

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Physikalisch-chemische Studien an Eisensalzen

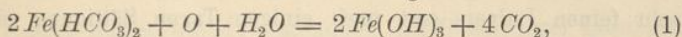
Just, Gerhard

Leipzig, 1908

III. Herstellung, Eigenschaften und Analyse der Ferrobicarbonatlösung

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

volumens praktisch nicht veränderte. Den Gehalt der Gasproben an Kohlensäure bestimmten wir durch Absorption in der Kalipipette, denjenigen an Sauerstoff in der Phosphorpipette; bei den wenigen mit sehr hohem Gehalt an Sauerstoff angestellten Versuchen wurde derselbe durch Pyrogallol absorbiert. Bei der Gasmischung im Gasometer G_1 , die zur oben besprochenen Vorbehandlung der Reaktionsflüssigkeit diente, genügte eine annähernde Übereinstimmung des Kohlensäuregehalts mit demjenigen des Hauptgemisches in G_2 . Das letztere musste vor und nach jedem Versuche analysiert werden, da nur diejenigen Messungen brauchbar waren, bei denen sich die Gaszusammensetzung während des Reaktionsablaufs praktisch nicht geändert hatte. Dabei trat die Frage auf, wie weit wir eine solche Unveränderlichkeit überhaupt erwarten konnten, da doch mit der Reaktion selbst, indem Sauerstoff verbraucht und Kohlensäure abgegeben wird, eine Veränderung der Gaszusammensetzung verknüpft ist. Wir arbeiteten meist mit etwa 200 ccm Reaktionsflüssigkeit, welche bei den meisten Versuchen zu Anfang zwischen 53 und 54 mg Ferrobicarbonat enthielten. Beim Übergang in Ferrihydroxyd nach der stöchiometrischen Gleichung:



werden von dieser Substanzmenge etwa 1.8 ccm Sauerstoff verbraucht und etwa 15 ccm Kohlendioxyd abgegeben. Diese Gasmengen sind aber, zumal da ja die Versuche nicht bis zum völligen Verschwinden des vorhandenen Ferrobicarbonats durchgeführt wurden, nicht imstande, bei der Grösse der verwendeten Gasometer die Gaszusammensetzung in nennenswerter Weise zu verändern.

III. Herstellung, Eigenschaften und Analyse der Ferrobicarbonatlösung.

Kohlensaures Ferrosalz kommt in der Natur in der Form von neutralem Carbonat als Spateisenstein vor; meist findet man das Mineral in isomorpher Mischung mit andern Carbonaten. Künstlich dargestellt wurde der Stoff zuerst von Sénarmont¹⁾. Daneben findet sich in der Natur noch ein wasserhaltiges Salz $FeCO_3 \cdot H_2O$, welches sich erhalten lässt, wenn man gelöste Ferrosalze durch Lösungen von Carbonaten fällt. Sowohl das anhydrische wie das wasserhaltige Salz sind in reinem Wasser nahezu unlöslich, dagegen gehen sie in kohlensäurehaltigem Wasser unter Bildung von Ferrobicarbonat in Lösung. Dies Ferrobicarbonat ist der Stoff, der uns hier interessiert. Derselbe ist nicht in festem Zustand, sondern nur in Lösung, bekannt und fast sämtliche

¹⁾ Compt. rend. 28, 693 (1849).

natürlichen Wasser enthalten das Eisen in dieser Form. Die Lösungen sind gegen Sauerstoff sehr empfindlich, da unter dessen Einwirkung das Bicarbonat unter Abgabe von Kohlendioxyd in Ferrihydroxyd übergeht und ausfällt. Um die Oxydation des Ferrobicarbonats verfolgen zu können, kam es uns darauf an, möglichst konzentrierte Lösungen herzustellen, damit wir die Messungen über ein grösseres Konzentrationsgebiet ausdehnen konnten. Leider liess sich diese Absicht wegen der eigentümlichen, später zu behandelnden Löslichkeitsverhältnisse dieses Salzes nicht verwirklichen.

