

Über das Gleichgewicht der Kohlendioxyd-Abspaltung aus Ameisensäure und ihr Potential

Von

G. Bredig, S. R. Carter und M. Enderli

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Technische Hochschule in Karlsruhe

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Oktober 1929)

Schon vor längerer Zeit hat der eine von uns in Gemeinschaft mit Th. Blackadder und S. R. Carter die Umkehrbarkeit des katalytischen Zerfalles der Ameisensäure in Kohlendioxyd und Wasserstoffgas nachgewiesen¹. Während Blackadder einerseits gezeigt hat, daß der Zerfall der Ameisensäure in Kohlendioxyd und Wasserstoffgas in der Nähe des neutralen Punktes zum Stillstand kommt, konnten wir andererseits auch zeigen, daß man Karbonate und Bikarbonate mit Wasserstoffgas und Kohlendioxyd unter Druck unter Umständen nahezu quantitativ katalytisch in Formiate verwandeln kann. Wenige Milligramme Ameisensäure hatte auch schon R. Wieland direkt aus Wasser, Kohlendioxyd und Wasserstoffgas mit Palladium erhalten. Im Jahre 1914 konnten G. Bredig und S. R. Carter zeigen, daß man so unter erheblich höheren Drucken auch sehr erheblich größere Konzentrationen der freien wässerigen Ameisensäure selbst bei gewöhnlicher Temperatur herstellen kann. Bredig und Carter haben damals auch bereits das Gleichgewicht der Reaktion



bestimmt. Diese Versuche wollen wir heute mitteilen und mit einigen anderen Gegenständen in Verbindung setzen, insbesondere mit der schönen Arbeit von G. E. K. Branch² über das Gleichgewicht:



Gleichgewicht der Ameisensäurebildung aus wässrigem Kohlendioxyd und Wasserstoffgas unter Druck.

(Nach Versuchen von S. R. Carter.)

Unsere Versuche wurden im Jahre 1914 in einem Rührautoklaven mit silbernem Einsatz ähnlich dem von Stuckert

¹ G. Bredig, Chem. Ztg. 1911, S. 1095; Th. Blackadder, Z. physikal. Chem. 87, 1912, S. 385; G. Bredig und S. R. Carter, Ber. D. ch. G. 47, 1914, S. 541; D. R. P. 283.895, 339.946, Chem. Ztg. 1915, S. 72; H. Wieland, Ber. D. ch. G. 45, 1912, S. 685; E. u. F. Müller, Z. Elektrochem. 30, 493 (1924) und K. Schwabe ebenda 35, 165 (1929); C. Paal u. W. Poethke, Ber. D. ch. G. 59, 1926, S. 1511.

² Gerald E. K. Branch, Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 1915 S. 2323.

und Enderli³ beschriebenen ausgeführt, indem man diejenige Konzentration einer verdünnten wässrigen Ameisensäurelösung aufsuchte, welche sich bei den angegebenen Partialdrucken des Kohlendioxyds und des Wasserstoffgases in Gegenwart von ca. 3 g Palladiummohr bei der betreffenden Temperatur und bei mehrstündigem Rühren nicht mehr veränderte. Die Ameisensäurelösung wurde aus den Gasen und Wasser (ca. 150 cm³) im Autoklaven selbst vorher hergestellt. Die Partialdrucke der Gase wurden dann zum eigentlichen Versuche mit Hilfe eines Manometers nach oben oder nach unten verändert. Zur Gleichgewichtsmessung wurden sowohl aus der Gasphase als auch aus der flüssigen Phase Proben abgezapft und analysiert⁴.

Für die charakteristische Gleichgewichtskonstante erhielten wir so folgende Werte, wobei die Konstante definiert ist durch die Gleichung:

$$\frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{c_{\text{as}}} = K_1, \quad (3)$$

worin bedeuten: p_{CO_2} und p_{H_2} die gasanalytisch und mit Manometer bestimmten Partialdrucke von Kohlendioxyd und Wasserstoffgas, c_{as} die titrierte Ameisensäurekonzentration in der wässrigen Lösung im Gleichgewicht. Wir erhielten so folgende Tabelle I unserer Versuche:

Tabelle I.

Gleichgewicht der Kohlendioxyd- und Wasserstoffabspaltung aus wässriger Ameisensäure (nach Carter).

