

DIE GLEICHGEWICHTE $HJO_3 + 5 HJ \rightleftharpoons 3 J_2 + 3 H_2O$ UND $HBrO_3 + 5 HBr \rightleftharpoons 3 Br_2 + 3 H_2O$, CHEMISCH UND ELEKTROMOTORISCH BESTIMMT.

Von R. Luther und G. V. Sammet.

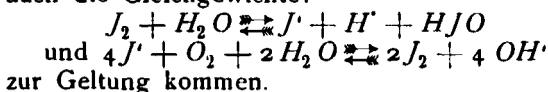


Im folgenden ist ein kurzer Auszug der experimentellen Resultate einer Arbeit gegeben, die der eine von uns demnächst ausführlich in der Zeitschrift für physikalische Chemie veröffentlichen wird.

I. Das Gleichgewicht



1. Das obige Gleichgewicht liegt in sauren Lösungen bei analytisch nicht nachweisbaren Konzentrationen von Jodat, resp. Jodion, d. h. praktisch vollständig auf der rechten Seite der obigen Gleichung, in alkalischen Lösungen dagegen praktisch vollständig auf der linken Seite der Gleichung, also bei Jodkonzentrationen, die unterhalb der analytischen Bestimmbarkeit liegen. Durch Verwendung einer Lösung, die gleichzeitig mit Borsäure und Natriumborat gesättigt ist, erhält man ein Medium mit sehr kleiner, aber konstanter und (siehe 14.) bestimmbarer H -Ionenkonzentration. In dieser Lösung stellt sich das obige Gleichgewicht bei analytisch messbaren Konzentrationen von JO_3' , J' und J_2 ein. Zu quantitativen Bestimmungen der Gleichgewichtskonstante ist indes dieses Hilfsmittel nicht ohne weiteres geeignet, weil nebenbei auch die Gleichgewichte:



Bezüglich der Konstante des Unterjodigsäure-Gleichgewichtes¹⁾

$$K = \frac{(J') \cdot (H') \cdot (HJO)}{(J_2)}$$

lässt sich aussagen, dass sie grösser als 10^{-10} und kleiner als 10^{-8} ist, also die Grössenordnung 10^{-9} hat.

2. Durch einen anderen Kunstgriff lässt sich aber das Jodatgleichgewicht auf chemischem Wege quantitativ bestimmen. Wenn man als Jodid das schwerlösliche AgJ , dessen Löslichkeitsprodukt bekannt ist, verwendet, so bleibt die Jodionkonzentration stets so klein, dass beim Gleichgewicht die Konzentrationen von JO_3' , H' und J_2 analytisch leicht messbar sind.

Es wurden Schüttelversuche gemacht, bei denen AgJ und $AgJO_3$ als feste Bodenkörper zugegen waren. Wie leicht ersichtlich, ist in diesem Falle das Konzentrationsverhältnis von JO_3' zu J' konstant. Das Löslichkeitsprodukt von $AgJO_3$ wurde ad hoc bestimmt (siehe 10.).

Das Gleichgewicht stellt sich bei 25° in etwa sieben Wochen praktisch identisch von beiden Seiten ein; bei 60° sind hierzu etwa vier Tage erforderlich.

Bei 25° ergab sich als Mittelwert aller Bestimmungen für die Konstante

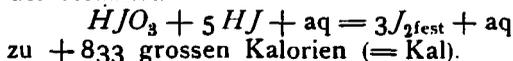
$$K_{25} = \frac{(H')^6 \cdot (JO_3') \cdot (J')^5}{(J_2)^3} = 2.8 (\pm 0.3) \times 10^{-47}.$$

Dieser Wert ist aus 37 Versuchen berechnet worden, bei denen (H') in einem Intervall von 1:15; (JO_3') von 1:20; (J') von 1:17; (J_2) von 1:67 variiert wurde.

3. Aus 15 Versuchen bei 60° bei denen (H') in einem Intervall von 1:5; (JO_3') von 1:5 und (J') von 1:6 variiert wurde, ergab sich als Mittelwert für die Gleichgewichtskonstante

$$K_{60} = 5.2 (\pm 0.7) \times 10^{-42}.$$

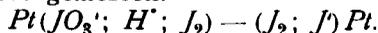
4. J. Thomsen bestimmte die Wärmetönung der Reaktion



Da die molekulare Lösungswärme des Jods (siehe 8.) = -63,7 Kal beträgt, so ergibt sich hieraus für die Wärmetönung die Bildung von gelöstem Jod aus Jodat und Jodid der Wert +642 Kal.

