

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

**Über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natronlauge**

**Weber, Friedrich August**

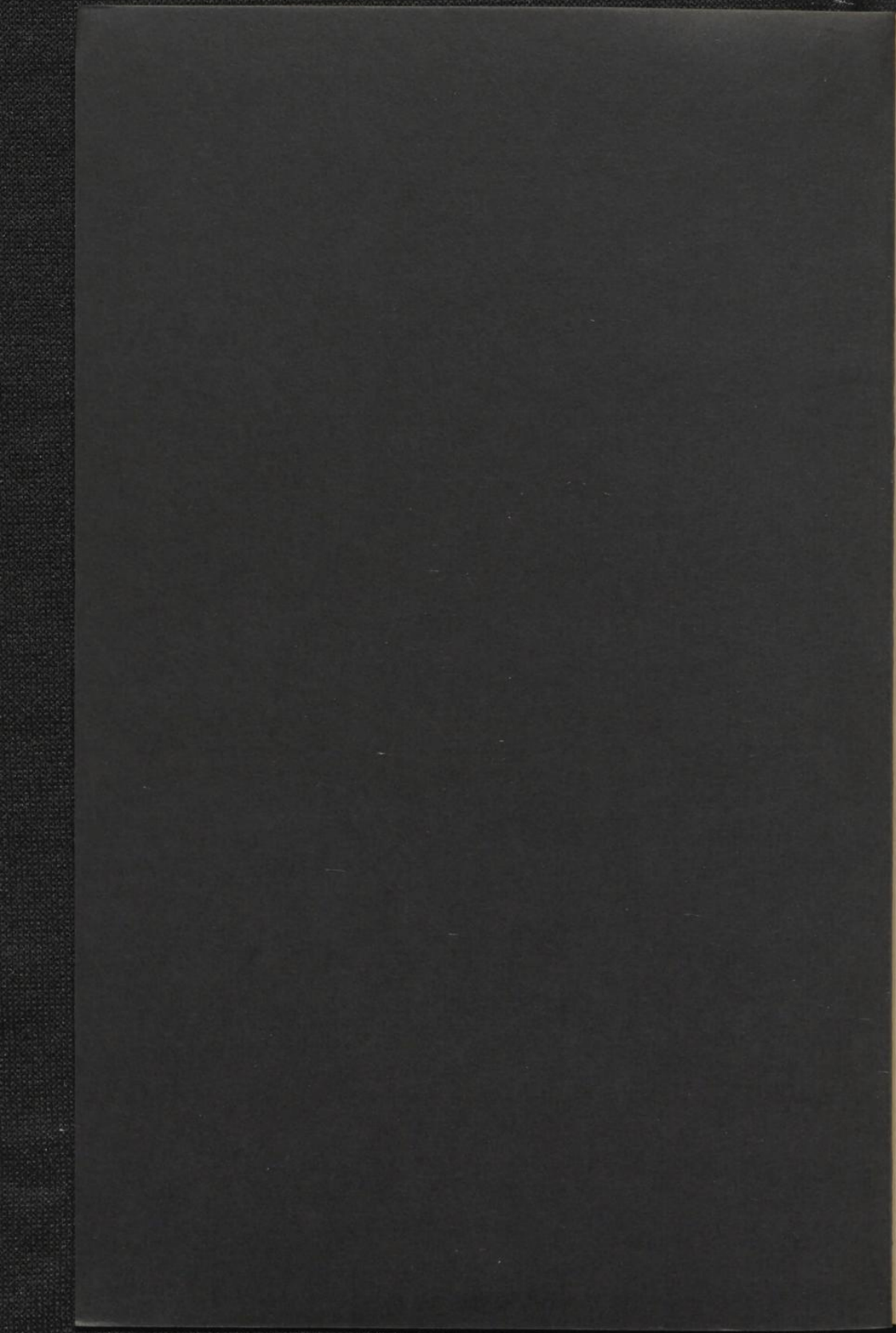
**1908**

[urn:nbn:de:bsz:31-278681](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-278681)

III, 141

Weber Fr. Aug.  
(1908)

(T. H. 2241)



# Ueber die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natronlauge.

Von der Grossherzogl. Badischen Technischen Hochschule „Fridericiana“  
zu Karlsruhe genehmigte

## Dissertation

zur Erlangung der Würde eines Doktoringenieurs

vorgelegt von

*uzerst*  
**Dipl.-Ing. Friedrich A. Weber**

aus Duisburg.

Referent: Prof. Dr. F. Haber.

Korreferent: Geh. Hofrat Prof. Dr. H. Bunte.

1948. S. 158

**Berlin 1908**

Druck von Wilhelm Pils, Berlin N.O. 18, Landsberger Strasse 108.

III. 147.

Ueber die Entwicklung von  
Hochschulen und Hochschulaufsicht

Karlsruhe, 1870

Bibl. Techn. Hochschule  
Archiv der Hochschulschriften



## Inhaltsverzeichnis.

---

<b>Historische Einleitung</b> . . . . .	5
<b>Grundlagen der experimentellen Bearbeitung</b> . . . . .	20
<b>Experimenteller Teil</b> . . . . .	25
A. Versuche im Glasapparat . . . . .	25
B. Versuche in grossem Massstabe . . . . .	29
I. Gruppe . . . . .	29
II. Gruppe . . . . .	45
a) Versuche mit 10 proz. Lauge . . . . .	51
b) Diskussion der Versuche mit 9—10 proz. Lauge . . . . .	64
c) Versuche mit anderen Konzentrationen . . . . .	70
1. mit 15 proz. Lauge . . . . .	70
2. " 20 " " . . . . .	76
3. " 30 " " . . . . .	81
4. " 5 " " . . . . .	86
5. " 2,5 " " . . . . .	87
<b>Theoretischer Teil</b> . . . . .	92
A. Erörterung des Konzentrationseinflusses . . . . .	92
B. Theoretische Betrachtungen über den Verlauf der Reaktion . . . . .	92
Versuche mit alkoholischer Lauge . . . . .	96
C. Definitive Formulierung einer Theorie . . . . .	99
<b>Zusammenfassende Betrachtung der Resultate</b> . . . . .	99
<b>Anhang</b> . . . . .	101
A. Versuche mit Barytlauge . . . . .	101
B. Versuche in der Bombe . . . . .	103

---



## Historische Einleitung.

---

Die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natronlauge unter Bildung von Ameisensaurem Natrium ist seit langem bekannt.

M. Berthelot<sup>1)</sup> gebührt das Verdienst, diese merkwürdige Reaktion entdeckt zu haben. Es war ihm gelungen, bei Anwesenheit von Schwefelsäure Aethylen und Wasser zu Alkohol zu vereinigen. Dies brachte ihn auf den Gedanken, ob es nicht möglich sein sollte, in ähnlicher Weise aus Kohlenoxyd und Wasser Ameisensäure zu bekommen. Es wäre das von grosser Bedeutung gewesen, da damals die Ameisensäure, die als erste Säure in der Reihe der gesättigten einbasischen fetten Säuren grosses Interesse beanspruchte, noch nicht synthetisch gewonnen worden war. Man stellte sie her, indem man Zucker oder Stärke mit Mangandioxyd und Schwefelsäure behandelte. Den Anschauungen der damaligen Zeit entsprechend, ging das Bestreben Berthelots dahin, das Kohlenoxyd in *Statu nascendi* wirken zu lassen.

Beim Erhitzen von Oxalsäure schienen sich die gewünschten Bedingungen zu finden. Dieselbe zerfällt in Kohlenoxyd, Wasser und Kohlensäure. Hier hätte also das Kohlenoxyd Gelegenheit, sich in *Statu nascendi* mit Wasser zu vereinigen. Das traf aber nur in sehr geringem Masse zu, wie schon Gay-Lussac<sup>2)</sup> zeigte. Indem aber Berthelot die Schwefelsäure durch Glycerin ersetzte, gelangte er in der Tat zu einer glatten Darstellung der Ameisensäure, die auf diese Weise sehr bequem zugänglich wurde. Freilich entsprach diese Darstellung nach unserer heutigen Kenntnis nicht seiner theoretischen Absicht, die Säure aus Kohlenoxyd und Wasser zu bereiten. Denn die

---

<sup>1)</sup> Annales de Chimie et de Physique série 3 t. 46 p. 477 (1856).

<sup>2)</sup> Liebigs Annalen Bd. 1 p. 20.



Ameisensäure geht in diesem Fall nicht aus dem Zerfall von Oxalsäure in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  und Rückvereinigung von  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  hervor, sondern sie wird durch Abspaltung von 1 Mol  $\text{CO}_2$  aus der Oxalsäure erhalten.

Dieser Erfolg ermutigte ihn zu dem Versuch, bei Gegenwart von Alkali Kohlenoxyd gasförmig auf Wasser wirken zu lassen. In einen Glasballon von einhalb Liter Inhalt brachte er 10 g leicht befeuchtetes Kali, füllte ihn mit Kohlenoxyd und schmolz ihn zu. Derselbe wurde dann 70 Stunden lang in einem Wasserbade auf  $100^\circ$  erhitzt. Als die ausgezogene Spitze eines so behandelten Ballons unter Quecksilber abgebrochen wurde, zeigte es sich, dass in dem Ballon fast vollkommenes Vakuum herrschte, das Kohlenoxyd also ganz absorbiert worden war. Berthelot konnte nachweisen, dass sich bei diesem Vorgang nur Kaliumformiat gebildet hatte. Weiter zeigte er, dass die Absorption bei  $220^\circ$  erheblich, etwa sieben bis acht mal schneller verläuft, dass aber auch bei gewöhnlicher Temperatur eine langsame Absorption des Kohlenoxyds durch eine Lösung — wie er ausdrücklich bemerkt — von Kaliumhydroxyd bewirkt wird. Aus seinen Worten geht hervor, dass er dieselben Absorptionsercheinungen auch mit Natronlauge erreicht hat. Der Erwähnung wert ist es, dass er auch mit angefeuchtetem Kaliumkarbonat Absorption erhielt. War dasselbe trocken, so zeigte sich diese Erscheinung nicht. Ebenso wenig bei Verwendung von feuchtem Natriumacetat.

In einer späteren Abhandlung<sup>3)</sup> berichtet Berthelot darüber, wie er eine grössere Menge ameisensaures Kalium, das er für andere Synthesen brauchte, gewann, indem er Kohlenoxyd bei  $100^\circ$  von einer konzentrierten 50prozentigen Lösung von Kaliumhydroxyd absorbieren liess. Er wandte hier einen geringeren Ueberschuss von dem Absorptionsmittel an und fand, dass die Reaktion dadurch langsamer verlief. Dieses Ergebnis erschien ihm theoretisch selbstverständlich, da er Kali und Kohlenoxyd als Träger der Reaktion ansah, deren Massenwirkung demgemäss für die Schnelligkeit des Vorgangs massgebend sein sollte.

<sup>3)</sup> Annales de Chimie et de Physique série 3 t. 53 p. 77 (1858).

Aus der Beschreibung, die Berthelot von seinen Versuchen gibt, geht nicht mit Sicherheit hervor, ob er da, wo er „leicht befeuchtetes“ Kali anwandte, so viel Wasser hatte, dass er es bei der Reaktionstemperatur mit einer Lösung zu tun hatte. Zwei Tatsachen machen dies indessen sehr wahrscheinlich. Einerseits macht er den Absorptionsversuch bei Zimmertemperatur, wie er ausdrücklich bemerkt, mit einer Lösung. Andererseits finden wir, dass er da, wo er die angewandten Gewichtsmengen Alkali und Wasser angibt, immer so viel von letzterem nahm, dass er bei der Reaktionstemperatur eine Lösung hatte.

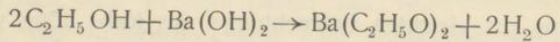
Berthelot hat bei den Versuchen bei  $220^{\circ}$  die Wassermenge sehr klein gewählt, indem er nicht mehr Wasser anwandte als zur „leichten Befeuchtung“ des Kalis nötig war. Bei  $100^{\circ}$  verwandte er als grössten Wasserzusatz 1 Teil auf 1 Teil Kali, bei gewöhnlicher Temperatur, ging er bis auf 30prozentige Kalilauge hinab. Beachtet man, dass bei  $220^{\circ}$  schon kleine Wassermengen genügen, um KOH zu verflüssigen, so ist klar, dass er in allen Fällen Lösungen benutzt hat, dass er aber immer konzentrierte und niemals verdünnte Lösungen zur Anwendung gebracht hat.

In einer späteren Arbeit,<sup>4)</sup> in der Berthelot sich mit der Rolle, die das Wasser bei der Absorption spielt, beschäftigt, erwähnt er es mit ausdrücklichen Worten, dass die Reaktion schneller verläuft, wenn man eine ziemlich beträchtliche Menge Wasser zusetzt, anstatt das Kali in festem Zustand mit wenig Wasser anzuwenden. Das kann in dem Zusammenhange nur bedeuten, dass man mit einer Lösung am besten zum Ziel kommt. Gleichzeitig betont er aber nachdrücklich, was für die Beurteilung seiner Auffassung sehr wichtig ist, dass die Reaktion um so besser erfolgt, je grösser der Ueberschuss des Kali ist.

Das Wasser ersetzt er nun durch Alkohol, Holzgeist und Aether, und findet, dass die Reaktion dann entsprechend der grösseren Löslichkeit des Kohlenoxyds in diesem Medium beschleunigt wird. In hervorragendem Masse ist dies beim Aether der Fall, was dort um so auffallender ist, als sich

<sup>4)</sup> Annales de Chimie et de Physique série 3 t. 61 p. 463 (1861).

das Kali bei diesem Versuch, da es sich in Aether nicht löst, in festem Zustand an der Reaktion beteiligt. Den Versuch mit Alkohol macht Berthelot auch, indem er das Kali durch Natron ersetzt und findet dabei keinen Unterschied. Er zeigt weiter, dass auch Kalk und Baryt ähnlich den Alkalien wirken. Interessant ist seine Beobachtung, dass Baryt wirksam ist, auch wenn er ihn in absolutem Alkohol löst. Wenn er statt des Alkohols jedoch Aether nimmt, muss derselbe wasserhaltig sein. Es mag das darauf zurückzuführen sein, dass sich aus absolutem Alkohol und Baryt etwas Baryumalkoholat bildet, was die Entstehung einer entsprechenden Wassermenge zur Folge hat, gemäss der Reaktion



Aether und Baryt können nicht in dieser Weise reagieren.

Für Berthelot folgte aus diesen Versuchen die Notwendigkeit der Anwesenheit von Wasser, das für ihn infolge seiner Eigenschaft Kohlenoxyd zu lösen, gewissermassen der Ueberträger desselben bei der Wirkung auf das Alkali war. Erwähnenswert ist, dass er Zweifel äussert daran, ob der Aether in dem analogen Versuch auch diese Rolle spielt, weil derselbe zwar das Kohlenoxyd sehr gut löst, aber nicht das Alkali.

In einem im Jahre 1864 erschienenen Buche<sup>5)</sup> gibt Berthelot eine genaue Beschreibung der Methode der Ameisensäuregewinnung aus Kohlenoxyd und Alkali, die indessen nichts neues bietet.

Der Synthese der Ameisensäure widmet er auch ein Kapitel seines Buches: *Les carbures d'hydrogène 1851—1901*<sup>6)</sup>. Von Interesse ist darin die Erwähnung eines Versuches, den er mit Kohlenoxyd und trockenem Kaliumkarbonat anstellt, und bei dem er im Gegensatz zu früheren Versuchen mit gelösten oder angefeuchtetem Karbonat keine Bildung von Ameisensäure bekommt. Einen Hinweis, der für die vorliegende Arbeit von

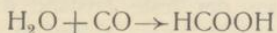
<sup>5)</sup> *Leçons sur les methodes générales de Synthèse en Chimie organique* Bd. I p. 153.

<sup>6)</sup> *Bd. I cap. 38 p. 227.*

besonderem Interesse ist, finden wir in Berthelots *Chimie organique*.<sup>7)</sup> Er sagt hier, dass er den Versuch gemacht hat, die Reaktion des Kohlenoxyds auf das Alkali bei gewöhnlicher Temperatur, die, wie er früher schon gezeigt hatte, äusserst langsam verläuft, dadurch zu beschleunigen, dass er das Gefäss, in dem die Reaktion vor sich ging, während langer Zeit schüttelte. Er konnte jedoch keine Beschleunigung feststellen.

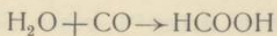
Neues Interesse gewann Berthelot an der Reaktion, als er sich vom thermochemischen Standpunkt aus damit beschäftigte<sup>8)</sup>. Auf Grund der von Favre und Silbermann<sup>9)</sup> zu 96 000 cal angegebenen Verbrennungswärme rechnete er aus, dass die Bildung von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Wasser unter Absorption von 27 000 cal vor sich geht. Hier sei gleich bemerkt, dass der dieser Rechnung zugrunde liegende Wert von 96 000 cal für die Verbrennungswärme der Ameisensäure falsch ist. Berthelot selbst hat dieselbe später<sup>10)</sup> zu 62 000 cal bestimmt.

Es sei daran erinnert, dass Berthelot damals schon das nach ihm benannte Prinzip aufgestellt hatte, dass jede chemische Veränderung, die sich ohne Dazwischenkunft fremder Energie vollzieht, das Entstehen derjenigen Produkte zur Folge hat, bei deren Bildung die grösste Wärmemenge frei wird. Der Umstand, dass die nach seiner Berechnung unter Wärmebindung verlaufende Reaktion



von selbst gar nicht und unter dem Einfluss des Alkalis auch nur äusserst langsam verlief, war für ihn eine starke Stütze seines Prinzips.

Er betont übrigens noch ausdrücklich, dass er nicht glaubt, dass die Reaktion



---

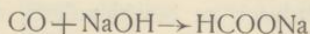
<sup>7)</sup> Paris 1864 Bd. I p. 8.

<sup>8)</sup> *Annales de Chimie et de Physique* série IV t. 18 p. 27.

<sup>9)</sup> *Annales de Chimie et de Physique* série III t. 34 p. 438.

<sup>10)</sup> *Annales de Chimie et de Physique* série VI t. 28 p. 137.

sich wirklich bei der Absorption von Kohlenoxyd durch Alkali abspielt. Er ist sich bewusst, dass das Kohlenoxyd chemisch direkt auf das Alkali wirkt; wenn man mit seinen Zahlen rechnet, bleibt aber auch für die Reaktion



noch eine negative Wärmetönung übrig.

Die Gewinnung der Ameisensäure nach dem Verfahren von Berthelot war sehr umständlich und zeitraubend. Er selbst gibt an, wie er einmal 122 g Ameisensäure herstellte, indem er 60 Ballons, die mit Kali und Kohlenoxyd gefüllt waren, drei Wochen lang im Wasserbad erhitze. Da er auch selbst die Brauchbarkeit der Ameisensäure für manche Synthesen organischer Verbindungen gezeigt hatte, so ist es begreiflich, dass sich andere Forscher die Aufgabe stellten, das Verfahren zu verbessern.

V. Merz und I. Tibiriça<sup>11)</sup> gingen von dem Gedanken aus, dass die physikalische Beschaffenheit des absorbierenden Alkalis von Bedeutung sein müsse. Einen Hinweis darauf mögen sie in der erwähnten Bemerkung Berthelots gefunden haben, dass die so überraschend schnelle Absorption beim Ersatz des Wassers durch Aether doch wohl nicht auf die grosse Löslichkeit des Kohlenoxyds in diesem Medium zurückgeführt werden könne, da das Alkali sich nicht löse. Es lag nahe zu denken, dass der feste Zustand des Alkalis eine Rolle spiele. Sie machten einen Versuch mit Natronkalk und fanden, dass derselbe Kohlenoxyd mit beträchtlicher im Vergleich mit den Berthelotschen Versuchen sehr grosser Schnelligkeit absorbierte unter Bildung von Natriumformiat. Sie wiesen sogar schon darauf hin, dass auf diesem Wege eine fabrikmässige Darstellung der Ameisensäure wohl möglich sein werde.

In einer weiteren Arbeit<sup>12)</sup> geben sie genauere Angaben. Der verwendete Natronkalk befand sich in einem halbkreisförmig gebogenen Glasrohr, das durch ein Oelbad erwärmt

<sup>11)</sup> Berichte der Deutsch. chem. Ges. 10 p. 2117 (1877).

<sup>12)</sup> Berichte der Deutsch. chem. Ges. 13 p. 23 (1880).

wurde. Das Kohlenoxyd passierte vor und hinter dem Absorptionsrohr eine Waschflasche. Aus der Anzahl der Blasen, die durch die beiden Waschflaschen gingen, konnte auf die Schnelligkeit der Absorption geschlossen werden. Die Reaktion begann, wenn Kalikalk verwendet wurde, bei  $120^{\circ}$ , bei Verwendung von Natronkalk bei  $150^{\circ}$ . Wesentliche Mengen Kohlenoxyd wurden indes erst bei über  $200^{\circ}$  absorbiert. Bei meinem Versuch wurden bei  $230^{\circ}$  30 ccm Kohlenoxyd in der Minute absorbiert. Ebenso wie Berthelot fanden Merz und Tibiriça, dass Wasser bei der Reaktion zugegen sein muss. Der von ihnen verwendete Natronkalk hatte etwa 6% Feuchtigkeit. Wurde derselbe, sowie auch das Gas, trocken angewandt, so wurde die Reaktion sehr langsam. Alkalifreies Calciumhydroxyd und Baryumhydroxyd zeigten keine merkliche Absorption. Wichtig ist die Beobachtung, dass bei höherer Temperatur, über  $230^{\circ}$ , die Absorption scheinbar schwächer wird, und sich statt Formiat Karbonat und Oxalat bildet.

Ausser Merz und Tibiriça hat sich auch noch Genther<sup>13)</sup> mit der Absorption von Kohlenoxyd durch Natriumhydroxyd beschäftigt. Er wandte das Natron wasserfrei und fein gepulvert an, bemerkt aber nicht, ob er das Kohlenoxyd auch getrocknet hat. Er arbeitete bei  $160^{\circ}$  und fand erhebliche Absorption und Ameisensäurebildung.

Wie erwähnt, hatten schon Merz und Tibiriça darauf hingewiesen, dass es möglich sein müsse, Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Natronkalk im Grossen zu gewinnen, falls die Technik für die Ameisensäure Verwendung haben sollte, was damals noch nicht der Fall war. Das Interesse der Technik an der Ameisensäuregewinnung setzte erst in dem Moment ein wo man daran denken konnte, die Oxalsäure aus ameisenurem Natrium darzustellen.

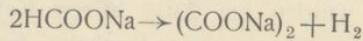
Die Oxalsäure wurde bis dahin in der Weise gewonnen, dass man Sägemehl mit schmelzendem Kali behandelte. Dieses Verfahren hatte erstens den Nachteil, dass das zunächst

---

<sup>13)</sup> Liebigs Annalen 202 p. 317 (1880).

gewonnene oxalsaure Kali sehr stark verunreinigt war, zweitens, dass es die Verwendung des teuren Kalis verlangte.

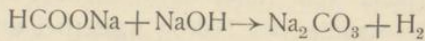
V. Merz und W. Weith<sup>14)</sup> waren die ersten, die darauf hinwiesen, dass sich die Oxalsäure auch im Grossen möglicherweise viel vorteilhafter durch Erhitzen von ameisensaurem Natrium gewinnen lassen würde. Dasselbe zerfällt bei raschem Erhitzen auf über 400° nach der Formel



Dass Oxalsäure sich beim Erhitzen von Natriumformiat bilden kann, war lange bekannt. Schon Peligot<sup>15)</sup> zeigte, dass sich beim Erhitzen von Kaliumformiat mit Kaliumhydroxyd Oxalat bildete.

Dumas und Stas<sup>16)</sup> fanden die diese Reaktion begleitende Wasserstoffentwicklung, als sie Natriumformiat mit Baryt erhitzten.

Erlenmeyer und Gütschow<sup>17)</sup> wiesen nach, dass sich keine Oxalsäure bildet, wenn man gleiche Mole Natriumformiat und Hydroxyd anwendet. Es bildete sich gemäss der Reaktion



nur Carbonat.

Merz und Weith (loc. cit.) zeigten nun, dass es genügt, Natriumformiat schnell auf über 400° zu erhitzen, um in glatter Umsetzung unter Wasserstoffentwicklung Natriumoxalat zu erhalten, dass sich durch grosse Reinheit auszeichnete. Nur die Ausbeuten liessen etwas zu wünschen übrig. Sie betrug im günstigsten Falle etwa 70%.

Goldschmidt<sup>18)</sup> führte das Verfahren in die Praxis ein, indem er es dadurch verbesserte, dass er das Natriumformiat mit etwas mehr als der gleichen Menge Soda innig vermischte und so erhitzte. Auf diese Weise ging die Reaktion schon bei 360° vollkommen von statten.

<sup>14)</sup> Berichte der Deutsch. chem. Ges. 15 p. 1508 (1882).

<sup>15)</sup> Annales de Chimie et de Physique 2. série t. 73 p. 220 (1840).

<sup>16)</sup> Liebigs Annalen Bd. 35 p. 137 (1845).

<sup>17)</sup> Chem. Zentralblatt (1868) p. 420.

<sup>18)</sup> D.R.P. 111 078 (1897).

Späterhin wurde das Verfahren noch weiter verbessert, indem R. Koepp & Co.<sup>19)</sup> den grossen Sodazusatz durch einen solchen von 1—5 % Alkali ersetzen.

Man kann wohl annehmen, dass die Voraussicht, das Verfahren der Oxalsäuregewinnung aus Natriumformiat praktisch brauchbar auszugestalten, Goldschmidt veranlasste, sich auch mit der Gewinnung von Natriumformiat aus Kohlenoxyd und Natron zu befassen. Die Versuche von Merz und Tibiriça führten, im Grossen ausgeführt, zu keinem zufriedenstellenden Resultat. Ein solches wurde erst durch die Verwendung von Kohlenoxyd unter Druck erzielt. Es wurde durch einen Druck von 6—7 Atmosphären erreicht, dass die Reaktion schon bei 150—170° vollständig verlief. Hierauf erhielt Goldschmidt ein Patent.<sup>20)</sup> Er verwendet auch keinen Natronkalk mehr, sondern bringt das Alkali durch feines Pulvern und einfaches Mischen mit Kalk und Kohle zur benötigten feinen Verteilung.

Ein späteres Patent der elektrochemischen Werke Bitterfeld<sup>21)</sup> verbesserte das Verfahren noch wesentlich. Das Natriumhydroxyd wird jetzt in Stücken von einem Feuchtigkeitsgehalt von ca. 4 % verwandt, die durch ein Rührwerk bewegt werden, sodass das sich auf der Oberfläche bildende pulvrige Formiat stetig abbröckelt, und neue Oberflächen geschaffen werden. Wenn zwei Drittel des Natrons umgesetzt sind, ist ein Wasserzusatz von ca. 2 % notwendig; wohl aus dem Grunde, weil die verwendeten Stücke Natriumhydroxyd im Innern einen geringeren Wassergehalt haben, als aussen, und weil ein Teil des Wassers, durch das gebildete Formiat absorbiert, seiner Aufgabe als Vermittler der Kohlenoxydaufnahme, als den man es wohl betrachten muss, entzogen wird. Der Prozess setzt schon bei 100—120° ein. Im weiteren Verlaufe ist sogar Kühlung notwendig. Das verwendete Gas ist Generatorgas mit einem Gehalt von ca. 32 % Kohlenoxyd.

