

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Physikalisch-chemische Studien an Eisensalzen

Just, Gerhard

Leipzig, 1908

VII. Die Beteiligung der Kohlensäure an der Reaktion

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

erwartet werden kann, da die in den obigen Betrachtungen enthaltene Bedingung vollkommen gleichen Partialdrucks der Kohlensäure nur annähernd bei den Versuchen erfüllt war.

Diese Zusammenstellung in Tabelle 14 lehrt uns, dass, namentlich in Rücksicht auf den nicht ganz ausgeglichenen Einfluss der Kohlensäure, der sich später als sehr wesentlich herausstellen wird, einzig und allein der Ausdruck $\frac{K_1}{p_{O_2}}$ während einer Änderung des Sauerstoffdrucks von 3.9 bis 59.0 % annähernd konstant bleibt, während $\frac{K}{\sqrt{p_{O_2}}}$ etwa auf das Dreifache des ersten Wertes steigt, $\frac{K_1}{p_{O_2}^2}$ hingegen auf etwa den siebenten Teil sinkt. Durch diese Konstanz von $\frac{K_1}{p_{O_2}}$ ist aber im Hinblick auf die obigen Betrachtungen nachgewiesen, dass der Sauerstoff keineswegs als ein Atom O, sondern als ein Molekül O₂ in der Lösung mit dem Eisensalz in Reaktion tritt. Es bestätigt sich somit für den vorliegenden Fall auf kinetischem Wege die wesentliche Grundlage unserer heutigen Vorstellungen über Autoxydationsvorgänge, wie sie sich durch die Arbeiten von Traube, Engler, Bach und Haber entwickelt haben. Um die Verhältnisse unserer Reaktion in jeder Hinsicht klar zu stellen, haben wir uns im nächsten Abschnitt noch mit dem Einfluss, den der Partialdruck der Kohlensäure ausübt, beschäftigt.

VII. Die Beteiligung der Kohlensäure an der Reaktion.

Dass die Geschwindigkeit unserer Reaktion in hohem Grade beeinflusst wird durch den Partialdruck der Kohlensäure im Gasraum, bzw. ihre Konzentration in der Lösung, trat schon bei der Besprechung der eingangs erwähnten Arbeit von Bunte und Schmidt hervor. Während es nun einerseits gilt, den dort beobachteten mehr qualitativen Zusammenhang durch quantitative Messungen zu ersetzen, tritt daneben die Frage auf, wodurch überhaupt diese Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch einen Stoff bedingt ist, der doch entschieden nicht als direkter Reaktionsteilnehmer betrachtet werden kann. Beginnen wollen wir mit der Bestimmung der Grösse des Kohlensäureeinflusses, da, wie wir sehen werden, dessen genaue Kenntnis uns von selbst auf die Lösung der zweiten Frage führt und uns gleichzeitig über die Art desjenigen Bestandteiles des Eisensalzes, der in die Reaktion eingreift, bis zu gewissem Grade Aufschluss gibt.

Bei den folgenden Messungen hätten wir analog den Beobachtungen zur Feststellung des Sauerstoffeinflusses den Partialdruck des Sauerstoffs annähernd konstant zu halten und denjenigen der Kohlensäure

möglichst zu variieren. Da wir aber durch das Vorangehende über die Wirkung des Sauerstoffs bereits ins Klare gekommen sind, so genügt es, den frühern Messungen noch einige Versuchsreihen mit möglichst verschiedenem Kohlensäurepartialdruck und beliebigem Sauerstoffdruck hinzuzufügen und rechnerisch den Einfluss des letztern zu berücksichtigen.

Tabelle 15.

Gasgemisch I.
14.0% CO_2 , Rest: N_2 .

t	c
0	1.39
10.05	1.23
32.08	0.97
57.78	0.69
75.08	0.56

Gasgemisch II.

12.0% CO_2 , 9.0% O_2 , Rest: N_2 .

K_1	K_2
—	—
0.00528	0.00931
0.00487	0.00971
0.00526	0.01263
0.00526	0.01420

Mittel: 0.00517

Tabelle 16.

47.2% CO_2 , Rest: N_2 .

t	c
0	1.81
29.92	1.69
59.88	1.57
90.27	1.45
149.70	1.31
180.40	1.21
256.92	1.05
331.27	0.92
360.72	0.87

45.2% CO_2 , 19.8% O_2 , Rest: N_2 .

K_1	K_2
—	—
0.000996	0.00131
0.001032	0.00141
0.001066	0.00152
0.000938	0.00141
0.000969	0.00152
0.000920	0.00156
0.000887	0.00161
0.000882	0.00165

Mittel: 0.000961

Tabelle 17.

70.0% CO_2 , Rest: N_2 .

t	c
0	2.18
30.18	2.12
83.72	2.02
137.57	1.87
161.87	1.85
188.52	1.79
251.48	1.68
432.33	1.41
512.62	1.33
545.35	1.29
658.02	1.14
720.07	1.06
785.10	0.97
914.15	0.75

62.6% CO_2 , 20.6% O_2 , Rest: N_2 .