Aus dem Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten bei 25 und 60° berechnet sich der Wert +683 Kal in guter Uebereinstimmung mit dem direkt bestimmten Wert.

5. Es wurde ferner bei 25° die EMK. der Kette gemessen.



In dieser Kette findet derselbe Vorgang (Oxydation von Jodion durch Jodat zu Jod) statt, der dem untersuchten Gleichgewicht zu Grunde liegt.

Die EMK. dieser Kette ergab sich zu 0,549 ($\pm 0,0013$) Volt.

Aus K_{25} berechnet sich diese EMK. zu 0,5493 ($\pm 0,0005$) Volt.

(Rechnet man umgekehrt aus der EMK. die Gleichgewichtskonstante aus, so ergibt sich

$$K_{25} = 3,0 (\pm 1,2) \times 10^{-47},$$

1) Das Symbol (X) bedeutet die Konzentration des Stoffes X in Molen (= Grammformelgewichten) pro Liter. Alle Konzentrationen, resp. Löslichkeiten sind in dieser Einheit ausgedrückt.

während auf chemischem Wege

$$2,8 (\pm 0,3) \times 10^{-47}$$

gefunden war.)

6. Die obige Kette wurde nicht direkt gemessen, sondern es wurden beide Elektroden einzeln mit der Kalomelnormalelektrode verglichen.

Es wurde E_o der Formel für die Jodat-Jod-Elektrode:

$$E_{\text{Elektrode}} - E_{\text{Tropfelektrode}} = E_o + \frac{RT}{10F} \ln \frac{(H')^{12} \cdot (JO_3)^2}{(J_2)}$$

bei 25° gefunden zu

$$E_o = +1,454 (\pm 0,0008) \text{ Volt.}$$

Dieser Mittelwert ist aus 64 Versuchen gefunden worden, bei denen (H') wie 1:1000; (JO_3) wie 1:1000; (J_2) wie 1:100 variierten; ausserdem wurden stets zwei unabhängige Platinelektroden zur Messung benutzt.

Diese Elektrode ist der erste Fall, wo die EMK. die von der Theorie verlangte Abhängigkeit von der Konzentration dreier verschiedener Stoffe quantitativ befolgt.

7. Der Wert von E_o in der Formel für die Jod-Jodion-Elektrode

$$E_{\text{Elektrode}} - E_{\text{Tropfelektrode}} = E_o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(J_2)}{(J)^2}$$

wurde auf Grund von Messungen Crotoginos¹⁾, die zum Teil nachgeprüft wurden, angenommen zu

$$E_o = +0,905 (\pm 0,001) \text{ Volt.}$$

II. Hilfsbestimmungen.

Um die Ionenkonzentrationen und gegenseitigen Dissociationsbeeinflussungen u. s. w. in den obigen Versuchen berechnen zu können, war es erforderlich, einige Leitfähigkeiten und Löslichkeiten neu zu bestimmen.

8. Es wurde die Löslichkeit von Jod in Wasser bei 25° bestimmt und mit den Werten von Jakowkin²⁾, resp. Noyes und Seidensticker³⁾ verglichen:

N. u. S.	J.	L. u. S.
0,001342	0,001337	0,001341

Bei 60° ergab sich aus vier Versuchen der Wert 0,004160 \pm 0,000002. Hieraus ergibt sich die molekulare Lösungswärme von Jod zu -63,7 Kal.

9. Die Löslichkeit von AgJ bei 60° wurde elektrometrisch in 1 n. und $\frac{1}{10}$ n. KJ -Lösung bestimmt. Aus sechs Versuchen ergibt sich der Mittelwert für die Löslichkeit in reinem Wasser

$$L_{60} = 1,08 (\pm 0,04) \times 10^{-7}.$$

Mit Hilfe des Löslichkeitswertes bei 25° von $0,97 \times 10^{-8}$ und der Fällungswärme von 266 Kal

(nach J. Thomsen) berechnet sich die Löslichkeit 60° zu $1,03 \times 10^{-7}$ in guter Uebereinstimmung mit dem direkt gefundenen Wert.