Zur Darstellung von Ferrobicarbonatlösungen standen uns drei verschiedene Wege offen. Der erste besteht darin, dass man das oben erwähnte, durch Fällung erhaltene neutrale, wasserhaltige Carbonat sorgfältig auswäscht, mit luftfreiem Wasser überschichtet und dann durch Einleiten von Kohlendioxyd teilweise in Lösung bringt. Nach der zweiten Methode bringt man möglichst feines Eisenpulver in luftfreies destilliertes Wasser. Beim Durchleiten von Kohlensäure setzt nach einiger Zeit Wasserstoffentwicklung am Eisen ein, wobei dieses als Bicarbonat sich löst; der Vorgang verläuft langsam, indem auch bei Verwendung sehr feinen Pulvers erst nach einigen Tagen Sättigung eintritt. Die dritte Methode ergibt sich aus den Betrachtungen und Versuchen Habers¹⁾ über das anodische Verhalten des Eisens in Carbonat- und Bicarbonatlösungen. Setzt man metallisches Eisen als Anode in dauernd mit Kohlensäure gesättigtem Wasser der Wirkung des elektrischen Stromes aus, so geht es leicht als Bicarbonat in Lösung. Für unsere Zwecke kamen in erster Linie die beiden zuerst genannten Darstellungsweisen in Betracht, da es bei der Haberschen Methode wenigstens nicht ganz leicht ist, grössere Mengen gesättigter Lösung schnell herzustellen und völlig luftfrei zu erhalten. Als wir uns nun der ersten beiden Methoden zur Herstellung unserer Lösungen bedienten, stiessen wir auf die höchst auffallende Erscheinung, dass auch bei ein und derselben Darstellungsweise die erreichten Sättigungskonzentrationen stark voneinander abwichen. Dies veranlasste uns, die in der Literatur vorhandenen Angaben über die Löslichkeit des Ferrobicarbonats miteinander zu vergleichen.

Bischof erhielt durch Auflösen von Spateisenstein eine Lösung von 0.607 g Ferrocobcarbonat in 1000 g Wasser; dies entspricht einem Gehalt von ungefähr 0.293 g Eisen im Liter; vermutlich wurde bei Zimmertemperatur gearbeitet. Hauer²⁾ geht von metallischem Eisenpulver aus

¹⁾ Z. f. Elektroch. 12, 49 (1906).

²⁾ Journ. f. prakt. Chemie 81, 391 (1860).

und gelangt zu einem Maximalgehalt von 9.1 Teilen Ferrocarbonat in 10000 Teilen Wasser, d. h. von etwa 0.489 g Eisen im Liter. Eine Temperaturangabe fehlt auch hier; auffällig ist der viel höhere Sättigungsgehalt als bei Bischof. Wagner¹⁾ löst Spateisenstein unter Kohlensäuredruck von 4 bis 6 Atmosphären und findet 1 Teil in 1381 Teilen Wasser, entsprechend rund 0.35 g Eisen im Liter. Die ersten genauern Daten finden wir bei Ville²⁾. Auch er bedient sich wie Hauer zur Auflösung des metallischen Eisens. Nach 24stündiger Einwirkung enthielt seine Lösung bei 29° 0.219 g $FeCO_3$, bzw. 0.106 g Eisen im Liter, nach zehn Tagen wird ein Sättigungsgehalt von 0.704 g Carbonat oder 0.34 g Eisen im Liter erreicht. Mit fallender Temperatur geht eine starke Steigerung der Löslichkeit Hand in Hand. So erhielt Ville die folgenden Werte:

Temperatur	$FeCO_3$ im Liter g	Eisen im Liter g
24°	1.098	0.53
20°	1.142	0.55
19°	1.185	0.57
15°	1.390	0.67

