38	55,2	27,873	24,999	4,90	1,09	0,436	33,4 A)
»	»	16,400	14,727	3,00	0,67	0,454	34,2 B)
»	»	13,436	12,038	2,00	0,45	0,360	27,3 C)
»	»	12,340	11,012	1,72	0,39	0,350	26,6 D)
»	»	14,668	13,092	2,23	0,49	0,457	34,7 E)

Bei den Versuchen A und B hatte ich mittlere Füllung. Die Glaswolle füllte die Rohrweite vollkommen aus. Bei C und D hatte ich höhere Füllung, die Glaswolle füllte die Rohrweite nur bis zur Hälfte an. Bei E nahm die Glaswolle wieder die ganze Rohrweite ein.

Da durch die geringe Schicht Glaswolle eine große Erhöhung des Dampfdruckes eintrat, war anzunehmen, daß man durch Anwendung von Füllmaterial innerhalb der ganzen Spirale zum Ziel kommen wird. Ich füllte deshalb die Schlange

mit durchlochtem Glasperlen von 2—3 mm äußerem Durchmesser an.

Die Sättigung eines Gases mit dem Dampfe einer Flüssigkeit stellt natürlich einen Gleichgewichtszustand desselben mit der Flüssigkeit dar. Wie jedes Gleichgewicht, so kann auch dieses von zwei Seiten erreicht werden: einmal, indem man reines Gas durch die Flüssigkeit leitet, und zweitens, indem man Gas durchschickt, welches eine größere Dampfmenge mit sich führt, als dem zu messenden Dampfdrucke entspricht. Im ersten Falle besteht die Sättigung in einer Aufnahme von Dampf, im zweiten in einer Abgabe desselben. Beide Wege müssen zu demselben Resultat führen.

Versuch A in Tabelle V ist unter Benutzung von reinem Stickstoff ausgeführt, bei Versuch B und C wurde eine 10-fache *n*-rauchende Säure vorgeschaltet. Die Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Die Dampfdruckmessungen lieferten also bei dieser Ausführung unzweifelhaft richtige Werte.

Tabelle V.

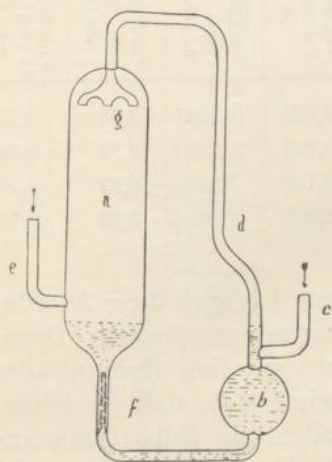
Normalität d. JH	Temperatur d. JH in °C	Abgelesenes Volumen N ₂ in l	Volumen N ₂ reduz. auf 0° u. 760 mm	Verbrauchte ccm $\frac{1}{100}$ - <i>n</i> . NaOH	Volumen JH in ccm bezog. auf 0° und 760 mm	Partialdruck JH	
						Atm. 10 ⁻⁴	mm 10 ⁻³
5,38	55,2	8,180	7,419	1,75	0,39	0,528	40 A)
»	»	12,130	10,790	2,40	0,53	0,491	37 B)
»	»	8,448	7,680	1,78	0,40	0,518	40 C)
5,6	»	9,188	8,187	2,68	0,60	0,732	55,6 D)

Der Versuch D ist wie A ausgeführt und in die Tabelle darum aufgenommen, weil später auf ihn Bezug zu nehmen ist.

Leider brach nach diesen Versuchen die Schlange an einer Stelle, an welcher ein Glasfuß angeschmolzen war, auseinander.

