

Über das Perjodatpotential

Von

EMIL ABEL

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

und

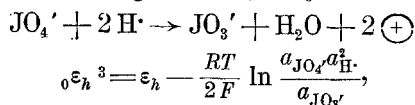
O. SMETANA

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule
in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Februar 1932)

Vor Jahren¹ hat der eine von uns das Perjodat-Jodid-Potential zu 1·1(5) V (bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode) geschätzt, eine Schätzung, die elektrochemische Messungen von E. MÜLLER² (1·22 V) mit Folgerungen vereinigen sollte, die die Chemie des Perjodats nahelegte. Inzwischen in unserem Institut durchgeführte Untersuchungen ließen eine genauere Kenntnis der Energie des Perjodations wünschenswert erscheinen. Ermittlung aus Gleichgewichten erwies sich bei deren extremen Lagen nicht zugänglich. So blieb denn nichts anderes übrig, als erneut zu versuchen, eines der Perjodatpotentiale durch direkte Messung zu bestimmen.

Perjodatpotentiale stellen sich bekanntlich sehr träge und äußerst unverlässlich ein, so daß von vornherein bei weitem nicht jenes Maß an Präzision erwartet werden konnte, das sonst wohl verlangt und erreicht wird. Immerhin stellten Vorversuche in Aussicht, daß eine über den Genauigkeitsgrad obiger Werte hinausgehende Verschärfung vielleicht erreichbar sein könnte. In diesem Sinne glaubten wir alkalische Lösungen ausschalten zu sollen, weil sich zeigte, daß diese leicht zu hohe Werte vortäuschen, indem sich hier die Annäherung an den Gleichgewichtszustand ganz besonders langsam vollzieht. Da sich in saurer Lösung die Messung des JO_4' -J'-Potentials von selbst verbietet, so stand keine andere Wahl frei, als die Messung des JO_4' - JO_3' -Potentials zu versuchen:



wenn mit a die bezüglichen Aktivitäten bezeichnet werden.

¹ E. ABEL und F. HALLA, Abegg's Handb. der anorg. Chemie IV, 2, S. 522.

² E. MÜLLER, Z. Elektrochem. 9, 1903, S. 584.

³ Wir schließen uns in der Bezeichnungweise der Darstellung in Abegg's Handb. (l. c.) an.

Anfängliche mißliche Erfahrungen ließen erkennen, daß eine der wesentlichen Voraussetzungen für halbwegs glatte Einstellung der Elektroden in ihrer geeigneten Vorbehandlung gelegen ist. Insbesondere erwies sich jede Spur eines $\text{Cl}_2\text{-Cl}'$ -Gehaltes in den platinieren Platinen Elektroden, wie ein solcher aus der Platinierung stammen mochte, für besonders schädlich. Die Platinierung der mit Chromschwefelsäure sorgfältig gereinigten, gewässerten und geglühten Elektroden wurde daher zwar mittels der üblichen Lösung, aber — zur Vermeidung von Chlordiffusion an die Kathode — unter Trennung von Kathoden- und Anodenraum vorgenommen (0.006 Amp., 1 Stunde⁴); an der platinieren Elektrode wurde hierauf mittels Elektrolyse in 2 m H_2SO_4 bei einer Stromdichte von 0.6 bis 1 Amp. pro cm^2 stundenlang elektrolytisch Wasserstoff entwickelt, worauf die Elektrode tagelanger Wässerung unterzogen wurde, zunächst in fließendem Leitungswasser, dann unter häufigem Wechsel in destilliertem Wasser; nach kurzem Glühen im Haereusofen (5—10 Min.)⁵ und kräftiger Bepflüfung mit der betreffenden Arbeitslösung war die Elektrode schließlich versuchsbereit; derart behandelt, zeigte sie — im Gegensatz zu anfänglich auftretenden störenden Erscheinungen — insbesondere keine Erschütterungs- und so gut wie keine Lichtempfindlichkeit.

Im allgemeinen wurde eine ganze Reihe so oder ähnlich⁶ behandelter Elektroden⁷ verschiedener Größe (0.8—1.6 cm^2) in demselben Elektrodengefäß vereinigt und jeweils gleichzeitig durchgemessen; die Messung selbst wurde durchwegs über viele Tage ausgedehnt. Bei einzelnen Konzentrationsniveaus wurde von derartigen Versuchsreihen eine größere Anzahl⁸ durchgeführt, wie denn überhaupt unser Bestreben dahin ging, die mitunter recht

⁴ Die Dauer der Platinierung erwies sich nicht von Einfluß.

