

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

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

**Stegmüller, Philipp**

**1907**

III. Erörterung der Ergebnisse

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

daß die E. M. K. der Zelle einmal zu der des Normalelementes, eines Cadmiumelementes, addiert und einmal von ihr abgezogen wurde. Dadurch gewann ich eine Kontrolle und zugleich den Vorteil, die Brücke nicht an den Enden, sondern nur in der Mitte auf einer kleinen Strecke für sämtliche Messungen benutzen zu brauchen; denn in der Mitte sind die Fehler der Brücke am kleinsten. Für diese Bestimmungen wurde die Brücke durch Widerstandsmessungen geeicht. Für eine Bestimmung der E. M. Ke. wurden in Zeitabschnitten von 10 Minuten 3—4 Messungen vorgenommen, die stets konstant waren.

In folgender Tabelle sind die E. M. Ke. in Volt und die daraus durch Multiplikation mit 0,2394 · 96540 berechneten Werte für die Reaktionsenergie  $A$  aufgeführt.

Tabelle IX.

Temperatur der Säure	Normalität		E. M. K. in Volt	Reakt. Energie
	JH	J <sub>2</sub>		
31,6	4,62	0,67	0,3028	6998
31,6	5,8	0,58	0,2372	5482
31,6	5,8	1,19	0,2448	5657
55,2	4,62	0,67	0,2789	6445
55,2	5,8	0,58	0,2126	4913
55,2	5,8	1,19	0,2228	5150
81,6	4,62	0,67	0,2466	5699
81,6	5,8	0,58	0,1819	4204
81,6	5,8	1,19	0,1918	4432

### III. Erörterung der Ergebnisse.

Die Theorie der untersuchten Kette beruht zunächst auf der Voraussetzung, daß die E. M. Ke. lediglich an den Elektroden ihren Sitz haben, und daß das Kontaktpotential der jodfreien und jodhaltigen Jodwasserstoffsäure Null ist. Gegen diese Voraussetzung bestehen keine ernstlichen Bedenken, denn die Konzentration des Jodwasserstoffs ist auf beiden Seiten die gleiche, und der Jodzusatz ist, wenn auch nicht unerheblich, wie aus den Dampfdrucktabellen hervorgeht,

doch nicht so groß, daß mehr als der zehnte Teil des Jodwasserstoffs in Trijodwasserstoff durch das zugesetzte Jod verwandelt werden könnte<sup>1)</sup>.

Die zweite Voraussetzung ist die, daß der Dampfdruck des Jodwasserstoffs auf beiden Seiten der Kette der gleiche ist, daß also durch den Jodsatz keine merkliche Dampfdruckerniedrigung verursacht wird. Um darüber ein Urteil möglich zu machen, ist bei der 5,8 *n*-Säure in einer ganzen Reihe von Fällen der Dampfdruck der jodfreien und jodhaltigen Säure ermittelt worden. Die aus der Tabelle der Dampfdruckmessungen hervorgehenden Resultate zeigen deutlich, daß der Jodwasserstoff-Partialdruck nach dem Zusatz von Jod innerhalb der Fehlergrenze derselbe war.

Bezüglich der Genauigkeit der Dampfdruckmessungen ist zu sagen, daß die Werte bei den Versuchen bei 31,60 wegen der Kleinheit der absoluten Beträge an Jod und Jodwasserstoff verhältnismäßig geringer ist, als die Genauigkeit der bei höherer Temperatur ermittelten Werte. Sehen wir von einer Reihe der Versuche ab, die mit 4,62 *n*-Säure bei 55,2<sup>o</sup> ausgeführt wurden und noch einer Nachprüfung unterzogen werden, so weichen die einzelnen Dampfdruckbestimmungen von dem Mittelwert nur um  $\pm 2-3\%$  des Eigenwertes ab. Die Bedeutung, welche eine Abweichung in diesen Werten für die Berechnung besitzt, wird noch später erörtert.

Bei der Messung der elektromotorischen Kräfte liegen die Abweichungen jedenfalls innerhalb eines Millivolts. Wie es auch nach der Natur der Sache nicht anders zu erwarten ist, sind die elektromotorischen Messungen genauer, als die Dampfdruckbestimmungen. Eine Ungenauigkeit in den Dampfdruckmessungen ist aber für den in der Einleitung erläuterten Zweck der Arbeit darum von geringerem Belang, weil die Dampfdrucke nur mit ihrem Logarithmus in die Berechnung eingehen.