Schon vor Erteilung dieses letzten Patentes hatte die Firma

<sup>19)</sup> D.R.P. 161 512 (1903).

<sup>20)</sup> D.R.P. 86 419 (1894).

<sup>21)</sup> D.R.P. 179 515 (1905).



R. Koepp & Co. im Gegensatz zu der bisher geschilderten Entwicklung wieder direkt auf die Berthelotschen Versuche zurückgegriffen und versucht, sie für die Praxis brauchbar zu gestalten. Es geht das aus einem in England erteilten Patent<sup>22)</sup> hervor.

Als wesentlich wird die Verwendung einer Lösung d. h. die Gegenwart einer grossen Wassermenge angegeben. Als Grund wird die Eigenschaft des Kohlenoxyds, sich bei höherer Temperatur verhältnismässig stärker in Wasser zu lösen, angegeben. Es soll das aus Versuchen von G. Just<sup>23)</sup> hervorgehen.

Es wird gesagt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Temperatur wachse, und dass bei Anwesenheit einer genügenden Wassermenge die Konzentration des Alkalis keinen grossen Einfluss ausübe. Das Gas muss innig mit der Flüssigkeit vermischt werden z. B. durch Anwendung eines Rührers.

Die Ausbeuten werden als praktisch vollkommen angegeben.

In bezug auf die Form der Verwendung des Alkalis befindet sich das beschriebene Verfahren in direktem Gegensatz zu dem älteren von Goldschmidt und der Firma Bitterfeld G. m. b. H.

Dieser Gegensatz rechtfertigt ein Eingehen auf die verschiedenen Wege der Erkenntnis, die von den Versuchsergebnissen und Anschauungen Berthelots ausgehend zu den beiden Verfahren führten.

Zunächst sei der Standpunkt und die Anschauung Berthelots von dem Wesen des Prozesses noch einmal zusammenfassend dargelegt. Ganz klar ausgesprochen hat sich Berthelot über diesen Gegenstand nur in beschränkter Beziehung. Es ist aber möglich, sich aus seinen gelegentlichen Bemerkungen, sowie aus seinen Versuchsanordnungen ein Bild seiner Auffassung zu machen.

<sup>22)</sup> No. 7875 (1904).

<sup>23)</sup> Zeitschr. f. physikal. Chemie 37 p. 342. Tatsächlich lehren die Versuche das Gegenteil.

Für Berthelot war der Prozess ein seinem Wesen nach langsamer. Diese Anschauungsweise beruhte einerseits auf der experimentell gefundenen Tatsache, dass derselbe so ausserordentlich langsam verlief und sich durch Schütteln, was Berthelot allerdings nur bei gewöhnlicher Temperatur versuchte, nicht beschleunigen liess. Andererseits wurde Berthelot in dieser seiner Auffassung noch bestärkt durch die fälschlich als negativ berechnete Wärmetönung des Prozesses. Nach dem von ihm aufgestellten Prinzip durfte diese Reaktion freiwillig gar nicht verlaufen. Nun war ihm eine ganze Gruppe von chemischen Veränderungen bekannt, die eine Ausnahme dieses Gesetzes bildete. Das waren die in der Natur vor sich gehenden, wie z. B. der Aufbau des Zuckers und der Stärke in den Pflanzen. Als typisch für alle diese endothermen Prozesse betrachtete Berthelot ihren sehr langsamen Verlauf. Die Bildung der Ameisensäure bei der Absorption von Kohlenoxyd durch Alkali war für ihn ein gleichartiger Vorgang und so hielt er dessen langsamen Ablauf für selbstverständlich. Er glaubte sogar an die Möglichkeit, dass die in der Natur vorkommende Ameisensäure auf dieselbe Weise entstanden sei. Um zu zeigen, dass auch bei sehr grosser Verdünnung des Kohlenoxydgases, wie sie ja in der Natur nur in Frage kommen konnte, Ameisensäure sich bildet, macht er auch einen Versuch.<sup>24)</sup> Er bringt bei gewöhnlicher Temperatur eine Natriumkarbonatlösung mit Luft in Berührung, die nur einige Tausendstel ihres Volumens Kohlenoxyd enthält und weist die Bildung von Ameisensäure nach. Von derselben Auffassung ist auch ein Versuch<sup>25)</sup> diktiert, den er anstellt — mit negativem Erfolg — um zu sehen, ob das Licht die Reaktion beschleunigt.

Von dem, was Berthelot von den Bedingungen, unter denen der Prozess langsamer oder schneller verläuft, herausgebracht hatte, scheint ihm die Feststellung der Tatsache, dass die Anwendung einer grösseren Menge Alkali den Prozess beschleunigt, die wichtigste zu sein. Da er immer mit einem Ueberschuss

<sup>24)</sup> Berthelot, Les Carbures d'hydrogène (1851—1901) Bd. I Cap. 38 p. 227.

<sup>25)</sup> Annales de Chimie et de Physique (1869) série IV t. 18 p. 35.

gearbeitet hatte, handelt es sich dabei nur um einen grösseren oder kleineren Betrag desselben.

Massenwirkungsbetrachtungen hat er nicht angestellt und insbesondere die Konzentration des Kalis nicht von der angewandten Menge in ihrem Einfluss klar geschieden. Aber sicherlich hat ihn gefühlsmässig der Gesichtspunkt geleitet, dass die vom Alkali auf das Kohlenoxyd ausgeübte langsame Einwirkung durch Vermehrung der aktiven Masse des Alkalis begünstigt wird; das geht aus seinen Versuchsanordnungen und Worten deutlich hervor.

Die Undeutlichkeit, welche bei Berthelot hinsichtlich der Wirkung eines Kaliüberschusses bei geringer Konzentration und dem Einfluss hoher Konzentration bei geringem Ueberschuss, also hinsichtlich der angewandten und der aktiven Masse bestand, bringt es mit sich, dass er hinsichtlich der Rolle des Wassers nirgends mehr als die qualitative Meinung vorbringt, dass dem Kohlenoxyd Gelegenheit gegeben werden müsse, sich zu lösen. Die scharfe Betonung, mit der er einerseits hervorhebt, dass ein Kaliüberschuss die Reaktion beschleunigt, die vorsichtige Fassung andererseits, in der er den Vorteil des gelösten Zustandes des Kohlenoxydes ausspricht, lassen keinen Zweifel, dass er gefühlsmässig die Massenwirkung des Kalis anstrebe.

Sehen wir andererseits die Versuche an, bei denen er das Wasser durch andere Flüssigkeiten ersetzte, so waren deren Resultate dazu angetan, ihn davon abzuhalten, die Menge des Wassers mit der des Alkalis in irgend eine Beziehung zu bringen. Denn sie zeigten, dass das Wasser nur als Lösungsmittel für das Kohlenoxyd in Frage kommt.

Dass er nun nicht einen Versuch machte, unter Verwendung einer verhältnismässig grossen Wassermenge, also mit einer sehr verdünnten Lösung, ist verständlich, wenn man bedenkt, dass er dann den Ueberschuss des Kalis hätte vermindern müssen, auf dessen Anwesenheit er doch den grössten Wert legte.

Aus der ersten kurzen Mitteilung von Merz und Tibiriça ist nicht zu ersehen, welcher Gedankengang sie von den Ansichten und experimentellen Tatsachen Berthelots ausgehend,

dazu geführt hat, zur Absorption statt einer Lösung von Alkali Natronkalk zu verwenden. In ihrer zweiten (loc. cit.) ausführlicheren Mitteilung sagen sie, dass sie der Gedanke geleitet habe, die Aetzalkalien würden bei passend erhöhter Temperatur sehr viel schneller Kohlenoxyd absorbieren. Nun war das Arbeiten nach der Berthelotschen Methode bei höherer Temperatur sehr unangenehm. Berthelot selbst rät einmal davon ab, bei 220° zu arbeiten, da die Gefässe dann durch den Wasserdampfdruck leicht platzen könnten. Aus den Worten von Merz und Tibiriça geht hervor, dass sie ursprünglich sogar bei noch höherer Temperatur arbeiten wollten. Sie scheinen auch frühzeitig erkannt zu haben, dass es darauf ankommt, dem Kohlenoxyd eine möglichst grosse Berührungsfläche mit dem Alkali zu geben. Ihre Bemerkung, dass es auf die physikalische Beschaffenheit des Natronkalkes ankommt, lässt sich so deuten. Dann musste unvermisches Natron ausscheiden, da es bei der hohen Temperatur geschmolzen wäre.

Vor allem können März und Tibiriça noch das Verdienst für sich in Anspruch nehmen, sich vollständig von der Berthelotschen Vorstellung, dass die Reaktion ihrem Wesen nach langsam sei, freigemacht zu haben.

Goldschmidt baut auf den Erfahrungen von Merz und Tibiriça weiter und fügt als neues die Erkenntnis hinzu, dass ein höherer Kohlenoxyddruck die Reaktion beschleunigt. Ausserdem spricht er es zuerst mit bestimmten Worten aus, dass man das Alkali im Zustand feiner Verteilung haben muss, und kann auf Grund dieser Erkenntnis auf die Herstellung des Natronkalkes verzichten und das fein gepulverte Alkali einfach durch Mischen mit Kalk oder Kohle zur notwendigen feinen Verteilung bringen.

Die Fortschritte, die in dem Patente (loc. cit.) der elektrochemischen Werke Bitterfeld G. m. b. H. liegen, sind technischer Natur.

Was das neue Verfahren der Firma Koepp & Co. anbetrifft, so kann man wohl annehmen, dass es als Ausgangspunkt direkt die Berthelotschen Versuche hat. Es läge nun nahe, zu sagen, dass die Anwendung des Natrons in gelöstem

Zustand gegenüber Berthelot nichts neues bedeute; dass ausserdem die Anwendung der Rührung nichts weiteres sei, als was der Chemiker immer anwendet, wenn er ein Gas durch eine Flüssigkeit oder Lösung absorbieren lassen will, dass er es nämlich damit schüttelt, wie es z. B. in der Bunte-Bürette geschieht; dass ausserdem Goldschmidt in seinem Patente (loc. cit.) schon betont, dass das Alkali in feiner Verteilung angewandt werden muss.

Um dem Gedanken, der in dem neuen Verfahren liegt, gerecht zu werden, muss man sich vorstellen, wie die Verhältnisse lagen. Berthelot hatte Lösungen verwandt, und auch beiläufig einmal erwähnt, dass ein grösserer Wasserzusatz die Reaktion schneller verlaufen lässt, es selbst aber offenbar für unpraktisch gehalten, den Wasserzusatz so weit zu vermehren, dass eine verdünnte Lösung zur Anwendung kam. Ausserdem hatte Berthelot einen Versuch gemacht, die Reaktion durch Schütteln zu beschleunigen, und der Erfolg war gleich Null gewesen.

Merz und Tibiriça hatten nun, indem sie anstatt der Lösungen das Alkali in fester Form anwandten, Absorptionen von einer Grösse bekommen, dass sie mit denen Berthelots gar nicht mehr verglichen werden konnten.

Der weitere Ausbau des Verfahrens war dahin gegangen, die Konzentration des Kohlenoxyds, sowie, wenn auch vielleicht nur aus praktischen Gründen, die des Alkalis zu vermehren.

Hält man sich dies alles vor Augen, so kommt man einerseits zu dem Schluss, dass es, um an die Verwendung gelösten Alkalis für die technische Gewinnung von Formiat denken zu können, notwendig war, sich über die Schlussfolgerungen, die der Erfolg bei der Verwendung festen Alkalis nahelegte, hinwegzusetzen. Andererseits kann man sagen, dass die Versuche Berthelots mit der verhältnismässig so minimalen Absorption bei der Anwendung von Lösungen geradezu von dem Versuch abhalten mussten, letzteren bei der technischen Gewinnung des Formiates anzuwenden.

Der Umstand, dass bei dem Verfahren der Firma R. Koepp & Co die Konzentration des Alkalis nach dem Wortlaut

des englischen Patentes keine Rolle spielt, widerspricht anscheinend dem Massenwirkungsgesetz. Dieser scheinbare Widerspruch, sowie die Bedeutung, die die Gewinnung von Formiat aus Kohlenoxydgas und Natron in der Technik erlangt hat, legten die Ausführung einer praktischen und theoretischen Untersuchung über die Absorption von Kohlenoxyd durch Natronlauge nahe.

## Grundlagen der experimentellen Bearbeitung.

Vorausgeschickt sei, was aus den im vorigen Kapitel angeführten Versuchen und Tatsachen für das Wesen der Reaktion hervorging. Angenommen durfte werden, dass die Reaktion eine vollständig verlaufende war, d. h. dass beim Zusammenbringen von Kohlenoxyd und Natronlauge sich so lange ameisensaures Natron bilden würde, bis entweder alles Kohlenoxyd oder alles Natron aufgebraucht sein würde. Im Falle, dass beide Komponenten in den der Reaktion entsprechenden molekularen Mengen vorhanden waren, musste die Reaktion bis zum vollständigen Verschwinden der beiden Reaktionsteilnehmer verlaufen. Diese Bedingung ist streng genommen nun nie erfüllt. Denn wir müssen annehmen, dass alle Reaktionen zum Stillstand kommen, wenn die Konzentration der Ausgangsprodukte auf einen bestimmten, in vielen Fällen allerdings sehr kleinen Betrag herabgesunken ist, d. h. bevor die Komponenten sich ganz umgesetzt haben.

Wir dürfen deshalb auch schon die Reaktionen vollständig verlaufende nennen, bei denen nach Ablauf noch eine kleine Konzentration der Ausgangsstoffe bestehen bleibt, wenn diese nur so gering ist, dass wir sie nicht mehr messen, oder was auch genügt, sie vernachlässigen können.

Der anfangs erwähnte Versuch von Berthelot, dass ein mit Kohlenoxyd und Alkali beschickter und lange erhitzter Ballon sich beim nachherigen Oeffnen unter Quecksilber fast ganz mit demselben füllte, zeigt, dass die Reaktion bis zum so gut wie völligen Verbrauch des Gases abgelaufen war. Andererseits wissen wir, dass bei dem Verfahren der elektrochemischen Werke Bitterfeld G. m. b. H. und bei dem aus dem englischen Patente bekannten Verfahren der Firma R. Koepf & Co

Ausbeuten erreicht werden, die den theoretischen nahe kommen. Dies besagt uns, dass das Alkali so gut wie völlig aufgebraucht wird. Ein ganz strenger Beweis für den vollständigen Verlauf der Reaktion ist dies nun noch nicht; denn wir wissen, dass man eine Reaktion zwischen zwei Stoffen, die an sich nicht vollständig verläuft, in bezug auf die eine Komponente zum fast vollständigen Ablauf bringen kann, dadurch, dass man dafür sorgt, dass die andere Komponente immer im Ueberschuss zugegen ist. Dies ist in den beiden erwähnten Fällen der Fall.

Indessen machen die beiden angeführten Tatsachen es sehr wahrscheinlich, dass wir es mit einer praktisch vollständig verlaufenden Reaktion zu tun haben.

Die Reaktion war ihrer Gesamtheit nach eine im heterogenen System verlaufende. Ob sie es auch in bezug auf den rein chemischen Vorgang war, darauf erlaubten die bisherigen Versuche keinen Schluss zu ziehen. Wahrscheinlich war es indessen nicht. Die Reaktion von Zink auf Salzsäure, von Kohlensäuregas auf Kalk, von Sauerstoff auf glühende Kohle hat man zwar stets als rein heterogen angesehen. Im vorliegenden Fall ist jedoch der Gesichtspunkt wesentlich, dass durch Lösung von Kohlenoxyd in der wässrigen Phase die Möglichkeit einer homogenen chemischen Reaktion geschaffen ist. Es hat sich nun in allen Fällen, in denen eine merkliche Löslichkeit ein solches Homogenwerden erlaubt, herausgestellt, dass dies auch den Tatsachen entspricht.

Als sicher festgestellt konnte gelten, dass die Reaktion bei höherer Temperatur erheblich schneller verlief.

Aus dem Patent von Goldschmidt ging hervor, dass ein höherer Kohlenoxyddruck die Reaktion beschleunigt. In welchem Massstab und nach welchen Gesetzen dies geschah, liess sich daraus nicht ersehen.

Die Untersuchung musste sich der Natur der Sache nach, zunächst in der Richtung bewegen, festzustellen, wie die Reaktionsgeschwindigkeit von dem Druck des reagierenden Kohlenoxyds abhängig ist.



Vant' Hoff hat gezeigt, dass, wenn mehrere Stoffe A, B C etc. so miteinander reagieren, dass das Produkt P daraus entsteht, und gleichzeitig angenommen werden kann, dass man es mit einer vollständig verlaufenden Reaktion zu tun hat, man den Verlauf der Reaktion durch folgende Formel darstellen kann.

$$\frac{dC}{dt} = k \cdot C_A^m \cdot C_B^n \cdot C_C^o$$

Das besagt: Die in der Zeit dt gebildete Menge dx des Reaktionsproduktes, hier des Formiates, die wir der Konzentrationszunahme dC desselben gleich setzen können, ist immer proportional, erstens einer nur von der Temperatur und dem Medium, indem die Reaktion sich abspielt, abhängigen Konstante, zweitens den Konzentrationen der am Umsatz beteiligten Stoffe, erhoben zu den bez. Potenzen m, n und o, wo m, n, o die Molekülzahlen sind, mit denen die Stoffe A, B und C in die Reaktion eingehen.

Indem wir  $C_B^n$  und  $C_C^o$  durch Verwendung der Stoffe Stoffe B und C in grossem Ueberschuss praktisch konstant machen, erhalten wir die Möglichkeit, den Ausdruck zu vereinfachen zu

$$\frac{dC}{dt} = K' \cdot C_A^m$$

Setzen wir für die Konzentration den ihr proportionalen Druck, so erhalten wir unter Berücksichtigung, dass einer Konzentrationszunahme des Formiates ein Druckfall des Kohlenoxydes entspricht

$$-\frac{dp}{dt} = K' \cdot p^m$$

Um nun  $\underline{m}$  zu messen, können wir so vorgehen, dass wir den Differentialquotienten durch den Differenzenquotienten ersetzen

$$-\frac{\Delta p}{\Delta t} = K \cdot p^m$$

In dieser Näherungsform ist der Ausdruck der experimentellen Prüfung direkt zugänglich. Wir bringen Kohlenoxyd unter Druck mit Natronlauge, die in grossem Ueberschuss zugegen ist, zusammen und setzen die Reaktion in Gang. Dann wird

das Gas absorbiert und der Druck fällt. In bestimmten gleichen Zeitintervallen messen wir den Druck. Wir sehen dann, ob die Grösse des Druckfalls jeweils der ersten, zweiten oder dritten Potenz des dazu gehörigen mittleren Druckes proportional ist.

Genauer und besser kommen wir zum Ziel, wenn wir die Gleichung

$$-\frac{dp}{dt} = K \cdot p^m$$

integrieren und dabei  $m$  gleich 1, 2 oder 3 setzen.

Für  $m = 1$  ist das Integral

$$-\ln p = K \cdot t + \text{const.}$$

Für höhere Werte von  $m$  hat es die Form

$$\frac{1}{m-1} \cdot p^{1-m} = K t + \text{const.}$$

Nun kommen Werte von  $m > 3$  bei reaktionskinetischen Studien erfahrungsgemäss kaum vor. Man hat also praktisch nur mit drei Gleichungen zu rechnen.

$$-\ln p = Kt + \text{const.} \quad \text{oder} \quad \ln \frac{p_a}{p} = Kt$$

$$+ \frac{1}{p} = Kt + \text{''} \quad \frac{1}{p} - \frac{1}{p_a} = Kt$$

$$+ \frac{1}{2p^2} = Kt + \text{''} \quad \frac{1}{2p^2} - \frac{1}{2p_a^2} = Kt$$

Die rechtsstehenden Formeln ergeben sich durch Auswerten der Konstanten unter Beachtung, dass für  $t = 0$ ,  $p = p_a$  ist.

Berechnet man aus den beobachteten Werten  $\ln p$ ,  $\frac{1}{p}$  und  $\frac{1}{p^2}$  und trägt sie graphisch als Zeitfunktion auf, so kennzeichnet sich die richtige Formel dadurch, dass zugehörige Werte auf einer Geraden liegen.

Die Konstante selbst ergibt sich aus irgend zwei Beobachtungen. Die Abweichungen, die man infolge von Versuchsfehlern findet, wenn man verschiedene Beobachtungspaare zur Berechnung der Konstanten benutzt, lassen sich entweder mittelst kleinster Quadrate oder näherungsweise graphisch aus-

gleichen. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass nicht der kleinste Fehler der Funktion  $\ln p$ ,  $\frac{1}{p}$  und  $\frac{1}{p^2}$ , sondern der kleinste Fehler von  $p$  selbst gesucht ist, was besonders für die Funktion  $\ln p$ , die, wie vorausgeschickt sein mag, in unserem Fall die in Frage kommende darstellt, von Wichtigkeit ist.

Unter Berücksichtigung dessen wurde folgendermassen bei der Auswertung von  $K$  verfahren.

Die Logarithmen der Kohlenoxydteildrucke wurden als Funktion der Zeit in ein Koordinatensystem eingetragen. (Hier sei bemerkt, dass man da auch statt der natürlichen Logarithmen die gemeinen nehmen kann. Man muss dann später nur die ermittelten Werte für  $K$  und  $\log p_a$  mit der Zahl 2,303 multiplizieren.) Durch die erhaltenen Punkte wird eine Gerade so gelegt, dass sie sich den Punkten, die grösseren Werten des Logarithmus entsprechen, stärker anpasst, als denen die kleineren Werten entsprechen. Die Gleichung dieser Geraden wird ausgemessen, wobei als Zeiteinheit eine Minute gesetzt wird. Sie enthält die gesuchten Werte von  $K$  und  $\ln p_a$  und stellt direkt die Gleichung dar, nach der die Werte der Kohlenoxydteildrucke berechnet werden können.

Natürlich liefert das oben beschriebene Verfahren nur die Ordnung der Reaktion in bezug auf das Kohlenoxyd. War diese aber festgestellt, so liess sich auch der Einfluss der NaOH Konzentration der Lauge und der Temperatur experimentell verfolgen, indem der Einfluss dieser beiden Faktoren auf die Grösse der auf Grundlage der gefundenen Reaktionsordnung bestimmten Reaktionskonstanten, festgestellt wurde. Gelang dies, so war es zu hoffen, den scheinbaren Widerspruch mit dem Massenwirkungsgesetz, der, wie schon erwähnt, nach dem, was über die Reaktion bekannt war, vorlag, aufklären zu können.

## Experimenteller Teil.

### Versuche im Glasapparat.

Der dazu benutzte Apparat bestand aus einer Glaskugel von 550 ccm Inhalt, die mit einem kapillaren Ansatzrohr ausgerüstet war. Das Ansatzrohr hatte in der Mitte einen Hahn, durch den die Kugel vollkommen abgeschlossen werden konnte. Am Ende des kapillaren Rohres war ein druckwiderstandsfähiger Schlauch angesetzt, welcher zu dem einen Zugang eines Dreiweghahnes führte. Von den andern Zugängen dieses Hahnes stand der eine mit der freien Luft, der andere mit einem Quecksilbermanometer in Verbindung, welches eine Quecksilbersteighöhe von mehreren Metern besass. In die Kugel wurden 122 ccm Alkali (also  $\frac{1}{3}$  des Volumens) gebracht und zwar 50 % tiges im einen, 60 % tiges Natron im andern Versuch. Diese Absorptionsmassen waren durch Zusammenbringen abgewogener Mengen von reinem Stangennatron und Wasser bereitet. Da das Stangennatron selbst etwas Wasser enthält, so ist der wahre Prozentgehalt an Aetznatron in beiden Fällen ein wenig niedriger. Die konzentriertere der beiden Massen bedurfte des Erwärmsens, um vollständig flüssig zu sein. Die Kugel wurde ausgepumpt, und dann diese Flüssigkeiten nach Abnahme des zuvor erwähnten Druckschlauches eingesaugt. Dann wurde der Druckschlauch angesetzt, und durch den Dreiweghahn die Pumpe mit der Kugel bzw. dem Manometer verbunden. Nach erfolgtem Auspumpen wurde mit Kohlenoxyd gefüllt und das Auspumpen und Füllen von Kugel und Manometer mehrfach wiederholt, so dass danach nur reines luftfreies Kohlenoxyd im Apparat war. Die Kugel befand sich in einem Oelbade und ihre Ansatzkapillare ging durch einen Schlitz im Deckel des Bades. An dem starken kapillaren Ansatzrohr griff ein Triebwerk an, welches die Kugel so pendeln machte, dass sie 50–80 mal in der Minute hin und her ging und bei jedem dieser 100–160 Ausschläge eine Verschiebung von 5 cm gegenüber ihrer Ruhelage erfuhr. Die Be-

wegung, welche die Lauge dadurch erfuhr, wird am drastischsten wohl gekennzeichnet, wenn ich sage, dass der Flüssigkeitsinhalt an jedem Umkehrpunkte der Pendelbewegung „überkippte“. Nach der Füllung der Kugel wurde das Oelbad angeheizt, im Oelbad befand sich ein Widerstand aus Nickel, welcher von einem elektrischen Strom durchflossen werden konnte. Unter dem Oelbad stand ein Gasbrenner, der so eingeregelt war, dass die von ihm erzeugte Wärme nicht ganz zureichte, um die Temperatur auf der gewünschten Höhe zu erhalten. Eine automatische Regulierung schaltete dann den elektrischen Strom, der die Nickelspirale durchfloss, so lange ein, bis die Badtemperatur um ein geringes über die gewünschte Temperatur stieg und schaltete ihn danach wieder aus. Nach dem Ausschalten fiel die Temperatur, und wenn sie ein geringes unter den gewünschten Wert gesunken war, so wurde automatisch der Heizstrom wieder eingerückt. Die Temperatur schwankte auf diese Art um nicht mehr als  $\frac{1}{10}^{\circ}$  C nach aufwärts und  $\frac{1}{10}^{\circ}$  C nach abwärts. Die Versuchsanordnung brachte es mit sich, dass sich etwas Wasser unter dem Hahn am Eingang der Kapillare sammelte. Beim Oeffnen des Hahnes trat etwas Kohlenoxyd aus dem Manometer zur Kugel, welches diesen Tropfen aus der Kapillare in das Gefäß zurückdrängte. Es fiel auf die heisse Lauge und liess eine kurze Dampfdruckschwankung entstehen, welche sich auf das Manometer übertrug, und eine leichte Schwankung desselben bewirkte. Damit nicht Wasser in dasselbe destillierte, wurde der Hahn stets nur ganz kurz geöffnet, dann wieder geschlossen und, nachdem die erwähnte Druckschwankung abgeklungen war, abgelesen. Der Uebertritt der kleinen Gasmenge vom Manometer zur Kugel bei jeder Hahnöffnung war dadurch veranlasst, dass sich das Kohlenoxyd in der Glaskugel langsam verbrauchte. Dementsprechend trat jedesmal so viel nach, als dem Hub der Manometersäule in dem direkt angeschlossenen Schenkel entsprach. Eine Aenderung des manometrischen Druckes um 200 mm Quecksilber brachte auf diese Weise rund 3 ccm Kohlenoxydgas neu in den Glasballon, der 368 ccm davon enthielt, so dass dessen Masse den nicht ernstlich als Fehler in Betracht kommenden Zuwachs von 0,8 % erfuhr.