⁵ Diese Erhitzungsart wurde gewählt, um allfällige Vergiftung durch Flammengase auszuschließen.

⁶ Die Art der Vorbehandlung wurde mit Absicht bei den einzelnen, zu derselben Versuchsreihe zusammengeschlossenen Elektroden ein wenig variiert, um die schließliche Einstellung von den Details der vorausgegangenen Behandlung unabhängig zu wissen; so unterblieb z. B. bisweilen die nachträgliche Erhitzung usw.

⁷ Ab und zu erwies sich die eine oder andere Elektrode trotz aller Vorsichtsmaßregeln und trotz scheinbar völlig gleichmäßiger Vorbehandlung als rettungslos vergiftet, ohne daß hierfür ein Grund hätte angegeben werden können; solche Elektroden wurden ausgeschaltet und blieben unberücksichtigt.

⁸ Bei den mit *a* und *b* bezeichneten Versuchsreihen kam die gleiche, nicht erneut vorbehandelte Elektrode bei lediglich erneuter Versuchslösung zur Anwendung.

erheblichen, trotz aller Vorsicht nicht ausschaltbaren Schwankungen zwischen den Einzeldaten, die ganz offenbar in fallweiser Mangelhaftigkeit der Gleichgewichtseinstellung gelegen sind, durch Häufung der Daten wenigstens einigermaßen auszugleichen.

Die verwendeten Substanzen waren Merckscher Herkunft. Die lange Versuchsdauer bedingte bisweilen geringfügige Konzentrationsveränderungen während der Beobachtungszeit, die durch Analyse jeweils festgestellt wurden; zur Rechnung wurden die Mittelwerte verwendet. Daß Gegenwart von Salpetersäure (zugesetzt zur Erzielung geeigneter H^+ -Ionenkonzentration) keine Störungen verursacht, wurde durch eigene Versuche festgestellt.

Ein Bild einer Meßreihe gibt Tabelle 1. Die Messungen erfolgten im Thermostaten bei $25 \cdot 0^{\circ} C$, gegen die Dezinormal-Kalomelektrode (${}_K \varepsilon_h = 0.3351 V$), jeweils unter Zwischenschaltung einer Lösung gleicher Zusammensetzung wie die der Versuchslösung. Die Anordnung war die übliche: Kompensationsapparat nach RAPS bzw. verlängerte Meßbrücke, Vergleich des Normal-elementes mit einem von der Reichsanstalt geeichten Standard. Behufs Ausschlusses von Licht waren sämtliche Elektrodengefäße außen geschwärzt.

Innerhalb jeder Versuchsreihe wurde aus den „Mitteln pro Elektrode“ das „Gesamtmittel“ genommen und an Hand dieses letzteren unter Berücksichtigung des mittleren Fehlers der „Durchschnitt“ gezogen; diese wurden zum „Gesamtdurchschnitt“ vereinigt (vgl. Tabelle 2), wobei den einzelnen Versuchsreihen (Durchschnitten) aus dem Meßverlauf sich ergebende „Gewichte“ zugeschrieben wurden, gewiß ein einigermaßen subjektives Verfahren, das sich aber bei dem deutlich individuellen Verhalten mancher Elektroden empfahl, zumal uns bei der großen Zahl von Messungen die Erfahrung gewisse Merkmale für eine derartige Klassifizierung an die Hand gab. Die in Tab. 1 zusammengestellten Versuchsreihen ordnen sich solcherart in Richtung einer „Verschlechterung“ von Versuchsreihe 15 über 8, 11 zu 12 a.

Unter Berücksichtigung des Flüssigkeitspotentials ε_F , das nach F. HENDERSON⁹ ermittelt wurde, berechneten wir das Normalpotential gegen die Dezinormal-Kalomelektrode nach:

$${}_0 \varepsilon_K = \varepsilon_{\text{gef. Durchschn.}} - \varepsilon_F - 0.02957 \log \frac{(HJO_4)(H)^2}{(HJO_3)},$$

also unter Ersatz der Aktivitäten durch Konzentrationen und

⁹ Z. physikal. Chem., 59, 1907, S. 118; 63, 1908, S. 325.

Tabelle I.

