

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Physikalisch-chemische Studien an Eisensalzen

Just, Gerhard

Leipzig, 1908

I. Apparatur und Ausführung der Versuche

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

dem nach Ablauf der Reaktion konstant werdenden Endtiter des Jods. Für uns ist das dabei gewonnene Resultat von Wichtigkeit, dass die Sauerstoffabnahme nach einer Reaktion erster Ordnung verläuft, dass also auch hier Sauerstoffmolekeln in Reaktion treten. Das weitere aus Versuchen mit verschiedener Anfangskonzentration an Jodkalium und Salzsäure abgeleitete Ergebnis, wonach die Reaktionsgeschwindigkeit im Dunkeln proportional der Konzentration an Jodkalium hoch $\frac{2}{3}$ und proportional derjenigen an Salzsäure hoch $\frac{4}{3}$ ist, beweist wohl nur, dass entweder irgendwelche den normalen Reaktionsverlauf beeinflussende Störungen vorhanden sind, oder, was das wahrscheinlichere ist, dass die Konzentrationen der wahren Reaktionsteilnehmer nicht proportional gesetzt werden dürfen den Konzentrationen des Jodkaliums und der Salzsäure.

Überblicken wir die hier zusammengestellten Untersuchungen über den kinetischen Verlauf von Autoxydationen, so fällt eines auf, dass nämlich noch kein Fall eine vollkommene Aufklärung erfahren hat, derart, dass dabei quantitativ die Wirksamkeit aller den Autoxydationsvorgang beeinflussender Faktoren ermittelt worden wäre. Die Untersuchung und Klarstellung eines solchen Falles bildet den Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Eine grosse Reihe von Beispielen erwies sich bei der Voruntersuchung als ungeeignet. So versuchten wir, die Oxydationsgeschwindigkeit von Manganoxydul- und Kobaltoxydulsalzen, von Natriumsulfit, von Benzaldehyd und andern Stoffen messend zu verfolgen. Die auftretenden Schwierigkeiten lagen immer darin, dass hier überall die bereits eingangs gestreifte Bedingung, dass die Produkte der primären Oxydation entweder äusserst schnell verschwinden oder aber praktisch unverändert sich in der Lösung ansammeln, bzw. ausscheiden, nicht erfüllt war. Es äusserte sich dies stets darin, dass die Geschwindigkeit im Verlaufe der Reaktion ausser durch die Konzentration der Ausgangsstoffe auch noch durch diejenige unbekannter Reaktionsprodukte in unkontrollierbarer Weise beständig geändert wurde, so dass man nach keiner Ordnung übereinstimmende Werte für die Reaktionskonstante gewinnen konnte. Wir griffen deshalb auf den Fall des Ferrobicarbonats zurück und fanden hierin einen normal verlaufenden zur kinetischen Behandlung sehr geeigneten Vorgang.

Experimenteller Teil.

I. Apparatur und Ausführung der Versuche.

Wir haben im letzten Kapitel bei der Besprechung der Arbeit von K. Bunte und K. Schmidt gesehen, dass die Geschwindigkeit, mit der

das im Wasser gelöste Ferrobicarbonat durch gasförmigen, bzw. gelösten Sauerstoff oxydiert wird, abhängig sein muss von der Konzentration des Eisensalzes und ferner von derjenigen des Sauerstoffs und des Kohlendioxyds in der Lösung oder, was dasselbe ist, von den Partialdrucken dieser beiden Gase über der Lösung. Danach werden wir unsere kinetischen Versuche am besten in der Weise ausführen, dass wir ein Gasgemisch von konstanter Zusammensetzung an Sauerstoff und Kohlensäure längere Zeit durch eine Ferrobicarbonatlösung leiten, deren Gehalt an Eisensalz in jedem Augenblick durch Titration herausgenommener Proben bestimmt werden kann. Dabei bedarf es des Nachweises, dass die gemäss den frühern Betrachtungen an die Geschwindigkeit des Durchleitens gestellten Ansprüche in der Tat erfüllt sind. Unter diesen Bedingungen wird sich im Laufe eines jeden Versuches allein die Konzentration an Eisensalz verändern, während diejenige der beiden Gase in der Lösung konstant bleibt. Bei einem jeden Versuche führt danach die Abnahme des Eisensalzes auf die Ordnung, mit der sich dasselbe an der Reaktion beteiligt. Vergleichen wir dann weiter zwei Versuche miteinander, in denen der Partialdruck der Kohlensäure der gleiche, hingegen der während des einzelnen Versuches konstante Partialdruck des Sauerstoffs ein verschiedener ist, so lässt sich daraus die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Sauerstoffs erkennen, und schliesslich finden wir in ganz analoger Weise den Einfluss der Kohlensäure, wenn wir Versuche miteinander vergleichen, in denen der Partialdruck des Sauerstoffs derselbe, derjenige der Kohlensäure hingegen ein verschiedener ist.