Ein Glasrohr, das unter starkem und ziemlich einseitigem Erhitzen zu einer Spirale aufgewunden wird, enthält große, innere Spannungen, und es genügt schon ein schwaches Ritzen der Glaswand, wie es in diesem Falle durch die Glas-

perlen beim Einfüllen gegeben ist, um den Apparat leicht zerbrechlich zu machen. Da bei Anwendung von Füllmaterial die Form des Dampfdruckapparates nicht so sehr in Betracht kommt, wie das Volumen desselben, trachtete ich danach, ein einfaches, möglichst spannungsfreies Gefäß fernerhin für diesen Zweck zu benutzen. Ich ließ mir einen Apparat (Fig. 6) ausführen, der im wesentlichen aus dem mit Glasperlen gefüllten Zylinder *a* bestand, *b* ist eine Vorratskugel von ca. 100 ccm Inhalt, durch *c* und *d* wird das Gas ein- geleitet, um durch *e* den Apparat wieder zu verlassen. Die



Figur 6.

Glasperlen nehmen von dem 600 ccm großen Volumen des Zylinders nicht ganz $\frac{2}{3}$ in Anspruch, so daß noch ein Gasraum von mindestens 200 ccm bleibt und ein verhältnismäßig langes Verbleiben des Gases im Zylinder möglich ist. Der Apparat ist mit Säure bis an die Anschmelzstelle des Schenkels *e* gefüllt. In der ca. 2 mm weiten Röhre *d* nimmt das Gas stets etwas Säure aus der Vorratskugel mit; die Säure wird durch den Tropfenverteiler *g* über die Glasperlen verspritzt, so daß das Gas, welches mit Flüssigkeit durch die Glasperlen fein verteilt wird, immer mit frischer Säure in innige Berührung kommt. Der Überschuß an Säure fließt wieder nach unten zur Vorratskugel ab. Die Kapillare in

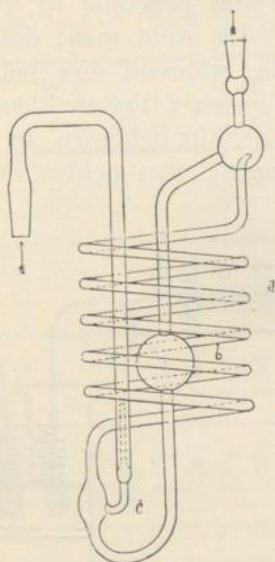
der Kugel *F* bewirkt einen regelmäßigen Durchgang des Gases. Selbst bei der hier möglichen innigen Berührung des Gases mit der Säure ist ein Verweilen desselben von ca. 2 Minuten im Sättigungszylinder zur Erreichung des Gleichgewichtes nötig. Die mit dem Apparate erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle angeführt.

Tabelle VI.

Normalität d. JH	Temperatur d. JH in °C	Abgelesenes Volumen N ₂ in l	Volumen N ₂ reduz. auf 0° u. 760 mm	Verbrauchte cem $\frac{1}{100}$ -n. NaOH	Volumen JH in cem bezog. auf 0° und 760 mm	Partiialdruck JH	
						Atm. 10-4	mm 10-3
5,2	55,2	18,620	16,434	3,35	0,75	0,450	34,2
»	55,2	11,923	10,798	2,50	0,56	0,469	35,6
»	81,6	6,130	5,367	9,93	2,22	3,44	261,0
»	81,6	2,000	1,760	3,30	0,74	3,48	264,5

Indessen konnte ich auch diese Anordnung nicht für die definitiven Messungen verwenden. Denn bei der Untersuchung der Säure auf ihre Konzentration nach Abschluß dieser Versuche zeigte sich, daß die Säure feste Substanzen gelöst enthielt, indem sie gelbe flimmernde Blättchen von Bleijodid beim Verdünnen mit Wasser fallen ließ, welche leicht durch ihr chemisches Verhalten gegen Schwefelwasserstoff zu identifizieren waren. Es ergab sich, daß nur derjenige Anteil der Säure, die sich im Zylinder befand, verunreinigt war, und es konnte nicht zweifelhaft sein, da der Apparat selbst aus Hartglas hergestellt war, daß das Blei aus den Glasperlen aufgenommen worden war. Durch Schwarzwerden der Glasperlen beim Erhitzen in der Reduktionsflamme ließ sich der Bleigehalt derselben erkennen. Ebenso erwies sich die Glaswolle, an welche als Ersatz der Perlen gedacht wurde, als stark bleihaltig. Die Bildung des Bleijodids bedeutet eine so lästige Verunreinigung der Säure, daß eine Füllung des Apparates mit einem geeigneteren Füllmaterial notwendig erschien. Es lag nahe, dafür Granaten zu verwenden; doch gaben diese selbst nach 10-tägigem