Auch Bunte und Schmidt bestimmten den Gehalt ihrer Lösungen nach dreitägigem Einleiten von Kohlensäure in mit reduziertem Eisen versetztem Wasser und fanden 1.65 g $FeCO_3$, d. h. also 0.8 g Eisen im Liter. Wir selbst kamen, ebenfalls vom metallischen Eisen ausgehend, zu ähnlichen, teilweise noch höher liegenden Werten, auch konnten wir die von Ville beobachtete starke Zunahme mit sinkender Temperatur bestätigen. Diese Zusammenstellung der vorhandenen Löslichkeitsdaten, bei der die merkwürdig grossen Abweichungen zwischen den Werten der verschiedenen Beobachter in die Augen fallen, gab zu der Vermutung Anlass, dass wir es bei Ferrobicarbonat vielleicht mit Lösungen zu tun haben, in denen der gelöste Stoff mit der Zeit irgendwelche Veränderungen erfährt, die auch eine Änderung seiner Löslichkeit nach sich ziehen. Eine völlige Aufklärung solcher Alterungserscheinungen konnten wir nicht anstreben, ohne uns zu weit von dem Ziel vorliegender Arbeit zu entfernen. Indessen war es doch notwendig, bis zu einem gewissen Grade auf diesen Punkt einzugehen. Wollten wir nämlich die Autoxydation des Bicarbonats kinetisch verfolgen, so konnten wir nur solche Lösungen dazu verwenden, von denen wir sicher waren, dass sie sich nicht in bezug auf die Beschaffenheit des in der

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie 102, 236 (1867).

²⁾ Compt. rend. 93, 443 (1881).

Lösung befindlichen Stoffs während der Dauer unserer Versuchsreihen wesentlich änderten. Die zu diesem Zwecke angestellten Untersuchungen von Ferrobicarbonatlösungen sollen getrennt veröffentlicht werden. Das für die vorliegenden Messungen wesentliche Resultat besteht darin, dass man am schnellsten praktisch unveränderliche Lösungen erhält, wenn man das durch Fällung erhaltene neutrale Ferrocarbonat längere Zeit sorgfältig auswäscht, in destilliertem Wasser löst und die Lösungen einige Tage stehen lässt¹⁾.

Die Herstellung der Lösung nach dieser Methode verlangt wegen deren Luftempfindlichkeit einige Übung. Wir benutzten dabei folgende

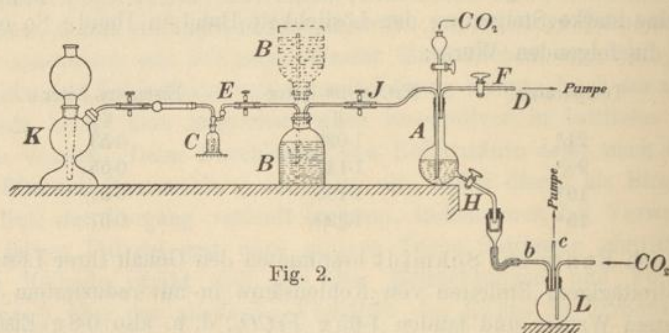


Fig. 2.

in Fig. 2 gekennzeichnete Versuchsanordnung. *A* ist die Flasche, in der die Lösung hergestellt werden soll; sie wird zu Anfang mit einer schwach angesäuerten Lösung von Mohrschem Salz oder Ferrosulfat gefüllt. Die Flasche *B*, welche das zum Auswaschen des Niederschlags bestimmte Wasser enthält, befindet sich zunächst in der untern Stellung. Um sowohl die Ferrolösung, wie das Washwasser vollkommen von Luft zu befreien, wurde der Hahn *E* geschlossen und bei *D* die Luftpumpe angesetzt. Nach einiger Zeit wurde dann der Hahn *F* gesperrt und durch vorsichtiges Öffnen des Hahns *E* die vorher ausgepumpte Luft in *A* und *B* durch Kohlensäure aus dem Kippischen Apparat *K* ersetzt. Diese ganze Operation musste etwa 10—15 mal wiederholt werden, bis man die Flaschen *A* und *B* als genügend luftfrei betrachten konnte. Während dann dauernd ein langsamer Kohlensäurestrom durch