$(H_2O_4) = 0.00937, (H_2O_2) = 0.00947; (JO_4) = 0.00937, (JO_2) = 0.00947, (H) = 0.01884.$

15				8				11				12 a																			
Versuchsreihe				Versuchsreihe				Versuchsreihe				Versuchsreihe																			
Elektrodenfläche in mm^2				Elektrodenfläche in mm^2				Elektrodenfläche in mm^2				Elektrodenfläche in mm^2																			
Meßtag				Meßtag				Meßtag				Meßtag																			
$(e = 1 \cdot 0000) 10^4 V$				$(e = 1 \cdot 0000) 10^4 V$				$(e = 1 \cdot 0000) 10^4 V$				$(e = 1 \cdot 0000) 10^4 V$																			
2.	578	(339)	(629)	(582)	(627)	(582)	(685)	(616)	(560)	(660)	531	(585)	603	2.	520	942	—	568	588	1.	547	524	609	552	1.	637	640	660	674	637	657
2.	542	594	579	582	536	637	619	577	526	633	510	560	572	2.	520	480	489	549	571	1.	558	582	602	558	1.	640	635	659	656	632	648
3.	548	609	594	598	538	619	630	577	526	634	526	565	579	2.	509	470	479	535	551	2.	557	529	591	550	2.	602	607	631	627	619	627
3.	536	601	575	580	516	538	608	555	508	621	503	552	—	3.	517	481	480	526	528	2.	569	533	597	559	2.	606	610	635	632	634	631
4.	554	623	590	605	545	609	616	564	531	644	594	572	592	3.	517	484	479	532	545	3.	562	532	584	558	3.	584	590	618	612	607	614
4.	551	628	586	618	558	614	620	570	536	650	530	579	611	4.	515	485	479	535	542	3.	553	533	572	558	3.	574	574	602	596	595	601
5.	540	622	576	600	544	599	608	556	527	641	521	571	597	6.	515	485	479	535	542	6.	559	527	572	550	6.	559	542	580	567	576	582
5.	538	626	577	603	549	602	607	556	527	640	521	572	601	4.	515	485	479	535	542	4.	526	526	560	550	4.	559	542	580	567	576	582
6.	—	588	—	598	548	596	611	528	—	639	521	572	600	5.	518	518	—	—	—	5.	518	518	542	542	5.	559	542	580	567	576	582
Mittel pro Elektrode	530	611	582	597	542	607	610	560	525	638	523	570	586	Mittel pro Elektrode	519	488	481	547	555	Mittel pro Elektrode	556	525	589	549	Mittel pro Elektrode	600	600	627	623	612	623
Gesamtmittel: $\varepsilon = 1 \cdot 0575 V$				Gesamtmittel: $\varepsilon = 1 \cdot 0517 V$				Gesamtmittel: $\varepsilon = 1 \cdot 0614 V$				Gesamtmittel: $\varepsilon = 1 \cdot 0614 V$																			
Durchschnitt: $\varepsilon = 1 \cdot 057 \pm 0 \cdot 004 V$				Durchschnitt: $\varepsilon = 1 \cdot 052 \pm 0 \cdot 003 V$				Durchschnitt: $\varepsilon = 1 \cdot 0554 V$				Durchschnitt: $\varepsilon = 1 \cdot 061 \pm 0 \cdot 001 V$																			
Durchschnitt: $\varepsilon = 1 \cdot 052 \pm 0 \cdot 003 V$				Gesamtmittel: $\varepsilon = 1 \cdot 0554 V$				Gesamtmittel: $\varepsilon = 1 \cdot 0554 V$				Gesamtmittel: $\varepsilon = 1 \cdot 0554 V$																			
Durchschnitt: $\varepsilon = 1 \cdot 052 \pm 0 \cdot 003 V$				Gesamtmittel: $\varepsilon = 1 \cdot 0554 V$				Gesamtmittel: $\varepsilon = 1 \cdot 0554 V$				Gesamtmittel: $\varepsilon = 1 \cdot 0554 V$																			
Durchschnitt: $\varepsilon = 1 \cdot 052 \pm 0 \cdot 003 V$				Gesamtmittel: $\varepsilon = 1 \cdot 0554 V$				Gesamtmittel: $\varepsilon = 1 \cdot 0554 V$				Gesamtmittel: $\varepsilon = 1 \cdot 0554 V$																			

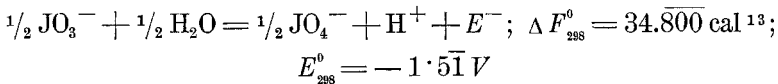
unter Annahme vollständiger Dissoziation¹⁰, zwei Freiheiten, die wir als innerhalb der Grenze der Meßgenauigkeit fallend ansehen zu dürfen glauben. In der letzten Kolumne der Tabelle 2 finden sich die erhaltenen Werte, gereiht nach steigender ionaler Konzentration j ; ein Gang ist kaum vorhanden, den ersten (höchsten) Wert sind wir eher geneigt, als durch Zufälligkeiten entsteht anzusehen¹¹; wir haben daher auch Extrapolation auf $j = 0$, weil allzu unsicher, unterlassen.

