

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Physikalisch-chemische Studien an Eisensalzen

Just, Gerhard

Leipzig, 1908

II. Herstellung und Analyse der Gasmischungen

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

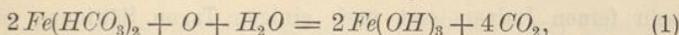
schaltet, wodurch auch geringe Mengen von Sauerstoff ferngehalten werden konnten. Dadurch blieb während dieser Vorperiode der Versuche die Lösung in *A* völlig klar. Nach Ablauf einer Stunde wurde durch Öffnen und Schliessen der entsprechenden Hähne G_2 an Stelle von G_1 eingeschaltet, womit der Hauptversuch einsetzte. Durch *b* fand jetzt von Zeit zu Zeit mit Hilfe einer Pipette die Entnahme von Proben der Reaktionsflüssigkeit statt. Die ersten Titrations waren für den Reaktionsverlauf nicht massgeblich, da es längere Zeit dauerte, bis in den Leitungen und im Reaktionsgefäss das Gasgemisch aus G_1 vollkommen durch dasjenige aus G_2 ersetzt war. Die herausgenommenen Proben wurden sofort titriert und die Zeitpunkte dieser Titrations an einer Sekundenuhr abgelesen. Während der Entnahme der Proben musste die Pumpe abgestellt werden, um ein Einsaugen von Luft, bzw. ein Ausblasen der Gasmischung zu vermeiden. Überhaupt war es besonders wichtig, die sämtlichen Leitungen und Schlauchverbindungen gut zu dichten, da bei der geringsten Undichtigkeit durch Kommunikation mit der Aussenluft die Zusammensetzung der Gasmischungen im Laufe der Versuche sich wesentlich veränderte.

II. Herstellung und Analyse der Gasmischungen.

Zur Herstellung der Gasmischungen benutzten wir Kohlensäure, Stickstoff und Sauerstoff aus käuflichen Stahlflaschen. Um eine gewünschte Mischung herzustellen, wurden die Gasometer G_1 und G_2 annähernd dem Volumen nach mit den Gasen gefüllt, während die genaue Zusammensetzung durch Analyse bestimmt wurde; dadurch blieb ein eventueller Sauerstoffgehalt des Bombenstickstoffs ohne Belang. Nach dem Füllen wurden die Gasometer, in denen sich ausser den Gasen noch etwa $\frac{1}{2}$ Liter Wasser befand, eine Viertelstunde lang kräftig geschüttelt, um eine gute Durchmischung der Gase zu erreichen. Darauf wurde das Gas analysiert, wiederum geschüttelt, nochmals analysiert und das Verfahren fortgesetzt, bis zwei aufeinanderfolgende Analysen dieselbe Zusammensetzung ergaben.

Zur Analyse wurde der obere Hahn des Gasometers mit einer mit Quecksilber gefüllten Hempelschen Bürette verbunden, und das beim Abfliessen des Quecksilbers in die Bürette übertretende Gas durch kohlendensäuregesättigtes Wasser ersetzt, welches unten in den Gasometer einströmte. Auf diese Weise liess sich das Entstehen von Unterdruck im Gasometer, bzw. das Einströmen von Aussenluft vermeiden, während das einlaufende Wasser durch Absorption oder Abgabe von Kohlensäure die Zusammensetzung des Gasgemisches bei der Grösse des Gesamt-

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).