

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Physikalisch-chemische Studien an Eisensalzen

Just, Gerhard

Leipzig, 1908

V. Die Beteiligung des Eisensalzes an der Reaktion

[urn:nbn:de:bsz:31-270660](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-270660)

Tabelle 4.

Gasgemisch I. 27.6% CO ₂ , Rest: N ₂ .		Gasgemisch II. 24.0% CO ₂ , 15.2% O ₂ , Rest: N ₂ .		
Tourenzahl der Pumpe pro Minute: 270.				
<i>t</i>	<i>c</i>	<i>x</i>	<i>K</i> ₁	<i>K</i> ₂
0	2.70	—	—	—
9.28	2.54	0.16	0.00286	0.00251
20.20	2.45	0.25	0.00209	0.00187
29.23	2.32	0.38	0.00225	0.00208
40.25	2.20	0.50	0.00221	0.00209
49.02	2.10	0.60	0.00223	0.00216
59.40	1.99	0.71	0.00223	0.00222
71.65	1.85	0.85	0.00229	0.00237
80.08	1.74	0.96	0.00238	0.00255
93.20	1.62	1.08	0.00238	0.00265
102.22	1.51	1.19	0.00247	0.00286
112.23	1.43	1.27	0.00246	0.00293
127.33	1.32	1.38	0.00244	0.00304
142.00	1.22	1.48	0.00243	0.00316
171.18	1.07	1.63	0.00235	0.00330

Mittel: 0.00236

halten einer bestimmten Umdrehungsgeschwindigkeit der Pumpe keinen besonderen Wert zu legen, solange dieselbe nur mehr als 100 Umdrehungen in der Minute ausführte. Zu Anfang wurde die Geschwindigkeit möglichst hoch gehalten, da sich hierdurch die Periode bis zur Einstellung des richtigen Sauerstoffpartialdrucks verkürzen liess.

V. Die Beteiligung des Eisensalzes an der Reaktion.

Die in dem vorigen Abschnitt mitgeteilten Versuche gestatten uns bereits, über die Ordnung, mit welcher das Eisensalz an der Reaktion beteiligt ist, zu entscheiden. Das Resultat, zu dem wir hierbei gelangen, lässt sich auch an allen später mitzuteilenden Versuchen kontrollieren und bestätigen. Sieht man zunächst von einem Einfluss der Kohlensäure ab, betrachtet also nur einzelne Versuche, in denen der Kohlensäurepartialdruck während des Reaktionsablaufs bei der von uns gewählten Versuchsanordnung konstant bleibt, oder vergleicht man verschiedene Versuche mit gleichem Kohlensäuredruck, so gilt für die Geschwindigkeit der Reaktion:

$$-\frac{dc_a}{dt} = kc_a^m \cdot c_b^n. \quad (2a)$$

Diese Gleichung haben wir der Berechnung der Konstanten *K*₁ und *K*₂ zugrunde gelegt. Dabei setzen wir für *c*_a die Gesamtkonzentration an

Ferrobicarbonat ein, wie sie uns durch die Titrationen mit Permanganat gegeben wird, und für c_b den Partialdruck des Sauerstoffs in der Gas Mischung. Danach behält Gleichung 2 ihre Gültigkeit so lange bei, als die tatsächlich in Reaktion tretenden Stoffe, beim Ferrobicarbonat irgendwelche Spaltstücke, dieser Gesamtkonzentration einerseits, sowie diesem Partialdruck andererseits innerhalb der Konzentrationsgrenzen, zwischen denen sich unsere Versuche bewegen, proportional gesetzt werden können. Die Absolutwerte der Konstanten enthalten natürlich diese Proportionalitätsfaktoren. Obige Gleichung erfährt noch dadurch eine Vereinfachung, dass während eines jeden unserer Versuche auch der Partialdruck des Sauerstoffs konstant bleibt. Sie geht dadurch über in:

$$-\frac{dc_a}{dt} = k' c_a^m, \quad (2b)$$

wobei $k' = kc_b^n$ ist. Indem wir diese letzte Gleichung einmal für $m = 1$ und dann für $m = 2$, also unter Annahme der ersten oder der zweiten Reaktionsordnung für das Eisensalz integrierten, erhielten wir die in unseren Tabellen mit K_1 und K_2 bezeichneten Werte von k' .

Die mitgeteilten Versuche 1 bis 4 lassen erkennen, dass die Werte von K_1 praktisch konstant sind, indem sie um einen Mittelwert schwanken, während dagegen die Werte von K_2 in allen Fällen, von kleinen Schwankungen abgesehen, regelmässig und stark ansteigen. Das Kriterium der Konstanz führt danach entschieden zur Annahme der ersten Ordnung in bezug auf das Eisensalz. Versuche mit stark voneinander abweichenden Ausgangskonzentrationen an Ferrobicarbonat liessen sich bei der geringen Löslichkeit desselben schwer ausführen. Wir mussten deshalb darauf verzichten, mit Hilfe des Kriteriums von Noyes den obigen Schluss einer weitem Prüfung zu unterziehen. Das Kriterium der Konstanz gibt unter Umständen zu Täuschungen Anlass, und zwar meist dann, wenn die Reaktionsprodukte irgendwie störend auf den Reaktionsverlauf einwirken. Dass das letztere in unserm Fall nicht zutrifft, konnten wir dadurch erweisen, dass wir bereits zu Anfang des Versuchs der Reaktionsflüssigkeit eine grössere Menge von Ferrihydroxyd zusetzten. Dabei war es nicht angängig, ein Präparat zuzufügen, welches durch Fällen einer Eisensalzlösung, Abfiltrieren und Auswaschen auf dem Filter hergestellt war, da ein solches Präparat hierbei so viel Luft adsorbierte, dass sein Einbringen in Ferrobicarbonatlösung ein Ausfallen von weiterem Ferrihydroxyd veranlasste. Wir verfahren deshalb in der Weise, dass wir in dem Reaktionsgefäss selbst Ferrobicarbonatlösung durch Luft teilweise ausfällten und nach Ab-

saugen des grössten Teiles der Flüssigkeit weitere Ferrobicarbonatlösung zufügten und nun deren Ausfällung durch einen Gasstrom in der gewöhnlichen Weise verfolgten. In Tabelle 5 ist ein solcher Versuch gegeben. Er zeigt, dass die Geschwindigkeit höchstens um einen geringen

Tabelle 5.