Die zur Verwendung kommende Lauge wurde durch Auflösen von einer abgewogenen Menge reinen Stangennatrons in einer gemessenen Menge Wasser hergestellt.

Das Kohlenoxyd wurde aus reinem, festem Natriumformiat durch Auftropfenlassen von konzentrierter Schwefelsäure entwickelt, und in einem Glasgometer über verdünnter Natronlauge, der zur Absorption beigemengten Sauerstoffs etwas Manganchlorür beigesezt war, aufbewahrt. Durch Anschliessen der Wasserleitung an die Sperrflüssigkeit des Gasometers wurde das Gas in den Apparat gepresst.

### Versuch A.

Verwendete Lauge: enthielt ca. 50 % NaOH

Zeit Minuten	Gesamtdruck (abs.) beobachtet mm Quecksilber	Gesamtdruck (abs.) berechnet mm Quecksilber	Bemerkungen
0	752,5 + 421	752,5 + 423	Der Druck der Atmosphäre betrug 752,5 mm.
6	" + 413	" + 409	
10	" + 393	" + 398	
15	" + 380	" + 386	
25	" + 360	" + 363	
35	" + 342	" + 341	Temperatur 142° C.
45	" + 321	" + 321	
55	" + 304	" + 302	
65	" + 286	" + 284	
75	" + 268	" + 267	
85	" + 253	" + 251	
95	" + 237	" + 236	

Rührung: 50 Hin- und Herpendelungen pro Minute.

Da nach Messungen von Gerlach<sup>26)</sup> der Siedepunkt 50 proz. Natronlauge 142,4 beträgt, konnte der Wasserdampfdruck der Lauge bei der Versuchstemperatur gleich dem herrschenden Luftdruck von 752,5 mm gesetzt werden. Die am Manometer abgelesenen Ueberdrucke stellten dann ohne weiteres die Kohlenoxydteildrucke dar. Die Logarithmen derselben

<sup>26)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chemie 26 p. 413, 1887.

wurden als Funktion der Zeit in ein Koordinatensystem eingetragen. Es zeigte sich, dass die so gewonnene Kurve mit grosser Annäherung eine Gerade darstellte, deren Gleichung in dem Koordinatensystem ausgemessen werden konnte. Nach Umrechnung in die Werte für die natürlichen Logarithmen lautete dieselbe:

$$\ln p = 7,0694 - 0,00613 t$$

In der Tabelle stehen die mit dieser Funktion berechneten Werte neben den gemessenen. Die Kleinheit der Abweichungen zeigt, dass der Reaktionsverlauf sich durch die Gleichung sehr gut darstellen lässt, was dafür spricht, dass er in bezug auf das Kohlenoxyd streng erster Ordnung ist.

Der Versuch wurde über Nacht unterbrochen. Die Fortsetzung am nächsten Tage bestätigte die Anpassung an die obige Gleichung. Der Druckfall des Kohlenoxyds wurde bis auf einen Teildruck von 22 mm Quecksilber verfolgt.

Mit demselben Apparat wurde auch noch ein Versuch unter Verwendung konzentrierter Lauge gemacht.

### Versuch B.

Angewandte Lauge: enthielt ca. 60% NaOH

Zeit Minuten	Druck (abs.) mm Quecksilber	Teildruck des Kohlenoxyds mm Quecksilber		Bemerkungen
		beobachtet	berechnet	
0	750 + 386	850	851	Barometerstand
30	" + 299	763	761	750 mm
45	" + 257	721	720	
60	" + 218	682	681	
75	" + 182	646	644	Temperatur
90	" + 145	609	609	142,2 °C.
105	" + 114	578	577	
120	" + 82	546	545	
135	" + 51	515	516	
150	" + 23	487	488	
165	" - 2	462	461	
210	" - 75	389	390	

Rührung: 75 Hin- und Herpendelungen pro Minute.

Der Versuch wurde bis zum so gut wie vollständigen Verbrauch des Kohlenoxydes fortgesetzt. Der verbleibende Restdruck von 286 mm stellte den Wasserdampfdruck der Lauge dar.

In gleicher Weise wie bei Versuch A wurde für den Verlauf der Reaktion d. h. den Abfall der Kohlenoxyteildrucke die Gleichung

$$\ln p = 6,7466 - 0,0037 t$$

ermittelt. Die Anpassung der mittelst derselben berechneten Kohlenoxyteildrucke an die gemessenen könnte nicht besser sein.

Die guten Resultate der beiden Versuche liessen es wünschenswert erscheinen zu versuchen, ob sich das Gesetz nach dem die Kohlenoxydabsorption verlief, auch unter anderen Bedingungen der Konzentration, der Temperatur, der Rührung und des Druckes bestätigen würde. Für diese Versuche war der benutzte Apparat nicht geeignet, da er ein Arbeiten mit höheren Drucken nicht gestattete, und auch eine Vergrösserung der Rührgeschwindigkeit des Oelbades wegen nicht angängig war.

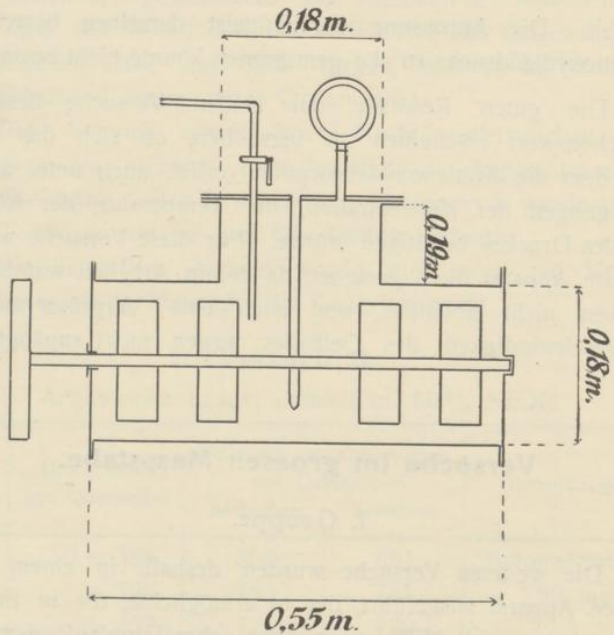
## Versuche im grossen Massstabe.

### I. Gruppe.

Die weiteren Versuche wurden deshalb in einem neuen grossen Apparat ausgeführt, der es ermöglichte, die in ihm enthaltene Lauge mit Hilfe eines sehr schnell umlaufenden Rührwerks wirksam mit dem anwesenden Gas, das etwa  $\frac{2}{3}$  des Volumens ausfüllte, zu mischen. Die Dimensionen des Apparates mussten sehr grosse sein, um die Anbringung des Rührwerks zu ermöglichen, das als notwendig erkannt war, um eine so intensive Vermischung von Gas und Flüssigkeit zu erreichen, dass auch bei niedrigerer Temperatur in nicht zu langem Zeitraum ein Druckfall des Manometers, das für die Druckmessung diente, zu messen war. Es war erstrebenswert, möglichst grosse Druckänderungen in möglichst kurzer Zeit beobachten zu können, da einerseits die Ablesung am Manometer nur eine Genauigkeit



von  $\pm 0,01$  Atm. erlaubte, andererseits, was, wie sich zeigte, noch sehr viel mehr ins Gewicht fiel, es sehr schwer fiel, die Temperatur während etwas längerer Zeit konstant zu halten; die dadurch bedingten Fehler mussten besonders bei höherer Temperatur sehr ins Gewicht fallen, wegen der verhältnismässig grossen schon durch kleine Temperaturschwankungen bewirkten Wasserdampfdruckänderungen.



Figur 1.

Der Apparat\*) bestand aus einem gusseisernen, zylindrischen Gefäss, das in der Mitte einen weiten Aufsatz trug, der durch einen aufgeschraubten Deckel verschlossen war, der seinerseits wieder das Gaseinleitungsrohr und das Rohr, an dem das Manometer befestigt war, trug. Dann war in den Deckel noch ein unten geschlossenes mit der Deckeloberfläche abschneidendes Rohr eingesetzt, in das das Thermometer zur Ablesung der im

\*) siehe Zeichnung Figur 1.

Apparat herrschenden Temperatur eingesetzt wurde. Zur besseren Wärmeübertragung zwischen Rohr und Thermometer war ersteres zum Teil mit Quecksilber gefüllt. Die Rührwelle befand sich im zylindrischen Teil. Der Apparat wurde in Asbestpappe gepackt. Der Inhalt des Apparates wurde inkl. Aufsatz zu 16,7 l ermittelt. Der zylindrische Teil war bis zu  $\frac{2}{3}$  seiner Höhe von einem Oelbad umgeben, durch das der Apparat geheizt wurde. Das Kohlenoxyd wurde aus konzentrierter technischer Ameisensäure gewonnen in einem Apparat, wie er von Hutton & Petaval<sup>27)</sup> angegeben ist. Die Ameisensäure befand sich in einer Vorratsflasche, die unter dem Druck eines Wasserstrahlgebläses stand. Aus der Flasche gelangte sie durch einen Hahn mit anschliessendem Bleirohr in einen grossen Kolben, der in einem Sandbade geheizt wurde und mit konzentrierter Schwefelsäure, die auf einer Temperatur von etwa 160° gehalten wurde, beschickt war. Das sich beim Einfliessen der Ameisensäure in die heisse konzentrierte Schwefelsäure bildende Kohlenoxyd hatte zunächst einen langen Kühler zu passieren, in dem sich der Wasserdampf, der von der Zersetzung der Ameisensäure herührte, und der zum grössten Teil von dem Kohlenoxydgas mit fortgeführt wurde, kondensierte. Nach Passieren eines mit Natronlauge berieselten Waschturmes, gelangte das Gas in einen grossen Gasometer. Wie mehrfache Analysen ergaben, war es von sehr grosser Reinheit. In den Apparat wurde es mit einem elektrisch angetriebenen Kompressor gepumpt.

Die zur Verwendung kommende Natronlauge war durch Auflösen von einer abgewogenen Menge technischen Natrons hergestellt. Ihr Gehalt wurde jedesmal durch Titrieren mit Salzsäure und Methylorange als Indikator kontrolliert.

Bei den Versuchen wurde folgendermassen verfahren. Zunächst wurde Lauge eingefüllt. Hierauf der Apparat verschlossen und evakuiert. Der Grad des Vakuums wurde an einem an die Saugleitung angeschlossenen Quecksilbermanometer abgelesen. Es gelang fast immer bis dicht an das höchst zu erreichende Vakuum heranzukommen. Nach dem Evakuieren

<sup>27)</sup> Journ. f. Gasbel. u. Wasserv. XLVII 1904 p. 484.

wurde die Kohlenoxydleitung angeschlossen und der Kompressor in Gang gesetzt; alsdann die Verbindung zwischen Kompressor und Apparat hergestellt, durch Oeffnen des Hahnes am Apparat. Gepumpt wurde bis das Manometer ca. 6 kg Ueberdruck anzeigte. Nach dem Pumpen wurde das Manometer eine kurze Zeit lang beobachtet, um zu prüfen, ob der Apparat dicht hielt, hierauf das Oelbad angeheizt und aus dem Apparat eine Gasprobe entnommen, um zu sehen, ob das Kohlenoxyd nicht zu stark durch im Apparat zurückgebliebene Luft verunreinigt war. Zu diesem Zwecke wurde es in der Bunte-Bürette auf seinen Sauerstoffgehalt geprüft, derselbe war immer sehr gering; im Maximum betrug er 0,1 %.

Wenn das Thermometer im Apparat eine Temperatur zeigte, die noch 20—50° unter der gewünschten Versuchstemperatur lag — die Erfahrung hatte gelehrt, dass das Thermometer beim Ingangsetzen der Rührung um diesen Betrag noch zu steigen pflegte, was daher rührt, dass das Rohr in dem sich das Thermometer befindet, nur mit seinem unteren Ende in die Flüssigkeit eintaucht und erst beim Rühren ganz umspült wird — wurde unter gleichzeitigem Beobachten des Thermometers und Manometers die Rührung in Gang gesetzt. Hier sei bemerkt, dass, wie zu erwarten war, sich vor Ingangsetzen der Rührung nie ein Druckabfall, der auf Absorption hätte zurückgeführt werden können, bemerkbar machte. Während der ersten Sekunden stieg der Druck jedesmal zunächst noch um einen gewissen Betrag bis zu einem Maximalwert, der dann als Anfangswert der Messung betrachtet wurde. Das anfängliche Steigen des Druckes erklärt sich aus dem Umstand, dass vor dem Rühren die Temperatur des Apparates keineswegs eine gleichmässige ist, da derselbe ja nur in seinem unteren Teile geheizt werden konnte, während der ganze Aufsatz ausserhalb des Oelbades lag, und trotz Schutz mit Asbest einen grossen Betrag der ihm durch Leitung von unten zugeführten Wärme ausstrahlte. Beim Ingangsetzen der Rührung wurde einerseits das im Apparat befindliche Kohlenoxyd auf die höhere Temperatur der Lauge gebracht, woher ein Teil der Drucksteigerung herrührt, andererseits konnte der der Temperatur der Lauge

entsprechende Wasserdampfdruck ganz in Wirksamkeit treten, während der Wasserdampf sich vorher im oberen, kälteren Teil des Apparates bis zu einem gewissen Grade wieder kondensieren musste, und somit für seinen Druck die dort herrschende niedrigste Temperatur massgebend war. Man darf nun nicht annehmen, dass in dem Moment, wo das Manometer den höchsten Druck anzeigt, sich die Temperatur im Apparat schon völlig ausgeglichen hat. Während des Anstiegs des Manometers und damit auch des Anstiegs der Durchschnittstemperatur des Apparates setzt schon die Absorption ein, und das Manometer zeigt seinen höchsten Stand schon in dem Moment, wo die durch Temperatenausgleich bewirkte Drucksteigerung gleich gross wie die durch die Absorption bewirkte Druckverminderung wird. Daraus ist zu schliessen, dass der in der ersten ganzen oder halben Minute beobachtete Druckfall zu klein sein muss, da die Durchschnittstemperatur des Apparates und damit der Wasserdampfdruck und der Druck des Gases noch im Steigen begriffen sein muss. Das geht auch schon daraus hervor, dass das Maximum der Temperatur, die das Thermometer anzeigt, erst später als das Druckmaximum erreicht wird; indessen muss man annehmen, dass bei der eben beschriebenen Anordnung des Thermometers dasselbe den Temperaturänderungen im Apparat nur langsam zu folgen vermag. Bei Berechnung der Versuche stellte sich die obige Annahme insofern als richtig heraus, als der erste Druckintervall im Verhältnis zu allen anderen beobachteten zu klein ist. Infolgedessen wurde derselbe auch bei Auswertung der Konstanten nicht berücksichtigt.

Beim Versuch wurde nun in Intervallen von  $\frac{1}{2}$  oder 1 Minute der Druck am Manometer abgelesen. Gleichzeitig wurde die Temperatur auf ihre Konstanz kontrolliert und ab und zu die Tourenzahl des Rührers gemessen. Wenn das Manometer keinen Druckabfall mehr zeigte, und somit angenommen werden konnte, dass so gut wie alles Kohlenoxyd absorbiert worden war, wurde die Rührung abgestellt und das noch im Apparat zurückgebliebene Restgas abgeblasen, wobei es unter Wasser in einem grossen Zylinder aufgefangen wurde. Die Menge des Gases betrug in den meisten Fällen 1—2 l.

Wie die Analyse ergab, bestand es im wesentlichen aus Stickstoff, daneben etwas Kohlenoxyd und wenig Sauerstoff.<sup>26)</sup> Der Stickstoff entstammt teils der Verunreinigung des Kohlenoxds, teils dem Umstand, dass der Apparat vor dem Füllen mit Kohlenoxyd mit der Wasserpumpe nur bis auf einen Druck von ca. 20 mm evakuiert werden konnte, so dass etwa  $\frac{1}{38}$  von den 11,7 Liter Luft, die er enthielt, das sind ca. 300 ccm, darin zurückgeblieben waren. Von dem Kohlenoxyd ist anzunehmen, dass es nicht solches ist, das nicht absorbiert wurde, sondern dass es aus dem toten Raum des Apparates stammt, wenigstens, soweit seine Menge, wie bei den meisten Versuchen, etwa 150 ccm nicht übersteigt. Als toten Raum des Apparates können wir den Teil des Gasraumes bezeichnen, wo beim Rühren keine Lauge hinkommt. Es ist dies bei unserem Apparat das Innere des Manometers und des in den Apparat hereinragenden Teiles des zum Einführen des Kohlenoxydes dienenden Rohres. Nach Schluss eines Versuches wird dort noch Kohlenoxydgas mit einem dem im sonstigen Apparat herrschenden Druck — der aus Wasserdampfdruck der Lauge und dem Restdruck der Gase, also hauptsächlich des Stickstoffs besteht — gleichen Druck vorhanden sein. Sinkt nun der Druck im Apparat dadurch, dass abgeblasen wird, so entweicht ein Teil des Kohlenoxyds aus dem toten Raum. Seine Menge ist entsprechend dem Druckabfall während des Abblasens mal dem Inhalt des toten Raumes. Nehmen wir an, dass über einen Druckfall von 2 Atm. abgeblasen wurde, so können wir unter der Annahme, dass die Menge Kohlenoxyd 150 ccm beträgt und ganz aus dem toten Raum stammt, diesen berechnen. Er ist dann gleich 75 ccm, was vollkommen in den Bereich der Möglichkeit fällt. Betrug die Menge des Kohlenoxyds im Restgase erheblich mehr als 150 ccm, so wurde auf ungenügende Absorption geschlossen und ein entsprechender Kohlenoxydrestdruck in Rechnung gestellt.

Auffallend ist die geringe Menge des im Restgase gefundenen Sauerstoffs. Derselbe sollte eigentlich gleich  $\frac{1}{4}$  der

<sup>26)</sup> Bei langandauernden Versuchen wurde auch Wasserstoff gefunden.

Menge des Stickstoffs im Restgase sein, was nicht im entferntesten der Fall ist. Er muss also absorbiert sein. Da die Versuchslauge nach dem Versuch immer gewisse Mengen Eisen gelöst enthielt und ausserdem von ausgeschiedenen Eisenverbindungen trübe war, so ist es sehr wahrscheinlich, dass der Sauerstoff zur Oxydation von zweiwertigen Eisenverbindungen verbraucht wurde. Der im Gase noch gefundene kleine Rest, kann ganz aus der Schlauchleitung stammen, durch die abgeblasen wurde. Dies alles vorausgesetzt, musste eigentlich die Menge des Kohlenoxydes, sowie die des Sauerstoffs von der gesamten Restgasmenge, die zur Berechnung des Anteils der Gase an dem Restdruck diente, abgezogen werden. In den meisten Fällen konnte jedoch davon abgesehen werden, da die dadurch bedingte Korrektur so klein war, dass sie nicht in Betracht kam. Ueberhaupt haben die am Schlusse der Versuche bestimmten Restdrucke keinen grossen Anspruch auf Genauigkeit, da sie zum überwiegenden Teil auf Rechnung des Wasserdampfdruckes der Lauge kamen; dieser ist nun sehr stark von der Temperatur abhängig. Bei der Temperaturbestimmung musste nun mit einem Fehler von mindestens  $0,2^{\circ}$  gerechnet werden. Das macht für die Wasserdampfdrucke zwischen  $110^{\circ}$  und  $143^{\circ}$  schon  $0,01-0,02$  Atm. aus. Die am Manometer abgelesenen Drucke waren Kilogramme über Atmosphärendruck. Die Addition von  $1,033$  ergab die absoluten Kilogramme Druck, die dann durch Division mit  $1,033$  in Atmosphären umgerechnet wurden. Um dann die wirklichen Kohlenoxyddrucke zu erhalten, war noch der Restdruck, der sich aus dem Druck des Wasserdampfes und dem des Restgases zusammensetzte, abzuziehen.

Aus dem Gesamtrestdruck und Gasrestdruck, der ja aus der abgeblasenen Gasmenge gefunden werden kann, lässt sich der Wasserdampfdruck der Lauge für die Endtemperatur des Versuchs berechnen. Da derselbe sich auch nach den Messungen von Tamman<sup>29)</sup> aus der Konzentration der Lauge berechnen liess, hatte man eine gute Kontrolle.

---

<sup>29)</sup> Mem. d. Academie Petersburg (VII) 35 (1887).

**Versuch 1.**

Angewandte Lauge: 5 l.

Konzentration: 9,3 % NaOH

Zeit Minuten	Temperatur ° C.	Manometer kg/qcm	Teildruck des Kohlenoxyds		
			gemessen		berechnet
			kg/qcm	Atm.	Atm.
0		11,7	10,1	9,77	9,91
0,5		10,1	8,5	8,23	8,21
1		8,6	7,0	6,78	6,80
1,5		7,4	5,8	5,61	5,64
2		6,4	4,8	4,65	4,67
2,5		5,6	4,0	3,87	3,87
3		4,9	3,3	3,19	3,21
3,5		4,3	2,7	2,61	2,66
4		3,9	2,3	2,23	2,20
4,5		3,45	1,85	1,79	1,82
5	128—129,5	3,18	1,58	1,53	1,51
5,5		2,9	1,30	1,26	1,25
6		2,65	1,05	1,02	1,04
6,5		2,47	0,87	0,84	0,86
7		2,35	0,75	0,73	0,71
7,5		2,20	0,60	0,58	0,59
8		2,10	0,50	0,48	0,49
8,5		2,02	0,42	0,41	0,40
9,5		1,95	0,35	0,34	0,28
10		1,90	0,30	0,29	0,23
11		1,80	0,20	0,19	0,16
12		1,70	0,10	0,10	0,11
13		1,64	0,04	0,04	0,08
14		1,60	0,00	0,00	0,05
22	1,60	0,00	0,00	0,003	

Rührgeschwindigkeit:

ca. 370 Touren der Rührwelle pro Minute.

Beim Abblasen nach Schluss des Versuchs kamen 0,5 l Gas  
enthaltend O<sub>2</sub>—14 ccm; CO—69 ccm

Das Restgas übt im Apparat einen Druck aus von 0,05 Atm.

Der Wasserdampfdruck der Lauge ergibt sich aus dem  
Versuch zu 2,50 Atm.

Nach den Messungen von Tammann sollte er sein 2,23 Atm.

Aus der graphischen Darstellung der Werte von  $\ln p$ ,  
 $\frac{1}{p}$  &  $\frac{1}{p^2}$  ersieht man, dass der Druckfall des Kohlenoxydes  
zweifelloos einem Gesetz erster Ordnung folgt. Die Berechnung  
der Kohlenoxydteildrucke geschah nach der Formel

$$\ln p \text{ (Atm.)} = 2,2934 - 0,3761 t \text{ (Minuten)}$$

### Versuch 2.

Angewandte Lauge: 5 l. Konzentration: ca. 9,3% NaOH

Zeit Minuten	Temperatur ° C	Manometer kg/qcm	Teildruck des Kohlenoxyds		
			gemessen		berechnet
			kg/qcm	Atm.	Atm.
0		14,0	9,4	9,1	9,52
0,5		10,3	5,7	5,52	5,47
1		7,8	3,2	3,09	3,14
1,5		6,5	1,9	1,84	1,81
2		5,7	1,1	1,07	1,04
2,5	158—159	5,25	0,65	0,63	0,60
3		5,00	0,40	0,39	0,34
3,5		4,80	0,20	0,19	0,20
4		4,70	0,10	0,097	0,113
4,5		4,65	0,05	0,048	0,064
5		4,60	0,0	0,0	0,037
6		4,60	0,0	0,0	0,012
7		4,60	0,0	0,0	0,004

Rührgeschwindigkeit: ca. 370 Touren der Rührwelle pro Minute.

Beim Abblasen nach Schluss des Versuchs kam 1 l Gas  
enthaltend O<sub>2</sub>—16 ccm; CO—132 ccm



Das Restgas übt im Apparat einen Druck aus von 0,11 Atm.

Der Wasserdampfdruck der Lauge ergibt sich aus dem Versuch zu 5,34 Atm.

Nach den Messungen von Tammann sollte er sein 5,38 Atm.

Die graphische Darstellung zeigt, dass der Druckfall des Kohlenoxyds einem Gesetz erster Ordnung gehorcht.

Die Berechnung der Kohlenoxydteildrucke in der Tabelle geschah nach der Formel

$$\ln p \text{ (Atm.)} = 2,235 - 1,10736 t \text{ (Minuten)}$$

### Versuch 3.

Angewandte Lauge: 5 l. Konzentration: 9,5 % NaOH

Zeit Minuten	Temperatur ° C.	Manometer kg/qcm	Teildruck des Kohlenoxyds		
			gemessen		berechnet
			kg/qcm	Atm.	Atm.
0		13,8	6,4	6,2	6,17
0,5		10,2	2,8	2,71	2,68
1,0	174—176	8,6	1,2	1,16	1,17
1,5		7,9	0,5	0,48	0,51
2,0		7,65	0,25	0,24	0,22
2,5		7,50	0,10	0,097	0,096
3,0		7,45	0,05	0,042	0,042
3,5		7,40	0,0	0,0	0,02
4,0		7,40	0,0	0,0	0,008
5,0		7,40	0,0	0,0	0,002

Rührgeschwindigkeit: ca. 370 Touren der Rührwelle pro Minute.

Beim Abblasen nach Schluss des Versuches kamen 0,8 l Gas enthaltend O<sub>2</sub> — 24 ccm; CO — 133 ccm

Das Restgas übt im Apparat einen Druck aus von; 0,09 Atm.

Der Wasserdampfdruck der Lauge ergibt sich aus dem Versuch zu 8,07 Atm.

Nach den Messungen von Tammann sollte er sein 7,98 Atm.

Die graphische Darstellung zeigt, dass der Druckfall des Kohlenoxyds einem Gesetz erster Ordnung gehorcht.

Die Berechnung der Kohlenoxydteildrucke in der Tabelle geschah nach der Formel

$$\ln p \text{ (Atm.)} = 1,81904 - 1,6632 t \text{ (Minuten)}$$

#### Versuch 4.

Angewandte Lauge: 5 l. Konzentration: 9% NaOH

Zeit Minuten	Temperatur ° C.	Manometer kg/qcm	Teildruck des Kohlenoxyds		
			gemessen kg/qcm	Atm.	berechnet Atm.
0	156,5 — 157	14,0	9,46	9,16	9,20
0,5		8,4	3,86	3,74	3,72
1		6,1	1,56	1,51	1,50
1,5		5,2	0,66	0,64	0,61
2,0		4,79	0,25	0,24	0,25
2,5		4,60	0,06	0,06	0,10
3,0		4,55	0,01	0,01	0,04
3,5		4,54	—	—	0,016
4,0		4,54	—	—	0,007

Rührgeschwindigkeit: ca. 570 Touren der Rührwelle pro Minute.