Auf dieser Grundlage ergibt sich

$$\left. \begin{aligned} {}_0\varepsilon_K &= 1.175 \pm 0.005 \text{ V, bzw. } = 1.17\bar{V} \\ {}_0\varepsilon_h &= 1.510 \pm 0.005 \text{ V, bzw. } = 1.51\bar{V}, \end{aligned} \right\} 25^\circ \text{ C}$$

wobei die Querung der zweiten Dezimalstelle ihre Unsicherheit um etwa eine Einheit dieser Dezimalstelle (nach beiden Richtungen) andeuten mag.

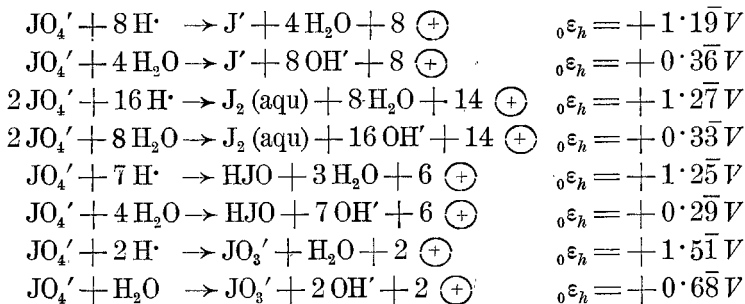
In neuerer Bezeichnungswiese¹² schreiben wir



und für die freie Bildungsenergie des JO_4^- -Ions, bezogen auf $\text{J}_2(\text{s})$ und $\text{O}_2(\text{g})$,

$$\Delta F_{298}^0 = -18.500 \text{ cal}^{13}.$$

Wir vereinigen schließlich die *Perjodatpotentiale* in nachfolgender Zusammenstellung¹⁴:



¹⁰ Die Dissoziationsverhältnisse von Jodsäure und Überjodsäure sind noch recht ungeklärt.

¹¹ Nachträgliche Analyse ergab hier in der Tat Konzentrationsveränderungen, die über das durchschnittliche Maß hinausgingen.

¹² G. N. LEWIS und M. RANDALL, „Thermodynamik“, übersetzt von O. REDLICH, Julius Springer, Wien 1927. Die verwendeten Daten sind diesem Buche, S. 559 ff., entnommen.

¹³ Durch die Querung sei die Unsicherheit der ersten drei Stellen angedeutet; sie beträgt ungefähr 200 cal nach beiden Richtungen.

¹⁴ Vgl. Abegg's Handb. I. c. S. 523; siehe auch S. 1, Anm. 3.

Tabelle 2.

(HJO ₄)	(KJO ₄)	(HJO ₃)	(NaJO ₃)	(HNO ₃)	(JO ₄)	(JO ₃)	(H ⁺)	j	Ver- suchs- reihe	Meß- dauer Tage	ε Volt		
											Mittel pro Elektrode		
0·00100 ¹	—	0·00100 ¹	—	—	0·00100	0·00100	0·00200	0·004	13	10	1·0511	1·0607	1·0650
									14a	14	1·0510	1·0648	1·0652
									14b	5	1·0568	1·0651	1·0651
0·00081	—	0·00975	—	—	0·00081	0·00975	0·01056	0·021	16	5	1·0150	1·0221	1·0193
0·00937	—	0·00947	—	—	0·00937	0·00947	0·01884	0·038	7	4	1·0504	1·0467	1·0675
									9	4	1·0525	1·0458	1·0556
									10	4	1·0561	1·0547	1·0564
									12b	9	1·0545	1·0532	1·0521
									15	6	} Siehe Tabelle 1		
									8	4			
									11	6			
12a	6												
0·00170	0·00754	—	0·01120	—	0·00924	0·01120	0·00170	0·041	19	7	1·0135	1·0144	1·0115
0·00094	0·00931	—	0·01012	—	0·01025	0·01012	0·00094		18	4	0·9969	0·9967	0·9911
0·00078	—	—	0·00957	0·01720	0·00078	0·00957	0·01738	0·055	21a	4	1·0242	1·0322	1·0271
0·00102	—	—	0·00962	0·01680	0·00102	0·00962	0·01732		21b	6	1·0324	1·0408	1·0353
0·01100	0·00860	0·01030	—	—	0·01960	0·01030	0·02130	0·060	22	10	1·0595	1·0683	1·0641
0·00948	—	—	0·10110	0·01250	0·00948	0·10110	0·02198	0·246	24	10	1·0376	1·0413	1·0418

¹ Vgl. S. 7, Anm. 11.

