

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Physikalisch-chemische Studien an Eisensalzen

Just, Gerhard

Leipzig, 1908

IV. Einfluss der Gasgeschwindigkeit auf den Reaktionsablauf

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

war dabei scharf genug, um etwa auf $\frac{1}{2}$ Tropfen genau titrieren zu können. Da die der Reaktionsflüssigkeit entnommenen Proben durch das ausgeschiedene Ferrihydroxyd stark getrübt waren, mussten sie mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und zur Auflösung des Hydroxyds erwärmt werden. Nun verbraucht selbst die reinste, im Handel erhältliche Schwefelsäure eine gewisse Menge der $\frac{1}{100}$ -norm. Permanganatlösung. Wir titrierten deshalb kurze Zeit vor Entnahme einer Probe etwa 10 ccm der Schwefelsäure bis zu ganz schwacher Rotfärbung und liessen die Probe in diese Schwefelsäure einlaufen. Der Zeitpunkt dieses Einlaufens wurde an einer Sekundenuhr abgelesen und der Berechnung der Reaktionskonstanten zugrunde gelegt, nachdem sich aus Vorversuchen ergeben hatte, dass der Gehalt an Ferrosalz nach dem Versetzen mit Schwefelsäure auch bei längerem Stehen und Erwärmen sich praktisch nicht veränderte.

Den Hauptversuchen über die Beteiligung der einzelnen Stoffe schicken wir im nächsten Abschnitte eine Untersuchung darüber voraus, ob wir bei dem vorliegenden Fall in der Tat imstande sind, gemäss unsern frühern Überlegungen die Geschwindigkeit des Gastroms so einzustellen, dass die gemessenen Resultate davon unabhängig werden.

IV. Einfluss der Gasgeschwindigkeit auf den Reaktionsablauf.

Ob wir durch unsere Messungen den Zweck erreichen, die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Ferrobicarbonat und Sauerstoff in der Lösung zu messen, hängt von dem Verhältnis dieser Geschwindigkeit zu derjenigen ab, mit welcher der in Lösung verbrauchte Sauerstoff aus dem Gasraum nachgeliefert wird. Ist die letztere sehr gross gegenüber der erstern, so ist der tatsächlich gemessene Vorgang die Oxydation, im umgekehrten Falle würden wir nur die Geschwindigkeit der Sauerstoffnachlieferung in die Lösung in Verbindung mit der Kohlensäureabgabe aus der Lösung verfolgen. Entscheiden lässt sich die Frage durch Versuche mit verschiedener Gasströmungsgeschwindigkeit. Auf die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion wird dieselbe ohne Einfluss sein, während der Ausgleich der Gase in hohem Masse davon abhängig sein muss. Die folgenden Versuche geben hierüber Auskunft.

In den Tabellen bedeuten:

Gasgemisch I, dass zur Einstellung des richtigen Kohlensäuredruckes vor dem Hauptversuch durchzuleitende Gemisch von Kohlensäure und Stickstoff.

Gasgemisch II, die reagierende Gasmischung.

Die Zusammensetzung der Gase ist in Volumenprozenten gegeben. t die Zeit in Minuten. Der Nullpunkt der Zeitmessung fällt nicht mit dem Augenblick des Einleitens von Gemisch II zusammen; da es einige Zeit dauert, bis das Gemisch I aus dem Reaktionsgefäß vertrieben und sich der dem Gemisch II entsprechende Sauerstoffpartialdruck eingestellt hat, so müssen bei der kinetischen Berechnung der Versuche stets die ersten Titrationen beiseite gelassen werden.

c die Konzentration an Ferrobicarbonat, ausgedrückt in cem einer Permanganatlösung, welche auf 10 cem der Reaktionsflüssigkeit verbraucht werden.

x die oxydierte Menge Ferrobicarbonat, ausgedrückt in gleicher Einheit wie c .

K_1 die Konstante erster Ordnung unter Benutzung des Briggschen Logarithmus, also: $K_1 = \frac{1}{t} \log \frac{c}{c-x}$.

K_2 die Konstante zweiter Ordnung: $K_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c-x} - \frac{1}{c} \right)$.