Temp. Celsius	p_{H_2}	p_{CO_2}	c_{as} Mol/Lit.	$K_1 \cdot 10^{-3}$ beobachtet	$K_1' \cdot 10^3$ beobachtet
20°	32·7 atm.	28·3 atm.	0·0639	14	1·07
50°	59·6 "	38·4 "	0·0641	36	2·46
70°	66·4 "	42·6 "	0·0439	65	3·15
90°	71·2 "	45·8 "	0·0306	108	5·76
1	2	3	4	5	6

Partialdruck des Ameisensäuredampfes im Gleichgewicht mit Kohlendioxyd und Wasserstoffgas.

(Nach Versuchen von M. Enderli.)

Um auch das Gleichgewicht in der Gasphase vollständig zu kennen, bedürfen wir noch des Partialdruckes des Ameisensäuredampfes über der mit den anderen Gasen im Gleichgewicht befindlichen wässe-

³ L. Stückert u. M. Enderli, Z. Elektrochem. 19, 1913, S. 570.

⁴ In keinem Falle konnten wir auch nur Spuren von Formaldehydbildung feststellen, obwohl unsere Methode noch 0·5 g in 1000^l hätte erkennen lassen. Ob das Gleichgewicht auch von der relativen Palladiummenge abhängig ist, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten werden.

rigen Lösung. Da seinerzeit für so verdünnte wässrige Ameisensäurelösungen diese Partialdampfdrucke nicht bekannt waren, hat Enderli nach der Methode von J. v. Zawidzki⁵ solche Dampfdruckmessungen gemacht, u. zw. bei den Temperaturen und Ameisensäurekonzentrationen c_{as} , welche wir im obigen Gleichgewichte beobachtet hatten. Da es sich um sehr verdünnte Lösungen handelte, so mußte besonders dafür gesorgt werden, daß sich bei der Destillation die Zusammensetzung der zurückbleibenden Flüssigkeit nicht änderte. Zu diesem Zwecke wurde ein Destillationskolben von 1½ l Inhalt gewählt und mit 1 l der Säurelösung gefüllt. Zwecks möglichst guter Erneuerung der Oberfläche war noch ein schnell rotierender Rührer im Kolben angebracht. Die Vorlage wurde mit Äther-Kohlensäure gekühlt. Auf die Wiedergabe näherer Einzelheiten müssen wir hier verzichten. M. Enderli erhielt so folgendes Ergebnis in der Tabelle II, in welcher c_{as} die Konzentration der flüssigen Phase und p_{as} den damit im Gleichgewicht befindlichen Partialdruck des Ameisensäuredampfes bedeuten⁶.

Tabelle II.

Dampfdrucke verdünnter wässriger Ameisensäurelösungen (nach Enderli).

Temp. Celsius	c_{as} in Mol/Lit. in Lösung	Mole HCOOH auf 55·5 Mole H ₂ O im Dampf beobachtet	$p_{as} \cdot 10^5$ in Atm. beob.
20°	0·0639	0·0233	0·995
50°	0·0641	0·0251	5·61
70°	0·0439	0·0160	8·87
90°	0·0306	0·0148	18·4
1	2	3	4

Gleichgewicht der Ameisensäurebildung aus Kohlenoxyd und Wasser.

Wie schon früher erwähnt (Bredig und Carter l. c.), kann man mit Hilfe der Gleichgewichtskonstante der Bunsenflamngase

$$K_B = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}} \quad (4)$$

auch die Gleichgewichtskonstante K_2 für den Kohlenoxydzerfall der Ameisensäure nach folgender Gleichung berechnen:

$$K_2 = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{c_{as}} = K_1 \cdot K_B \quad (5)$$

⁵ J. Zawidzki, Z. physikal. Chem. 35, 1900, S. 129.

⁶ Der Dampf konnte innerhalb der Versuchsfehler als monomolekular betrachtet werden. Vgl. H. C. Ramsperger u. C. W. Porter, Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 1926, S. 1272.

