

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

**Physikalisch-chemische Studien an Eisensalzen**

**Just, Gerhard**

**Leipzig, 1908**

VI. Die Beteiligung des Sauerstoffs an der Reaktion

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

VI. Die Beteiligung des Sauerstoffs an der Reaktion.

Bei den folgenden Versuchen (Tabelle 6 bis 14) handelt es sich um die Abhängigkeit zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Sauerstoffpartialdruck. Es kam deshalb darauf an, bei allen diesen Versuchen den Partialdruck der Kohlensäure möglichst gleich zu halten, denjenigen des Sauerstoffs aber möglichst zu variieren. Dadurch konnten dann die zwischen den einzelnen Versuchen hervortretenden Unterschiede allein auf Rechnung des Sauerstoffeinflusses gesetzt werden.

Tabelle 8.

Gasgemisch I. 25.2% CO <sub>2</sub> , Rest: N <sub>2</sub> .			Gasgemisch II. 26.0% CO <sub>2</sub> , 14.5% O <sub>2</sub> , Rest: N <sub>2</sub> .	
<i>t</i>	<i>c</i>	<i>x</i>	<i>K</i> <sub>1</sub>	<i>K</i> <sub>2</sub>
0	2.45	—	—	—
10.98	2.34	0.11	0.00182	0.00175
22.08	2.23	0.22	0.00185	0.00182
37.62	2.09	0.36	0.00183	0.00187
54.65	1.91	0.54	0.00198	0.00211
67.78	1.80	0.65	0.00198	0.00217
100.77	1.57	0.88	0.00192	0.00227
156.65	1.25	1.20	0.00187	0.00250
174.87	1.15	1.30	0.00188	0.00264
200.12	1.04	1.41	0.00186	0.00277
233.22	0.91	1.54	0.00184	0.00296
360.22	0.53	1.92	0.00185	0.00410

Mittel: 0.00188

Tabelle 9.

Gasgemisch I. 24.2% CO <sub>2</sub> , Rest: N <sub>2</sub> .			Gasgemisch II. 23.0% CO <sub>2</sub> , 20.3% O <sub>2</sub> , Rest: N <sub>2</sub> .	
<i>t</i>	<i>c</i>	<i>x</i>	<i>K</i> <sub>1</sub>	<i>K</i> <sub>2</sub>
0	1.83	—	—	—
15.58	1.63	0.20	0.00323	0.00430
31.68	1.42	0.41	0.00348	0.00498
47.42	1.29	0.54	0.00320	0.00482
66.87	1.10	0.73	0.00331	0.00542
98.53	0.87	0.96	0.00328	0.00612
118.90	0.74	1.09	0.00331	0.00677
135.92	0.71	1.12	0.00303	0.00634

Mittel: 0.00326

An der Hand der hier mitgeteilten Versuche mit wechselndem Sauerstoffdruck können wir jetzt die Beteiligung des Sauerstoffs an der Reaktion aufklären. Dabei ist in zwei Richtungen eine Entscheidung zu treffen, einmal, in welcher Form der Sauerstoff in Reaktion tritt, ob als Atom *O* oder als Molekül *O*<sub>2</sub>, und dann, in welcher Zahl, d. h. ob



die Reaktion in bezug auf das Atom, bzw. das Molekül erster, zweiter oder höherer Ordnung ist. Die letztere Frage ist allerdings von untergeordneter Bedeutung, da, besonders nachdem für das Eisensalz oder seine Spaltstücke die erste Ordnung nachgewiesen wurde, für die Auffassung, dass mehrere Sauerstoffatome, bzw. Moleküle in erster Reaktionsphase das Eisen angreifen sollten, kaum irgendwelche Gründe beizubringen sein dürften.

Zur Entscheidung der hier gestellten Fragen müssen wir auf die frühern Gleichungen 2a und 2b zurückgreifen. Bei der Ableitung von Gleichung 2a hatten wir  $c_b$  definiert als Konzentration derjenigen Form des Sauerstoffs, in der derselbe in Reaktion tritt. Während eines jeden unserer Versuche blieb  $c_b$  konstant und konnte deshalb mit  $k$  zu einer

Tabelle 10.