Beim Abblasen nach Schluss des Versuches kamen 1,68 l Gas enthaltend O<sub>2</sub> — 5 ccm; CO — 131 ccm

Das Restgas übt im Apparat einen Druck aus von: 0,14 Atm.

Der Wasserdampfdruck der Lauge ergibt sich aus dem Versuch zu 5,25 Atm.

Nach den Messungen von Tammann sollte er sein 5,16 Atm.

Die graphische Darstellung zeigt, dass der Druckfall des Kohlenoxyds einem Gesetz erster Ordnung gehorcht.

Die Berechnung der Kohlenoxydteildrucke in der Tabelle geschah nach der Formel

$$\ln p \text{ (Atm.)} = 2,21946 - 1,813 t \text{ (Minuten)}$$

### Versuch 5a.

Angewandte Lauge: 5 l. Konzentration: 43,5 % NaOH

Zeit Minuten	Temperatur ° C.	Manometer kg/qcm	Teildruck des Kohlenoxyds		
			gemessen		berechnet
			kg/qcm	Atm.	Atm.
0	130	11,4	11,56	11,19	11,10
1	132	11,0	11,11	10,76	10,77
2	132	10,65	10,76	10,42	10,45
3	133	10,38	10,46	10,13	10,14
4	133,5	10,10	10,17	9,85	9,84
5	134,5	9,85	9,89	9,58	9,55

Rührgeschwindigkeit: ca. 360 Touren der Rührwelle pro Minute.

Der Versuch wurde hier abgebrochen und der Apparat auf höhere Temperatur geheizt:

Die graphische Darstellung zeigt, dass der Druckfall des Kohlenoxyds einem Gesetz erster Ordnung gehorcht.

Die Berechnung der Kohlenoxydteildrucke in der Tabelle geschah nach der Formel

$$\ln p \text{ (Atm.)} = 2,4069 - 0,03014 t \text{ (Minuten)}$$

Der Versuch wurde abgebrochen, um bei höherer Temperatur fortgesetzt zu werden.

### Versuch 5b.

Zeit Minuten	Temperatur ° C.	Manometer kg/qcm	Teildruck des Kohlenoxyds		
			gemessen		berechnet
			kg/qcm	Atm.	Atm.
0	145	10,1	9,66	9,35	9,07
0,5	147	9,75	9,24	8,95	8,87
1	148	9,50	8,95	8,67	8,67
1,5	148	9,30	8,75	8,47	8,48
2	148	9,10	8,55	8,28	8,29
2,5	(148,3)	8,95	8,38	8,11	8,10
3	148,5	8,75	8,17	7,91	7,92
3,5	(148,4)	8,58	8,02	7,76	7,74
4	148,3	8,43	7,86	7,61	7,57
4,5	148,5	8,27	7,69	7,44	7,40
5	148,6	8,10	7,52	7,28	7,23

Rührgeschwindigkeit: ca. 360 Touren der Rührwelle pro Minute.

Der Versuch wurde nochmals unterbrochen und der Apparat weiter geheizt.

Die graphische Darstellung zeigt, dass der Druckfall des Kohlenoxyds einem Gesetz erster Ordnung gehorcht.

Die Berechnung der Kohlenoxydteildrucke in der Tabelle geschah nach der Formel

$$\ln p \text{ (Atm.)} = 2,2052 - 0,04536 t \text{ (Minuten)}$$

Der Versuch wurde bei noch höherer Temperatur beendet.

### Versuch 5c.

Zeit Minuten	Temperatur ° C.	Manometer kg/qcm	Teildruck des Kohlenoxyds		
			gemessen kg/qcm	Atm.	berechnet Atm.
0	170	8,50	6,60	6,39	6,03
0,5	(169,5)	7,80	5,94	5,75	5,72
1	169	7,43	5,61	5,43	5,43
1,5	(168,5)	7,08	5,29	5,12	5,15
2	168	6,80	5,05	4,89	4,88
2,5	—	6,55	4,80	4,65	4,63
3	—	6,35	4,55	4,41	4,40
3,5	168	6,08	4,23	4,10	4,17
4	168	5,85	4,10	3,97	3,96
4,5	168,5	5,65	3,86	3,74	3,76
5	169	5,50	3,68	3,56	3,56
5,5	—	5,35	3,53	3,42	3,38
6	169	5,20	3,38	3,27	3,21
7	169	4,85	3,03	2,93	2,89
8	—	4,55	2,71	2,62	2,60
9	169,5	4,35	2,49	2,41	2,34
10	169,7	4,12	2,24	2,17	2,11
11	168,6	3,95	2,08	2,01	1,90
12	170	3,73	1,83	1,77	1,71
13	169,8	3,55	1,66	1,61	1,54
14	—	3,45	1,55	1,50	1,39
15	170	3,25	1,35	1,31	1,25

Rührgeschwindigkeit: ca. 360 Touren der Rührwelle pro Minute.

Da die Absorption des Kohlenoxydgases immer noch verhältnismässig langsam ging, wurde dieselbe bei noch höherer Temperatur ganz zu Ende geführt. Hierauf wurde der Apparat unter fortgesetzter Rührung der Erkaltung überlassen, und für die verschiedenen Versuchstemperaturen die Wasserdampfdrucke gemessen, zuletzt, als sie unter den Betrag einer Atmosphäre fielen, wurde die Messung mit Hilfe eines angeschlossenen Quecksilbermanometers fortgesetzt. Auf das Abblasen des Restgases musste unter den Umständen verzichtet werden; indes hatten die ersten Versuche gezeigt, dass der durch Nichtberücksichtigung des Restgasdruckes bewirkte Fehler nicht sehr ins Gewicht fallen kann.

Die graphische Darstellung zeigt, dass der Druckfall des Kohlenoxyds einem Gesetz erster Ordnung gehorcht.

Die Berechnung der Kohlenoxydteildrucke in der Tabelle geschah nach der Formel

$$\ln p \text{ (Atm.)} = 1,79602 - 0,105 t \text{ (Minuten)}$$

### Versuch 6a.

Angewandte Lauge: 5 l. Konzentration: 46% NaOH

Zeit Minuten	Temperatur ° C.	Manometer kg/qcm	Teildruck des Kohlenoxyds		
			gemessen		berechnet
			kg/qcm	Atm.	Atm.
0	152—153	11,0	10,25	9,93	9,51
0,5		10,3	9,55	9,24	9,19
1		9,9	9,15	8,86	8,87
1,5		9,55	8,80	8,52	8,57
2		9,25	8,50	8,23	8,27
2,5		8,98	8,23	7,97	7,99
3		8,65	7,90	7,65	7,72
3,5		8,40	7,65	7,40	7,45
4		8,15	7,40	7,17	7,20
4,5		7,85	7,10	6,87	6,95
5		7,55	6,80	6,58	6,71

Rührgeschwindigkeit: ca. 570 Touren der Rührwelle pro Minute.

Der Versuch wurde abgebrochen und der Apparat auf höhere Temperatur geheizt.

Für den Restdruck wurde der nach Beendigung des vorigen Versuches für die Versuchstemperatur mit der 43,5 proz.

Lauge gemessene Wert verwendet. Bei dem geringen Konzentrationsunterschied der beiden Laugen ist dies gestattet.

Die graphische Darstellung zeigt, dass der Druckfall des Kohlenoxyds einem Gesetz erster Ordnung gehorcht.

Die Berechnung der Kohlenoxydteildrucke in der Tabelle geschah nach der Formel

$$\ln p \text{ (Atm.)} = 2,24223 - 0,06968 t \text{ (Minuten)}$$

Der Versuch wurde bei höherer Temperatur fortgesetzt.

### Versuch 6b.

Zeit Minuten	Temperatur ° C.	Manometer kg/qcm	Teildruck des Kohlenoxyds		
			gemessen		berechnet
			kg/qcm	Atm.	Atm.
0		8,1	5,56	5,38	5,04
0,5		7,25	4,71	4,56	4,54
1		6,75	4,21	4,08	4,09
1,5		6,3	3,76	3,64	3,68
2		6,0	3,46	3,35	3,31
2,5		5,63	3,09	2,99	2,98
3		5,35	2,81	2,72	2,68
3,5		5,05	2,51	2,43	2,41
4		4,80	2,26	2,19	2,17
4,5		4,55	2,01	1,94	1,95
5		4,30	1,76	1,70	1,76
6		4,05	1,51	1,46	1,42
7		3,80	1,26	1,22	1,15
8		3,60	1,06	1,03	0,93
9		3,40	0,86	0,83	0,76
10	176—179°	3,20	0,66	0,64	0,61
11		3,10	0,56	0,54	0,50
12		3,05	0,51	0,49	0,40
13		3,03	0,49	0,47	0,33
14		2,98	0,44	0,43	0,26
15		2,90	0,36	0,35	0,21
16		2,80	0,26	0,25	0,17
17		2,72	0,18	0,17	0,14
18		2,68	0,14	0,14	0,11
19		2,63	0,09	0,09	0,09
20		2,60	0,06	0,06	0,08
21		2,57	0,03	0,03	0,06

Rührgeschwindigkeit: ca. 550 Touren der Rührwelle pro Minute.

Beim Abblasen nach Schluss des Versuchs kamen 1,68 l Gas enthaltend  $O_2$  — 8,4 ccm;  $CO$  — 322 ccm;  $H_2$  — 300 ccm.

Die im Verhältnis zu früheren Versuchen grosse Kohlenoxydmenge kann nicht aus dem toten Raum des Apparates stammen. Aus ihr berechnet sich ein Kohlenoxydrestdruck von 0,03 kg/qcm.

Der Druck des Wasserdampfes plus dem Druck der Verunreinigungen des Kohlenoxydes ergibt sich dann zu 2,54 kg/qcm. Vergleichen wir diesen Wert mit dem, der sich bei der Bestimmung der Restdrucke bei dem Versuch mit der 43,5 proz. Lauge für die Endtemperatur dieses Versuches ergeben hatte, so finden wir völlige Uebereinstimmung. Dass die beiden Werte so genau bis auf 0,01 Atm. übereinstimmen, ist natürlich Zufall. Wir können aber auf alle Fälle daraus das Recht herleiten, als Restdruck bei dem ersten Teil dieses Versuches, wie wir es getan hatten, den zu nehmen, den wir mit der 43,5 proz. Lauge nach Beendigung des vorigen Versuches für die betreffende Temperatur gemessen hatten.

Die graphische Darstellung zeigt, dass der Druckfall des Kohlenoxyds einem Gesetz erster Ordnung gehorcht.

Die Berechnung der Kohlenoxydteildrucke in der Tabelle geschah nach der Formel

$$\ln p \text{ (Atm.)} = 1,61826 - 0,21076 t \text{ (Minuten)}$$

Aus den graphischen Darstellungen und ebenso aus der rechnerischen Behandlung geht für alle bisherigen Versuche hervor, das lediglich das Zeitgesetz erster Ordnung die Beobachtungen befriedigt. Das Zeitgesetz zweiter und dritter Ordnung fällt ganz ausser Betracht.

Was den Einfluss der Konzentration, der Temperatur und der Rührgeschwindigkeit auf die Reaktionskonstante betraf, so liessen sich zwar schon einige Gesetzmässigkeiten erkennen. Indessen wurde beschlossen, zunächst den Versuch zu machen, durch Ausschaltung von Fehlerquellen die Werte von  $K$  noch genauer zu bestimmen, ausserdem die Versuchsbedingungen auch in der Hinsicht zu erweitern, dass der Einfluss des Füllungs-

grades des Apparates und der von Zusätzen zur Lauge untersucht wurde.

### Versuche im grossen Masstabe, II. Gruppe.

Zunächst wurde das Manometer mit einem solchen verglichen, dass die Drucke als Quecksilbersteighöhen anzeigte und bis zu 10 Atmosphären zu messen erlaubte. Es ergab sich, dass das Manometer zwischen 0,13 und 0,19 Atmosphären zu hoch zeigte. Mit Hilfe einer Tabelle konnten dann die gemessenen Werte später umgerechnet werden. Gingen dieselben über 10 Atmosphären heraus, so wurde eine mittlere Korrektur von 0,16 Atmosphären in Abzug gebracht.

Das Thermometer, das zur Temperaturmessung diente, wurde mit einem Normalthermometer verglichen und ebenfalls eine Korrekturtabelle aufgestellt.

Da es zu hoffen war, dass bei den angewandten Korrekturen schon eine geringere Anzahl von Ablesungen genügen würde, um  $K$  hinreichend genau zu bestimmen, so sollte versucht werden mit einer Füllung des Apparates  $K$  bei verschiedenen Temperaturen zu messen. Es wurde so vorgegangen, dass, nachdem bei einer Temperatur der Druckabfall während einer gewissen Zeit abgelesen worden war, die Rührung abgestellt und weitergeheizt wurde. Bei der gewünschten höheren Temperatur wurde dann der Versuch zu Ende geführt, oder wenn das Kohlenoxyd ausreichte, nochmals auf höhere Temperatur gegangen.

Es war das nur möglich, wenn die Werte für den Wasserdampfdruck der Lauge bei den verschiedenen Versuchstemperaturen bekannt waren oder berechnet werden konnten. Denn der Restdruck wurde nur bei der Temperatur ermittelt, bei der der Versuch zu Ende geführt wurde. Bei den anderen Temperaturen musste er aus Wasserdampfdruck und der nach dem Versuch abgeblasenen Restgasmenge berechnet werden.

Für die 10 proz. Lauge, die bei den folgenden Versuchen meist zur Anwendung kam, wurden die Wasserdampfdrucke



zwischen  $108^{\circ}$  und  $143^{\circ}$  gemessen, die Erniedrigung schwankte zwischen 8,6 und 10,6 % gegenüber dem Dampfdruck des reinen Wassers. Die Messung wurde in dem grossen Apparat ausgeführt. Die verwendete Natronlauge wurde, wie auch bei allen folgenden Versuchen, durch Auflösen einer abgewogenen Menge NaOH in Stangen depuratum von Merck hergestellt und ihr Gehalt durch Titration mit eingestellter Schwefelsäure kontrolliert. Nach Einfüllen der Lauge wurde der Apparat möglichst vollständig evakuiert und dann angeheizt. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur wurden die Heizflammen so klein gedreht, dass die Temperatur nur noch langsam stieg und bei umlaufendem Rührer die Temperaturen mit den dazu gehörigen Drucken abgelesen. Nach beendetem Versuch wurde abgeblasen und aus der Menge des aufgefangenen Gases konnte die durch den Druck desselben bedingte Korrektur berechnet werden. Die Manometerablesungen wurden nach der erwähnten Korrekturtabelle umgerechnet. Da die Temperaturmessung bei dem Versuch mit demselben Thermometer ausgeführt worden war, wie es bei allen späteren Versuchen zur Anwendung kam, so brauchte später bei Verwendung der gemessenen Wasserdampfdrucke die Temperatur nicht korrigiert zu werden. Aus den Versuchen ging noch hervor, dass die relative Dampfdruckerniedrigung in dem gemessenen Temperaturintervall keine steigende oder fallende Tendenz zeigt, sodass es erlaubt war, für Temperaturen, die nicht zu weit ausserhalb des Intervalls lagen, den Dampfdruck der Lauge aus dem Dampfdruck des reinen Wassers unter Annahme einer mittleren Erniedrigung von 10 % zu berechnen. Natürlich musste dann die gemessene Temperatur korrigiert werden.

Die genaue Kenntnis der Wasserdampfdrucke und ihre Abhängigkeit von der Temperatur, war besonders von Wert, wenn, wie es bei den meisten Versuchen der Fall war, die Temperatur nicht konstant blieb. Der dadurch bedingte Fehler wurde zum Teil dadurch ausgeglichen, dass zu jeder Manometerablesung auch die Temperatur abgelesen wurde und bei Ausrechnung des betreffenden Kohlenoxydteildruckes der dazu gehörige Wasserdampfdruck verwendet wurde. Diese Ver-

besserung war übrigens auch schon bei den letzten Versuchen der vorhergehenden Serie zur Anwendung gekommen.

War ein Versuch bei einer Temperatur beendet und zeigte der Wasserdampfdruck eine Differenz gegenüber den Tabellenwerten, die nicht durch ungenügende Absorption oder durch andere aus der Restgasanalyse hervorgehende Umstände zu erklären war, so wurden die der Tabelle entnommenen Werte, die bei der Berechnung der Kohlenoxydteildrucke verwertet wurden, um den Betrag der Differenz korrigiert. Es kamen jedoch nur Differenzen von 0,02 — 0,03 Atm. vor.

War die verwendete Lauge nicht 10 proz., so wurden nach Versuchsschluss die Restdrucke jedesmal gemessen oder die Tammann'schen Werte für die Dampfdruckerniedrigung bei 100° zur Berechnung benutzt.

Dazu war allerdings die Voraussetzung zu machen, dass die relative Dampfdruckerniedrigung unabhängig von der Temperatur war. Dies ist nun streng genommen nicht der Fall, wie aus folgender thermodynamischer Behandlung hervorgeht.

Denken wir uns zu einem Mol Lauge vom Dampfdruck P, x Mole reines Wasser vom Dampfdruck P<sub>0</sub> isotherm und reversibel, also unter Leistung maximaler Arbeit hinzudestilliert, so beträgt letztere pro Mol

$$A = RT \ln \frac{P_0}{P}$$

Hierbei haben wir die Voraussetzung gemacht, dass sich P dabei nicht ändert, was nicht der Fall ist. Wenn wir aber statt der x Mole Wasser bloss einen kleinen Teil eines Mol — dx — überdestillieren, dürfen wir dies annehmen. Die Arbeit beträgt dann

$$dA = RT \ln \frac{P_0}{P} \cdot dx$$

für x Mole ist sie dann

$$A_{(x)} = RT \int_0^x \ln \frac{P_0}{P} \cdot dx$$

Um diese Arbeit mittelst der Helmholtz'schen Gleichung

$$A - \frac{T \cdot dA}{dT} = Q$$

in unserem Fall

$$A_{(x)} - \frac{T \cdot dA_{(x)}}{dT} = Q_{(x)}$$

in Beziehung zu  $Q_{(x)}$ , d. h. der Wärme, die frei wird, wenn wir ohne Leistung irgendwelcher Arbeit die  $x$  Mole Wasser mit dem einen Mol Lauge vermischen, zu bringen, bilden wir

$$\frac{TdA_{(x)}}{dT} = RT \cdot \int_0^x \ln \frac{P_0}{P} \cdot dx + RT^2 \cdot \frac{d \int_0^x \ln \frac{P_0}{P} \cdot dx}{dT}$$

und erhalten eingesetzt

$$Q_{(x)} = - RT^2 \frac{d \int_0^x \ln \frac{P_0}{P} \cdot dx}{dT}$$

dies gibt nach  $x$  differenziert

$$\frac{\partial Q_{(x)}}{\partial x} = - RT^2 \frac{\partial \ln \frac{P_0}{P}}{\partial T}$$

und da in erster Annäherung

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{P - P_0}{P}$$

$$\frac{\partial Q_{(x)}}{\partial x} = - RT^2 \cdot \frac{\partial \frac{P - P_0}{P}}{\partial T}$$

Diese Formel besagt uns, dass die Abhängigkeit der relativen Dampfdruckerniedrigung  $\frac{P - P_0}{P}$  von der Temperatur durch die Verdünnungswärme der Lauge gegeben ist. Bei schwach konzentrierten Laugen wird dieselbe fast Null sein und demnach die relative Dampfdruckerniedrigung von der Tempe-

ratur unabhängig sein. Bei konzentrierteren Laugen bekommt  $\frac{dQ_{(x)}}{dx}$  einen endlichen Wert und die relative Dampfdruckerniedrigung nimmt mit steigender Temperatur ab.

In quantitativer Beziehung können wir aus der Gleichung noch schliessen, dass  $d\frac{P - P_0}{P}$  auch dann noch klein bleiben

wird, wenn  $\frac{dQ_{(x)}}{dx}$  schon einen beträchtlichen Wert annimmt, da

$d\frac{P - P_0}{P}$  mit dem grossen Faktor  $RT^2$  in der Gleichung steht.

Die experimentelle Bestimmung der Dampfdrucke der 10 proz. Lauge hatte ergeben, dass die relative Dampfdruckerniedrigung bei dieser Konzentration von der Temperatur praktisch unabhängig ist. Bei den höheren Konzentrationen ist das nun nicht zu erwarten. Da aber die absoluten Werte der Dampfdrucke und damit auch die der relativen Dampfdruckerniedrigungen dann auch kleinere Beträge annehmen, so fällt der Fehler, den wir dadurch begehen, dass wir den Dampfdruck der Laugen auch bei Temperaturen unter und über  $100^\circ$  mittelst den von Tammann für  $100^\circ$  bestimmten relativen Dampfdruckerniedrigungen berechnen, nicht sehr in Betracht. Dies kam natürlich nur in Frage bei Temperaturen, bei denen der Restdruck nicht direkt gemessen werden konnte.

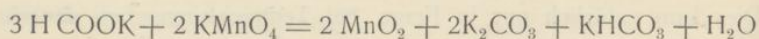
Der Einfluss eines fehlerhaften Restdruckes auf die Konstante kann übrigens nicht gross sein und wird sich immer gleich dadurch bemerkbar machen, dass die Konstante einseitig fallende oder steigende Tendenz zeigt.

Obwohl eigentlich kein Zweifel daran möglich war, dass das absorbierte Kohlenoxydgas so gut wie quantitativ zur Bildung von Formiat diente, so wurde es bei der folgenden Versuchsreihe doch unternommen, die gebildeten Mengen Formiat in der Lauge ihrem ungefähren Betrage nach zu bestimmen. Grosse Genauigkeit hätte keinen Zweck gehabt, da beim Abblasen am Ende des Versuchs immer eine gewisse

Menge der Lauge durch das ziemlich weit in den Apparat hineinragende Rohr mitgerissen wurde. Es ist das erklärlich, wenn man bedenkt, dass beim Abblasen der Druck plötzlich vermindert wird, die Lauge demnach aufkochen muss. Es fand sich demgemäss auch, dass die durch Titration nachgewiesene Menge Formiat in der Lauge immer um einen gewissen Betrag hinter der aus dem Kohlenoxydverbrauch berechneten zurückblieb.

Die Titration wurde nach der von Lieben<sup>30)</sup> ausgearbeiteten Methode in neutraler Lösung mit Kaliumpermanganat ausgeführt. Von der formiathaltigen Natronlauge wurden mit einer kleinen Pipette 2 ccm genommen, verdünnt und solange Schwefelsäure zugesetzt, bis schwach saure Reaktion eintrat; hierauf durch Zusatz von Sodalösung neutralisiert. Durch eine Vorprobe war die ungefähr notwendige Menge der Permanganatlösung vermittelt und dieselbe wurde auf einmal zugesetzt und das Ganze aufs Wasserbad gestellt. Die Lösung trübte sich sofort und nach einigem Stehen schieden sich Flocken von Mangansuperoxyd ab, die sich zu Boden setzten. Es war dann leicht zu sehen, ob die überstehende Flüssigkeit schon durch einen Ueberschuss von Permanganat gefärbt war, oder ob ein weiterer Zusatz notwendig war.

Nach Lieben loc. cit. verläuft die Oxydation der Ameisensäure durch das Permanganat nach folgender Gleichung:



Von einer Berechnung der gemessenen Kohlenoxydteildrucke in der Art, wie sie bei der vorangehenden Versuchsreihe erfolgt war, wurde abgesehen.

Statt dessen sind bei den Darstellungen der folgenden Versuche die Werte der Konstante, wie sie als Differenz der Logarithmen zweier aufeinanderfolgender Kohlenoxydteildrucke sich ergeben, angeführt. Entsprechen die benutzten Kohlenoxydteildrucke nicht Zeitintervallen von einer Minute, so sind die Werte von  $\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$  entsprechend umgerechnet. Ihre mehr

<sup>30)</sup> Wiener Monatshefte f. Chemie XIV p. 747 (1893).

oder weniger grosse Uebereinstimmung zeigt, mit welcher Genauigkeit sich der Versuch dem Gesetz erster Ordnung anpasst, und welchen Anspruch auf Genauigkeit der aus den Versuchsergebnissen graphisch ermittelte Wert für die Konstante K beanspruchen darf.

Versuche mit 10%iger Lauge.

**Versuch 7a.**

Angewandte Lauge: 5 l. Konzentration: 10% NaOH

Es wurde gepumpt auf einen Druck von 10,96 Atm.  
d. s. = 128 l Gas.

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Temperatur korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log p <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
					kg/qcm	Atm.			
0	11,54	48,5	11,38	48,1	12,40	12,00	11,83	1,073	
4	11,47	51,0	11,31	50,6	12,33	11,94	11,76	1,070	0,0008
8	11,38	52,0	11,22	51,7	12,24	11,85	11,67	1,067	0,0008
12	11,26	53,5	11,10	53,1	12,12	11,74	11,55	1,063	0,0010
16	11,13	54,0	10,97	53,6	11,99	11,61	11,42	1,058	0,0013
20	10,95	55,0	10,79	54,6	11,81	11,43	11,23	1,050	0,0020
24	10,80	55,2	10,64	54,8	11,66	11,29	11,09	1,045	0,0013
28	10,65	55,5	10,49	55,1	11,51	11,14	10,93	1,039	0,0015
32	10,46	55,6	10,30	55,2	11,32	10,96	10,75	1,031	0,0020
36	10,30	55,9	10,14	55,5	11,16	10,81	10,60	1,025	0,0015
40	10,14	55,8	9,98	55,4	11,00	10,65	10,44	1,019	0,0015
44	9,98	55,8	9,83	55,4	10,85	10,51	10,30	1,013	0,0015
48	9,80	55,8	9,67	55,4	10,69	10,35	10,14	1,006	0,0018
50	9,50	55,6	9,38	55,2	10,40	10,07	9,86	0,994	0,0015
60	9,35	55,5	9,21	55,1	10,23	9,91	9,70	0,987	0,0018

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{d t} = 0,0016$$

$$K = 0,0036 \text{ für } t = 54,9^{\circ}$$

Rührgeschwindigkeit: ca. 375 Touren der Rührwelle pro Minute.

Der Versuch wurde hier unterbrochen und der Apparat auf höhere Temperatur geheizt.

**Versuch 7b.**

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log p <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
				kg/qcm	Atm.			
0	11,00		10,84	11,86	11,48	8,20	0,914	
0,5	8,56	140	8,42	9,44	9,14	5,86	0,768	0,292
1	6,86	140	6,70	7,72	7,47	4,19	0,622	0,292
1,5	5,62		5,46	6,48	6,27	2,99	0,476	0,274
2	4,76		4,62	5,64	5,46	2,18	0,339	0,292
2,5	4,14	140	3,98	5,00	4,84	1,56	0,193	

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{d t} = 0,288$$

$$K = 0,665 \text{ für } t = 139,6^{\circ}$$

Rührgeschwindigkeit: ca. 375 Touren der Rührwelle pro Minute.