Von den Versuchen in den Tabellen 1 bis 4 sind 1 und 2 miteinander vergleichbar und 3 und 4. Bei 1 und 2 betragen die Mittelwerte von K_1 0.000910 und 0.000928, sie liegen also einander sehr nahe. Eine grössere Übereinstimmung ist nicht zu erwarten, zumal da der Sauerstoffgehalt nicht vollkommen der gleiche ist. Die Geschwindigkeiten des Gasstroms in diesen beiden Versuchen verhalten sich wie 100:250. Eine solche Geschwindigkeitssteigerung auf das $2\frac{1}{2}$ fache ist somit auf die Geschwindigkeit des von uns gemessenen Vorgangs

Tabelle 1.

Gasgemisch I.		Gasgemisch II.		
20.0% CO_2 , Rest: N_2 .		17.0% CO_2 , 3.0% O_2 , Rest: N_2 .		
Tourenzahl der Pumpe pro Minute: 100.				
t	c	x	K_1	K_2
0	1.540	—	—	—
16.67	1.485	0.055	0.000948	0.00144
30.67	1.440	0.100	0.000951	0.00147
65.62	1.350	0.190	0.000872	0.00139
109.62	1.215	0.325	0.000939	0.00158
137.58	1.165	0.375	0.000881	0.00152
154.67	1.120	0.420	0.000894	0.00157
175.90	1.075	0.465	0.000887	0.00160
215.25	0.975	0.565	0.000922	0.00175
250.00	0.920	0.620	0.000895	0.00175

Mittel: 0.000910

Tabelle 2.

Gasgemisch I. 20.0% CO_2 , Rest: N_2 .		Gasgemisch II. 16.9% CO_2 , 3.2% O_2 , Rest: N_2 .		
Tourenzahl der Pumpe pro Minute: 250.				
t	c	x	K_1	K_2
0	1.790	—	—	—
20.95	1.710	0.080	0.000948	0.00125
41.17	1.630	0.160	0.000988	0.00133
90.92	1.475	0.315	0.000925	0.00131
111.75	1.415	0.375	0.000914	0.00132
130.30	1.345	0.445	0.000953	0.00142
189.58	1.215	0.575	0.000888	0.00139
246.75	1.080	0.710	0.000889	0.00149
278.00	1.000	0.790	0.000909	0.00159
312.75	0.915	0.875	0.000932	0.00171
342.17	0.855	0.935	0.000938	0.00179
			Mittel: 0.000928	

Tabelle 3.

Gasgemisch I. 27.6% CO_2 , Rest: N_2 .		Gasgemisch II. 25.0% CO_2 , 16.0% O_2 , Rest: N_2 .		
Tourenzahl der Pumpe pro Minute: 112.				
t	c	x	K_1	K_2
0	2.30	—	—	—
9.43	2.19	0.11	0.00226	0.00231
19.45	2.07	0.23	0.00235	0.00248
30.63	1.92	0.38	0.00256	0.00289
40.05	1.80	0.50	0.00266	0.00302
50.23	1.68	0.62	0.00272	0.00319
60.22	1.58	0.72	0.00271	0.00329
75.95	1.41	0.89	0.00280	0.00361
99.08	1.24	1.06	0.00271	0.00375
132.03	1.08	1.22	0.00249	0.00372
149.87	0.95	1.35	0.00256	0.00412
173.87	0.80	1.50	0.00264	0.00469
200.45	0.70	1.60	0.00258	0.00496
238.45	0.63	1.67	0.00236	0.00483
			Mittel: 0.00262	

ohne jeden Einfluss. Auch die Versuche 3 und 4 mit den Konstanten K_1 von 0.00262 und 0.00236 und den Umdrehungszahlen der Pumpe von 112 und 270 führen zu dem gleichen Schluss. Damit ist der Beweis erbracht, dass wir bei unserer Anordnung nicht etwa die Geschwindigkeit, mit der der Gasaustausch zwischen Lösung und Gasraum stattfindet, sondern ausschliesslich die Geschwindigkeit der in der Flüssigkeit sich abspielenden chemischen Reaktion messend verfolgen. Wir brauchten deshalb bei den folgenden Versuchen auf ein genaues Ein-

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.				
t	c	x	K_1	K_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