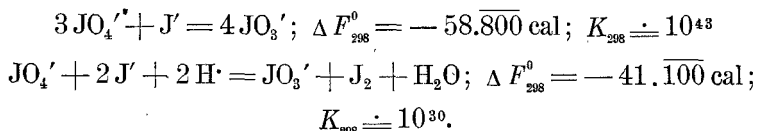
Tabelle 2.

ε Volt										Gesamt- mittel	Gesamt- durch- schnitt	Ge- schätzte Fehler- grenze ±	- ε _F	o ^ε _K
Mittel pro Elektrode														
1·0638	1·0511	1·0521	1·0597	1·0586	1·0636	—	—	—	—	1·0584				
1·0636	1·0555	1·0582	1·0611	—	—	—	—	—	—	1·0598	1·061	0·004	0·0048	[1·22(6)]
1·0595	1·0602	1·0683	1·0691	1·0595	1·0592	1·0670	1·0586	1·0325	—	1·0626				
1·0182	1·0101	1·0201	1·0198	1·0125	1·0090	1·0161	1·0176	1·0207	1·0246	1·0158	1·016	0·005	0·0093	1·17(4)
1·0567	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1·0553				
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1·0513				
1·0566	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1·0547				
1·0522	1·0542	1·0550	—	—	—	—	—	—	—	1·0535				
										1·0517	1·055	0·002	0·0152	1·17(2)
										1·0554				
										1·0614				
										1·0575				
1·0096	1·0202	1·0173	1·0086	1·0083	1·0126	1·0159	1·0038	1·0081	1·0143	1·0117	1·012	0·004	0·0038	1·18(2)
1·0039	1·0013	0·9956	0·9911	0·9915	1·0006	0·9984	0·9988	0·9922	0·9955	0·9957	0·996	0·004	0·0031	1·17(8)
1·0244	1·0314	1·0217	1·0254	1·0233	1·0217	1·0258	1·0245	1·0354	—	1·0264	1·026	0·004	0·0132	1·18(2)
1·0306	1·0380	1·0309	1·0331	1·0306	1·0316	1·0313	1·0345	1·0383	1·0412	1·0345	1·034	0·004	0·0132	1·17(2)
1·0640	1·0700	1·0626	1·0603	1·0657	1·0702	1·0624	1·0704	1·0571	1·0617	1·0640	1·064	0·004	0·0155	1·17(1)
1·0448	1·0419	1·0383	1·0377	1·0461	1·0425	1·0451	1·0347	1·0383	1·0407	1·0408	1·041	0·003	0·0124	1·18(2)
														Mittel = 1·17(7)

o^ε_K = 1·175 ± 0·005 V

Was das $\text{JO}_4'\text{-J}'$ -Potential betrifft, so erkennt man, daß dasselbe sich nunmehr *zwischen* dem seinerzeit geschätzten und dem von E. MÜLLER¹⁵ angegebenen Betrage gelegen erweist, so daß die damalige Schätzung wohl qualitativ entsprach, quantitativ aber zu weit ging; der nun ermittelte Wert liegt dem MÜLLERSCHEN nicht gar ferne.

Schließlich seien der Vollständigkeit halber noch jene Gleichgewichte berechnet, die seinerzeit l. c. diskutiert worden sind:



Zusammenfassung.

Im Hinblick auf die Unsicherheit in der Kenntnis der Energetik des Perjodations wird versucht, das Perjodat-Jodat-Potential in saurer Lösung zu messen. Dasselbe stellt sich wohl nicht sehr befriedigend ein, doch kann in kritischer Beurteilung der Gesamtergebnisse das Normalpotential $\text{JO}_4' \rightarrow \text{JO}_3'$, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode, zu 1.51 V (25°) bewertet werden, mit einer Unsicherheit von etwa einer Einheit der zweiten Dezimalstelle. Aus dem gefundenen Betrage werden für eine Reihe von Perjodatreaktionen die energetischen Beziehungen entwickelt.

Herrn Dr. A. FÜRTH sind wir für vorbereitende Versuche zu Dank verpflichtet.

¹⁵ l. c.