

213. Anton Skrabal: Zur Frage nach der Dissoziationskonstanten der Unterjodigen Säure.

[Aus d. Chem. Institut d. Reichsuniversität Graz.]
(Eingegangen am 2. November 1942.)

Während die Dissoziationskonstante der Unterchlorigen Säure genügend genau und mit absoluter Sicherheit bekannt ist, liegen über die der analogen Unterjodigen Säure kaum Untersuchungen vor. Der Grund ist darin zu suchen, daß diese Säure derart unbeständig ist, daß man sie nur im Zustande des Zerfalls kennt, der bei Gegenwart von Alkali unter Bildung von Jodid und Jodat vor sich geht. A. Fürth¹) versuchte diese Konstante auf die Weise zu ermitteln, daß er Trijodkalium mit überschüssigem und damit konstantem Jodkalium und Alkali in Lösung brachte, das Trijod-Ion colorimetrisch, das Bleichjod titrimetrisch bestimmte und hieraus unter Heranziehung der bekannten Gleichgewichtskonstanten der Jodhydrolyse und der Trijod-Ion-Dissoziation die unbekannte Dissoziationskonstante δ der unterjodigen Säure berechnete. Auf diese Weise erhielt er im Mittel $\delta = 2.5 \times 10^{-11}$. Aus der Kinetik der Jodbleichlauge vermag man den Wert dieser Konstante abzuschätzen²), wobei man den 100-mal kleineren Wert $\delta = 5 \cdot 10^{-13}$ erhält. Um diesen Widerspruch zu klären, wurden die Messungen von Fürth, die zeitlich ziemlich weit zurückliegen, wiederholt und die Meßergebnisse diskutiert und kritisch gesichtet.

Was die Meßtechnik anlangt, so wurde im wesentlichen nach A. Fürth verfahren, nur wurde das Bleichjod Φ genauer auf die Weise bestimmt, daß mit KH_2PO_4 auf $\text{pH} 7$ gebracht und das gebildete Jod mit $0.01\text{-}n$. Thiosulfat titriert wurde. Alle Operationen wurden in einem Thermostatenraum vorgenommen, dessen Temperatur auf 20° konstant gehalten wurde. Fürth hat bei 25° gearbeitet. Die sich hieraus ergebenden Unterschiede sind gegenüber den anderen Fehlerquellen belanglos.

Werden die konstanten Konzentrationen von Hydroxyl-Ion und Jod-Ion mit l bzw. s bezeichnet, die veränderlichen des Trijod-Ions, der Unterjodigen Säure und des Hypojodit-Ions mit W , U und V , so gelten die Gleichgewichtsbeziehungen:

$$\begin{aligned} Us^2 &= KWl \\ V &= kUl \end{aligned}$$

und ferner:

$$\Phi = W + U + V.$$

wo $K = 0.039$ aus dem Schrifttum bekannt und $\delta = 10^{-14}$ k ist.

Aus diesen drei Gleichungen und $K = 0.039$ berechnet Fürth das k nach:

$$k = \frac{s^2\Phi - (s^2 + Kl)W}{Kl^2W} \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

Da das $K = 0.039$ aus verdünnten Lösungen gewonnen wurde, hier aber konzentrierte Lösungen vorliegen, ist es angezeigt, den Wert von K für letztere aus den Messungen ad hoc zu ermitteln. Aus zwei Versuchen mit verschiedenen Werten von l , s , W und Φ folgt alsdann:

¹⁾ Ztschr. Elektrochem. **28**, 57 [1922].

²⁾ A. Skrabal, Ztschr. Elektrochem. **48**, 314, 448 [1942].

$$k = \frac{1 - \Omega}{\Omega l_2 - l_1} \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

wo:

$$\Omega = \frac{l_2 W_2 \epsilon_1^2 (\Phi_1 - W_1)}{l_1 W_1 \epsilon_2^2 (\Phi_2 - W_2)} \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

und aus dem derart ermittelten k für das K der Jodhydrolyse:

$$K = \frac{s^2 (\Phi - W)}{l W (1 + kl)} \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

Ich lasse nunmehr einen Auszug aus den angestellten Messungen folgen. Bei allen Versuchen wurde $s = 0.8$ gewählt, das Bleichjod betrug zur Mischzeit stets $10^3 \Phi = 5$.