Der Versuch wurde hier abgebrochen und weiter geheizt.

**Versuch 7c.**

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Temperatur korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log p <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
					kg/qcm	Atm.			
0	7,30	165	7,16	164,9	8,18	7,92	1,59	0,201	
0,5	6,66	166,5	6,50	166,4	7,52	7,28	0,72	-0,143	0,688
1	6,35	166,5	6,19	166,4	7,21	6,98	0,42	-0,377	0,468
1,5	6,21	166,5	6,05	166,4	7,07	6,85	0,29	-0,538	0,322
2	6,13		5,97	(166,7)	6,99	6,77	0,16	-0,796	0,516
2,5	6,13	167	5,97	166,9	6,99	6,77	0,13	-0,886	0,180
11	5,90	166,3	5,74	166,2	6,76	6,54	0,00		

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{d t} = 0,420$$

$$K = 0,967 \text{ für } t = 166,5^{\circ}$$

Rührgeschwindigkeit: ca. 375 Touren der Rührwelle pro Minute.

Nach Versuchsschluss wurde nicht abgelassen sondern nach Erkalten des Apparates der Druck der Gase mit einem

Quecksilbermanometer gemessen. Derselbe betrug 46 mm Hg. Es waren also im Apparat noch 0,708 l Gas. Davon waren CO=85 ccm; O<sub>2</sub>=25 ccm.

Das Restgas übt einen Druck im Apparat aus

bei 54° — 0,07 Atm.

„ 140° — 0,09 „

„ 166° — 0,10 „

Wasserdampfdruck der Lauge aus Versuch bei

166,2°=6,44 Atm.

Wasserdampfdruck der Lauge berechnet für

166,2°=6,44 Atm.

Versuchslauge: 2 ccm verbrauchen 40,7 ccm Permanganatlösung; enthält also: 351 g Formiat. Das sind 90% von 391 g, die sich aus einem Gasverbrauch von 128 l berechnen.

### Versuch 8a.

Angewandte Lauge: 5 l. Konzentration: 10% NaOH

Es wurde gepumpt auf einen Druck von 10,22 Atm.

d. s. 120 l Gas.

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log p <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
				kg/qcm	Atm			
0	11,80		11,64	12,66	12,26	11,97	1,078	0,008
2	11,36	67	11,20	12,22	11,83	11,53	1,062	0,008
4	10,97	69	10,81	11,83	11,45	11,12	1,046	0,008
6	10,58		10,42	11,44	11,08	10,74	1,031	0,009
8	10,16		10,00	11,02	10,67	10,32	1,014	0,009
10	9,70	72,5	9,58	10,60	10,27	9,90	0,996	0,010
12	9,30	73,3	9,15	10,17	9,85	9,47	0,976	0,009
14	8,90	73,5	8,76	9,78	9,47	9,09	0,959	0,009
16	8,52		8,38	9,40	9,10	8,72	0,941	0,010
18	8,16	74,5	8,00	9,02	8,74	8,35	0,922	0,010
20	7,74	74,3	7,62	8,64	8,37	7,98	0,902	0,010
22	7,40	75,0	7,26	8,28	8,02	7,62	0,882	0,009
24	7,10	75,0	6,95	7,97	7,72	7,32	0,865	0,010
26	6,76		6,62	7,64	7,39	6,99	0,845	0,010
28	6,47	75,2	6,31	7,33	7,10	6,69	0,825	0,009
30	6,20	75,2	6,04	7,06	6,84	6,43	0,808	



Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{d t} = 0,0097$$

$$K = 0,022 \text{ für } t = 74^{\circ}$$

Rührgeschwindigkeit: ca. 375 Touren der Rührwelle pro Minute.

Der Versuch wurde hier abgebrochen und der Apparat auf höhere Temperatur geheizt.

### Versuch 8b.

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log p <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
				kg/qcm	Atm.			
0	6,40	89	6,24	7,26	7,03	6,38	0,805	
1	5,92	90	5,76	6,76	6,54	5,86	0,768	0,037
2	5,52	90,3	5,37	6,39	6,19	5,51	0,741	0,027
3	5,18	90,5	5,00	6,02	5,83	5,14	0,711	0,030
4	4,78	90,5	4,64	5,66	5,48	4,79	0,680	0,031
5	4,50	90,9	4,38	5,40	5,23	4,53	0,656	0,024
6	4,20	91	4,04	5,06	4,90	4,20	0,623	0,033
7	3,96	91	3,78	4,80	4,65	3,95	0,597	0,026
8	3,62	91	3,47	4,49	4,35	3,65	0,562	0,035

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{d t} = 0,030$$

$$K = 0,068 \text{ für } t = 90,3^{\circ}$$

Rührgeschwindigkeit: ca. 375 Touren der Rührwelle pro Minute.

Der Versuch wurde hier unterbrochen und der Apparat auf höhere Temperatur geheizt.

### Versuch 8c.

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log p <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
				kg/qcm	Atm.			
0	5,00		4,83	5,85	5,66	3,72	0,571	
1	3,88	122,7	3,71	4,73	4,58	2,64	0,422	0,149
2	3,10	123,0	2,94	3,96	3,84	1,88	0,274	0,148
3	2,54	123,8	2,39	3,41	3,30	1,30	0,114	0,160
4	2,23	124,5	2,06	3,08	2,98	0,94	-0,027	0,141
5	1,98	125	1,82	2,84	2,75	0,69	-0,161	0,134
19,5	1,27	125	1,11	2,13	2,06	0,00	—	

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{dt} = 0,152$$

$$K = 0,348 \text{ für } t = 123^\circ$$

Rührgeschwindigkeit: ca. 375 Touren der Rührwelle pro Minute.

Beim Abblasen nach Schluss des Versuchs kamen 620 ccm Gas enthaltend O<sub>2</sub> = 13 ccm; CO = 68 ccm.

Das Restgas übt im Apparat einen Druck aus von: 0,06 Atm. bei 73° — 124°.

Wasserdampfdruck der Lauge berechnet

aus Versuch 2,00 Atm. für 125°

„ Tabelle 2,02 „ „ 125°

### Versuch 9a.

Angewandte Lauge: 5 l. Konzentration: 10% NaOH

Es wurde gepumpt auf einen Druck von 10,30 Atm., d. s. 121 l Gas.

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Temperatur korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log p <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
					kg/qcm	Atm.			
0	12,20	89	12,04	88,6	13,06	12,64	11,93	1,077	
1	11,16	91	11,00	90,7	12,02	11,64	10,89	1,037	0,040
2	10,30	91,5	10,14	91,2	11,16	10,81	10,04	1,002	0,035
3	9,47	92,1	9,31	91,8	10,33	10,00	9,21	0,964	0,038
4	8,72	93	8,60	92,6	9,62	9,32	8,51	0,930	0,034
5	8,00	93,3	7,85	92,9	8,87	8,59	7,77	0,890	0,040

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{dt} = 0,036$$

$$K = 0,083 \text{ für } t = 91,8^\circ$$

Rührung: 375 Touren der Rührwelle pro Minute.

Der Versuch wurde unter verstärkter Rührung fortgeführt.

### Versuch 9b.

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Temperatur korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log p <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
					kg/qcm	Atm.			
0	6,67	93,3	6,51	93	7,53	7,29	6,46	0,810	
1	6,12	93,3	5,96	92,9	6,98	6,76	5,94	0,774	0,036
2	5,55	93,2	5,40	92,9	6,42	6,22	5,40	0,732	0,042
3	5,08	93,2	4,91	92,9	5,93	5,74	4,92	0,692	0,040
4	4,60	93,2	4,46	92,9	5,48	5,30	4,48	0,651	0,041
5	4,24	93,2	4,08	92,9	5,10	4,94	4,12	0,615	0,036
6	3,90	93,2	3,73	92,9	4,75	4,60	3,78	0,578	0,037

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{dt} = 0,041$$

$$K = 0,094 \text{ für } t = 92,9^\circ$$

Rührung: 560 Touren der Rührwelle pro Minute.

Der Versuch wurde hier abgebrochen und weiter geheizt.

### Versuch 9c.

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Temperatur korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log p <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
					kg/qcm	Atm.			
0	4,10	100	3,94	99,5	4,96	4,80	3,79	0,579	
1	3,60	102,8	3,45	102,2	4,47	4,33	3,23	0,509	0,070
2	3,23	102,7	3,07	102,1	4,09	3,96	2,87	0,458	0,051
3	2,85	102,7	2,69	102,1	3,71	3,59	2,50	0,398	0,060
4	2,50	102,9	2,35	102,3	3,37	3,26	2,16	0,335	0,063
5	2,26	103	2,09	102,4	3,11	3,01	1,90	0,279	0,056
6	2,00	103	1,83	102,4	2,85	2,76	1,65	0,218	0,061
7	1,80	103	1,64	102,4	2,66	2,57	1,46	0,161	0,057

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{d t} = 0,060$$

$$K = 0,138 \text{ für } t = 102,2^{\circ}$$

Rührung: 375 Touren der Rührwelle pro Minute.

Der Versuch wurde mit schneller Rührung fortgesetzt.

### Versuch 9d.

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Temperatur korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log p <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
					kg/qcm	Atm			
0	1,12	103	0,97	102,4	1,99	1,93	0,82	0,914	0,081
1	0,98		0,83		1,85	1,79	0,68	0,833	0,077
2	0,86		0,71		1,73	1,68	0,57	0,756	0,084
3	0,75		0,61		1,63	1,58	0,47	0,672	0,104
4	0,67	103	0,51	102,4	1,53	1,48	0,37	0,568	

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{d t} = 0,081$$

$$K = 0,187 \text{ für } t = 102,4^{\circ}$$

Rührung: 560 Touren der Rührwelle pro Minute.

Der Versuch wurde hier abgebrochen und der Apparat auf höhere Temperatur geheizt.

### Versuch 9e.

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log p <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
				kg/qcm	Atm.			
0	1,15	114,7	1,00	2,02	1,96	0,37	-0,432	0,137
1	1,07	115	0,92	1,94	1,88	0,27	-0,569	0,152
2	1,01	115,3	0,86	1,88	1,82	0,19	-0,721	0,200
3	0,96	116	0,82	1,84	1,78	0,12	-0,921	
6	1,00	118,4	0,85	1,87	1,81	0,00	—	

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{d t} = 0,140$$

$$K = 0,322 \text{ für } t = 114,4^{\circ}$$

Rührung: 560 Touren der Rührwelle pro Minute.  
 Beim Ablassen nach Schluss des Versuchs kamen 1,25 l Gas.  
 Das Restgas übt im Apparat einen Druck aus von:

0,13 Atm. bei 103° — 118°  
 0,12 Atm. bei 93°

Wasserdampfdruck der Lauge berechnet aus

Versuch: 1,68 Atm. bei 118,4°  
 Tabelle: 1,68 " " 118,4°

Versuchslauge: 2 ccm verbrauchen 44 ccm Permanganat  
 enthält also 319 g Formiat, das sind 87% von 366 g, die sich  
 aus einem Gasverbrauch von 120 l berechnen.

### Versuch 10a.

Angewandte Lauge: 5 l. Konzentration: 10% NaOH.

Zusatz: 400 g Quarzsand. Es wurde gepumpt auf einen  
 Druck von 11,19 Atm., d. s. 131 l Gas.

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Temperatur korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log p <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
					kg/qcm	Atm.			
0	12,40	58	12,24	58	13,26	12,84	12,57	1,099	0,002
2	12,33	64	12,17	64	13,19	12,77	12,45	1,095	0,004
4	12,14	67	11,98	66,9	13,00	12,59	12,24	1,088	0,007
6	11,80	69	11,64	68,8	12,66	12,26	11,89	1,075	0,007
8	11,46	72	11,30	71,7	12,32	11,93	11,52	1,062	0,009
10	11,00	73-74	10,84	73,2	11,86	11,48	11,06	1,044	

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{dt} = 0,0065$$

$$K = 0,015 \text{ für } t = 69^\circ$$

Rührgeschwindigkeit: ca. 375 Touren der Rührwelle pro  
 Minute.

Der Versuch wurde hier abgebrochen und weiter geheizt.

### Versuch 10b.

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log P <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
				kg/qem	Atm			
0	11,20	133	11,04	12,06	11,68	8,83	0,946	0,244
0,5	9,20	136	9,05	10,07	9,75	5,66	0,824	0,234
1	7,67	137	7,52	8,54	8,27	5,09	0,707	0,217
1,5								
2	5,65	137,5	5,49	6,51	6,30	3,09	0,490	0,230
2,5	4,94	137,7	4,77	5,79	5,60	2,37	0,375	0,216
3	4,40	138	4,26	5,28	5,11	1,85	0,267	0,077
4	4,11	138,1	3,95	4,97	4,81	1,55	0,190	0,327
5	3,29	138,4	3,13	4,15	4,02	0,73	-0,137	0,164
6	3,07	138,7	2,91	3,93	3,81	0,50	-0,301	0,199
8	2,86	139,5	2,70	3,72	3,60	0,20	-0,699	
14	2,78	140,8	2,64	3,66	3,54	0,00	—	

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{dt} = 0,224$$

$$K = 0,516 \text{ für } t = 136,6^{\circ}$$

Rührgeschwindigkeit: ca. 375 Touren der Rührwelle pro Minute.

Beim Abblasen nach Schluss des Versuchs kamen 1,1 l Gas enthaltend O<sub>2</sub> — 22 ccm; CO — 112 ccm.

Das Restgas übt im Apparat einen Druck aus von:

0,11 Atm. bei 70°

0,13 " " 140°

Wasserdampfdruck der Lauge berechnet aus

Versuch: 3,41 Atm. für 140,8°

Tabelle: 3,28 " " 140,8°

### Versuch 11a.

Angewandte Lauge: 5 l. Konzentration: 10 % NaOH.  
Zusatz: 300 g grobes Eisenpulver. Es wurde gepumpt auf einen Druck von 10,35 Atm., d. s. 121 l Gas.

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log p <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
				kg/qcm	Atm.			
0	14,20	112	14,04	15,06	14,58	12,30	1,090	
0,5	12,30	113,5	12,14	13,16	12,74	10,40	1,017	0,146
1	10,60	114	10,44	11,46	11,10	8,74	0,942	0,150
1,5	9,26	114,5	9,10	10,12	9,80	7,42	0,870	0,144
2	8,10	114	7,93	8,95	8,67	6,31	0,800	0,140

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{d t} = 0,147$$

$$K = 0,337 \text{ für } t = 112,5^{\circ}$$

Rührgeschwindigkeit: ca. 375 Touren der Rührwelle pro Minute.

Der Versuch wurde hier abgebrochen und am folgenden Tage erst fortgesetzt.

### Versuch 11b.

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Temperatur korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log p <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
					kg/qcm	Atm.			
0	3,92	91,5	3,74	91,2	4,76	4,61	2,98	0,474	
2	3,46	92,5	3,30	92,2	4,32	4,18	2,52	0,401	0,037
4	3,08	93,2	2,92	92,8	3,94	3,81	2,14	0,330	0,036
6	2,66	93,9	2,51	93,5	3,53	3,42	1,73	0,238	0,046
7	2,52	93,9	2,37	93,5	3,39	3,28	1,59	0,201	0,037

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{d t} = 0,036$$

$$K = 0,084 \text{ für } t = 91,7^{\circ}$$

Rührgeschwindigkeit: ca. 375 Touren der Rührwelle.

Der Versuch wurde hier abgebrochen und weiter geheizt.

**Versuch 11c.**

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log p <sub>CO</sub>	Δ log p
				kg/qcm	Atm.			Δ t
0	4,80	131	4,65	5,67	5,49	2,35	0,371	0,310
1	3,92	135	3,74	4,76	4,61	1,15	0,061	0,283
2	3,40	136	3,24	4,26	4,13	0,60	-0,222	0,234
3	3,14	136	2,98	4,00	3,88	0,35	-0,456	0,289
4	3,00	136	2,81	3,83	3,71	0,18	-0,745	0,352
5	2,90	136,2	2,73	3,75	3,63	0,08	-1,097	0,302
7	2,86	136,5	2,70	3,72	3,60	0,02	-1,700	
11	2,76	136	2,62	3,64	3,53	0,00	—	

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{d t} = 0,271$$

$$K = 0,623 \text{ für } t = 135,1^{\circ}$$

Rührgeschwindigkeit: ca. 375 Touren der Rührwelle.

Beim Abblasen nach Schluss des Versuches kamen 8,21 Gas, enthaltend O<sub>2</sub> = 16 ccm; CO = 33 ccm; H<sub>2</sub> = 5625 ccm.

Das Restgas übt im Apparat einen Druck aus von:

0,88 Atm. bei 93°

0,93 " " 114°

0,98 " " 136°

Wasserdampfdruck der Lauge berechnet aus

Versuch: 2,55 Atm. bei 136°

Tabelle: 2,83 " " 136°

Die Differenz mag darin ihre Erklärung finden, dass ein Teil des Wasserstoffgases erst beim Abblasen aus der Lösung entwich, so dass bei dem Versuch der Druck des Restgases in Wirklichkeit kleiner als berechnet war, woraus dann ein grösserer Betrag für den Wasserdampfdruck der Lauge folgt.

Versuchslauge: 2 ccm verbrauchen 48 ccm Permanganat, enthält also 331 g Formiat, das sind 90 % von 370 g, die sich aus dem Gasverbrauch berechnen.



### Versuch 12a.

Angewandte Lauge: 4,6 l. Konzentration: 10% NaOH  
 Zusatz: 400 ccm einer 33proz. Lösung von grüner Seife.  
 Es wurde gepumpt auf einen Druck von 9,02 Atm.,  
 d. s. 106 l Gas.

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log p <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
				kg/qcm	Atm.			
0	8,50	111	8,36	9,38	9,08	7,65	0,884	
0,5	7,26	111	7,10	8,12	7,86	6,43	0,808	0,152
1	6,14		5,98	7,00	6,78	5,35	0,728	0,160
1,5	5,20	111	5,03	6,05	5,86	4,43	0,646	0,164
2	4,40		4,26	5,28	5,11	3,68	0,566	0,160
2,5	3,86	111	3,69	4,71	4,56	3,13	0,496	0,140
3	3,28	111,2	3,12	4,14	4,01	2,58	0,412	0,168

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{d t} = 0,157$$

$$K = 0,360 \text{ für } t = 110,3^{\circ}$$

Rührgeschwindigkeit: ca. 375 Touren der Rührwelle pro Minute.

Der Versuch wurde hier abgebrochen und weiter geheizt.

### Versuch 12b.

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log p <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
				kg/qcm	Atm.			
0	3,00	133,7	2,81	3,83	3,71	0,90	-0,046	
1	2,34	(133,3)	2,19	3,21	3,10	0,33	-0,482	0,436
2	2,12	(132,7)	1,95	2,97	2,87	0,14	-0,854	0,372
3	2,00	132,3	1,83	2,85	2,75	0,06	-1,222	0,368
6,5	1,98	133	1,82	2,84	2,75	0,00		

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{d t} = 0,370$$

$$K = 0,851 \text{ für } t = 132,4^{\circ}$$

Rührgeschwindigkeit: ca. 375 Touren der Rührwelle pro Minute.

Beim Abblasen nach Schluss des Versuchs kamen 1,1 l Gas, enthaltend  $O_2 = 35$  ccm;  $CO = 143$  ccm.

Das Restgas übt im Apparat einen Druck aus von  
 0,12 Atm. bei  $111^{\circ}$   
 0,13 " "  $132^{\circ}$

Wasserdampfdruck der Lauge berechnet aus  
 Versuch: 2,62 Atm. für  $133^{\circ}$   
 Tabelle: 2,59 " "  $133^{\circ}$

### Versuch 13.

Angewandte Lauge: 5 l. Konzentration: 10 % NaOH.

Zusatz: 10 ccm Ammoniakwasser, enthaltend 2,62 l  $NH_3$ .

Es wurde gepumpt auf einen Druck von 8,77 Atm., d. s. 102 l Gas.

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log p <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
				kg/qcm	Atm.			
0	12,20	109	12,04	13,06	12,64	11,33	1,054	
1	10,32		10,16	11,18	10,83	9,52	0,979	0,075
2	8,76	109,5	8,64	9,66	9,35	8,03	0,905	0,074
3	7,34	110	7,21	8,23	7,97	6,64	0,822	0,083
4	6,16		6,00	7,02	6,80	5,45	0,736	0,086
5	5,12		4,94	5,96	5,77	4,40	0,643	0,093
6	4,24	110,8	4,08	5,10	4,94	3,57	0,553	0,090
7	3,56		3,42	4,44	4,30	2,92	0,465	0,088
10	2,20		2,03	3,05	2,95	1,54	0,188	
12	1,66	111,6	1,49	2,51	2,43	1,02	0,009	0,090
14	1,32	111,7	1,17	2,19	2,12	0,70	-0,155	0,082
16	1,08		0,93	1,95	1,89	0,47	-0,328	0,087
18	0,90	111,7	0,75	1,77	1,73	0,29	-0,538	0,105
20	0,80	111,5	0,65	1,67	1,62	0,21	-0,678	0,070
22	0,73	111,6	0,59	1,61	1,56	0,15	-0,824	0,073
24	0,72	112	0,58	1,60	1,55	0,12	-0,921	0,049
34	0,62	111,9	0,46	1,48	1,43	0,00		

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{d t} = 0,088$$

$$K = 0,203 \text{ für } t = 110,5$$

Rührgeschwindigkeit: ca. 375 Touren der Rührwelle pro Minute.

Beim Abblasen nach Schluss des Versuchs kamen 1,15 l Gas, enthaltend O<sub>2</sub> — 20 ccm; CO — 114 ccm.

Das Restgas übt im Apparat bei 112° einen Druck aus von 0,11 Atm.

Wasserdampfdruck der Lauge berechnet aus

Versuch: 1,32 Atm. für 111,9°

Tabelle: 1,35 " " 111,9°

Versuchslauge: 2 ccm verbrauchen 33 ccm Permanganatlösung, enthält also 285 g Formiat, das sind 84 % von 340 g, die sich aus dem CO Verbrauch berechnen.

#### Diskussion der Versuche mit der 9–10proz. Lauge.

Zunächst seien in einer Tabelle die Resultate der Versuche mit der 9 und 10proz. Lauge zusammengestellt. Es sei gestattet, vorauszuschicken, dass der Einfluss kleiner Konzentrationsunterschiede in dem Gebiet der 9 und 10proz. Lauge unwesentlich ist, so dass diese Versuche zusammen besprochen werden können.

Nummer des Versuchs	Tempe- ratur	Rühr- geschwin- digkeit	Besonderes	Atm. Wasser- dampfdruck der Lauge	Konstante
1	129 <sup>0</sup>	370	—	2,50	0,376
2	158,5 <sup>0</sup>	370	—	5,34	1,107
3	175 <sup>0</sup>	370	—	8,07	1,663
4	156 <sup>0</sup>	570	—	5,25	1,813
7a	55 <sup>0</sup>	375	—	0,13	0,0036
7b	139,5 <sup>0</sup>	375	—	3,19	0,665
7c	166,5 <sup>0</sup>	375	—	5,49	0,967
8a	74 <sup>0</sup>	375	—	0,33	0,022
8b	90,5 <sup>0</sup>	375	—	0,63	0,068
8c	123 <sup>0</sup>	375	—	1,93	0,348
9a	92 <sup>0</sup>	375	—	0,67	0,083
9b	93 <sup>0</sup>	560	—	0,69	0,094
9c	102 <sup>0</sup>	375	—	0,97	0,138
9d	102,5 <sup>0</sup>	560	—	0,98	0,187
9e	114,5 <sup>0</sup>	560	—	1,48	0,322
10a	69 <sup>0</sup>	375	Zusatz von Quarzsand	0,27	0,015
10b	136,5 <sup>0</sup>	375	"	2,91	0,516
11a	112,5 <sup>0</sup>	375	Zusatz von Eisenpulver	1,40	0,337
11b	92 <sup>0</sup>	375	"	0,66	0,084
11c	135 <sup>0</sup>	375	"	2,79	0,623
12a	110,5 <sup>0</sup>	375	Seifenlösung	1,31	0,360
12b	132,5 <sup>0</sup>	375	"	2,58	0,851
13	110,5 <sup>0</sup>	375	Zusatz von Ammoniak	1,28	0,203

Tragen wir die Werte der Konstanten der Versuche die mit normaler Rührung und ohne Zusätze gemacht sind, als Funktion der Temperatur in ein Coordinatensystem ein, so sehen wir, dass die so erhaltenen Punkte ziemlich eindeutig eine Kurve festlegen. Nur der Wert der Konstante von Versuch 7c fällt aus der Reihe der übrigen heraus. Wenn wir aber den Versuch selbst ansehen, so ist es klar, dass dem Wert keine grosse Bedeutung zukommen kann, da bei der Grösse des Wasserdampfdruckes und der Kleinheit der Kohlenoxyddrucke, die gemessen wurden, die Versuchsfehler sehr ins Gewicht fallen mussten.

Die Kurve zeigt, dass der absolute Wert der Konstante mit der Temperatur stark zunimmt. Das Bild wird anders, wenn

wir den Gang des Temperaturkoeffizienten betrachten, der in folgender Tabelle dargestellt ist. Die Zahlen sind der Quotient des Zuwachses der Konstante für das Intervall von  $10^{\circ}$  und dem Werte der Konstante selbst für die niedrigere der beiden Temperaturen.

Temperatur	Konstante	$\Delta$	$\frac{\Delta}{1000 \text{ K}}$
$55^{\circ}$	0,0036	6,4	1,8
$65^{\circ}$	0,010	14	1,4
$75^{\circ}$	0,024	26	1,1
$85^{\circ}$	0,050	44	0,9
$95^{\circ}$	0,094	64	0,7
$105^{\circ}$	0,158	82	0,5
$115^{\circ}$	0,240	130	0,5
$125^{\circ}$	0,370	185	0,5
$135^{\circ}$	0,555	225	0,4
$145^{\circ}$	0,780	250	0,3
$155^{\circ}$	1,030		
$165^{\circ}$			

Wie wir sehen, ist der Temperaturkoeffizient zunächst sehr gross, um dann zu fallen und bei einem wesentlich kleineren Wert annähernd konstant zu werden. Dieser Umstand deutet darauf hin, dass der die Schnelligkeit der Reaktion bestimmende Vorgang bei niedriger Temperatur anderer Natur ist, als bei hoher, sodass wir es nicht mit einer einheitlichen Reaktion sondern einer zusammengesetzten zu tun haben. Sehr nahe liegt dann die Vermutung, dass der bestimmende Faktor bei niedriger Temperatur chemischer, bei hoher physikalischer Natur ist.