Das Bunsenflammengewicht K_B können wir den klassischen thermodynamischen Werken von F. Haber⁷ und G. N. Lewis und M. Randall, freilich mit einer starken Extrapolierung nach tieferen Temperaturen, entnehmen. (Wir benutzten die auf Seite 127 von Haber angegebene Gleichung für die „Wassergas-Reaktion“, die wir lieber „Bunsenflammen“-Reaktion nennen. Wir haben uns überzeugt, daß wir für 90° C mit der von Lewis und Randall gegebenen Gleichung (9) auf Seite 533 fast genau denselben Wert erhalten.) K_B ist in der folgenden Tabelle III, Spalte Nr. 2, verzeichnet. Wir erhalten aus ihr nach Gleichung 5 mit unseren Beobachtungen, Spalte 5 der Tabelle I, für die Kohlendioxyd-Abspaltung aus Ameisensäure, also aus K_1 , somit auch die Gleichgewichtskonstante K_2 der Kohlenoxyd-Abspaltung. Diese so aus unseren Messungen indirekt erhaltene Konstante K_2 ist in Spalte Nr. 3 der Tabelle III gegeben. Wir können diese Werte nun auch einer Prüfung durch die direkte Messung von anderer Seite unterwerfen, denn Gerald E. K. Branch⁸ hat den Gleichgewichtsdruck p_{CO} der Kohlenoxyd-Abspaltung aus wässrigen Ameisensäurelösungen bei den Temperaturen 156° und 218° C direkt gemessen. Er fand einen Wert

$$K_{\text{Branch}} = \frac{p_{CO}}{c_{\text{as}}}, \quad (6)$$

aus dem man leicht unser K_2 sehr annähernd⁹ erhalten kann, indem man ihn mit dem Sättigungsdampfdruck p_{H_2O} des Wassers bei der betreffenden Temperatur multipliziert. Zur Extrapolierung auf unsere tieferen Temperaturen benützen wir mit Branch die einfache van 't Hoff'sche Reaktionsisochore, wobei wir für die Reaktionswärme den Wert $Q = 8394$ (l. c., Seite 2324) benutzten. Wir finden so nach der Gleichung (7):

$$K_2 = K_{\text{Branch}} \cdot p_{H_2O} \quad (7)$$

die in der Tabelle III, Spalte 4, angegebenen Werte für K_2 , welche wir nun mit den unsrigen indirekt beobachteten in Spalte 3 vergleichen können. In Anbetracht der starken Extrapolierungen ist die Übereinstimmung befriedigend.

⁷ F. Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen, München 1905, S. 127; G. N. Lewis und M. Randall, Thermodynamik und die freie Energie chemischer Substanzen, Wien 1927, S. 533.

⁸ G. E. K. Branch, Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 1915, S. 2316.

⁹ Auf die Einführung der Fugazitäts- und Aktivitätsfaktoren nach G. N. Lewis (l. c.) und anderen verzichten wir hier, da die Genauigkeit unserer Versuche und Extrapolierungen wohl noch nicht dazu genügt. Siehe aber die interessanten Ausführungen über die freie Energie der Bildung der Ameisensäure aus den Elementen bei Gilbert N. Lewis und M. Randall, l. c. S. 536.

Tabelle III.

Gleichgewicht der Kohlenoxydabspaltung aus wässriger Ameisensäure.

Temperatur Celsius	$K_B \cdot 10^6$ nach Haber	$K_2 = K_1 \cdot K_B$ nach Bredig	$K_3 = K_{\text{Branch}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}$ nach Branch	$K_{\text{Branch}} = \frac{p_{\text{CO}}}{c_{\text{as}}}$ in Atm. und Mol pro Lit.	$p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^2$ in Atm.	$\frac{K'_1 \cdot 10^4}{K_B}$ $K'_2 \cdot 10^4 = \frac{K'_1}{K_B}$
20°	3·9	54·10 ⁻³	21·10 ⁻³	0·93	2·30	27·4
50°	19·5	70·10 ⁻³	43·10 ⁻²	3·56	12·2	12·6
70°	47·0	306·10 ⁻²	235·10 ⁻²	7·62	30·8	6·7
90°	112	121·10 ⁻¹	104·10 ⁻¹	15·00	69·2	5·1
1	2	3	4	5	6	7