<sup>1)</sup> Die Beweglichkeit des Trijodions ist nach Bredig, Ztschr. f. physik. Chem. **13**, 232 [1894] 44,2 in denselben Einheiten, in denen die des Jodions 72,0 beträgt.

Entsprechend den theoretischen Ausführungen des zweiten Absatzes sind aus den einzelnen Messungen im Folgenden zuerst die Werte für  $RT \ln K$  nach der Formel

$$A + RT \ln \frac{p_{JH}}{p_{J_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{1/2}} = RT \ln K.$$

abgeleitet.

Dabei ist für den Wasserstoffdruck stets der Barometerstand minus dem Gesamtdampfdrucke, sowie derselbe Seite 27 ermittelt wurde, eingesetzt.

Für den Joddampfdruck und Jodwasserstoffdampfdruck aber sind immer die größten und kleinsten gefundenen Werte kombiniert worden, derart, daß die Berechnung der Werte einmal mit dem größten Joddampfdruck und dem kleinsten Jodwasserstoffdruck und ein andermal mit dem kleinsten Joddampfdruck und dem größten Jodwasserstoffdampfdruck durchgeführt wurde. Auf diese Weise ergeben sich für jede Temperatur und Konzentration zwei Werte des Ausdruckes  $RT \ln K$ , aus denen das Mittel genommen wurde. Dieses Mittel ist in der Tabelle X auf folg. Seite angeführt und die Abweichung, welche es vom Grenzwerte hat, ist hinzugefügt.

Folgendes Beispiel möge die Rechenweise erläutern: bei 81,6° wurde für den Jodwasserstoffdampfdruck als größter und kleinster Wert  $0,972 \cdot 10^{-4}$  Atm. und  $0,966 \cdot 10^{-4}$  Atm. gefunden, für den Joddampfdruck aber  $4,65 \cdot 10^{-4}$  Atm. und  $4,50 \cdot 10^{-4}$  Atm., bei einem Jodgehalte von 0,67 n. in 4,62 n Säure. Der Gesamtdampfdruck betrug 129 mm, der Barometerstand 754 mm, woraus sich der Wasserstoffdruck zu 0,83 Atm. ergibt. Die E. M. K. wurde gefunden zu 0,2466 Volt. Für die Gaskonstante wurde der Wert 1,985, für A das Produkt aus 0,2466 mit 96540 als Ausdruck für die Reaktionsenergie in Volt-Coulombs und das Produkt dieser Volt-Coulombs mit 0,2394 als Ausdruck für die Reaktionsenergie in g-cal. eingesetzt. Es ergeben sich folgende zwei numerische Werte:

$$\begin{aligned} RT \ln K &= 1974 \\ &= 1958 \\ \text{Mittel} &= 1966 \end{aligned}$$

Das Ergebnis dieser Rechnung bezeichnen wir durch Angabe des Wertes für  $RT \ln K$  als 1966  $\pm$  8.

Tabelle X.

Temperatur	Normalität des		Dampfdrucke in Atm. $10^{-4}$		Gesamt-dampfdruck in mm	Barometerstand in mm	Druck d. $H_2$ in Atm.	$RT \ln K$
	JH	J <sub>2</sub>	JH	J <sub>2</sub>				
31,6	4,62	0,67	0,0121	0,196 0,180	—	753	0,98	2056 ± 13
31,6	5,8	0,58	0,108 0,116	0,120	—	756	0,98	2020 ± 20
31,6	5,8	1,19	0,108 0,116	0,210 0,213	—	754	0,98	2024 ± 24
55,2	4,62	0,67	0,150 0,170	0,938 0,930	35	753	0,95	2244
55,2	5,8	0,58	0,860 0,883	0,633 0,605	35	756	0,95	1995 ± 16
55,2	5,8	1,19	0,860 0,883	1,16 1,13	35	754	0,95	2033 ± 13
81,6	4,62	0,67	0,965 0,963	4,65 4,49	129	753	0,828	1966 ± 8
81,6	5,8	0,58	6,54 6,80	3,33 3,23	129	756	0,830	1946 ± 19
81,6	5,8	1,19	6,54 6,80	6,35 6,14	129	754	0,828	1949 ± 19