Auskoochen mit starker Salzsäure immer noch erhebliche Mengen von Eisen an die Säure ab. Die Auswahl eines anderen geeigneten Materials bot Schwierigkeiten, und es war deshalb notwendig, zu einer anderen Form des Dampfdruckgefäßes überzugehen, bei welchem es möglich ist, auch ohne Füllmaterial eine innige Berührung des Gases mit der Flüssigkeit herbeizuführen. Diese für die definitiven Versuche benutzte Form ist in untenstehender Figur 7 dargestellt.



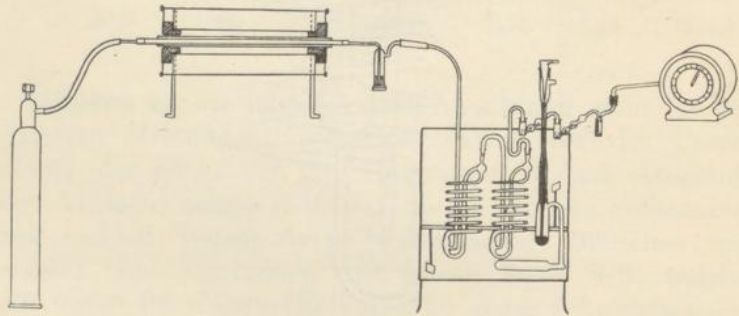
Figur 7.

Sie besteht aus einer 2 m langen Spirale *a* von 2,5—3 mm lichter Weite, der Vorratskugel *b* von 80 ccm Inhalt und der Gaseinleitungs- und -abfuhrvorrichtung *c*. Das in die Spirale eintretende Gas nimmt stets etwas Säure mit, so daß die Gasbläschen in der Spirale in Flüssigkeitsschichten eingehüllt sind und wegen der engen Röhre nicht zusammenwachsen können. Bei einer Geschwindigkeit des Gasstromes von $\frac{1}{2}$ l in der Stunde verweilte das Gas über 2 Minuten in der Apparatur, welche aus 2 hintereinander geschalteten Spiralen der gleichen Form bestand. Die Gesamtanordnung ist aus Fig. 8 auf folg. Seite ersichtlich. Die Geschwindigkeit wurde auf Grund zweier Vorversuche gewählt, welche folgendes Ergebnis lieferten.

3*

No.	Geschwindigkeit des Gasstromes in l pro Stunde	Normalität des JH	Temperatur des JH in °C	Abgelesenes Volumen N ₂ in l	Volum N ₂ reduz. auf 0° u. 760 mm	Verbrauchte cem $\frac{1}{100}n$. NaOH	Volum JH bezog. auf 0° u. 760 mm	Partialdruck des JH	
								10-4 Atm.	10-3 mm
1	1	5,6	55,2	9,718	8,773	2,20	0,49	0,558	40,4
2	$\frac{1}{2}$	5,6	55,2	6,234	5,552	1,71	0,38	0,690	52,4

Vergleicht man das Ergebnis Nr. 1 mit dem von Versuch D in Tabelle V, so sieht man, daß das Gleichgewicht nicht erreicht wurde, während dies bei Versuch Nr. 2 der Fall war. Denn Versuch 2 lieferte denselben Partialdruck wie die mit Perlen gefüllte Schlange, in welcher das Gleichgewicht bei A, B und C von beiden Seiten erhalten worden war.



Figur 8.