Nachdem wir in Tabelle II die Werte für die Partialdrucke des Ameisensäuredampfes besitzen, können wir nun auch die Gleichgewichtskonstanten K'_1 für den Kohlendioxydzerfall und K'_2 für den Kohlenoxydzerfall der Ameisensäure in der Gasphase angeben, u. zw. in Partialdrucken. Wir haben also:

$$K'_1 = \frac{p_{\text{as}}}{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}} \quad \text{und} \quad K'_2 = \frac{p_{\text{as}}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (8)$$

Durch Einsetzen unserer Messungen von Carter und Enderli haben wir direkt K'_1 erhalten und in Spalte 6 der Tabelle I angegeben. Nach der bekannten Beziehung

$$K_B \cdot K'_2 = K'_1 \quad (9)$$

haben wir nun auch aus K'_1 und K_B für das Bunsenflamengleichgewicht nach Gleichung (9) die Gleichgewichtskonstante K'_2 für die Kohlenoxydspaltung der Ameisensäure im Gasraum erhalten und in Spalte 7 der Tabelle III eingesetzt. Diese Konstante ist bereits nach der Nernstschen Näherungsgleichung von F. Pollitzer¹⁰ berechnet worden. Nach seiner Gleichung (56) auf Seite 111 berechnen wir für unser K'_2 Werte, welche zwar in der Größenordnung mit den von uns gefundenen in Spalte 7 der Tabelle III übereinstimmen, jedoch ist der Wert nach Pollitzer bei 20° ungefähr 20mal größer, bei 90° allerdings nur viermal größer. Die Übereinstimmung wird also bei höherer Temperatur auch mit der Nernstschen Näherungsgleichung besser. Dies liegt nicht nur daran, daß offenbar unsere Gleichgewichtsmessungen wegen der rascheren Einstellung um so genauer sind, je höher die Temperatur war, sondern daß auch die thermochemischen Daten für den Ameisensäurezerfall noch genauerer Festlegung bedürfen.

¹⁰ F. Pollitzer, Berechnung chemischer Affinitäten, Stuttgart 1912, S. 111.

Für das Verhältnis des Dampfdruckes der Ameisensäure zu ihrer Konzentration in wässriger Lösung bei den von uns gemessenen Verdünnungen gibt es nun noch eine leicht abzuleitende Beziehung, welche lautet:

$$\frac{p_{\text{as}}}{c_{\text{as}}} = \frac{K_{\text{Branch}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_1'}{K_{\text{B}}} \quad (10)$$

Wir können also nach Gleichung (10) aus dem von uns experimentell ermittelten Werte K_1' der Kohlendioxydabspaltung der Ameisensäure und dem von Branch experimentell ermittelten Werte K_{Branch} für die Kohlenoxydabspaltung sowie aus der Gleichgewichtskonstante der Bunsenflammengase und aus dem Sättigungsdampfdrucke des Wassers das Verhältnis zwischen dem Dampfdruck der Ameisensäure und ihrer Konzentration in wässriger Lösung vorausberechnen. Nach unseren Messungen besitzen wir andererseits in Tabelle II die direkt beobachteten Werte für dieses Verhältnis. Das Ergebnis (wobei der Dampfdruck der Ameisensäure in Atmosphären und die Konzentration der Ameisensäure in der zugehörigen wässrigen Lösung in Mol/Litern einzusetzen sind) findet sich in folgender Tabelle IV:

Tabelle IV.

Temp. Celsius	$10^4 \cdot \frac{p_{\text{as}}}{c_{\text{as}}}$ · beob. nach Tab. II.	$10^4 \cdot \frac{p_{\text{as}}}{c_{\text{as}}}$ ber. nach Gl. (10).
20°	1·6	0·58
50°	8·8	5·4
70°	20	16
90°	60	54
1	2	3

Wie man aus Tabelle IV ersieht, ist in Anbetracht der großen Extrapolierungen, die eigentlich nur Übereinstimmung der Größenordnung erwarten ließen, die Übereinstimmung zwischen unseren Beobachtungen nach Tabelle II und der Theorie nach Gleichung (10) mit Ausnahme des Versuches bei 20° C eine unerwartet gute.

Das elektrochemische Potential der Ameisensäurebildung aus Kohlendioxyd und Wassergas nach der Theorie.