Nr	l	$10^3 W$	$10^3 \Phi$	k (1)	K (4)	k (4)
1	0.025	4.0	4.52	3370	2.08	—
2	0.05	2.5	4.23	4520	2.96	39
3	0.1	1.0	4.16	5170	4.05	57
4	0.2	0.5	4.67	3410	2.96	39
5	0.3	<0.5	4.90	—	—	—
6	0.025	3.0	2.92	—	—	—

Das nach (1) unter Benutzung von $K = 0.039$ berechnete k (1) ist hinreichend konstant und stimmt ungefähr mit dem k überein, das sich aus den Messungen von Fürth berechnet.

Für die Beurteilung der Messungen sind folgende Gesichtspunkte maßgebend.

1) Von den gemessenen Größen ist das W bei weitem am ungenauesten. Es wurde durch visuellen Vergleich mit Standardlösungen von Trijodkalium, deren $10^3 W$ von 0.5—5.0 in Abständen von 0.5 reichte, ermittelt. Bei den stärker farbigen Lösungen sind die Farbunterschiede nur gering, und der Fehler kann in $10^3 W$ etwa ± 0.5 betragen. In stark alkalischer Lösung mit einem $l \geqq 0.3$ sank das Trijod-Ion unter $10^3 W = 0.5$ und war nur noch schwer zu messen (Versuch Nr. 5). Rasches Arbeiten ist die Grundvoraussetzung, sonst sinkt infolge Jodatbildung das Bleichjod Φ und damit notwendig auch das W so weit herab, daß beide unmeßbar werden, zumindest aber die Genauigkeit ihrer Messung allzu gering ist (Versuch Nr. 6).

2) Die allgemeine Voraussetzung unserer Rechnung ist die Raschheit der Einstellung des Jodhydrolyse-Gleichgewichts von der Jodseite her. Bei geringer Alkalität scheint diese Voraussetzung nicht genügend erfüllt zu sein, womit das W zu groß gefunden wird. Bei großer Alkalität ist aber die Färbung von HJO und JO' gegenüber der von J_3' nicht mehr zu vernachlässigen, und da die Farbe annahmegemäß allein dem J_3' zugelegt wird, wird W abermals zu groß gefunden.

3) Das Bleichjod Φ wird demnach gegen stets zu klein ermittelt, denn während der zwischen Colorimetrierung und Fixierung des reagierenden Systems mit KH_2PO_4 verstreichenden Zeit hat — auch wenn letztere Zeit möglichst kurz gehalten wird — eine merkliche Jodatbildung statt. Die Messung von Φ erfolgt also zu einem etwas späteren Zeitpunkt als die von W und demgemäß wird Φ gegenüber W zu klein ermittelt.

4) Weil W zu groß, Φ zu klein gefunden wird, ist die ermittelte Differenz $\Phi - W$ stets zu klein. Sie kann sogar negativ werden (Versuch 6), und da nur ein positives $\Phi - W$ einen physikalischen Sinn hat, spricht die Negativierung nur für die Größe der Versuchsfehler.

5) Es kann also $\Phi - W$ den Charakter einer schädlichen Differenz annehmen, alsdann wird das Ω nach (3) von der Form 0:0. Das trifft für die Messungen mit kleinem l

zu, wo Φ und W einander ungefähr gleich sind. Aus einem derartigen Ω berechnet sich für das k nach (2) ein negativer Wert, der physikalisch sinnlos ist. In der Tat ergeben sich aus den ersten drei Versuchen unserer Tafel negative Werte für k . Dieser Sachverhalt ist verständlich, denn k ist eine Eigenschaft der Unterjodigen Säure und ihres Ions, und um diese Eigenschaft zu messen, müssen letztere Stoffe vorhanden sein, sie sind es nicht, wenn $\Phi = W$ ist.