Ihre wesentlichste Stütze findet diese Anschauung in dem Einfluss der Rührgeschwindigkeit, der in seiner Abhängigkeit von der Temperatur in folgender Tabelle dargestellt ist. Sie gibt den durch schnelleres Rühren bewirkten relativen Zuwachs X der Konstante in Prozenten der relativen Zunahme der Rührgeschwindigkeit an.

Nummer des Versuchs	K	Tourenzahl	Temperatur	K für Tourenzahl 370 der Kurve entnommen	x %
9b	0,094	560	93 <sup>0</sup>	0,086	18,5
9d	0,187	560	102,5 <sup>0</sup>	0,140	66,7
9e	0,322	560	114,5 <sup>0</sup>	0,238	71,4
4	1,813	570	156 <sup>0</sup>	1,060	135,7

Bei gewöhnlicher Temperatur hat die Rührung nach Berthelot keinen Einfluss.

Wir sehen, dass der Einfluss der Rührgeschwindigkeit bei tiefer Temperatur gering ist und bei hoher Temperatur sehr stark wird. Dieser Umstand spricht ausserordentlich dafür, dass bei niedriger Temperatur ein rein chemischer Vorgang nicht heterogener sondern homogener Natur die Schnelligkeit der Reaktion bestimmt, der erfahrungsgemäss durch Rühren nur in geringem Masse beschleunigt werden kann, während bei hoher Temperatur der physikalische Teil der Reaktion allmählich in den Vordergrund tritt und schliesslich allein massgebend wird, was dann natürlich einen steigenden und schliesslich ausschlaggebenden Einfluss der Rührgeschwindigkeit zur Folge haben muss.

Hierfür sprechen auch die Versuche, bei denen mit einem Zusatz von Eisenpulver gearbeitet wurde. Bei 92<sup>0</sup> (Versuch 11b) hat der Zusatz nur einen geringen Einfluss auf die Konstante. Dieselbe wächst um 9,1%. Bei 112,5<sup>0</sup> (Versuch 11a) wächst sie durch den Zusatz um 54,6%. Zunächst ist festzustellen, dass der Zusatz nicht chemisch katalytisch wirkt, denn bei der grossen Eisenoberfläche des Apparates im Inneren käme eine so geringe Vermehrung, wie sie durch das Pulver bewirkt werden könnte, wohl kaum in Betracht. Dagegen ist es leicht verständlich, dass das Pulver, wenn es bei der Rührung mit herumgeschleudert wird, die Berührungsfläche zwischen Gas und Lauge wesentlich vergrössert, also wie eine Verstärkung der Rührung wirkt. Dann muss aber auch, wie es ja der Fall ist, der Einfluss des Zusatzes bei niedrigerer Temperatur kleiner sein wie bei höherer. Die Vergrösserung der Konstante durch den Seifenzusatz wird wohl auch auf eine durch die Schaumbildung

hervorgerufene Vermehrung der Berührungsfläche zwischen Gas und Lauge zurückgeführt werden können.

Der Zusatz von Quarzsand und Ammoniak hatte keine wesentliche Steigerung der Konstante zur Folge.

Der Gedanke, dass der Wasserdampf an der Reaktion beteiligt sei, legte es nahe, das Verhältnis der Konstante zu dem jeweiligen Wasserdampfdruck der Lauge zu untersuchen. Folgende Tabelle gibt den Wert dieses Quotienten für verschiedene Versuchstemperaturen.

Nummer des Versuchs	Temperatur	$K/p_{\text{H}_2\text{O}}$
7a	55 <sup>0</sup>	0,03
8a	74 <sup>0</sup>	0,07
8b	90,5 <sup>0</sup>	0,11
9a	92 <sup>0</sup>	0,12
9c	102 <sup>0</sup>	0,14
8c	123 <sup>0</sup>	0,18
1	129 <sup>0</sup>	0,15
7b	139,5 <sup>0</sup>	0,21
2	158,5 <sup>0</sup>	0,21
7c	166,5 <sup>0</sup>	0,15
3	175 <sup>0</sup>	0,21

Von einer gewissen Temperatur an wird das Verhältnis zwischen Konstante und Wasserdampfdruck der Lauge konstant. Dies spricht scheinbar dafür, dass der Wasserdampf bei der Reaktion beteiligt ist, und dass der chemische Teil der Reaktion sich in der Gasphase abspielt.

Man würde sich das folgendermassen vorstellen können. Im Gasraum des Apparates bildet sich Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Wasserdampf in bestimmter Konzentration, wie sie dem Gleichgewicht entspricht. Diese Konzentration wird sehr klein sein, da sich Ameisensäure bekanntlich beim Erhitzen auf 150—200<sup>0</sup> so gut wie vollständig zersetzt und sich, wie ein Versuch zeigte, bei 200<sup>0</sup> selbst bei Anwendung hoher Kohlenoxyd- und Wasserdampfdrucke Ameisensäure nur in kaum nachweisbaren Mengen bildet. Die Lauge würde dann bloss den

Zweck erfüllen, diese Ameisensäure aus dem Gasraum auszuwaschen. Diese Anschauung verträgt sich gut mit der Tatsache, dass die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl dem jeweiligen Kohlenoxyd, wie Wasserdampfdruck proportional ist.

Auch der bei niederer Temperatur gefundene grosse Wert des Temperaturkoeffizienten und die Unabhängigkeit der Konstante von der Rührung spricht nicht gegen diese Auffassung, denn man könnte annehmen, dass bei tiefen Temperaturen sich das Gleichgewicht in der Gasphase nicht mehr momentan einstellt, so dass nicht, wie bei hohen Temperaturen, die Schnelligkeit des Auswaschens und die Konzentration der Ameisensäure in der Gasphase, sondern nur die der chemischen Reaktion in der Gasphase für die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges massgebend sein wird.

Das konstante Verhältnis zwischen Konstante und Wasserdampfdruck, wie wir es bei hohen Temperaturen bei den Versuchen mit der 9—10proz. Lauge gefunden hatten und das, wie wir späterhin sehen werden, sich auch bei den Versuchen mit anderen Konzentrationen wiederfindet, birgt im Lichte der angeführten Theorie, die den chemischen Teil der Reaktion in den Gasraum verlegt, die notwendige Folgerung in sich, dass die Gleichgewichtskonstante:

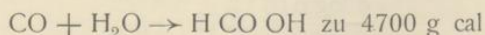
$$K_p = \frac{P_{H_2O} \cdot P_{CO}}{P_{HCOOH}}$$

praktisch unabhängig von der Temperatur ist. Dieser Schluss bedingt seinerseits, dass die Wärmetönung der Reaktion sehr klein ist, denn aus der van't Hoff'schen Formel

$$\ln \frac{K}{K^1} = \frac{Q}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^1} \right)$$

geht ohne weiteres hervor, dass nur für  $Q = 0$ ,  $K$  konstant wird.

Aus den Bildungswärmen von  $HCOOH$  (91600 g cal),  $H_2O$  (58000 g cal) und  $CO$  (29000 g cal) ergibt sich die Wärmetönung der Reaktion



Sie ist also in der Tat sehr klein.



Die Schwierigkeiten, die mit der Annahme der Theorie verbunden sind, liegen an anderer Stelle, und werden später erörtert werden.

Der Einfluss der Temperatur war somit klargestellt; es blieb nun noch zu untersuchen, ob derselbe bei anderen Konzentrationen der Lauge dasselbe Bild zeigte und wie sich der Einfluss der Konzentration selbst geltend machte. Es sei hier daran erinnert, dass der Umstand, dass die Konzentration nicht die nach dem Massenwirkungsgesetz zu erwartende Rolle zu spielen schien, wie aus dem angeführten englischen Patent der Firma R. Koepp & Co. hervorgeht, der Ausgangspunkt für vorliegende Arbeit war.

### Versuche mit anderen Konzentrationen.

Versuche mit 15%iger Lauge.

#### Versuch 15a.

Angewandte Lauge: 5 l. Konzentration: 15% NaOH

Kohlenoxyd wurde bis auf einen Druck von 9 Atm. in den Apparat gepresst. Zwischen den einzelnen Versuchsabschnitten wurde neues Gas eingeführt.

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Temperatur korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log p <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
					kg/qcm	Atm.			
0	9,34	74,5	9,20	74	10,22	9,90	9,38	0,972	
2	8,75	75,7	8,63	75,2	9,65	9,34	8,80	0,945	0,014
4	8,27	76	8,08	75,5	9,10	8,81	8,26	0,917	0,014
6	7,66	76,7	7,51	76,2	8,53	8,26	7,70	0,887	0,015
8	7,09	77,6	6,93	77	7,95	7,70	7,14	0,854	0,017
10	6,50	78,5	6,34	77,9	7,36	7,13	6,55	0,816	0,019
12	5,96	78,7	5,80	78	6,82	6,60	6,02	0,780	0,018
14	5,44	79,3	5,28	78,6	6,30	6,10	5,51	0,741	0,020
16	4,94	79,5	4,78	78,7	5,80	5,71	5,12	0,709	0,016

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{d t} = 0,019$$

$$K = 0,043 \text{ für } t = 77,8^\circ$$

Rückgeschwindigkeit: ca. 375 Touren der Rührwelle pro Minute.

Der Versuch wurde unterbrochen und der Apparat auf höhere Temperatur geheizt.

### Versuch 15b.

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Temperatur korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log P <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
					kg/qcm	Atm.			
0	8,00	101	7,84	100,4	8,86	8,58	7,49	0,875	0,054
1	7,11	102	6,95	101,4	7,97	7,71	6,62	0,821	0,063
2	6,25	102,6	6,08	102	7,10	6,87	5,73	0,758	0,062
3	5,46	103	5,30	102,4	6,32	6,12	4,96	0,696	0,071
4	4,71	105	4,57	103,4	5,59	5,41	4,22	0,625	

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{d t} = 0,063$$

$$K = 0,145 \text{ für } t = 101,9^{\circ}$$

Rührgeschwindigkeit: ca. 375 Touren der Rührwelle pro Minute.

Der Versuch wurde nochmals unterbrochen und der Apparat auf höhere Temperatur gebracht.

### Versuch 15c.

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log P <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
				kg/qcm	Atm.			
0	6,60	129	6,44	7,46	7,22	4,85	0,686	0,138
1	5,30	130	5,14	6,16	5,97	3,53	0,548	0,145
2	4,27	130	4,11	5,13	4,97	2,53	0,403	0,138
3	3,54	130	3,40	4,42	4,28	1,84	0,265	

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{d t} = 0,140$$

$$K = 0,322 \text{ für } t = 129,6^{\circ}$$

Rührgeschwindigkeit: ca. 375 Touren der Rührwelle pro Minute.

Der Versuch wurde bei noch höherer Temperatur bis zum völligen Aufbrauch des Kohlenoxyds fortgesetzt und dann der Apparat unter fortgesetzter Rührung langsamer Abkühlung überlassen zur Bestimmung der Restdrucke für die Versuchstemperatur zwischen 129° und 130°. Die Erniedrigung des Dampfdrucks der Lauge gegenüber dem des reinen Wassers ergab sich zwischen 129° und 139° mit ziemlicher Konstanz zu 17 %.

Bei 100° beträgt der Wert nach Tammann 16%. Diese Zahl wurde bei der Berechnung der Restdrucke in den beiden ersten Versuchsabschnitten 15a und 15b benutzt.

Nach Schluss des Versuchs wurde abgeblasen. Es kamen 2,15 l Gas. Dieselben üben im Apparat einen Druck aus von

0,22	Atm.	bei	77°
0,24	"	"	103°
0,25	"	"	130°

### Versuch 16a.

Angewandte Lauge: 5 l. Konzentration: 15 % NaOH.

Zunächst wurde Kohlenoxyd bis auf einen Druck von etwa 10 Atm. eingepresst. Vor dem letzten Versuchsabschnitt wurde die Kohlenoxydfüllung erneuert.

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Temperatur korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log p <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
					kg/qcm	Atm.			
0	9,10	88	8,96	87,4	9,98	9,66	9,07	0,958	0,022
2	8,26	88,3	8,08	87,7	9,10	8,81	8,22	0,915	0,024
4	7,34	88,6	7,21	88	8,23	7,97	7,37	0,868	0,026
6	6,52	89	6,37	88,5	7,39	7,15	6,54	0,816	0,027
8	5,74	89,2	5,60	88,7	6,62	6,41	5,80	0,763	

Rührgeschwindigkeit: ca. 370 Touren der Rührwelle pro Minute.

Versuch mit verstärkter Rührung fortgesetzt.

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Temperatur korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log p <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
					kg/qcm	Atm.			
10	4,86	89,3	4,70	88,8	5,72	5,54	4,92	0,692	
12	4,12	89,5	3,96	89	4,98	4,82	4,20	0,623	0,035
14	3,46	89,7	3,30	89,2	4,32	4,18	3,56	0,551	0,036
16	2,90	89,7	2,73	89,2	3,75	3,63	3,01	0,479	0,036

Rührgeschwindigkeit: ca. 560 Touren.

Für den ersten Teil des Versuchs ergab die graphische Darstellung:

$$\frac{d \log p}{dt} = 0,025$$

$$K = 0,058 \text{ für } t = 88,5^{\circ}$$

Für den zweiten Teil:

$$\frac{d \log p}{dt} = 0,036$$

$$K = 0,083 \text{ für } t = 89^{\circ}$$

Der Versuch wurde hier unterbrochen und der Apparat auf höhere Temperatur gebracht.

**Versuch 16b.**

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Temperatur korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log p <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
					kg/qcm	Atm.			
0	5,60	150	5,44	149,7	6,46	6,26	2,17	0,337	
0,5	5,06	150	4,89	149,7	5,91	5,72	1,63	0,212	0,233
1	4,66	150	4,52	149,7	5,54	5,36	1,27	0,104	
1,5	4,36	150	4,23	149,7	5,25	5,08	0,99	0,996-1	0,195
2	4,20	150	4,04	149,7	5,06	4,90	0,81	0,909-1	
2,5	4,06	150,1	3,90	149,8	4,92	4,77	0,68	0,833-1	0,185
3	3,94	150,2	3,76	149,9	4,78	4,63	0,53	0,724-1	
4	3,74	150,2	3,59	149,9	4,61	4,47	0,37	0,568-1	0,156

Rührgeschwindigkeit: ca. 400 Touren der Rührwelle pro Minute.

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{d t} = 0,207$$

$$K = 0,476 \text{ für } t = 149,8^{\circ}$$

für eine Rührgeschwindigkeit von 370 Touren errechnet sich  $K = 0,440$ .

Der Versuch wurde nochmals unterbrochen und der Apparat auf höhere Temperatur gebracht.

### Versuch 16c.

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log p <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
				kg/qcm	Atm			
0	10,00	168,5	9,84	10,86	10,52	3,85	0,586	
0,5	8,67	168,5	8,53	9,55	9,26	2,59	0,413	0,328
1	7,88	168,5	7,74	8,76	8,48	1,81	0,258	
1,5	7,36	168,3	7,23	8,25	7,99	1,36	0,134	0,245
2	7,00	168,1	6,85	7,87	7,62	1,03	0,013	
2,5	6,65	168	6,49	7,51	7,24	0,60	0,778-1	0,481
3	6,38	168	6,22	7,25	7,01	0,34	0,532-1	
4	6,14	167,7	5,98	7,00	6,78	0,17	0,231-1	0,301
5	5,96	167,7	5,80	6,82	6,60	0,01	—	

Rührgeschwindigkeit: ca. 380 Touren der Rührwelle pro Minute.

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{d t} = 0,322$$

$$K = 0,740 \text{ für } t = 168,3^{\circ}$$

Nach völligem Aufbrauch des Kohlenoxyds wurde der Apparat bei fortgesetzter Rührung langsamer Abkühlung überlassen und für das Temperaturintervall zwischen 169° und 167° die Restdrucke ermittelt, die bei der Berechnung der Kohlenoxydteildrucke im Versuchsabschnitt 16c zur Verwendung kamen.

Die Restdrucke zeigten, dass die Erniedrigung des Dampfdrucks gegenüber dem des reinen Wassers etwa 14% betrug. Die Differenz mit dem Betrag von 17%, dem der vorige Versuch 15 für die Lauge gleicher Konzentration ergeben hatte,

mag auf Rechnung des verschiedenen Gehaltes der Endlaugen an Formiat kommen. Für den Versuchsabschnitt 16b wurden die Restdrücke unter Zugrundelegung einer Erniedrigung von 14 % errechnet.

Für den Versuchsabschnitt 16a wurde der Tammannsche Wert von 16 % benutzt.

Nach Schluss des Versuchs wurde abgeblasen.

Es kamen 0,6 l Gas. Dieselben üben im Apparat einen Druck aus von

0,06 Atm. bei 90°  
 0,07 „ „ 150°  
 0,08 „ „ 170°

Diese Werte wurden natürlich bei Ermittlung der Wasserdampf- und Gesamtdrucke berücksichtigt.

**Tabelle der Versuchsergebnisse.**

Nummer des Versuchs	Temperatur	Rührgeschwindigkeit	Besonderes	Wasserdampfdruck der Lauge	Konstante	$K/p_{H_2O}$
15a	78°	375	—	0,36	0,043	0,12
16a	88,5°	370	—	0,54	0,058	0,11
16a	88,5°	560	—	0,54	0,083	—
15b	102°	375	—	0,89	0,145	0,16
15c	129,5°	375	—	2,19	0,322	0,15
16b	150°	370	—	4,02	0,440	0,19
16c	168,5	380	—	6,59	0,740	0,11

Tragen wir die Werte der Konstanten wieder als Funktion der Temperatur in ein Koordinatensystem ein, so erhalten wir im allgemeinen dasselbe Bild, wie bei der 10 proz. Lauge. Ein Vergleich der beiden Kurven in demselben Koordinatensystem zeigt, dass, während bei niedrigeren Temperaturen die Werte der Konstanten nicht wesentlich von denen der 10 proz. Lauge abweichen (sie bestimmen keinen ganz eindeutigen Gang der Kurve, was darauf zurückgeführt werden muss, dass die Rührvorrichtung durch die vielen vorangegangenen Versuche gelitten hatte und nicht mehr ganz gleichmässig arbeitete — es hat

jedoch stark den Anschein, als ob die Werte ein wenig höher lägen als bei der 10 proz. Lauge), sind sie bei hohen Temperaturen etwa von 130<sup>0</sup> an ausgesprochen kleiner. Dementsprechend hat natürlich auch der Temperaturkoeffizient der Konstante oben einen kleineren Wert, zeigt also in noch ausgesprochener Weise das merkwürdige Verhalten, wie wir es schon bei der 10 proz. Lauge gefunden hatten.

Versuch 16a ergibt uns den Einfluss der Rührgeschwindigkeit für die Temperatur 88,5<sup>0</sup>. Der relative Zuwachs der Konstante beträgt  $x = 87,0$ . Auffallend ist, dass der Einfluss der Rührgeschwindigkeit bei der Temperatur schon so gross ist. Bei der 10 proz. Lauge betrug  $x$  bei 93 erst 18,5. Diesem Umstand darf jedoch kein grosses Gewicht beigelegt werden, wegen der Inkonzanz der Rührung und weil bloss der eine Versuch vorliegt.

Versuche mit 20 proz. Lauge.

**Versuch 13a.**

Angewandte Lauge: 5 l. Konzentration 20 % NaOH  
Zusatz. —

Es wurde gepumpt auf einen Druck von 9,62 Atm.,  
d. s. = 113 l Gas.

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Temperatur korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log p <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
					kg/qcm	Atm.			
0	14,80	131	14,64	130,6	15,66	15,16	12,73	1,105	0,050
1	13,36		13,20	130,6	14,22	13,77	11,34	1,055	0,045
2	12,22	131	12,06	130,6	13,08	12,66	10,23	1,010	0,049
3	11,12	131,4	10,96	131	11,98	11,60	9,15	0,961	0,047
4	10,17	131,9	10,01	131,5	11,03	10,68	8,20	0,914	0,056
5	9,26	132	9,10	131,6	10,12	9,80	7,21	0,858	

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{d t} = 0,047$$

$$K = 0,107 \text{ für } t = 131^0$$

Rührgeschwindigkeit: ca. 375 Touren der Rührwelle.  
 Der Versuch wurde hier abgebrochen und 2,5 l der Lauge  
 abgelassen.  
 Sodann fortgesetzt.

### Versuch 13b.

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Temperatur korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log p <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
					kg/qcm	Atm.			
0	4,40	138	4,26	137,6	5,28	5,11	2,27	0,356	
2	3,98	140	3,80	139,6	4,82	4,67	1,67	0,223	0,067
4	3,80	141,6	3,64	141,2	4,66	4,51	1,38	0,140	0,048
6	3,64	143,1	3,48	142,7	4,50	4,36	1,11	0,045	0,068
8	3,45	144,3	3,29	143,9	4,31	4,17	0,81	-0,091	0,055
10	3,27	144,5	3,11	144,1	4,13	4,00	0,63	-0,201	0,059
15	2,90	144	2,73	143,6	3,75	3,63	0,32	-0,495	0,063
17	2,74	143,6	2,61	143,2	3,63	3,52	0,24	-0,620	0,070
19	2,64	143	2,49	142,6	3,51	3,40	0,17	-0,769	0,063
31	2,50	143	2,35	142,6	3,37	3,26	0,03	-1,523	

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{d t} = 0,059$$

$$K = 0,137 \text{ für } t = 142,4^{\circ}$$

Rührgeschwindigkeit: ca. 375 Touren der Rührwelle pro  
 Minute.

Nach Schluss des Versuchs wurde abgelassen. Es kamen  
 3,1 l Gas

enthaltend O<sub>2</sub> = 68 ccm; CO = 341 ccm.

Da die Kohlenoxydmenge viel grösser ist als bei fast  
 allen früheren Versuchen, so wurde angenommen, dass sie auf  
 ungenügende Absorption zurückzuführen sei, was erklärlich ist,  
 wenn man sieht, wie viel langsamer die Absorption mit dieser  
 konzentrierteren Lauge von statten geht. Aus den 341 ccm Gas  
 berechnet sich dann ein Kohlenoxydrestdruck für den Versuchs-  
 schluss von 0,03 Atm.



Der Druck der übrigen Gase beträgt dann:  
 bei 131° im Raum von 11,7 l — 0,33 Atm.  
 „ 143° „ „ „ 14,2 l — 0,27 „

Der Wasserdampfdruck der Lauge berechnet sich aus dem Versuch für 142,6° zu 2,96 Atm., die Erniedrigung gegenüber dem Dampfdruck des reinen Wassers beträgt also 22,8%.

Der Dampfdruck der Lauge für den ersten Teil des Versuchs bei 131° wurde aus dem des Wassers unter Zugrundelegung einer Erniedrigung von 23% berechnet. Obwohl, wie der nächste Versuch zeigt, die prozentische Erniedrigung nicht wie bei der 10proz. Lauge sich innerhalb weiterer Grenzen als konstant erwies, so ist ihre Abhängigkeit von der Temperatur jedoch nicht so gross, dass es einen zu berücksichtigenden Fehler verursacht hatte, wenn sie innerhalb des hier in Betracht kommenden Intervalls als konstant betrachtet wurde.

Versuchslauge:

Erste Hälfte: 2 ccm verbrauchen 29 ccm Permanganatlösung.  
 Enthält also 125 g Formiat.  
 Zweite Hälfte: 2 ccm verbrauchen 43,5 ccm Permanganatlösung.  
 Enthält also 188 g Formiat.

Summe des gebildeten Formiates 313 g.

Das sind 91% von 345 g, die sich aus dem Gasverbrauch berechnen.

### Versuch 14 a.

Angewandte Lauge: 5 l. Konzentration: 20% NaOH.

Zusatz: —. Es wurde gepumpt auf einen Druck von 7,03 Atm., d. s. 83 l Gas.

Z. it Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Temperatur korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log P <sub>CO</sub>	Δ log p Δ t
					kg/qem	Atm.			
0	10,20	133	10,04	132,6	11,06	10,71	8,38	0,923	
1	9,20	133,5	9,05	133,1	10,07	9,75	7,38	0,868	0,055
2	8,40	133,7	8,24	133,3	9,26	8,97	6,59	0,819	0,049
3	7,66	134,2	7,51	133,8	8,53	8,26	5,84	0,766	0,053
4	7,08	134,3	6,92	134,0	7,95	7,69	5,26	0,721	0,045

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{d t} = 0,050$$

$$K = 0,115 \text{ für } t = 133,5^{\circ}$$

Rührgeschwindigkeit: ca. 375 Touren der Rührwelle pro Minute.

Der Versuch wurde hier abgebrochen und 2,2 l der Lauge abgelassen.

Darnach fortgesetzt.

### Versuch 14b.

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Temperatur korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log P <sub>CO</sub>	Δ log p Δ t
					kg'qem	Atm.			
0	6,80	155	6,65	154,8	7,67	7,42	2,11	0,324	0,093
1	6,14	158	5,98	157,8	7,00	6,78	1,70	0,231	0,110
2	5,74	158,3	5,60	158,1	6,62	6,41	1,32	0,121	0,112
3	5,46	159	5,30	158,8	6,32	6,12	1,02	0,009	0,111
4	5,24	159,7	5,08	159,5	6,10	5,90	0,79	-0,102	0,166
5	5,06	160	4,89	159,9	5,91	5,72	0,54	-0,268	0,141
6	4,88	160,6	4,72	160,5	5,74	5,55	0,39	-0,409	0,144
7	4,78	161,2	4,63	161,1	5,65	5,47	0,28	-0,553	0,192
8	4,70		4,56	161,4	5,58	5,40	0,18	-0,745	0,109
9	4,66	162	4,52	161,9	5,54	5,36	0,14	-0,854	0,211
13	4,54	162,3	4,40	162,2	5,42	5,24	0,02	-1,699	

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{d t} = 0,113$$

$$K = 0,258 \text{ für } t = 159^{\circ}$$

Rührgeschwindigkeit: ca. 375 Touren der Rührwelle pro Minute.

Nach Schluss des Versuchs wurde abgelassen. Es kamen 1,1 l Gas, enthaltend O<sub>2</sub> — 18 ccm; CO — 256 ccm.

Wie im vorigen Versuch wurde angenommen, dass die grössere Kohlenoxydmenge auf ungenügende Absorption zurückzuführen sei. Es folgt daraus ein Kohlenoxydrestdruck von 0,02 Atm., für die übrigen Gase beträgt dann der Druck:

im Raum von 11,7 l bei 134° — 0,1 Atm.

„ „ „ 13,9 l „ 160° — 0,09 „

Der Wasserdampfdruck der Lauge berechnet sich dann aus dem Versuch für 162,2° zu — 5,13 Atm. Der Dampfdruck des reinen Wassers beträgt für diese Temperatur — 6,47 Atm. Die Erniedrigung ergibt sich also zu 20,7 %.

Der Dampfdruck der Lauge im ersten Teil des Versuches wurde, wie im vorhergehenden Versuche, aus dem des Wassers unter Zugrundelegung einer Erniedrigung von 23 % berechnet.

Geben wir wieder zunächst eine Tabelle der Versuchsergebnisse.