10. Die Löslichkeit von $AgJO_3$ bei 25° und 60° wurde nach derselben Methode bestimmt, und zwar in $\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{100}$ molar KJO_3 -Lösung. Aus sieben Versuchen bei 25° ergab sich die Wasserlöslichkeit

$$L_{25} = 2,16 (\pm 0,03) \times 10^{-4}.$$

Aus fünf Versuchen bei 60° ergab sich

$$L_{60} = 6,54 (\pm 0,03) \times 10^{-4}.$$

Böttger¹⁾ fand durch Leitfähigkeitsmessungen bei 20° den Wert: $1,52 \times 10^{-4}$. Aus diesen Zahlen berechnet sich die Fällungswärme von $AgJO_3$ zu 125 Kal.

11. Leitfähigkeit von $NaJO_3$ bei 25° und 60°.

25°		60°	
V	Λ	V	Λ
2	56,0	4	115
4	62,6	6	123
6	66,6	8	127
8	69,4	10	130
10	71,0	12	133
		16	137

12. Leitfähigkeit von HNO_3 bei 25° und 60°.

25°		60°	
V	Λ	V	Λ
0,5	240	1,0	417
1,0	301	2,0	485
2,0	339	4,0	525
4,0	366	6,0	545
6,0	378	8,0	556
8,0	383	10,0	565
12,0	391	12,0	571
16,0	395		

13. Leitfähigkeit von HJO_3 bei 60°.

$\Lambda_{\infty} = 589$			
V	Λ	α	$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}$
2,955	277,9	0,4719	0,142
3,936	303,4	0,5151	0,138
5,910	337,6	0,5732	0,130
7,872	360,7	0,6125	0,123
11,82	393,6	0,6684	0,114

14. Die Konzentration von H-Ion einer mit Borsäure und Natriumborat gesättigten Lösung bei 25° wurde elektrometrisch mittels einer Wasserstoffelektrode bestimmt. Aus sechs Versuchen ergab sich der Mittelwert (H') = $6,5 (\pm 0,1) \times 10^{-7}$.

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie **24**, 250 (1900).

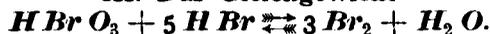
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 585 (1899).

3) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 357 (1898).

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 84 (1904).

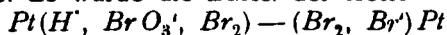
2) Λ ist in $\text{cm} \times \text{Ohm}^{-1}$ ausgedrückt.

III. Das Gleichgewicht



15. Die Konstante dieses Gleichgewichts konnte auf chemischem Wege nicht ermittelt werden. Aus Schüttelversuchen, bei denen als Bodenkörper einerseits $PbBr_2$ und $Pb(BrO_3)_2$, andererseits $AgBr$ und $AgBrO_3$ verwendet wurden, ergab sich, dass die Konstante zwischen 10^{-31} und 10^{-39} liegen muss.

16. Es wurde die EMK. der Kette



bei 25^0 gemessen und zu

$$0,393 (\pm 0,001) \text{ Volt}$$

gefunden.

Hieraus berechnet sich die Gleichgewichtskonstante der Reaktion bei 25^0

$$K_{25} = \frac{(H')^6 \cdot (BrO_3') \cdot (Br')^5}{(Br_2)^3} = 7,3 (\pm 2,1) \times 10^{-34}.$$

17. Der Wert von E_0 in der Formel für die Bromsäure-Brom-Elektrode

$$E_{\text{Elektrode}} - E_{\text{Tropfelektrode}} = E_0 + \frac{RT}{10F} \ln \frac{(H')^{12} \cdot (BrO_3')^2}{(Br_2)}$$

wurde bei 25^0 bestimmt zu

$$E_0 = +1,764 (\pm 0,001) \text{ Volt.}$$

Dieser Wert wurde aus 21 Versuchen ermittelt, bei denen (H') und (BrO_3') im Verhältnis 1:1000 variiert wurden.

18. Der Wert von E_0 in der Formel für die Brom-Bromion-Elektrode

$$E_{\text{Elektrode}} - E_{\text{Tropfelektrode}} = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(Br_2)}{(Br')^2}$$

wurde bestimmt zu

$$E_0 = +1,371 (\pm 0,0005) \text{ Volt.}$$

Es wurden 20 Versuche gemacht, bei denen (Br') wie 1:11; (Br_2) wie 1:6 variierte. Bei der Berechnung wurde die Tribromionbildung berücksichtigt. Der gefundene Wert steht in

sehr guter Uebereinstimmung mit dem Wert 1,373 Volt, den kürzlich Boericke¹⁾ fand.