Gasgemisch I. 27.7% $CO_2$ , Rest: $N_2$ .		Gasgemisch II. 23.5% $CO_2$ , 25.0% $O_2$ , Rest: $N_2$ .		
$t$	$c$	$\alpha$	$K_1$	$K_2$
0	2.32	—	—	—
10.50	2.16	0.16	0.00296	0.00304
20.03	1.97	0.35	0.00355	0.00382
30.00	1.81	0.51	0.00359	0.00405
41.12	1.64	0.68	0.00366	0.00435
50.85	1.50	0.82	0.00372	0.00463
64.03	1.35	0.97	0.00367	0.00484
79.85	1.19	1.13	0.00365	0.00513
91.55	1.05	1.27	0.00376	0.00569
111.93	0.88	1.44	0.00376	0.00630
134.55	0.72	1.60	0.00378	0.00712
170.17	0.51	1.81	0.00387	0.00899
			Mittel: 0.00363	

Tabelle 11.

Gasgemisch I. 26.4% $CO_2$ , Rest: $N_2$ .		Gasgemisch II. 23.8% $CO_2$ , 26.2% $O_2$ , Rest: $N_2$ .		
$t$	$c$	$\alpha$	$K_1$	$K_2$
0	2.49	—	—	—
10.23	2.31	0.18	0.00319	0.00306
21.32	2.05	0.44	0.00396	0.00404
29.25	1.90	0.59	0.00402	0.00426
39.67	1.72	0.77	0.00405	0.00453
49.57	1.54	0.95	0.00421	0.00500
60.30	1.40	1.09	0.00415	0.00519
82.20	1.13	1.36	0.00417	0.00588
102.48	0.94	1.55	0.00413	0.00646
167.48	0.60	1.89	0.00369	0.00755
			Mittel: 0.00395	

Tabelle 12.

Gasgemisch I. 23.4% CO <sub>2</sub> , Rest: N <sub>2</sub> .			Gasgemisch II. 27.4% CO <sub>2</sub> , 27.6% O <sub>2</sub> , Rest: N <sub>2</sub> .	
<i>t</i>	<i>c</i>	<i>x</i>	<i>K</i> <sub>1</sub>	<i>K</i> <sub>2</sub>
0	2.07	—	—	—
7.25	1.95	0.12	0.00358	0.00410
15.60	1.84	0.23	0.00328	0.00387
23.28	1.74	0.33	0.00324	0.00394
34.32	1.62	0.45	0.00310	0.00391
43.05	1.51	0.56	0.00318	0.00416
51.87	1.41	0.66	0.00321	0.00436
62.58	1.29	0.78	0.00328	0.00467
73.48	1.18	0.89	0.00332	0.00496
83.25	1.15	0.92	0.00307	0.00464
95.27	1.03	1.04	0.00318	0.00512
107.92	0.91	1.16	0.00331	0.00571
120.92	0.86	1.21	0.00315	0.00562
135.57	0.75	1.32	0.00325	0.00627
153.92	0.66	1.41	0.00323	0.00671
199.65	0.47	1.60	0.00323	0.00824
227.93	0.39	1.68	0.00318	0.00913

Mittel: 0.00324

Tabelle 13.

Gasgemisch I. 25.2% CO <sub>2</sub> , Rest: N <sub>2</sub> .			Gasgemisch II. 23.5% CO <sub>2</sub> , 29.0% O <sub>2</sub> , Rest: N <sub>2</sub> .	
<i>t</i>	<i>c</i>	<i>x</i>	<i>K</i> <sub>1</sub>	<i>K</i> <sub>2</sub>
0	1.73	—	—	—
9.83	1.57	0.16	0.00429	0.00599
19.12	1.42	0.31	0.00449	0.00660
28.57	1.30	0.43	0.00434	0.00669
52.57	1.04	0.69	0.00420	0.00730
64.37	0.92	0.81	0.00426	0.00791
79.05	0.79	0.94	0.00431	0.00870
108.12	0.59	1.14	0.00432	0.01033