Nummer des Versuchs	Temperatur	Rührgeschwindigkeit	Besonderes	Wasserdampfdruck der Lauge	Konstante	K/P <sub>H<sub>2</sub>O</sub>
13a	131°	375	—	2,12	0,107	0,05
14a	133,5°	375	—	2,30	0,115	0,05
13b	142,5°	375	Menge der Lauge nur 2,5 l	2,95	0,137	0,05
14b	159°	375	Menge der Lauge nur 2,8 l	4,73	0,258	0,06

Die Versuche wurden hauptsächlich angestellt, um zu sehen, ob der Füllungsgrad des Apparates eine Rolle spielt. Es ist dies nicht der Fall, wie wir am besten daraus sehen, dass die Proportionalität zwischen der Konstante und dem Wasserdampfdruck dieselbe bleibt. Daraus können wir zweierlei schliessen. Erstens, dass bei der normalen Rührung von 375 Touren der Rührwelle höchstens 2,5 l der Lauge sich an der Reaktion beteiligen; zweitens, dass die Grösse des Gasraumes innerhalb gewisser Grenzen keine Rolle spielt.

Versuche mit 30 proz. Lauge.

**Versuch 17a.**

Angewandte Lauge: 5 l. Konzentration: 30% NaOH

Es wurde Kohlenoxyd bis zu einem Druck von etwa 13 Atm. eingepresst.

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Temperatur korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log p <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
					kg/qcm	Atm.			
0	12,60	105,5	12,44	104,9	13,46	13,03	12,30	1,090	0,006
2	12,26	106,6	12,10	106	13,12	12,70	11,96	1,078	0,010
4	11,74	106	11,58	105,4	12,60	12,20	11,46	1,059	0,008
6	11,31	106	11,15	105,4	12,17	11,78	11,04	1,043	0,008
8	10,91	106	10,75	105,4	11,77	11,39	10,65	1,027	0,008
10	10,52	106	10,36	105,4	11,38	11,02	10,28	1,012	0,008
12	10,13	106,1	9,97	105,5	10,99	10,64	9,90	0,996	0,010
14	9,67	106,3	9,53	105,7	10,55	10,22	9,48	0,977	

Rührgeschwindigkeit: ca. 340 Touren der Rührwelle pro Minute.

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{d t} = 0,008$$

$$K = 0,018 \text{ für } t = 105,4^{\circ}$$

Der Versuch wurde abgebrochen und der Apparat auf höhere Temperatur gebracht.

**Versuch 17b.**

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temp eratur	Manometer korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log p <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
				kg/qcm	Atm.			
0	10,00	137,3	9,84	10,86	10,52	8,47	0,928	0,021
2	9,26	138	9,10	10,12	9,80	7,70	0,887	0,021
4	8,54	138,4	8,40	9,42	9,13	7,00	0,845	0,023
6	7,85	138,6	7,70	8,72	8,44	6,30	0,799	0,024
8	7,20	138,8	7,05	8,07	7,81	5,65	0,752	0,025
10	6,54	138,6	6,39	7,41	7,17	5,03	0,702	

Rührgeschwindigkeit: ca. 360 Touren der Rührwelle pro Minute.

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{d t} = 0,022$$

$$K = 0,051 \text{ für } t = 138^0$$

Der Versuch wurde abgebrochen und der Apparat auf höhere Temperatur geheizt.

### Versuch 17c.

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log P <sub>CO</sub>	Δ log p Δ t
				kg/qcm	Atm			
0	7,00	159,3	6,85	7,87	7,62	3,81	0,581	
1	6,53	159	6,38	7,40	7,16	3,38	0,529	0,052
2	6,20	159	6,04	7,06	6,84	3,06	0,486	0,043
3	5,90	159	5,74	6,76	6,55	2,77	0,443	0,043
4	5,60	159,3	5,45	6,47	6,26	2,45	0,389	0,054
5	5,35	159,5	5,19	6,21	6,01	2,18	0,339	0,050
6	5,14	159,7	4,96	5,98	5,79	1,94	0,288	0,051
7	4,90	160	4,74	5,76	5,58	1,71	0,233	0,055
8	4,70	160,2	4,56	5,58	5,40	1,51	0,179	0,054
10	4,40	160,7	4,26	5,28	5,11	1,16	0,065	0,057

Rührgeschwindigkeit: ca. 340 Touren der Rührwelle pro Minute.

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{d t} = 0,052$$

$$K = 0,120 \text{ für } t = 159,3^0$$

Nach völligem Verbrauch des Kohlenoxyds wurde der Apparat bei fortgesetzter Rührung langsamer Abkühlung überlassen und für die Temperatur der letzten beiden Teilversuche 17b und 17c die Restdrücke gemessen. Aus denselben berechnet sich eine Dampfdruckerniedrigung der Lauge gegenüber dem Dampfdruck des reinen Wassers von 36—37%.

Für den Versuchsabschnitt 17a wurde der Tammannsche Wert von 45% benutzt.

Nach Versuchsschluss wurde abgeblasen: es kamen 0,6 l Gas, enthaltend 8,4 ccm O<sub>2</sub>; 13,2 ccm CO.

Der Druck des Gases beträgt: für 105° — 0,07 Atm.  
 „ 138° — 0,07 „  
 „ 160° — 0,08 „

### Zusammenstellung der Versuche.

Nummer des Versuchs	Temperatur	Rührgeschwindigkeit	Besonderes	Wasserdampfdruck der Lauge	Konstante	K/p <sub>H<sub>2</sub>O</sub>
17a	105,5	340		0,67	0,018	0,027
17b	138	360		2,05	0,051	0,025
17c	159,5	340		3,74	0,120	0,033

Wie wir sehen, ist in dem untersuchten Gebiet das Verhältnis der Konstante zum Wasserdampfdruck der Lauge annähernd dasselbe. Demnach hat der Temperaturkoeffizient in dem Gebiet einen ähnlichen Wert wie bei der 10 und 20 proz. Lauge.

Bei der Betrachtung der Konzentrationseinflüsse können wir auch die Versuche der ersten Versuchsreihe heranziehen, die mit 43,5 und 46 proz. Lauge angestellt waren.

Nummer des Versuchs	Temperatur	Rührgeschwindigkeit	Besonderes	Wasserdampfdruck der Lauge	Konstante	K/p <sub>H<sub>2</sub>O</sub>
5a (43,5%)	133°	360		0,87	0,030	0,035
5b	148°	360		1,44	0,045	0,031
5c	169°	360		2,81	0,105	0,037
6a (46%)	153°	560		1,73	0,070	0,041
6b	178°	560		3,28	0,211	0,064

Zunächst sehen wir auch hier, dass bei den Versuchen mit 43,5 proz. Lauge die Konstante sich innerhalb des untersuchten Temperaturgebietes als ziemlich genau proportional dem jeweiligen Wasserdampfdruck der Lauge ergeben hat, was uns bezüglich des Temperaturkoeffizienten wieder zu dem Schluss berechtigt, dass derselbe sich den bisher gefundenen anpasst.

Wenn auch die Versuche mit der 46 proz. Lauge nicht zahlenmässig mit den obigen verglichen werden dürfen, so zeigen sie uns doch, dass auch bei so stark konzentrierten Laugen die Rührgeschwindigkeit einen grossen Einfluss auf die Grösse der Konstante hat.

Wie ein Vergleich der Werte von K für die verschiedenen Konzentrationen zeigt, hatte sich somit das merkwürdige Resultat ergeben, dass die Reaktionsgeschwindigkeit des Prozesses mit abnehmender Konzentration zunahm. Offen blieb nun noch die Frage, ob dies bei Verringerung der Konzentration unter 10 % noch weiter der Fall war.

Es wurden, um diese Frage zu entscheiden, zunächst Versuche mit 5 proz. Lauge angestellt.

### Versuch 18a.

Angewandte Lauge: 5 l. Konzentration: 5 % NaOH.

Es wurde Kohlenoxyd bis auf einen Druck von etwa 10 Atm. eingepresst.

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Temperatur korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log p <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
					kg/qcm	Atm.			
0	9,20	100,5	9,05	100	10,07	9,75	8,64	0,937	0,054
1	8,26	102,3	8,08	101,7	9,10	8,81	7,64	0,883	0,056
2	7,30	103	7,16	102,3	8,18	7,92	6,72	0,827	0,055
3	6,48	103	6,32	102,3	7,34	7,11	5,91	0,772	0,050
4	5,82	103	5,66	102,3	6,68	6,47	5,27	0,722	0,053
5	5,26	104,5	5,10	103,9	6,12	5,92	4,67	0,669	0,063
6	4,64	105,7	4,50	105,1	5,52	5,34	4,04	0,606	

Rührgeschwindigkeit: ca. 300 Touren der Rührwelle pro Minute.

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{d t} = 0,055$$

$$K = 0,127 \text{ für } t = 102,3^{\circ}$$

Der Versuch wurde hier abgebrochen und bei höherer Temperatur beendet.

### Versuch 18 b.

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Temperatur korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log P <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
					kg/qcm	Atm.			
0	5,00	121	4,83	120,4	5,85	5,66	3,63	0,560	0,137
1	4,10	123	3,94	122,4	4,96	4,80	2,65	0,423	0,124
2	3,47	124	3,31	123,4	4,33	4,20	1,99	0,299	0,117
3	3,02	124,3	2,85	123,7	3,87	3,75	1,52	0,182	0,141
4	2,60	124,7	2,45	124,1	3,47	3,36	1,10	0,041	0,117
5	2,35	125	2,20	124,4	3,22	3,12	0,84	-0,076	
8	1,90	125	1,73	124,4	2,75	2,66	0,38	-0,420	
11	1,67	125	1,50	124,4	2,52	2,44	0,16	-0,796	

Rührgeschwindigkeit: ca. 370 Touren der Rührwelle pro Minute.

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{d t} = 0,126$$

$$K = 0,290 \text{ für } t = 123,7^{\circ}$$

Nach völligem Aufbrauch des Kohlenoxyds wurden, wie in den vorhergehenden Versuchen, die Restdrücke zwischen 123 und 124<sup>o</sup> bestimmt. Die Dampfdruckerniedrigung gegenüber dem reinen Wasser errechnete sich zu 7,6 %<sub>o</sub>. Mittelst dieser Zahl wurden die Restdrücke für die verschiedenen Versuchstemperaturen ermittelt.

Nach Versuchsschluss wurde abgeblasen.

Es kamen 1,65 l Gas. Dasselbe übt einen Druck aus von:

$$0,19 \text{ Atm. bei } 100 \text{ und } 125^{\circ}$$



### Versuch 19.

Angewandte Lauge: 5 l. Konzentration: 5% NaOH  
 Es wurde Kohlenoxyd bis auf einen Druck von etwa 12 Atm. eingepresst.

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log p <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
				kg/qcm	Atm.			
0	11,40	138	11,24	12,26	11,87	8,45	0,927	
0,5	9,62	138,8	9,48	10,50	10,17	6,66	0,823	0,219
1	8,06	139	7,89	8,91	8,63	5,11	0,708	
1,5	6,86	"	6,70	7,72	7,47	3,95	0,597	0,228
2	5,90	—	5,74	6,76	6,54	3,02	0,480	
2,5	5,15	—	4,97	5,99	5,80	2,31	0,364	0,230
3	4,52	—	4,40	5,42	5,24	1,78	0,250	
3,5	4,10	138	3,94	4,96	4,80	1,38	0,140	
4,5	3,50	137,7	3,35	4,37	4,23	0,84	-0,076	0,216

Rührgeschwindigkeit: ca. 410 Touren der Rührwelle pro Minute.

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{d t} = 0,228$$

$$K = 0,524 \text{ für } t = 138^{\circ}$$

Die Restdrücke wurden nach Aufbrauch des Kohlenoxyds direkt gemessen. Die relative Dampfdruckerniedrigung betrug 5,6%.

Nach Versuchsschluss wurde abgeblasen. Es kamen 2,2 l Gas, enthaltend 75 ccm O<sub>2</sub>; 18 ccm CO.

Der Druck des Gases beträgt bei 137<sup>o</sup> 0,27 Atm.

### Tabelle der Versuchsergebnisse.

Nummer des Versuchs	Tempe- ratur	Rühr- geschwin- digkeit	Besonderes	Wasser- dampfdruck der Lauge	Konstante	K/P <sub>H<sub>2</sub>O</sub>
18a	102,5 <sup>o</sup>	300		1,01	0,127	0,13
18b	124 <sup>o</sup>	370		2,08	0,290	0,14
19	138 <sup>o</sup>	370		3,20	0,473	0,15

Bei Versuch 19 ist die Konstante in der Tabelle auf eine Rührgeschwindigkeit von 370 Touren umgerechnet; unter Annahme von Proportionalität zwischen Konstante und Rührgeschwindigkeit. Bei Versuch 18a wurde in der Tabelle auf eine Umrechnung auf die Normalrührgeschwindigkeit verzichtet, da aus den vorhergegangenen Versuchen zu schliessen war, dass Proportionalität zwischen Rührgeschwindigkeit und Konstante bei 102,5° noch nicht angenommen werden konnte. Die Kurve, die die Abhängigkeit der Konstante von der Temperatur darstellt, zeigt einen der für die 10 proz. Lauge gefundenen sehr ähnlichen Verlauf, was zu dem Schluss berechtigt, dass auch der Gang des Temperaturkoeffizienten derselbe ist, wie bei der 10 proz. Lauge. Dies ginge auch daraus schon hervor, dass auch hier in dem untersuchten Gebiet ziemliche Proportionalität zwischen Konstante und Wasserdampfdruck der Lauge herrschte. Sehr auffallend ist, dass die gefundenen Werte für die Konstante alle kleiner sind, wie die der 10 proz. Lauge für die betreffende Temperatur. Um diese auffallende Erscheinung weiter zu verfolgen, wurden mit noch verdünnteren Laugen weitere Versuche angestellt.

Versuche mit ca. 2,5 proz. Lauge.

**Versuch 20a.**

Angewandte Lauge: 5 l. Konzentration: 2,6% NaOH

Es wurde Kohlenoxyd auf einen Druck von etwa 5 Atm. eingepresst.

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Temperatur korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log p <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
					kg/qcm	Atm.			
0	4,40	75	4,26	74,5	5,28	5,11	4,59	0,662	0,008
2	4,30	79,5	4,16	78,8	5,18	5,01	4,43	0,646	0,008
4	4,20	81,3	4,04	80,5	5,06	4,90	4,27	0,630	0,007
6	4,11	83,7	3,95	82,9	4,97	4,81	4,13	0,616	0,006
8	4,00	83,6	3,84	82,8	4,86	4,71	4,03	0,605	0,008
10	3,86	83,8	3,69	83	4,71	4,56	3,88	0,589	

Rührgeschwindigkeit: ca. 375 Touren der Rührwelle pro Minute.

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{d t} = 0,008$$

$$K = 0,018 \text{ für } t = 80^{\circ}$$

Der Versuch wurde hier abgebrochen und bei höherer Temperatur beendet.

### Versuch 20b.

Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log P <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
				kg/qcm	Atm.			
0	6,60	141	6,45	7,47	7,23	3,49	0,543	
1	5,21	143,5	5,03	6,05	5,86	1,87	0,272	0,271
2	4,48	144	4,35	5,37	5,20	1,16	0,065	0,207
3	4,10	144,4	3,94	4,96	4,80	0,72	-0,143	0,208
4	3,86	144,6	3,69	4,71	4,56	0,45	-0,347	0,204
5	3,69	144,7	3,53	4,55	4,41	0,29	-0,538	0,191

Rührgeschwindigkeit: ca. 340 Touren der Rührwelle pro Minute.

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{d t} = 0,207$$

$$K = 0,476 \text{ für } t = 143,6^{\circ}$$

Die Restdrucke wurden für den Versuchsabschnitt 20b nach Aufbruch des Kohlenoxyds direkt gemessen. Die relative Erniedrigung errechnete sich zu 2,5%. Für die Berechnung der Restdrucke vom Versuchsabschnitt 20a wurde der Tammannsche Wert (für 100°) von 2,1% benutzt.

Nach Versuchsschluss wurde abgeblasen. Es kamen 1,5 l Gas.

Dieselben üben einen Druck aus von 0,16 Atm. bei 83°

„ 0,19 „ „ 145°

Tabelle der Versuche.

Nummer des Versuchs	Temperatur	Rührgeschwindigkeit	Besonderes	Wasserdampfdruck der Lauge	Konstante	$K/p_{H_2O}$
20a	80 <sup>0</sup>	375		0,47	0,018	0,04
20b	143,5 <sup>0</sup>	375		3,86	0,523	0,14

Bei Versuch 20b ist die Konstante in der Tabelle auf die normale Rührgeschwindigkeit umgerechnet, unter Annahme der Proportionalität zwischen Konstante und Rührgeschwindigkeit.

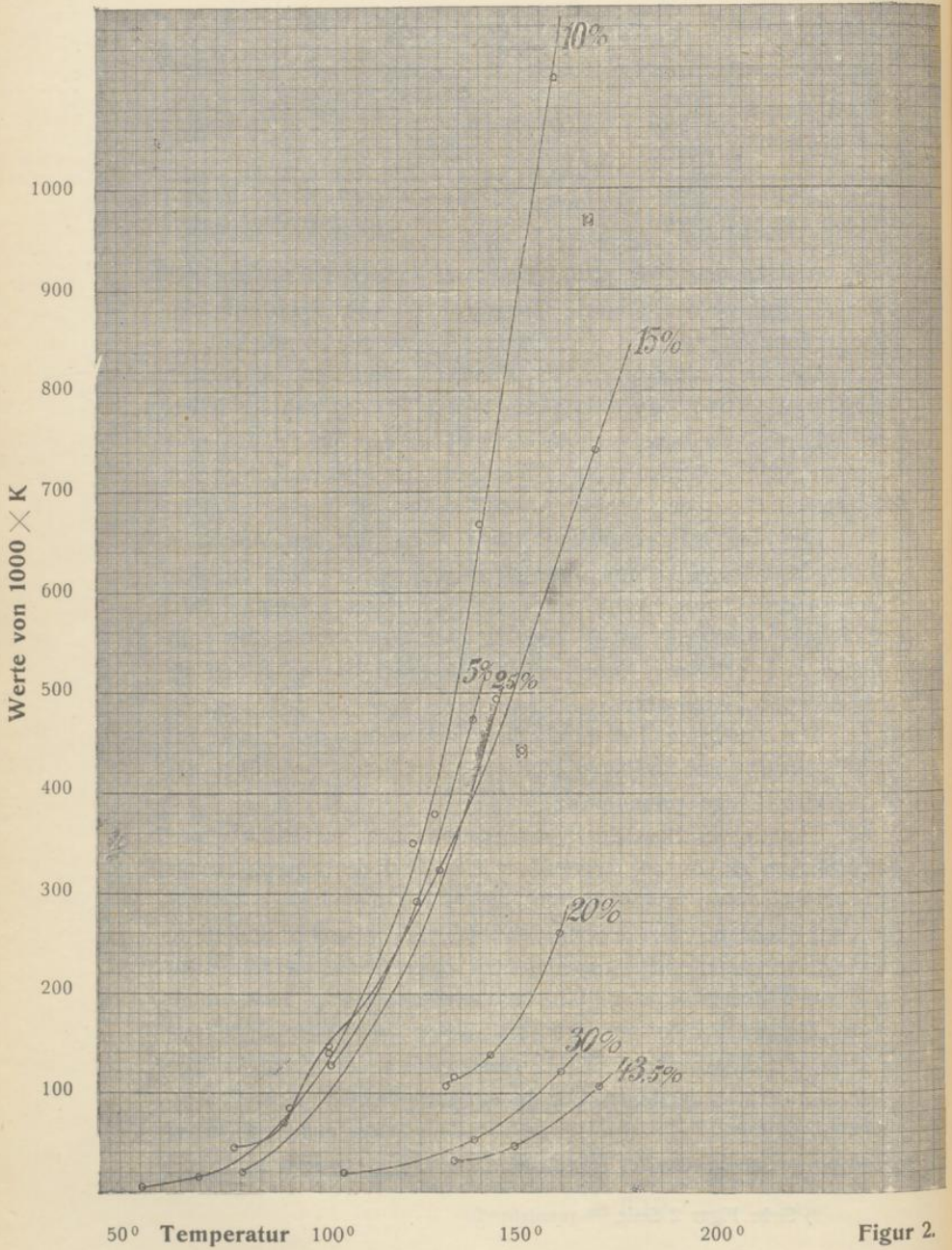
Die die Abhängigkeit der Konstante von der Temperatur darstellende Kurve, die durch die beiden Werte wahrscheinlich gemacht wird, schliesst sich in ihrer Form der für die 10- und 5proz. Lauge gefundenen an. Wir haben es also auch hier mit demselben Gang des Temperaturkoeffizienten zu tun.

Der für 80<sup>0</sup> gefundene kleine Wert für das Verhältnis  $K:p_{H_2O}$  lässt auch schon ohne weiteres in Verbindung mit den für 143,5<sup>0</sup> gefundenen sehr viel grösseren Wert darauf schliessen, dass wir es in dem unteren Temperaturgebiet mit einem viel grösseren Temperaturkoeffizienten zu tun haben als bei höherer Temperatur.

Die Konstante hat durch die Verdünnung der Lauge auf 2,5<sup>0</sup>/<sub>100</sub> noch einen weiteren Rückgang erfahren, gegenüber der für 5proz. Lauge gefundenen.

Um den Einfluss der Konzentration auch quantitativ genau überblicken zu können, müssen wir den Wert der Konstanten für die verschiedenen konzentrierten Laugen bei den gleichen Temperaturen kennen. Die Schwierigkeit der Temperaturregulierung hatte nicht gestattet dies experimentell zu ermitteln. Wir können uns aber durch Intra- und in beschränktem Masse auch durch Extrapolation helfen, was wir am besten graphisch ausführen, indem wir die Kurven, die die Abhängigkeit der Konstante von der Temperatur darstellen, alle in ein und dasselbe Koordinatensystem eintragen.\*) Nachfolgende Tabelle gibt die aus den Kurven entnommenen Werte der Konstanten für 130, 140, 150 und 160<sup>0</sup>.

\*) Siehe Figur 2 Seite 90 (umstehend).



Figur 2.

% NaOH

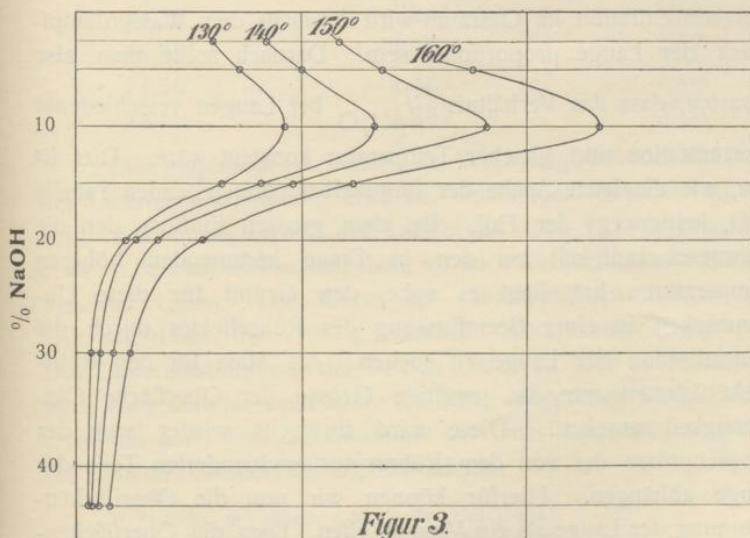
Konzentration % NaOH	Wert von 1000 K für °C				Werte von K/p <sub>H<sub>2</sub>O</sub>
	130	140	150	160	
2,5	304	424	580	—	0,14
5	360	494	670	860	0,15
10	460	660	910	1160	0,21
15	324	400	480	594	0,15
20	108	130	176	270	0,05
30	36	56	84	124	0,03
43,5	28	34	48	74	0,03

In Figur 3 sind diese Zahlen graphisch veranschaulicht. Bei einem Gehalt von 10 % NaOH etwa haben wir also ein starkes Maximum der Konstante. Auffallend ist, dass dieses Maximum bei den höheren Temperaturen stärker ausgeprägt ist, als bei den niederen.

Das Maximum bleibt auch bestehen, wenn wir die Werte der Konstante durch den jeweiligen Wasserdampfdruck teilen.

**Werte von 1000 · K**

500                      1000



*Figur 3.*

## Theoretische Betrachtungen über den Verlauf der Reaktion.

Sehen wir zunächst, wie die Theorie, die den chemischen Teil der Reaktion in den Gasraum verlegt, sich diesem Resultat anpasst. Es sei daran erinnert, dass sie mit den für die Reaktionsisochore gefundenen Verhältnissen sehr gut im Einklang stand.

Da die Reaktionsisothermen nur für Temperaturen von  $130^{\circ}$  ab bestimmt sind, so kommen nur die Verhältnisse in dem Gebiete in Betracht, wo die Rührung schon einen sehr starken Einfluss auf den Reaktionsverlauf gewonnen hat. Die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit wird dann zunächst von der Konzentration der Ameisensäure im Gasraum abhängen und zwar wird sie offenbar derselben direkt proportional sein. Die Ameisensäurekonzentration im Gasraum wird ihrerseits dem Wasserdampfdruck der Lauge proportional sein. Darnach sollte man also

erwarten, dass das Verhältnis  $K/p_{H_2O}$  bei Laugen verschiedener Konzentration und gleicher Temperatur konstant wäre. Dies ist nun, wie die letzte Spalte der unmittelbar vorangehenden Tabelle zeigt, keineswegs der Fall. Bei dem grossen Einfluss, den die Rührgeschwindigkeit bei den in Frage kommenden höheren Temperaturen hat, liegt es nahe, den Grund für diese Unstimmigkeit in einer Beeinflussung des Rühreffektes durch die Konzentration der Lauge zu suchen. Als Mass für den Rühreffekt können wir die jeweilige Grösse der Oberfläche Gas-Flüssigkeit ansehen. Diese wird ihrerseits wieder von der Tropfengrösse der von dem Rührer fortgeschleuderten Teile der Lauge abhängen. Hierfür können wir nun die Oberflächenspannung der Lauge als ein Mass ansehen. Dass die Oberflächenspannung im allgemeinen mit der Verringerung der Konzentration der Lauge abnehmen würde, konnte angenommen und somit

auch das Kleinerwerden des Verhältnisses  $K/pH_2O$  beim Uebergang zu höheren Konzentrationen erklärt werden. Um aber das Maximum bei einem Prozentgehalt der Lauge von etwa 10% erklären zu können, musste man hier für die Oberflächenspannung in dem Gebiet ein Minimum annehmen. A priori war das auch garnicht undenkbar, da schon Fälle bekannt waren, wo bei physikalischen Gemischen die Oberflächenspannung ein Minimum zeigte. So hat Whatmough<sup>1)</sup> in vielen Fällen Minima der Oberflächenspannungen bei binären Gemischen gefunden. Auch Skirrow<sup>2)</sup> konnte dies an vielen Beispielen nachweisen.