Bekanntlich können wir die freie Energie der Reaktion

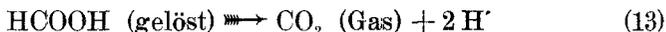


bei Atmosphärendruck der Gase und der Konzentration der ge-

lösten Ameisensäure 1 Mol pro Liter in Volt ausdrücken durch die Gleichung

$$E_{\text{volt}} = - \frac{RT}{2.96494} \cdot \ln K_1. \quad (12)$$

Wir erhalten so aus den Daten der Spalte 5 unserer Tabelle I nach dieser Gleichung bei 20° den Wert $E = -0.12$ Volt und bei 90° den vermutlich erheblich genaueren Wert $E = -0.18$ Volt. Dies ist zugleich die elektromotorische Kraft, mit der sich theoretisch in einer Gaskette, welche auf der einen Seite aus einer Wasserstoffgaselektrode und auf der anderen Seite aus einer Kohlendioxyd-Gaselektrode in derselben wässerigen einmolaren Lösung von Ameisensäure bei Atmosphärendruck besteht, Ameisensäure freiwillig bilden würde. Es ist dies zugleich das elektrochemische „Normalpotential“ einer wässerigen Lösung, welche 1 Mol HCOOH und 1 Mol H⁺-Ion pro Liter enthält und mit Kohlendioxyd bei 1 Atmosphäre Druck gesättigt ist, gegenüber der Normalwasserstoffelektrode (in der Zählung der Tabellen von A begg - L u t h e r), falls die Kohlendioxydelektrode in bezug auf die Reaktion:



umkehrbar ist. Die Wasserstoffelektrode ist also der positive Pol dieser Gaskette. Erwähnt sei, daß E. B a u r¹¹ schon 1910 das Potential der Oxalsäure und das nach ihm benachbarte Potential der Ameisensäure auf -0.1 Volt geschätzt hat.

Zusammenfassung.

I. Durch Einwirkung von Wasserstoffgas auf Kohlendioxyd in Gegenwart von flüssigem Wasser und Palladiumrohr wurde bei Drucken von 60—117 Atmosphären das Gleichgewicht der Bildung wässriger Ameisensäurelösungen aus diesen Gasen bei Temperaturen von 20—90° C bestimmt.

II. Aus der so erhaltenen Gleichgewichtskonstante kann mit Hilfe der Gleichgewichtskonstante der Bunsenflamngase (Wassergasreaktion) auch die Gleichgewichtskonstante der Ameisensäurebildung in wässriger Lösung aus Kohlenoxyd und Wasser berechnet werden. Ein Vergleich mit den direkten Messungen der letzteren von Branch gibt befriedigende Übereinstimmung.

III. Es wurden die Dampfdrucke wässriger Ameisensäurelösungen bei diesen Temperaturen und den Molarkonzentrationen der Ameisensäure von ungefähr 0.03 bis 0.06 Mol/Liter direkt nach der Methode von Zawidzki be-

¹¹ Siehe E. B a u r, Z. physikal. Chem. 72, 1910, S. 336; 63, 1908, S. 708. III, 1924, S. 302; siehe auch die interessante Mitteilung von F. M ü l l e r, Z. Elektrochem. 33, 1927, S. 173.

stimmt. Mit Hilfe dieser Dampfdrucke konnten auch die Gleichgewichtskonstanten der Ameisensäurebildung aus Kohlendioxyd und Wasserstoffgas bzw. aus Kohlenoxyd und Wasserdampf in der Gasphase berechnet werden.

IV. Ebenso konnten die Dampfdrucke der Ameisensäure über ihren wässrigen Lösungen bestimmter Konzentration in Übereinstimmung mit der Erfahrung aus den experimentell bestimmten Gleichgewichtskonstanten ihres Kohlenoxyd- und ihres Kohlendioxydzerfalles sowie aus dem Gleichgewicht der Bunsenflammenreaktion in genügender Übereinstimmung mit unseren direkten Dampfdruckmessungen vorausberechnet werden.

V. Das Normalpotential der Bildung von wässriger Ameisensäure in 1 normaler H-Ionenlösung aus Kohlendioxydgas bei Atmosphärendruck berechnet sich aus der von uns gemessenen chemischen Gleichgewichtskonstante bei 20° ungefähr zu -0.12 Volt und bei 90° zu ungefähr -0.18 Volt.