Betrachten wir die sämtlichen in der Kolumne für die einzelnen Temperaturen enthaltenen Werte, so zeigen dieselben eine sehr nahe Übereinstimmung; denn bildet man für jede Temperatur das Mittel aus den verschiedenen Resultaten, so beträgt die größte Abweichung des Einzelwertes von diesem Mittel

für 31,6°	1,3 ‰
„ 55,2°	1,7 „
„ 81,6°	1,3 „

In dieser Übereinstimmung der Einzelwerte liegt ein entschiedener Grund zugunsten der Vorstellung, daß weder ein Kontaktpotential von merklichem Betrage zwischen der

jodhaltigen und jodfreien Säure bestand, noch eine Änderung des Dampfdruckes des Jodwasserstoffes durch den Jodzusatzeintrat; denn sonst müßten die für  $RT \ln K$  berechneten Werte einen Gang zeigen, indem sie mit steigendem Jodgehalt eine regelmäßige Abweichung ergeben.

Aus den eben berechneten Resultaten können wir die Werte für die Wärmetönung der Reaktion ableiten, indem wir die folgenden Ziffern zu Grunde legen:

Nr.	Temperatur	$RT \ln K$
1	31,6	2033
2	55,2	2014
3	81,6	1954

wir benutzen dieselben nach folgendem Schema:

$$\frac{T'RT \ln K - TR'T' \ln K'}{T' - T} = Q_r.$$

Auf diese Weise finden wir für die Wärmetönung  $Q_r$ .

Aus	Bei °C	$Q_r$	$Q$ nach Bodenstein
1 und 2	43,4	2291 g cal.	142 g cal.
2 » 3	68,4	2758 » »	192 » »
1 » 3	56,6	2494 » »	167 » »

Daneben sind die Werte der Wärmetönungen gesetzt, die sich aus den Bodensteinschen Resultaten

$$Q_0 + \sigma_p T + \sigma'' T^2 = 89,575 - 1,575 T + 0,00549 T^2$$

berechnen lassen. Die Differenz ist erheblich. Die Wärmetönung, wie sie sich aus den beschriebenen Messungen ergibt, ist noch größer als diejenige, welche Bodenstein in der Nähe von 500° beobachtet hat.

Das Gebiet, in dem Bodenstein seine Beobachtungen machte, ist von dem Gebiete meiner Messungen nicht viel mehr als 200° entfernt, danach ist es unmöglich sich vorzustellen, daß etwa die Wärmetönung der Reaktion ein Minimum zwischen der unteren Grenze des Versuchsgebietes von Bodenstein und der oberen meines Gebietes hätte und

nach aufwärts und abwärts einen so großen Ausstieg zeigte, daß Bodensteins Wert bei seinen und zugleich die meinen bei den von mir benutzten Temperaturen richtig sein könnten. Denn in diesem Falle müßten die spezifischen Wärmen einen derartigen Unterschied haben, wie er in der Natur niemals vorkommt und ganz ungläubhaft ist.

Nähere Betrachtung der von mir ermittelten Zahlen läßt zunächst einen sehr großen Temperaturkoeffizienten vermuten, da die Wärmetönung für  $68,4^{\circ} = 2758$  cal. und für  $43,4^{\circ} = 2291$  g cal. beträgt. Hier ist in Rücksicht zu ziehen, daß die Berechnung der Wärmetönung auf dem dargetanen Wege durch kleine Unterschiede in der Größe des Ausdrucks  $R T \ln K$  stark beeinflußt wird. Um dies zu zeigen, nehme ich gemäß den Ausführungen über die Ungenauigkeit für die Werte  $R T \ln K$  an, daß die gefundenen Werte von den richtigen bei  $55,2^{\circ}$  um  $0,9\%$  abweichen, so daß ich für  $R T \ln K$  1996 statt 2014 setze.

Mit Hilfe dieses Wertes findet man für Wärmetönungen  $Q_T$ .