K_1	K_2
—	—
0.000402	0.000430
0.000395	0.000434
0.000484	0.000553
0.000440	0.000506
0.000454	0.000530
0.000450	0.000543
0.000438	0.000579
0.000419	0.000572
0.000418	0.000580
0.000428	0.000636
0.000435	0.000673
0.000448	0.000729
0.000507	0.000957

Mittel: 0.000443

Bei den zuletzt mitgeteilten Versuchen, z. B. beim Vergleich von 16 und 17, in denen der Sauerstoffdruck annähernd derselbe ist, fällt vor allem der sehr stark verzögernde Einfluss der Kohlensäure auf. Um denselben quantitativ festzulegen, greifen wir auf die Geschwindigkeitsgleichung zurück, die unser bisheriges Resultat darstellt, wonach die Geschwindigkeit der Reaktion proportional sein muss der ersten Potenz der Konzentration des gesamten Eisensalzes und der ersten Potenz des Sauerstoffdrucks, bzw. der Konzentration der Sauerstoffmoleküle in der Lösung. Es gilt also:

$$-\frac{dc_{\text{Eisensalz}}}{dt} = K c_{\text{Eisensalz}} \cdot c_{o_2}. \quad (8)$$

Diese Gleichung regiert den Vorgang, solange man den Kohlendensäureeinfluss ausser Betracht lassen kann, d. h. also, solange der Partialdruck der Kohlensäure konstant und bei allen Versuchen derselbe bleibt. Bei einer Variation des Kohlendensäuredrucks erhält obige Geschwindigkeitsgleichung noch ein Zusatzglied und geht dann über in:

$$-\frac{dc_{\text{Eisensalz}}}{dt} = K' c_{\text{Eisensalz}} c_{o_2} \cdot p_{co_2}^n. \quad (9)$$

Statt des Partialdrucks kann ebensogut die diesem proportionale Konzentration der Kohlensäure in der Lösung gesetzt werden. Nachdem wir den Einfluss der Kohlensäure als einen verzögernden erkannt haben, können für n nur negative Werte in Betracht kommen. Schon hieraus ersieht man, dass die Kohlensäure, trotzdem sie in ganz analoger Form wie Eisensalz und Sauerstoff in der Geschwindigkeitsgleichung auftritt, nicht als direkter Reaktionsteilnehmer zu betrachten ist.

Da auf Grund unserer Versuchsbedingungen der Partialdruck der Kohlensäure ebenso wie derjenige des Sauerstoffs während des Reaktionsablaufes konstant bleibt, so können wir bei der Berechnung eines Versuchs nach der kinetischen Gleichung auch den Partialdruck der Kohlensäure in ähnlicher Weise, wie wir dies früher beim Sauerstoff getan haben, mit in die Konstante hineinziehen, so dass wir für den Wert K_1 unserer Tabelle den Ausdruck erhalten:

$$K_1 = K' c_{o_2} c_{co_2}^n.$$

Danach muss bei allen Versuchen die Grösse $\frac{K_1}{c_{o_2} c_{co_2}^n}$ eine konstante sein. Für n wurden nacheinander die Werte -1 , -2 und -3 in diesen letzten Ausdruck eingesetzt, und derselbe für alle Versuche berechnet. Die Konstanz des Ausdrucks für einen dieser Werte von n

muss uns demnach über den Einfluss der Kohlensäure Aufschluss geben. Die Resultate sind in Tabelle 18 zusammengestellt.

Tabelle 18.

Nr. des Versuchs	p_{O_2}	p_{CO_2}	K_1	$K_1 p_{CO_2}$	$K_1 p_{CO_2}^2$	$K_1 p_{CO_2}^3$
				p_{O_2}	p_{O_2}	p_{O_2}
15	9.0	12.0	0.00517	0.00689	0.0827	0.99
1	3.0	17.0	0.000910	0.00516	0.0877	1.49
2	3.2	16.9	0.000928	0.00490	0.0828	1.39
3	16.0	25.0	0.00262	0.00409	0.1023	2.56
4	15.2	24.0	0.00236	0.00373	0.0895	2.15
9	20.3	23.0	0.00326	0.00369	0.0849	1.95
7	7.6	24.7	0.00109	0.00354	0.0874	2.16
13	29.0	23.5	0.00432	0.00350	0.0823	1.93
10	25.0	23.5	0.00363	0.00341	0.0801	1.88
8	14.5	26.0	0.00188	0.00337	0.0876	2.28
6	3.9	25.0	0.000524	0.00336	0.0840	2.21
12	27.6	27.4	0.00324	0.00322	0.0882	2.38
11	26.2	23.8	0.00395	0.00321	0.0764	1.82
16	19.8	45.2	0.000961	0.00219	0.0990	4.47
17	20.6	62.6	0.000443	0.00135	0.0845	5.29

Bei Beurteilung der Konstanz der verschiedenen Ausdrücke in den letzten drei Kolonnen der Tabelle 18 ist besonderes Gewicht auf die zu Anfang und zu Schluss stehenden Versuche zu legen, da hier der Kohlensäurepartialdruck, durch dessen Exponenten allein sich jene drei Ausdrücke unterscheiden, stark variiert. Bei den in der Mitte stehenden Versuchen unterscheidet sich der Kohlensäuregehalt nur wenig, so dass hier schliesslich alle drei Grössen mehr oder weniger konstant sein müssen. Es ist wohl unverkennbar, dass die Werte für $\frac{K_1 p_{CO_2}}{p_{O_2}}$, während der begleitenden Konzentrationsänderungen des Sauerstoffs von 3.0 bis 29.0 % und der Kohlensäure von 12.0 bis 62.6 % recht gut konstant bleibt, während $\frac{K_1 p_{CO_2}}{p_{O_2}}$ zwischen 0.00689 und 0.00135, und $\frac{K_1 p_{CO_2}^2}{p_{O_2}}$ zwischen 0.99 und 5.92 schwanken. Der Einfluss der Kohlensäure ist danach umgekehrt proportional dem Quadrate von deren Konzentration. Danach wäre also die Geschwindigkeit unserer Reaktion in Abhängigkeit von den Konzentrationen aller Stoffe, welche auf den Vorgang von Einfluss sind, gegeben durch die Gleichung:

$$\frac{dc_{\text{Eisensalz}}}{dt} = K \frac{c_{\text{Eisensalz}} \cdot c_{O_2}}{c_{CO_2}^2} \quad (10)$$