In der Tat fand sich eine Arbeit von Domke<sup>3)</sup> über die Oberflächenspannungen der Natronlauge, die die Vermutung bezüglich des Minimums bestätigte. Nachstehend die Zahlen der Versuchsergebnisse.

Temperatur 18—20°		
Kapillaritätskonstante	spez. Gewicht	Gehalt an NaOH%
14,37	1,060	5,3
14,18	1,174	15,2
14,33	1,221	19,6
14,35	1,235	20,9
14,56	1,335	30,2
14,68	1,389	35,6

Eine graphische Darstellung der Werte zeigt, dass das Minimum der Oberflächenspannung etwa bei einem spez. Gewicht von 1,14 liegt, was einem Gehalt der Lauge von etwa 12,6% entspricht, etwa bei demselben Prozentgehalt, wo auch die Reaktionsisothermen Maxima zeigten. Die Werte der Oberflächenspannungen sind nun allerdings hier für gewöhnliche Temperaturen gemessen. Die Uebereinstimmung der beiden Daten ist aber so bemerkenswert, dass man sie wohl kaum als Zufall ansprechen wird, sondern vermuten darf, dass das Minimum der Oberflächenspannung auch bei höherer Temperatur erhalten bleibt.

1) Zeitschr. für physic. Chemie 39, 129 (1901).

2) Zeitschr. für physic. Chemie 41, 159 (1902).

3) Wissenschaftliche Abhandlungen der Normalaichungs-Kommission Heft 3, 1902.



Der Umstand, dass das Minimum der Oberflächenspannung mit dem Maximum der Reaktionsisotherme zusammentrifft, reicht zur zwingenden Ableitung des Ganges der Isotherme aus dem Gange der Oberflächenspannung naturgemäss noch nicht aus, da wir den quantitativen Zusammenhang nicht angeben können. Immerhin dürfte der nachgewiesene qualitative Zusammenhang von Gewicht sein.

Somit würde also die Theorie mit dem gesamten experimentellen Befund im Einklang stehen. An einem Punkt bietet sich jedoch der Kritik noch ein Angriffspunkt.

Um den merkwürdigen Gang der Reaktionsisothermen erklären zu können, mussten wir der Oberflächenspannung einen grossen Einfluss auf die Grösse der Konstante und die des Verhältnisses  $K/p_{H_2O}$  einräumen.

Sehen wir die Reaktionsisochore an, so ist dort  $K/p_{H_2O}$  konstant. Sicher ist aber, dass die Oberflächenspannung sich mit der Temperatur ändert und zwar werden die Aenderungen von derselben Grössenordnung sein, wie die Aenderungen der Oberflächenspannung mit der Konzentration. Die Theorie zwingt uns also bei Erklärung der Verhältnisse auf der Reaktionsisochore den Einfluss einer Aenderung der Oberflächenspannung als unwesentlich anzunehmen, während wir bezüglich der Reaktionsisotherme den Einfluss der Oberflächenspannung als sehr bedeutend annehmen müssen. Dies spricht sehr gegen die Theorie. Vollständig unhaltbar wird sie aber erst durch Versuche, bei denen statt wässriger, alkoholische Natronlauge angewendet wurde. Schon Berthelot hatte, wie anfangs erwähnt, derartige Versuche angestellt, wo er das Wasser durch Alkohol, Holzgeist und Aether ersetzte, und gefunden, dass die Reaktion wesentlich schneller verläuft, was er der grösseren Löslichkeit des Kohlenoxyds in diesen Flüssigkeiten gegenüber Wasser zuschrieb. Allerdings waren diese Versuche nur bei gewöhnlicher Temperatur angestellt. Nachstehend die Resultate der Versuche mit alkoholischer Natronlauge, die auch in dem grossen Apparat angestellt wurden.

### Versuch 21a.

Angewandte Lauge: Alkoholische Natronlauge, dargestellt durch Auflösen von 560 g Stangennatron (depuratum-Merck) in 5 l Alkohol (96 %).

Es wurde gepumpt auf einen Druck von 9,14 Atm., d. s. 107 l Gas. Bei einer Temperatur von 25° wurde die Rührung in Gang gesetzt. Es zeigte sich ein, wenn auch langsamer und unregelmässiger, doch mit Sicherheit festzustellender Druckfall.

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log P <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
				kg/qcm	Atm.			
0	7,40	25°	7,26					
2	7,31		7,18	Wegen des geringen Betrages des Druckfalls wurde auf eine Ausrechnung der Zahlen verzichtet.				
4	7,20		7,04					
6	7,07		6,91					
8	6,89		6,73					
10	6,71		heizen	6,56				
0	7,0	90°	6,85	7,87	7,62	6,62	0,821	
0,25	5,0	"	4,83	5,85	5,66	4,66	0,668	0,618
0,5	3,6	"	3,45	4,47	4,33	3,33	0,522	0,584

Rührgeschwindigkeit: ca. 375 Touren der Rührwelle pro Minute.

Der Versuch wurde hier unterbrochen und bei höherer Temperatur fortgesetzt.

### Versuch 21b.

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log P <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
				kg/qcm	Atm.			
0	2,20	95°	2,03	3,05	2,95	1,26	0,100	
0,5	1,42	—	1,26	2,28	2,21	0,52	-0,284	1,536
1	1,13	95	0,97	1,99	1,92	0,23	-0,638	1,416
1,5	1,00	—	0,85	1,87	1,81	0,12	-0,921	1,132
2	0,93	94,5	0,79	1,81	1,75	0,06	-1,222	1,204
2,5	0,90	94,3	0,75	1,77	1,71	0,02	-1,699	1,908
3	0,88	94,1	0,73	1,75	1,69	0,00	—	
4	0,88	94	0,73	1,75	1,69	0,00	—	

Die graphische Darstellung ergab:  $K = 1,48$  für  $t = 94^{\circ}$   
Rührgeschwindigkeit: ca. 375 Touren der Rührwelle pro Minute.

Bei diesem Versuch war der Restdruck zu 1,69 Atm. gemessen.

Bei dem vorhergehenden Versuchsabschnitt wurde er zu 1 Atm. geschätzt.

Nach Versuchsschluss wurde abgeblasen. Die Gasmenge wurde nicht gemessen. Ihre Zusammensetzung war insofern auffallend, als der Sauerstoffgehalt doppelt so gross war, wie der Kohlenoxydgehalt.

Um zu sehen, ob nicht die grosse Absorption dadurch hervorgerufen wird, dass der Alkohol selbst mit dem Kohlenoxyd reagiert, wurde ein Kontrollversuch mit reinem Alkohol gemacht.

## Versuch 22.

Angewandt: 4 l Alkohol (96%). Es wurde gepumpt auf einen Druck von 9,75 Atm. Weder bei einer Temperatur von  $50^{\circ}$  noch bei  $97^{\circ}$  wurde beim Ingangsetzen der Rührung ein Druckfall beobachtet.

Auch bei diesen Versuchen mit alkoholischer Natronlauge erfüllen die Messdaten ein Gesetz erster Ordnung. Dass auch in diesem Falle Formiat das Produkt der Reaktion ist und nicht Propionat, geht zur Genüge aus den Versuchen von Berthelot loc. cit., Genth<sup>4)</sup>, Wanklyn<sup>5)</sup> und Lieben<sup>6)</sup> hervor.

Bemerkenswert ist, dass die Absorption, wie Versuch 21a zeigt, schon bei  $25^{\circ}$  beginnt. Der Wert der Konstante für  $94^{\circ}$ ,

<sup>4)</sup> Liebigs Annalen B. CIX p. 73.

<sup>5)</sup> Liebigs Annalen B. CX p. 111.

<sup>6)</sup> Liebigs Annalen B. CXII p. 326.

wie er aus Versuch 21b hervorgeht, beträgt rund das 17fache des Wertes, wie er für die wässrige Natronlauge gleicher Konzentration gefunden war. Da der Wasserdampfdruck in dem Fall sehr klein ist, wird die Theorie, die ihm eine Rolle im Gasraum zuschreiben will, unhaltbar. Damit wird überhaupt der Versuch aussichtslos, den chemischen Teil der Reaktion in den Gasraum zu verlegen.

Da der Gang der Reaktionsisochore dazu zwingt, die Reaktion auf alle Fälle in einen chemischen Teil und einen physikalischen Teil zu zerlegen, so bleibt uns jetzt nur übrig, den chemischen Teilvorgang in der flüssigen Phase zu suchen. Man braucht ihn nicht als einen einheitlichen Vorgang anzusehen. Es ist sogar viel wahrscheinlicher, dass man es erst mit einer Hydratation des Kohlenoxyds, die zu Ameisensäure führt, zu tun hat, die dann, durch die Lauge neutralisiert, das Endprodukt, das Formiat liefert. Nun wissen wir von der Neutralisation, dass sie in allen Fällen ein Momentanvorgang ist, sodass für die Geschwindigkeit des chemischen Teils der Reaktion nur die Geschwindigkeit der Hydratation massgeblich ist.

Die Geschwindigkeit der Hydratation wird von zwei Faktoren abhängen. Erstens von der Konzentration des Kohlenoxyds in der Lösung, zweitens von der aktiven Masse des Wassers, für die der Dampfdruck der Lösung ein Massstab ist. Der physikalische Teilvorgang wird dann durch das in Lösung gehen des Kohlenoxyds dargestellt. Bei niederer Temperatur wird die Lösung so gut wie gesättigt an dem Gas sein und nur die Geschwindigkeit in Frage kommen, mit der die chemische Reaktion das Gas verbraucht. Bei hoher Temperatur wird es nur auf die Geschwindigkeit ankommen, mit der das durch die chemische Reaktion in der wässrigen Phase so gut wie momentan verbrauchte Gas sich unter dem Einfluss und unter grosser Abhängigkeit von der Rührung nachzusättigen vermag. Die Konstanz des Bruches

$K/p_{\text{H}_2\text{O}}$  in diesem Gebiet können wir nur erklären, wenn wir annehmen, dass die Umstände, die auf den Rühreffekt Einfluss haben — es käme da hauptsächlich die Oberflächenspannung in

Betracht — denselben Temperaturkoeffizienten haben, wie der Wasserdampfdruck der Lauge. Was die Erklärung des Maximums der Reaktionsisothermen anbetrifft, so können wir das Minimum der Oberflächenspannung dazu heranziehen, ohne mit der Deutung des Verlaufs der Isochore zu kollidieren.

Die benutzte Versuchsweise erlaubte nicht, Isothermen für Temperaturen zu bestimmen, bei denen die Rührgeschwindigkeit noch keinen Einfluss auf die Konstante hat, da die Reaktionsgeschwindigkeit dann zu klein wurde. Es wäre von Interesse zu prüfen, ob, wenn wir in das Gebiet der Temperaturen hinabsteigen, in welchem die physikalischen Einflüsse klein werden, und der homogene Vorgang die Geschwindigkeit bestimmt, die Maxima auf der Reaktionsisotherme verschwinden werden.

Sollte ein Maximum der Isothermen auch bei niedrigerer Temperatur bestehen bleiben, so wäre eine Erklärung an Hand der entwickelten Vorstellungen zwar noch möglich, in dem statt des Minimums der Oberflächenspannung ein Maximum der Kohlenoxydlöslichkeit angenommen werden könnte. Die Existenz eines solchen wäre an und für sich auch ganz gut denkbar, da Skirrow in der angeführten Arbeit über Oberflächenspannungen von binären Gemischen in vielen Fällen zeigen kann, dass einem solchen Minimum ein Maximum der Kohlenoxydlöslichkeit entspricht. Ist letzteres in unserem Fall vorhanden, so muss es sowohl bei niedriger Temperatur auf die Hydratationsgeschwindigkeit als auch bei höherer Temperatur auf die Geschwindigkeit der Aufnahme des Kohlenoxyds einen massgeblichen Einfluss ausüben. Diese Anschauung von dem Einfluss der Löslichkeit des Kohlenoxyds und damit die Vermutung, dass die Isothermen ihr Maximum auch bei niedriger Temperatur behalten, verliert aber dadurch an Wahrscheinlichkeit, dass es dann sehr schwer sein würde, für den Gang des Temperaturkoeffizienten bei den Isochoren eine konsequente Erklärung zu finden.

### Definitive Formulierung einer Theorie.

Es spricht also eine grosse Wahrscheinlichkeit dafür, dass wir uns den Verlauf der Reaktion folgendermassen vorzustellen haben. Die Reaktion setzt sich aus zwei Teilvorgängen zusammen:

1. Das in Lösunggehen des Kohlenoxyds;
2. Bindung des gelösten Kohlenoxyds an das Lösungsmittel Wasser.

Für die Reaktionsgeschwindigkeit wird immer der sich am langsamsten abspielende Vorgang bestimmend sein. Der gefundene grosse Temperaturkoeffizient deutet darauf hin, dass bei niedrigen Temperaturen die Geschwindigkeit von 2 massgebend ist, während 1 dort so schnell verläuft, dass wir annehmen können, dass die Lösung dauernd so gut wie gesättigt an Gas ist. Gehen wir zu Gebieten höherer Temperatur hinauf, so wird 2 vermöge seines grossen Temperaturkoeffizienten 1 gewissermassen überholen, sodass schliesslich nur die Geschwindigkeit von 1 massgebend ist. Dies erkennen wir daran, dass der Temperaturkoeffizient, der unten einen grossen Wert hatte, abnimmt und bei einem sehr viel kleineren Wert wieder konstant wird. Die durch Aenderung der Konzentration bewirkte Aenderung (Verringerung) der Schnelligkeit der chemischen Reaktion wird, da dieselbe selbst sehr gross ist, nichts ausmachen. Die Schnelligkeit des Ablaufs von 1 und damit die Reaktionsgeschwindigkeit überhaupt wird sie vermöge ihres Einflusses auf den Rühreffekt beeinflussen. Aus eben demselben Grunde macht sich eine Temperatursteigerung bemerkbar. Es ist sehr wahrscheinlich, dass der Einfluss von Temperatur und Konzentration bei hohen Temperaturen, auf eine Aenderung des Rühreffekts, begründet in einer Aenderung der Oberflächenspannung, zurückgeführt werden kann.

## Zusammenfassende Betrachtung der Resultate.

Es wurde zunächst gezeigt, dass die Reaktion unter den verschiedensten Verhältnissen der Temperatur und Konzentration in bezug auf das Kohlenoxyd erster Ordnung ist. Sodann wurde für Lauge von einem Gehalt von 2,5, 5, 10, 15, 20, 30, 43,5, 46 % NaOH der Verlauf der Reaktionsisochoren festgestellt. Folgende Tabelle gibt den jeweils höchsten und niedrigsten Wert der Konstanten für die verschiedenen Konzentrationen.

Konzentration % NaOH	Wert der Konstanten	zwischen Temperaturen von
2,5	0,018—0,523	80° —143,5°
5	0,127—0,473	102,5° —138°
10	0,036—1,663	55° —175°
15	0,043—0,74	78° —168,5°
20	0,107—0,258	131° —159°
30	0,018—0,120	105,5°—159°
43,5	0,030—0,105	133° —169°
46	0,070—0,211	153° —178°

Der Gang der Isochoren zeigte, dass der Temperaturkoeffizient der Reaktion in allen untersuchten Fällen im Gebiet niedriger Temperatur sehr gross war, mit anwachsender Temperatur kleiner wurde, um schliesslich bei hoher Temperatur auf einen konstanten viel kleineren Wert zu sinken, der denselben Betrag zeigte, wie der Temperaturkoeffizient des Wasserdampfdruckes der Laugen. Aus der graphischen Auftragung der Isochoren liessen sich die Reaktionsisothermen für 130°, 140°, 150° und 160° ausmessen. Sie zeigten die eigentümliche Erscheinung eines Maximums bei einem Gehalt der Lauge von etwa 10% NaOH, während im grossen und ganzen die Konstante mit der wachsenden Konzentration der Lauge abnahm.

Es konnte für den Verlauf der Reaktion eine Theorie aufgestellt werden, die darauf basierte, dass die Reaktion als sich aus einem chemischen und einem physikalischen Teil zusammengesetzt gedacht wurde. Dieselbe erlaubte, den experimentellen Befund zwanglos zu erklären.

## Anhang.

Es seien noch einige Versuche angeführt, die zu der gestellten Aufgabe nicht in direkter Beziehung stehen, und auch nicht, wie erhofft, zur theoretischen Deutung beitragen konnten.

### Versuche mit Barytlauge.

Sie wurden in demselben Apparat und in derselben Weise wie die Versuche mit Natronlauge angestellt.

Angewandte Lauge: Barytlauge, hergestellt durch Auflösen von 3070 g Ba(OH)<sub>2</sub> + 8 H<sub>2</sub>O in 3,9 l Wasser.

Konzentration: ca. 25% Ba(OH)<sub>2</sub>.

Es wurde gepumpt auf einen Druck von 9,22 Atm., d. s. 108 l Gas.

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur.	Manometer korrigiert	Temperatur korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log p <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
					kg/qcm	Atm.			
0	11,00	78	10,84	77,5	11,86	11,48	10,96	1,040	0,012
1	10,72	80	10,56	79,3	11,58	11,21	10,66	1,028	0,013
2	10,44	81,8	10,28	81	11,30	10,94	10,36	1,015	0,014
3	10,13	84,0	9,97	83,3	10,99	10,65	10,02	1,001	0,016
4	9,74	85	9,62	84,3	10,64	10,30	9,65	0,985	0,019
5	9,35	86	9,21	85,3	10,23	9,91	9,24	0,966	

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{d t} = 0,013$$

$$K = 0,030 \text{ für } t = 80^{\circ}$$

Rührgeschwindigkeit: ca. 375 Touren der Rührwelle pro Minute.

Der Versuch wurde hier abgebrochen und der Apparat auf höhere Temperatur geheizt.



Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log p <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
				kg/qcm	Atm.			
0	11,00	115	10,84	11,86	11,48	9,76	0,990	
1	9,14	119,5	9,00	10,02	9,70	9,77	0,890	0,100
2	7,66	120,3	7,51	8,53	8,26	6,29	0,799	0,091
3	6,54	121	6,39	7,41	7,17	5,16	0,713	0,086
4	5,72	122	5,58	6,60	6,39	4,33	0,637	0,076

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{dt} = 0,089$$

$$K = 0,204 \text{ für } t = 119,6^{\circ}$$

Rührgeschwindigkeit: ca. 375 Touren der Rührwelle pro Minute.

Der Versuche wurde hier abgebrochen und weiter geheizt.

Zeit Minuten	Manometer abgelesen	Temperatur	Manometer korrigiert	Gesamtdruck		Teildruck d. Kohlenoxyds	log p <sub>CO</sub>	$\frac{\Delta \log p}{\Delta t}$
				kg/qcm	Atm.			
0	8,40	155	8,24	9,26	8,97	4,72	0,674	0,318
1	6,88	154,8	6,72	7,74	7,49	2,27	0,356	0,186
2	6,09	155	5,93	6,95	6,73	1,48	0,170	0,206
3	5,56	—	5,41	6,43	6,22	0,92	—0,036	0,209
4	5,30	155,6	5,14	6,16	5,96	0,61	—0,245	0,142
5	5,15	156	4,97	5,99	5,80	0,41	—0,387	0,166
6	5,06	156,3	4,88	5,90	5,71	0,28	—0,553	0,217
7	5,00	156,7	4,83	5,85	5,66	0,17	—0,770	
12	4,94	157,3	4,77	5,79	5,60	0,00		

Die graphische Darstellung ergab:

$$\frac{d \log p}{dt} = 0,191 \text{ für } t = 155^{\circ}$$

$$K = 0,440$$

Rührgeschwindigkeit: ca. 375 Touren der Rührwelle pro Minute.

Nachdem die Absorption als beendet angesehen werden konnte, wurde die Heizung abgestellt und bei fortgesetzter Rührung während des Abkühlens des Apparates eine Anzahl Drucke

nebst den dazugehörigen Temperaturen abgelesen. Sie ergaben die für die Berechnung der Versuche notwendigen Restdrucke. Die hieraus durch Abzug des Restgasdruckes hervorgehenden Wasserdampfdrucke der Lauge zeigten gegen die des reinen Wassers eine Erniedrigung die zwischen 4,2 und 5,3 % schwankte. Die Messung konnte bloss bis 119° abwärts fortgesetzt werden. Die Wasserdampfdrucke für den ersten Teil des Versuchs zwischen 78° und 86° wurden aus den entsprechenden Dampfdrucken des reinen Wassers durch Abzug einer Erniedrigung von 5% berechnet. Nach Bestimmung der Restdrucke wurde abgelassen: Es kamen 1,15 l Gas, enthaltend O<sub>2</sub> — 13 ccm, CO — 12 ccm; das Restgas übt im Apparat einen Druck aus von:

0,12	Atm.	bei	83°
0,13	"	"	120°
0,15	"	"	155°

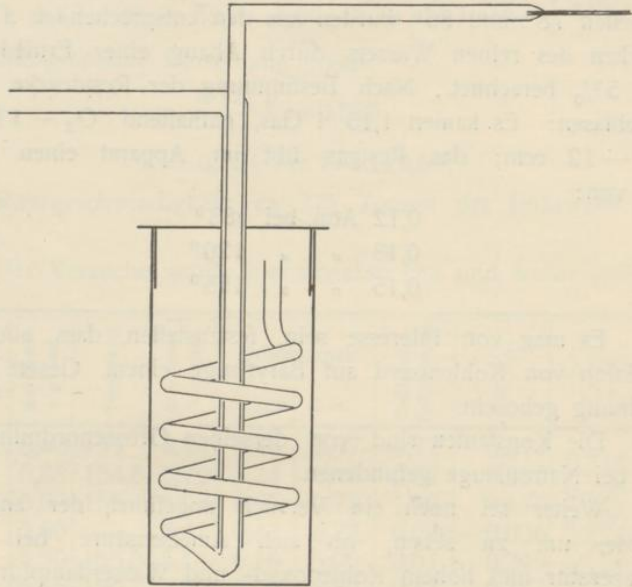
Es mag von Interesse sein, festzustellen, dass auch die Reaktion von Kohlenoxyd auf Barytlauge einem Gesetz erster Ordnung gehorcht.

Die Konstanten sind von derselben Grössenordnung wie die bei Natronlauge gefundenen.

Weiter sei noch ein Versuch angeführt, der angestellt wurde, um zu sehen, ob sich Ameisensäure bei hoher Temperatur und hohem Kohlenoxyd- und Wasserdampfdruck in messbarer Konzentration bildet. Der Versuch wurde in einer massiven Stahlbombe ausgeführt, welche im Innern stark versilbert war. \*) Durch den Deckel der Bombe gingen zwei konzentrische Silberrohre. Das äussere Silberrohr, welches fast bis auf den Boden der Bombe führte, konnte aussen mit dem Manometer und mit einer Kohlenoxydbombe verbunden werden, welche Kohlenoxyd unter einem Drucke von nahezu 40 Atm. enthielt. Das innere Silberrohr war wesentlich länger als das äussere. Der aus dem äusseren Rohre, an dessen in der Nähe des Bombenbodens befindlichem Ende hervortretende Teil des inneren Silberrohres war zu einer Spirale gewunden, welche das

\*) Siehe Figur 4 auf Seite 104 (umstehend).

konzentrische Rohrsystem umgab und dicht unter dem Deckel der Bombe mündete. Ausserhalb der Bombe lief das innere Silberrohr durch die Wandung des äusseren hindurch, das an dieser Stelle einen Winkel bildete und verjüngte sich dann zu einer haarfeinen Silberkapillare. Diese konnte durch einen besonders konstruierten Quetschhahn ganz oder teilweise gedrosselt



Figur 4.

werden. Die Silberkapillare wurde in Eis gekühlt. Die sorgfältig gereinigte Versuchsbombe wurde teilweise mit Wasser beschickt und Kohlenoxyd von 38,3 Atm., gemessen bei gewöhnlicher Temperatur, eingebracht. Die Luft war vorher durch Auspumpen entfernt. In diesem Zustande wurde die Bombe in einem Oelbade auf  $195^{\circ}$  bis  $198^{\circ}$  erhitzt, wobei der Manometerstand auf 64 kg/qcm stieg. Die Bombe wurde nicht geschüttelt, um nicht Flüssigkeit in die Silberspirale hineinzubringen. Nuncmehr wurde der Metallquetschhahn vorsichtig ein wenig geöffnet. Infolgedessen traten die hoch komprimierten Gase durch die Silberspirale und die Silberkapillare aus, indem sie zunächst

in der Silberspirale eine Zeitlang der Temperatur von 195 bis 198° unterworfen blieben, bis sich dann in der Kapillare unter Wirkung der äusseren Kühlung der Wasserdampf verdichtete. Dieses kondensierte Wasser musste die etwa im Dampfraum der Bombe entstandene Ameisensäure in gelöster Form enthalten. Es traten Tröpfchen mit Gasblasen unternetzt aus dem Ende der Silberkapillare aus und wurden in einem Schälchen gesammelt. Beim Prüfen dieser Flüssigkeit mit ammoniakalischer Silberlösung ergab sich eine starke Reaktion, welche indessen vornehmlich von gelöstem Kohlenoxyd herrührte. Aber auch nachdem das gelöste Kohlenoxyd durch Kochen entfernt war, blieb noch immer eine deutliche Reaktion auf Ameisensäure, sowohl wenn mit ammoniakalischer Silberlösung, als wenn mit gesättigter Quecksilberchloridlösung geprüft wurde. Dass diese kleine Menge Ameisensäure nicht etwa erst beim Auskochen des Kohlenoxyds aus der angesammelten Probe entstand, wurde durch entsprechende Vergleichsversuche bewiesen.

Die Silberabscheidung bei der Prüfung mit ammoniakalischer Silberlösung und das Auftreten einer Fällung bei Prüfung mit Quecksilberchlorid machten die Bildung von Spuren von Ameisensäure sehr wahrscheinlich. Indessen wäre es natürlich auch denkbar, dass die beiden Reaktionen durch Spuren irgend einer anderen reduzierenden Verbindung hervorgerufen wurden. Einen sicheren Schluss kann man aber aus dem Versuch ziehen. Den, dass sich Ameisensäure unter den angegebenen Verhältnissen, wenn überhaupt, so doch nur in sehr kleinen Mengen bildet. Das würde bedeuten, dass, falls man nicht eine Reaktionsträgheit annehmen würde, die Gleichgewichtskonzentration der Ameisensäure, selbst bei den angewandten hohen Drucken sehr klein ist.

---



Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Professor Haber im Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe ausgeführt.

Herrn Professor Haber bin ich für das immerwährende Interesse und die vielseitige Unterstützung, die er mir bei der Ausführung der Arbeit zuteil werden liess, zu grösstem Danke verpflichtet.

Wissenschaftliche Arbeit ist nicht auf Erziehung von Mann  
zu setzen, sondern auf die Erziehung der Persönlichkeit und die  
Entwicklung der individuellen Fähigkeiten. Die Erziehung ist  
nicht nur eine Sache der Schule, sondern eine Aufgabe der  
Gesellschaft. Die Erziehung ist eine Aufgabe der  
Menschheit. Die Erziehung ist eine Aufgabe der  
Menschheit.



N11< 51968479 090

KIT-Bibliothek