Aus	Bei $^{\circ}\text{C}$	$Q_T$
1 und 2	43,4	2510
2 und 3	68,4	2518
1 und 3	56,6	2494

Daraus ist ersichtlich, daß nur auf einen Betrag der Wärme in der ungefähren Größe von 2500 g cal., aber nicht auf einen großen Temperaturkoeffizienten aus meinen Werten zu schließen ist.

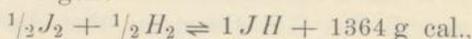
Halten wir dieses Resultat mit den Bodensteinschen Werten zusammen, so kommen wir zu dem Ergebnis, daß die letzteren zwar Gleichgewichte darstellen, daß aber die daraus berechneten Wärmetönungen und spezifischen Wärmen mit einer Ungenauigkeit behaftet sind, welche ihnen ihre Bedeutung raubt.

Ob die Ursache in einer Abweichung des Joddampfes oder des Jodwasserstoffdampfes von den Gasgesetzen begründet ist, da bei Bodensteins Versuchen vergleichsweise schon hohe Konzentrationen dieser Gase vorhanden waren,

oder ob ein experimenteller Grund vorliegt, der die Boden-stein'schen Meßresultate trübt, läßt sich nicht entscheiden, ohne daß die Boden-stein'schen Versuche einer Nachprüfung unterzogen werden.

Es bleibt noch übrig, das gefundene Ergebnis der Bildungswärmen des Jodwasserstoffs mit den thermochemischen Resultaten zu vergleichen, welche wir darüber besitzen. Die Bildungswärme des gasförmigen Jodwasserstoffs aus festem Jod und gasförmigem Wasserstoff ist von Thomson<sup>1)</sup> zu —6036 g cal. angegeben worden.

Die Verdampfungswärme von 1 Atomgewicht Jod beträgt nach Baxter<sup>2)</sup> —7400 g cal. bei gewöhnlicher Temperatur; damit würde folgen:



während meine Messungen ca. 2500 g cal. ergeben. Der Unterschied beträgt rund 1000 g cal. Er dürfte sich wohl daraus ohne Zwang verstehen lassen, daß die Bildungswärme des Jodwasserstoffs aus festem Jod und gasförmigem Wasserstoff nicht direkt gemessen, sondern auf einem großen Umwege abgeleitet worden ist. Denn Thomson zersetzte Jodkalium mit trockenem Chlor und leitete daraus mit den Hilfsdaten für die Bildungswärme des Salzsäuregases und die Absorptionswärme des Jodwasserstoffs, seine Zahlen ab. Auch werden die Bildungswärmen im allgemeinen nur auf 1000 g cal. für sicher gehalten.

Die Versuche über den Dampfdruck einer Jodwasserstoffsäure, welche 4,62-fach normal war, wurden bei 55,2<sup>0</sup> wiederholt, weil die Vermutung bestand, daß die Säure bei den entsprechenden früheren Versuchen eine höhere Konzentration besessen hatte. Diese Vermutung gründet sich darauf, daß nach beendeten Versuchen seinerzeit der Titer der ursprünglich 4,62-fach normalen Säure 4,9-fach normal gefunden wurde. Da diese Säure zuerst zu den kurz dauernden Versuchen bei 81,6<sup>9</sup>, dann zu den lang dauernden bei 55,2<sup>0</sup> verwendet worden war und da zunächst eine Reihe Bestimmungen bei 55,2<sup>0</sup> mißglückten, so kann es nicht über- raschen, daß die letzten geglückten Bestimmungen höhere

<sup>1)</sup> Thomsons Thermochemische Untersuchungen, Stuttgart 1906.

<sup>2)</sup> Privatmitteilung an Prof. Haber.