Für die definitiven Versuche wurde das Thermometer, mit welchem die Thermostatentemperatur bestimmt wurde, mit einem Normalthermometer verglichen.

Folgende Tabellen VII und VIII (S. 37 und 38) enthalten die Resultate.

9. Bestimmung der E.M.Ke.

Die E.M.Ke. wurden in einer elektrolytischen Zelle gemessen, deren Konstruktion aus Figur 9 ersichtlich ist. Sie besteht aus einem U-Rohre, dessen Schenkel durch einen Glashahn verbunden sind. Die Platinbleche sind an Glas-

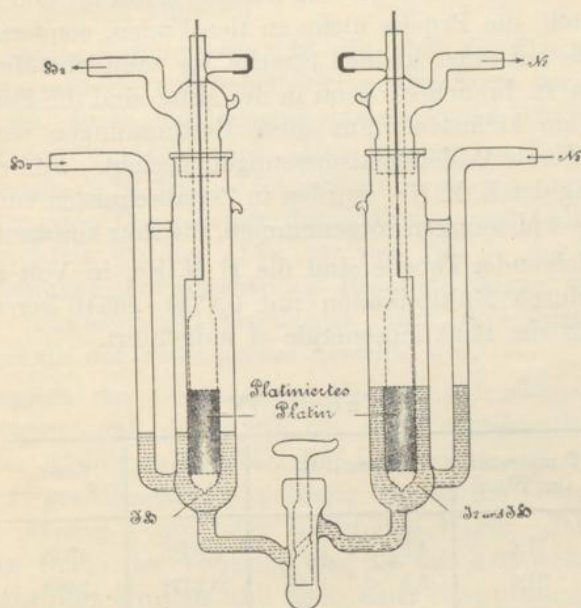
Tabelle VII.

Normalität des	JH		Temperatur in °C der Säure	Abgelesenes Volumen N ₂ in l	Temperatur in der Gas- rühr in °C	Druck in der Gasrühr in mm Hg	Volumen des N ₂ reduz. auf 0° u. 760 mm	Verbrauchte NaOH ccm 1/100-n.	Volumen JH in ccm bezog. auf 0° u. 760 mm	Verbrauchte Na ₂ S ₂ O ₃ ccm 1/100-n.	Volumen J ₂ in ccm bezog. auf 0° u. 760 mm	Partialdruck JH		Partialdruck J ₂	
	JH	J ₂										10-4 Atm.	10-3 mm.	10-4 Atm.	10-3 mm.
5,8	—	—	31,6	30,558	17	745	27,627	1,43	0,320	—	—	0,116	—	—	—
5,8	—	—	31,6	33,980	18	753	30,956	1,50	0,336	—	—	0,108	—	—	—
5,8	0,58	—	31,6	33,095	17	752	30,150	—	—	3,17	0,355	—	—	—	8,9
5,8	1,19	—	31,6	30,150	18	743	27,056	—	—	5,10	0,570	—	—	—	16,0
5,8	1,19	—	31,6	25,000	17	745	22,605	—	—	4,30	0,482	—	—	—	16,2
5,8	—	—	55,2	8,700	20	—	7,797	3,15	0,706	—	—	0,863	—	—	—
5,8	—	—	55,2	7,830	20	—	7,167	2,97	0,665	—	—	0,883	—	—	—
5,8	0,58	—	55,2	8,872	20	752	7,990	3,22	0,721	4,53	0,507	0,860	—	—	46,0
5,8	0,58	—	55,2	9,670	20	752	8,707	3,58	0,802	5,16	0,578	0,878	—	—	48,1
5,8	1,19	—	55,2	10,078	21	751	9,014	3,63	0,813	9,56	1,07	0,860	—	—	85,4
5,8	1,19	—	55,2	12,595	22	751	11,220	4,65	1,04	12,25	1,37	0,882	—	—	88,2
5,8	—	—	81,6	0,989	22	749	0,879	3,12	0,699	—	—	6,58	—	—	—
5,8	—	—	81,6	1,000	22	750	0,887	3,18	0,712	—	—	6,64	—	—	—
5,8	0,58	—	81,6	1,105	19	751	0,999	3,55	0,795	3,47	0,390	6,58	—	—	246
5,8	0,58	—	81,6	1,000	20	752	0,901	3,30	0,740	3,23	0,362	6,80	—	—	253
5,8	1,19	—	81,6	1,000	21	751	0,887	3,13	0,701	6,07	0,680	6,54	—	—	483
5,8	1,19	—	81,6	1,074	22	752	0,956	3,40	0,762	6,32	0,708	6,60	—	—	467