Gasgemisch I. 19.5% CO_2 , Rest: N_2 .			Gasgemisch II. 15.8% CO_2 , 4.8% O_2 , Rest: N_2 .		
t	c	x	K_1	K_2	
0	4.25	—	—	—	
21.80	3.86	0.39	0.00192	0.00109	
33.03	3.62	0.63	0.00211	0.00124	
52.17	3.29	0.96	0.00213	0.00132	
64.00	3.07	1.18	0.00221	0.00141	
80.58	2.84	1.41	0.00217	0.00145	
97.00	2.68	1.57	0.00206	0.00142	
119.58	2.42	1.83	0.00205	0.00149	
136.53	2.27	1.98	0.00199	0.00150	
215.83	1.58	2.67	0.00199	0.00184	
247.57	1.52	2.73	0.00180	0.00171	
258.78	1.45	2.80	0.00180	0.00176	
278.00	1.31	2.94	0.00184	0.00190	
297.78	1.21	3.04	0.00183	0.00199	
315.17	1.10	3.15	0.00186	0.00214	
336.45	1.00	3.25	0.00187	0.00227	
362.17	0.88	3.37	0.00189	0.00249	

Mittel: 0.00197

Betrag grösser ist, als bei andern später mitgeteilten Messungen mit ähnlichen Gaszusammensetzungen, und dass, worauf es hier in erster Linie ankommt, auch mit diesem Zusatz des Reaktionsprodukts gute Konstanten erster Ordnung erhalten werden, während diejenigen der zweiten wiederum stark ansteigen. Eine das Reaktionsbild störende Wirkung des im Laufe der Reaktion mehr und mehr zunehmenden Ferrihydroxyds liegt also nicht vor. Von vornherein ausgeschlossen schien eine solche Wirkung nicht, indem es wohl möglich gewesen wäre, dass das Ferrihydroxyd durch teilweise Adsorption des eingeleiteten Sauerstoffs die Oxydation des Ferrobicarbonats mehr und mehr hätte verzögern können. In diesem Falle aber hätte dann in Versuch 5 die Oxydationsgeschwindigkeit von Anfang an eine weit geringere sein und auch einen andern Verlauf nehmen müssen als bei Versuchen ohne Zusatz.

Es ist somit nachgewiesen, dass das Ferrobicarbonat nach der ersten Ordnung sich an der Reaktion beteiligt. Auf die Frage, in welchem Zustande es reagiert, d. h. welches seiner Spaltstücke als eigentlicher

Reaktionsteilnehmer zu betrachten sei, können wir erst später eingehen, wenn auch die Rolle, welche Sauerstoff und Kohlensäure spielen, aufgeklärt sein wird. Wir beschäftigen uns deshalb im nächsten Abschnitte mit dem Einfluss des Sauerstoffdruckes auf die Reaktion.

Tabelle 6.

Gasgemisch I. 26.2% CO_2 , Rest: N_2 .			Gasgemisch II. 25.0% CO_2 , 3.9% O_2 , Rest: N_2 .	
t	c	x	K_1	K_2
0	2.74	—	—	—
53.02	2.58	0.16	0.000493	0.000427
84.75	2.49	0.25	0.000492	0.000432
114.63	2.40	0.34	0.000502	0.000451
157.88	2.24	0.50	0.000554	0.000516
201.33	2.14	0.60	0.000533	0.000508
231.87	2.08	0.66	0.000516	0.000499
266.03	2.00	0.74	0.000514	0.000508
351.68	1.80	0.94	0.000519	0.000542
393.68	1.70	1.04	0.000527	0.000567
433.67	1.64	1.10	0.000514	0.000564
479.77	1.54	1.20	0.000522	0.000591
537.07	1.43	1.31	0.000526	0.000623
600.35	1.31	1.43	0.000534	0.000664
651.78	1.20	1.54	0.000550	0.000719

Mittel: 0.000524

Tabelle 7.

Gasgemisch I. 27.0% CO_2 , Rest: N_2 .			Gasgemisch II. 24.7% CO_2 , 7.6% O_2 , Rest: N_2 .	
t	c	x	K_1	K_2
0	2.81	—	—	—
17.48	2.69	0.12	0.00108	0.000909
36.72	2.56	0.25	0.00110	0.000947
107.00	2.11	0.77	0.00116	0.000110
139.40	1.94	0.87	0.00115	0.000114
169.75	1.75	1.06	0.00121	0.000127
198.22	1.62	1.19	0.00127	0.000132
231.08	1.50	1.31	0.00118	0.000134
261.82	1.44	1.37	0.00111	0.000129
289.75	1.37	1.44	0.00108	0.000129
330.10	1.24	1.57	0.00108	0.000137
409.27	1.07	1.74	0.00102	0.000141
450.23	0.99	1.82	0.00101	0.000145
511.95	0.87	1.94	0.000995	0.000155
572.42	0.76	2.05	0.000992	0.000167
631.63	0.67	2.14	0.000986	0.000180

Mittel: 0.00109