Bevor wir die Apparatur beschreiben, welche die soeben besprochenen verschiedenen Arten von Versuchen auszuführen gestattet, bleibt noch ein Punkt zu erwähnen, der auf die Versuchsanordnung von Einfluss gewesen ist. Wie wir später sehen werden, stehen die Vorratslösungen an Ferrobicarbonat stets unter Kohlensäure von Atmosphärendruck. Da nun alle Versuche bei einem geringern Partialdruck an Kohlensäure stattfinden, so wird es zu Beginn eines jeden Versuches eine längere Zeit dauern, bis sich das gelöste Ferrobicarbonat unter Abgabe von Kohlendioxyd auf den gewünschten Partialdruck eingestellt hat. Dadurch wird aber die Anfangszeit eines jeden Versuches für die kinetische Verwertung unbrauchbar. Um diese Einstellung des Salzes deshalb zu ermöglichen, bevor die Lösungen mit Sauerstoff in Berührung kamen, liessen wir vor dem Hauptversuche längere Zeit eine Gasmischung durch die Reaktionsflüssigkeit gehen, in der das Kohlendioxyd den gewünschten Partialdruck besass, in der aber der Sauerstoff durch Stickstoff vertreten war.

Die Einzelheiten der Versuchsanordnung sind an beistehender Zeichnung (Fig. 1) zu erkennen. G_1 und G_2 sind zwei grosse, etwa 50 Liter fassende Gasometer; in G_1 befindet sich das Kohlensäure-Stickstoffgemisch, in G_2 das Gemisch aus Kohlensäure und Sauerstoff, welches letztere, falls die Summe der Partialdrucke der beiden Gase kleiner als eine Atmosphäre sein soll, noch Stickstoff beigemischt wird. Das Reaktionsgefäss A , ein etwa 250 ccm fassender Rundkolben, befindet sich in einem Thermostaten; sämtliche Versuche sind bei 25° ausgeführt. A ist durch einen dreifach durchbohrten Gummipfropfen verschlossen. Durch die Bohrungen führen die Glasröhren a und c zum Einleiten und Abführen der Gasmischung, während das dritte während der Versuche verschlossene etwas weitere Rohr b zur Entnahme der Flüssigkeitsproben dient. Die Pumpe B , eine Schlauchpumpe nach dem System von Prytz ermöglicht es, das Gasgemisch aus einem der Gasometer in

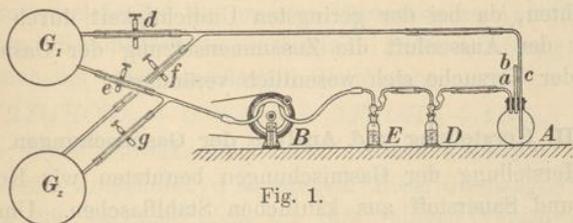


Fig. 1.

kontinuierlichem Strom zuerst durch die mit Wasser gefüllten, im Thermostaten angebrachten Waschflaschen D und E , weiter durch das Reaktionsgefäss und dann wieder zurück zum Gasometer zu pumpen. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Pumpe diene als Mass für die Geschwindigkeit des Gasstromes.

Die Ausführung eines Versuchs gestaltete sich danach auf folgende Weise. A wurde mit der Ferrobicarbonatlösung G_1 und G_2 mit den gewünschten Gasmischungen gefüllt. Die Einzelheiten über Herstellung, Analyse und Einfüllung der Lösung und der Gase werden in den beiden nächsten Abschnitten behandelt. Durch Öffnen der Hähne d und e und Schliessen von f und g wurde der Gasometer G_1 in die Pumpenleitung eingeschaltet, während G_2 abgeschlossen war. Jetzt wurde die Pumpe durch einen Elektromotor in Gang gesetzt und das Stickstoff-Kohlensäuregemisch etwa eine Stunde lang durch das Reaktionsgefäss gepumpt. Da es schwer hielt, die Gasmischung in G_1 vollkommen sauerstofffrei herzustellen, so wurde in die Leitung über G_1 vor A noch ein mit Kupferspiralen beschicktes erhitztes Verbrennungsrohr einge-

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-