Mittel: 0.00432

neuen Konstanten:  $k' = k c_b^n$  (3)  
 zusammengezogen werden. Auf Grund unserer Erfahrungen über das Eisensalz können wir für *k'* den Mittelwert von *K*<sub>1</sub> unserer Tabellen setzen. Bei unsern Versuchen ist uns der Partialdruck *p*<sub>O<sub>2</sub></sub> des Sauerstoffs im Gasraum ausgedrückt in Volumenprozenten bekannt<sup>1)</sup>; wir haben nun *c*<sub>b</sub> durch diesen Partialdruck auszudrücken. Für den Fall, dass in

<sup>1)</sup> Der Partialdruck wurde stets gleich dem hundertsten Teile des Volumenprozentgehalts gesetzt. Die darin liegende Annahme, dass der Gasdruck einer Atmosphäre gleich ist, gilt zwar im Hinblick auf die atmosphärischen Druckschwankungen nicht mit vollkommener, aber mit völlig zureichender Genauigkeit.



der Lösung Sauerstoffmoleküle reagieren, dass also  $c_b$  deren Konzentration bedeuten soll, gilt nach dem Henryschen Gesetz:

$$c_b = a p_{O_2}, \quad (4)$$

wo  $a$  der Proportionalitätsfaktor ist. Sollten hingegen Sauerstoffatome reagieren, und  $c_b$  deren Konzentration vorstellen, so wäre auf Grund der Gleichung:

$$O_2 = O + O \quad (5)$$

$$c_b = a \sqrt{p_{O_2}}. \quad (6)$$

Die beiden verschiedenen Ausdrücke (4) und (6) für  $c_b$  in (3) eingesetzt, geben:

$$\frac{K_1}{p^n_{O_2}} = \text{konst.} \quad \text{und} \quad \frac{K_1}{\sqrt{p^n_{O_2}}} = \text{konst.}, \quad (7)$$

d. h. sie verlangen Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und  $n$ -ter Potenz des Sauerstoffdrucks im Falle der reagierenden Moleküle, während beim Eingreifen der Sauerstoffatome Proportionalität mit der  $0.5n$ -ten Potenz aus dem Sauerstoffdruck erkennbar sein müsste. Eines ist allerdings sofort ersichtlich, dass sich auf diesem Wege nicht entscheiden lässt, ob ein Molekül  $O_2$  oder zwei Atome  $O$  an der Reaktion teilnehmen, da dann die obigen Ausdrücke (7) —  $n = 1$  im ersten und  $n = 2$  im zweiten — identisch werden. Indessen entbehrt, wie schon oben angedeutet, die Vorstellung zweier gleichzeitig in Reaktion tretender Atome jeglicher Begründung, so dass wir sie im folgenden ausser acht lassen können. Aus den mit wechselndem Sauerstoffdruck angestellten Versuchen sind die Grössen:

$$\frac{K_1}{\sqrt{p_{O_2}}}, \quad \frac{K_1}{p_{O_2}} \quad \text{und} \quad \frac{K_1}{p^2_{O_2}}$$

in folgender Tabelle 14 zusammengestellt. Es muss indes betont werden, dass eine völlige Konstanz des einen oder des andern Ausdrucks nicht

Tabelle 14.

Nr. des Versuchs	$p_{O_2}$	$K_1$	$\frac{K_1}{\sqrt{p_{O_2}}}$	$\frac{K_1}{p_{O_2}}$	$\frac{K_1}{p^2_{O_2}} \cdot 10^{-6}$
6	3.9	0.000524	0.000265	0.000134	34.5
7	7.6	0.00109	0.000395	0.000143	18.8
8	14.5	0.00188	0.000494	0.000130	8.97
4	15.2	0.00236	0.000605	0.000155	10.2
3	16.0	0.00262	0.000655	0.000163	10.2
9	20.3	0.00326	0.000724	0.000161	7.93
10	25.0	0.00363	0.000726	0.000145	5.80
11	26.2	0.00395	0.000772	0.000151	5.76
12	27.6	0.00324	0.000617	0.000117	4.24
13	29.0	0.00432	0.000802	0.000149	5.14



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 O<sub>2</sub> 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