Tabelle VIII.

Normalität des		Temperatur der Säure in $^{\circ}\text{C}$	Abgelesenes Volumen N_2 in l	Temperatur in der Gasuhr in $^{\circ}\text{C}$	Druck in der Gasuhr in mm Hg	Volum des N_2 reduz. auf 0° n. 760 mm	Verbrauchte $\text{cm}^3/100\text{-n. NaOH}$	Volum JH in 0° n. 760 mm	Verbrauchte $\text{cm}^3/100\text{-n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Volum Jg in 0° n. 760 mm	Partialdruck JH		Partialdruck J_2	
JH	J_2										10-1 Atm.	10-3 mm	10-1 Atm.	10-3 mm
4,6	—	31,6	44,222	18	746	40,558	0,22	0,049	—	—	0,0121	0,92	—	—
4,6	0,67	31,6	31,894	19	743	28,622	—	—	4,55	0,510	—	—	0,180	13,7
4,6	0,67	31,6	28,450	18	749	25,724	—	—	4,50	0,504	—	—	0,196	14,4
4,6	—	55,2	17,683	19	750	15,740	1,18	0,264	—	—	0,160	12,1	—	—
4,6	—	55,2	18,299	19	751	16,323	1,30	0,291	—	—	0,170	12,9	—	—
4,6	—	55,2	14,708	21	753	13,207	0,93	0,208	—	—	0,150	11,4	—	—
4,6	0,67	55,2	6,46	22	754	5,793	—	—	5,05	0,565	—	—	0,930	70,7
4,6	0,67	55,2	5,755	22	754	5,161	—	—	4,54	0,508	—	—	0,938	71,3
4,6	—	81,6	5,315	20	752	4,782	2,48	0,556	—	—	0,963	73,2	—	—
4,6	—	81,6	4,421	22	753	3,951	2,06	0,461	—	—	0,965	73,3	—	—
4,6	0,67	81,6	1,00	22	753	0,892	—	—	4,32	0,484	—	—	4,49	341
4,6	0,67	81,6	1,00	22	753	0,892	—	—	4,47	0,501	—	—	4,65	353

röhren eingeschmolzen, die mit Schrot gefüllt sind, um dem ganzen Apparat eine gewisse Stabilität zu geben.



Figur 9.

Der Glashahn war sorgfältig entfettet und mit der Säure gut benetzt.

Die Füllung auf der Wasserstoffseite war, wie bei jedem Gaselement, so gewählt, daß mindestens die Hälfte des Platinbleches frei blieb, um dem Wasserstoff die Möglichkeit zu geben, sich auf dem Platin zu lösen. Auf der Jodseite war das ganze Platinblech mit Flüssigkeit bedeckt. Die schwach gefärbte Säure wurde durch den Wasserstoff, der in der auf Seite 23 erwähnten Weise gereinigt wurde, infolge katalytischer Wirkung langsam entfärbt; es dauerte 3—4 Stunden. Dann erst wurden die Messungen vorgenommen. An der Jodelektrode wurde Stickstoff durchgeleitet, um die Lösung schwach zu rühren und dabei Veränderungen durch die Luft zu vermeiden.

Die Messung erfolgte nach der Poggendorfschen Kompenzationsmethode mit der Wheatstone-Brücke und zwar so,