Dagegen kann das Ω und damit auch das k aus den Messungen in stark alkalischer Lösung ermittelt werden, denn alsdann ist einerseits Φ wesentlich größer als W , andererseits kompensieren sich nach Formel (3) die Fehler in W und $\Phi - W$. Derart bekommt man aus Versuch 3 und 4: $k = 4.7$, aus Versuch 2 und 4: $k = 407$ und als (geometrisches) Mittel aus beiden Werten $k = 40$.

Zu demselben Ergebnis führen die Messungen von Fürth. Auch hier berechnet sich aus den schwach alkalischen Versuchen ein negatives k , aus den beiden stark alkalischen ($l = 0.1$ und 0.2) hingegen $k = 40$. Diese Übereinstimmung ist bestimmt keine zufällige.

6) Setzt man das $k = 40$ in die Formel (4), so berechnen sich für die Jodhydrolyse die Konstanten K (4) der Tafel, im Mittel also $K = 3.0$. Auf die gleiche Weise folgt aus den Messungen von Fürth $K = 3.4$. Auch diese Übereinstimmung kann kaum eine zufällige sein.

Dieses $K = 3$ ist also wesentlich größer als das $K = 0.039$ für verdünnte Lösungen. Der Unterschied ist derart beträchtlich, daß es schwer fällt, ihn allein auf Elektrolytwirkung zurückzuführen, er muß offenbar auch in der Methodik der Messung seine Begründung haben. In der Tat, wie man das k nur aus den Versuchen zu berechnen vermag, bei welchen das Bleichjod vorwiegend als HJO und JO' zugegen ist, so erfordert die richtige Ermittlung von K das Vorhandensein des Bleichjods im wesentlichen in Form von HJO und J_3' . Diese Forderung ist bei unseren Messungen nicht gehörig erfüllt. Für die Berechnung der Dissoziationskonstanten k nach (1) muß aber gerade jenes $K = 3$ Verwendung finden, das unter den adäquaten Bedingungen ermittelt wurde, unter welchen das k berechenbar ist. Das mit $K = 3$ berechnete k findet sich in unserer Tafel unter k (4). (Der aus Versuch Nr. 1 berechenbare Wert 4.3 wurde weggelassen, weil hier der Zähler in Formel (1) eine kleine Differenz ist.) Als Mittelwert ergibt sich somit $k = 45$ und für die Dissoziationskonstante der unterjodigen Säure $\delta = 10^{-14}$ $k = 4.5 \times 10^{-13}$.

Was die Ermittlung von K und k nach unserer Methodik und unseren Formeln (1) bis (4) anlangt, so liegen in Ansehung der großen Fehler der Meßmethodik die Dinge rechnerisch so, daß wir zwei Meßreihen anzustellen hätten. Aus den Messungen in schwach alkalischer Lösung ermitteln wir K allein und das k ist nur Hilfsgröße. Aus der zweiten Meßreihe in stark alkalischer Lösung — und das ist unsere Meßreihe — ermitteln wir das k , wobei das K lediglich Rechengröße ist.

Die Diskussion und kritische Auslegung der Meßergebnisse unserer Versuche und derjenigen von A. Fürth führt also für die Dissoziationskonstante der Unterjodigen Säure zu dem Wert 4.5×10^{-13} , der auch mit dem aus den kinetischen Messungen geschätzten übereinstimmt. Ich halte diesen Wert für den vorläufig sichersten, obwohl auch er im besten Falle nur Anspruch auf größerenordnungsmäßige Richtigkeit erheben kann.

Die Unterjodige Säure ist also zweifellos eine sehr schwache Säure, die nach H. D. Murray³⁾ auch als Base nach $JOH \rightleftharpoons J^- + OH^-$ mit der Konstanten 3.2×10^{-10} zu dissoziieren vermag. Hieraus und aus der Konstanten 3×10^{-13} für die Jodhydrolyse $J_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + J^- + HJO$ berechnet sich für die Dissoziation des Jods im wäßrigen Medium nach $J_2 \rightleftharpoons J^- + J^-$ die Konstante 9.6×10^{-9} für 25°.

³⁾ Journ. chem. Soc. London 127, 882 [1925].