Dampfdrucke ergaben, weil sich die Säure während der mißglückten Bestimmungen geändert hatte. Es wurde eine neue 4,62-fache normale Jodwasserstoffsäure bereitet und mit dieser wurden drei Dampfdruckbestimmungen bei 55,2° ausgeführt und zwar die zweite und dritte, indem 10-fach normale bei gewöhnlicher Temperatur stark rauchende Jodwasserstoffsäure in einer außerhalb des Thermostaten befindlichen Spiralwaschflasche vorgeschaltet wurde. Im Thermostaten befanden sich in allen Fällen zwei Sättigungsgefäße derjenigen Form, welche bei allen endgültigen Versuchen zur Anwendung gelangte. Diese beiden Schlangen wurden hintereinander vom Gase passiert. Die Ergebnisse der drei Versuche gibt folgende kleine Tabelle:

Temperatur des JH	Normalität des JH	Volumen N <sub>2</sub> abgelesen an der Gasuhr	Temperatur in der Gasuhr	Druck in der Gasuhr in mm Hg	Volumen N <sub>2</sub> reduziert auf 0° und 760 mm	Verbrauchte ccm 1/100 <sup>n</sup> NaOH	Volumen HJ in ccm bezogen auf 0° und 760 mm	Partialdruck JH	
								10 <sup>-1</sup> Atm.	10 <sup>-3</sup> mm
55,2	4,62	11,724	16	744	10,651	0,56	0,125	0,117	88,9
55,2	4,62	8,780	17	747	7,922	0,36	0,081	0,101	76,8
55,2	4,62	8,182	15	747	7,500	0,35	0,078	0,104	79,0

Die Säure im Thermostaten war bei Beginn des zweiten und des dritten Versuches durch Einwirkung von Luftsauerstoff ein wenig gelb gefärbt. Sie entfärbte sich während des Versuches offenbar, weil der Stickstoff aus der rauchenden Jodwasserstoffsäure Spuren von Schwefelwasserstoff mitbrachte. Ein Fehler des Jodwasserstoffdampfdruckes kann dadurch nicht bedingt sein, denn selbst wenn eine kleine Menge Schwefelwasserstoff in die Vorlage gelangte, so würde dieselbe nicht mittitriert werden, da der Indikator Jodeosin eine so schwache Säure nicht anzeigt.

Das Mittel aus den drei Versuchen über den Dampfdruck ergibt sich so zu  $0,107 \cdot 10^{-4}$  Atm. Berechnen wir den Wert  $RT \ln K$  mit dieser Zahl statt mit dem früheren Werte von  $0,158 \cdot 10^{-4}$ , so erhalten wir 2028, was mit den übrigen Werten der Tabelle in befriedigender Übereinstimmung steht.

## Zusammenfassung.

- 1) Es wurden bei 31,6<sup>o</sup>, 55,2<sup>o</sup> und 81,6<sup>o</sup> die Teildrucke einer 4,62 *n*. und 5,8 *n*-Säure bestimmt, die Teildrucke des Jods, das mit einem Gehalt von 0,67-*n*. in der 4,62 *n*-Säure und mit einem Gehalt von 0,58-*n*. und 1,19-*n*. in der 5,8-*n*. Säure aufgelöst war.
- 2) Es wurde der Gesamtdampfdruck dieser Lösungen bei 55,2<sup>o</sup> und 81,6<sup>o</sup> festgestellt.
- 3) Bei den genannten Temperaturen wurden die E. M. Ke. der folgenden Kette gemessen: Jod in Jodwasserstoffsäure und Wasserstoff in Jodwasserstoffsäure.
- 4) Es wurde aus diesen Messungen die Wärmetönung des Jodwasserstoffs in der Nähe der gewöhnlichen Temperatur abgeleitet.
- 5) Es wurde gezeigt, daß dieser Wert mit den aus Bodensteins Messungen abgeleiteten Ausdrücken in einer Art unverträglich ist, welche nötigt, in den Bodensteinschen Ergebnissen eine Störung anzunehmen.
- 6) Es wurde gezeigt, daß der Wert mit den anderweitig bestimmten Werten verträglich ist.

Vorstehende Arbeit wurde im vergangenen Jahre im physikalisch-chemischen und elektrochemischen Institut der Großherzoglich Badischen technischen Hochschule „Fridericiana“ zu Karlsruhe auf Vorschlag und unter Leitung des Hrn. Prof. Dr. F. Haber, Direktor des Instituts, ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen für das unausgesetzte Interesse an dem Gange meiner Untersuchungen und die wertvolle Unterstützung, die er mir bei der Ausführung der Arbeit in weitgehendstem Maße zuteil werden ließ.