IV. Vergleich der drei Halogene.

Kürzlich ist von Sand²⁾ die Konstante des entsprechenden Chlorat-Chlor-Chloriongleichgewichts aus den beiden inversen Reaktionsgeschwindigkeiten extrapoliert worden. Die Gleichgewichtskonstanten für die drei Halogene sind bei 25^0 :

$$K_{ClO_3', Cl_2, Cl'} = 6,0 \times 10^{-12}.$$

$$K_{BrO_3', Br_2, Br'} = 7,3 \times 10^{-34}.$$

$$K_{JO_3', J_2, J'} = 2,8 \times 10^{-46}.$$

In der folgenden Tabelle ist eine Zusammenstellung der elektromotorischen Kräfte (E_0) gegeben. Die Werte der ersten Spalte sind aus den Messungen E. Müllers³⁾ und Sands⁴⁾ berechnet. Die mittlere Zeile ist in bekannter Weise⁵⁾ aus der ersten und dritten berechnet.

$$\begin{array}{l|l|l} ECIO_3'-Cl_2 = 1,81 & E_{BrO_3'-Br_2} = 1,764 & E_{JO_3'-J_2} = 1,454 \\ EClO_3'-Cl' = 1,79 & E_{BrO_3'-Br'} = 1,698 & E_{JO_3'-J'} = 1,362 \\ ECIO_3'-Cl' = 1,68 & E_{Br_2-Br'} = 1,372 & E_{J_2-J'} = 0,905 \end{array}$$

Sämtliche Zahlen (in Volt) gelten für 25^0 und sind auf den Ostwaldschen Nullpunkt bezogen.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut, April 1905.

(Eingegangen: 24. April.)

1) Zeitschr. f. Elektroch. 11, 69 (1905), Tabelle 9.

2) Zeitschr. f. phys. Chem. 50, 465 (1904).

3) Zeitschr. f. phys. Chem. 40, 158 (1902).

4) Die Berechnung der EMK, die Sand selbst ausführt, ergibt infolge eines Fehlers im Ansatz (etwa 90 mV), der aber durch einige Rechenfehler um etwa 20 mV vermindert wird, in Summa einen um etwa 70 mV zu kleinen Wert. Eine eingehendere Kritik dieser Rechnungen, sowie der Zahlenwerte der Arbeit von Nernst und Sand (Zeitschr. f. phys. Chem. 48, 601) wird demnächst erscheinen.

5) Zeitschr. f. Elektroch. 8, 640 (1902).

WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

Compt. rend. 140 (30. 1. 05), 277—283. Henri Moissan. Sur quelques expériences nouvelles relatives à la préparation du diamant. Die Untersuchung des Diamant enthaltenden Meteoriten Cañon Diablo ergab Vorhandensein von Schwefelisen und Silicium. Verf. versuchte deshalb, ob die Anwesenheit der beiden Elemente S und Si fördernd auf die Diamantbildung sei. 150 g schwedisches Eisen wurden geschmolzen und mit Zuckerkohle versetzt, mit der es sich bei 400 Amp. und 120 Volt in 2 bis 3 Minuten sättigte; dem Regulus wurden 5 g FeS zugefügt, die sich leicht lösten. Bei langsamer Abkühlung entstehen keine Diamanten, wohl aber, wenn man durch plötzliche Kühlung in Wasser dafür sorgt, dass sich der Regulus mit einer festen Schicht bedeckt, bevor das Innere desselben erstarrt ist. Die so gebildeten Diamanten hatten dieselbe Form, wie die ohne Schwefel früher dargestellten; die Ausbeute war reicher; chemische und physikalische Untersuchungen machten die Diamantnatur der isolierten Kristalle zweifellos;

z. B. ergab die Verbrennung die theoretische Menge CO_2 , ohne dass Asche zurückblieb. H. D.

ib. 305—307. P. Langevin und M. Moulin. Sur un enregistreur des ions de l'atmosphère. Verf. beschreiben einen für die im Referat S. 280 beschriebenen, auf dem Eiffelturm angestellten Versuche benutzten Apparat. H. D.

ib. 140 (6. 2. 05). Albert Colson. Sur la cryoscopie des sulfates. Verf. weist darauf hin, dass die kryoskopischen Versuche von Matthias (Acad. de Toulouse [10] 3) mit den seinigen in Uebereinstimmung seien. Sind T und T' die Gefrieremperaturen, n die Anzahl der gelösten, n' die der lösenden Moleküle, so tritt in der Gleichung

$$T - T' = K \frac{n}{n + n'}$$

bei verdünnten Lösungen statt K der Wert K/y ein, wo y die Anzahl der Moleküle ist, die sich zu einem vereinigen. Da der Gefrierpunkt von H_2SO_4 der