¹⁾ In dieser Weise bereitete Ferrobicarbonatlösungen, deren Konzentration etwa dem Anfangswerte der in dieser Arbeit mitgeteilten kinetischen Versuche entspricht, zeigen keine wesentliche Änderung ihrer äquivalenten Leitfähigkeit, wenn das Eisen durch Sauerstoff allmählich gefällt wird.

den ganzen Apparat ging und bei *D* austrat, konnte man zur Fällung des Ferrocarbonats schreiten, indem man aus dem Tropftrichter *G* eine Natriumcarbonatlösung, die ebenfalls durch Auskochen und dann durch beständiges Durchleiten von Kohlensäure luftfrei gehalten wurde, in die in *A* befindliche Ferrolösung eintropfen liess. Der dabei entstehende Niederschlag war anfänglich rein weiss und nahm erst mit der Zeit eine schwachgraue Farbe an. Ein sehr leicht eintretendes Braunwerden des Niederschlags ist unzulässig und spricht für ungenügende Entfernung der Luft aus den Ausgangslösungen. Nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hatte, liessen wir die überstehende, stark sulfathaltige Lösung unter beständigem Nachströmen von Kohlensäure aus dem Hahn *H* abfließen. Zum Auswaschen brachten wir dann die Flasche *B* nach Schliessen des Hahnes *J* in die in der Figur skizzierte obere Stellung. Durch vorsichtiges Öffnen von *J* konnte man jetzt Washwasser in *A* einströmen lassen. Wir schüttelten *A* mehrmals kräftig um, liessen vom Niederschlag absitzen und entfernten das Washwasser durch *H*, während *B* wieder seine frühere Anfangsstellung einnahm, damit das Kohlendioxyd die Lösungen passieren konnte. Auch dieses Auswaschen wurde etwa 10—15 mal ausgeführt, bis das ablaufende Washwasser völlig sulfatfrei geworden war. Jetzt konnte die Flasche *B* ausgeschaltet werden, und das letzte über dem Niederschlag belassene Wasser sättigte sich schnell unter beständigem Durchleiten von Kohlendioxyd an Ferrobicarbonat. Nach einigen Tagen änderte sich, wie oben erwähnt, die Lösung nur noch sehr wenig in ihrem Gehalt und war jetzt für die kinetischen Versuche gebrauchsfertig. Das vor jedem Versuch notwendige Überfüllen eines Teiles der Lösung in das Reaktionsgefäss *L* (*A* in Fig. 1) musste ebenfalls unter Luftabschluss ausgeführt werden. Zu diesem Zwecke brachten wir die Einleitungsröhre *b* des Gefässes *L* in Verbindung mit dem Hahn *H*. In dieser möglichst kurzen Verbindungsleitung befand sich ein Goochtiigel, um etwa mitgerissene Spuren festen Ferrocarbonats zurückzuhalten. Der Kolben *L* wurde zuerst durch mehrmaliges Evakuieren und Nachströmenlassen von Kohlensäure von Luft befreit und dann unter verminderten Druck gesetzt, so dass beim Öffnen von *H* die Lösung durch den Goochtiigel in *L* einströmte. Nach Lösung der Verbindung zwischen *A* und *L* wurde *L* im Thermostaten unter Durchleiten von Kohlensäure angewärmt und konnte dann in die zur Ausführung der Hauptversuche früher beschriebene Apparatur (Fig. 1) eingesetzt werden.

Der Gehalt der Reaktionsflüssigkeit im Verlauf der Versuche wurde mit etwa $\frac{1}{100}$ -norm. Permanganatlösung bestimmt; der Farbenumschlag

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.