

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Physikalisch-chemische Studien an Eisensalzen

Just, Gerhard

Leipzig, 1908

Experimenteller Teil

[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 Gasmisch aus einem der Gasometer in

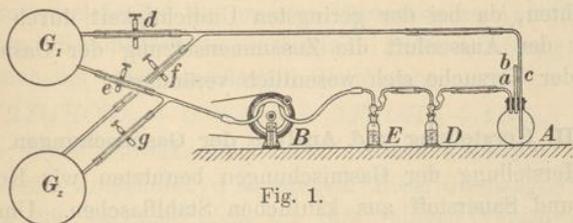


Fig. 1.

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 diente 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-

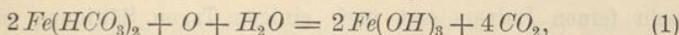
schaltet, wodurch auch geringe Mengen von Sauerstoff ferngehalten werden konnten. Dadurch blieb während dieser Vorperiode der Versuche die Lösung in *A* völlig klar. Nach Ablauf einer Stunde wurde durch Öffnen und Schliessen der entsprechenden Hähne G_2 an Stelle von G_1 eingeschaltet, womit der Hauptversuch einsetzte. Durch *b* fand jetzt von Zeit zu Zeit mit Hilfe einer Pipette die Entnahme von Proben der Reaktionsflüssigkeit statt. Die ersten Titrationsen 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 Titrationsen 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).

natürlichen Wasser enthalten das Eisen in dieser Form. Die Lösungen sind gegen Sauerstoff sehr empfindlich, da unter dessen Einwirkung das Bicarbonat unter Abgabe von Kohlendioxyd in Ferrihydroxyd übergeht und ausfällt. Um die Oxydation des Ferrobicarbonats verfolgen zu können, kam es uns darauf an, möglichst konzentrierte Lösungen herzustellen, damit wir die Messungen über ein grösseres Konzentrationsgebiet ausdehnen konnten. Leider liess sich diese Absicht wegen der eigentümlichen, später zu behandelnden Löslichkeitsverhältnisse dieses Salzes nicht verwirklichen.

Zur Darstellung von Ferrobicarbonatlösungen standen uns drei verschiedene Wege offen. Der erste besteht darin, dass man das oben erwähnte, durch Fällung erhaltene neutrale, wasserhaltige Carbonat sorgfältig auswäscht, mit luftfreiem Wasser überschichtet und dann durch Einleiten von Kohlendioxyd teilweise in Lösung bringt. Nach der zweiten Methode bringt man möglichst feines Eisenpulver in luftfreies destilliertes Wasser. Beim Durchleiten von Kohlensäure setzt nach einiger Zeit Wasserstoffentwicklung am Eisen ein, wobei dieses als Bicarbonat sich löst; der Vorgang verläuft langsam, indem auch bei Verwendung sehr feinen Pulvers erst nach einigen Tagen Sättigung eintritt. Die dritte Methode ergibt sich aus den Betrachtungen und Versuchen Habers¹⁾ über das anodische Verhalten des Eisens in Carbonat- und Bicarbonatlösungen. Setzt man metallisches Eisen als Anode in dauernd mit Kohlensäure gesättigtem Wasser der Wirkung des elektrischen Stromes aus, so geht es leicht als Bicarbonat in Lösung. Für unsere Zwecke kamen in erster Linie die beiden zuerst genannten Darstellungsweisen in Betracht, da es bei der Haberschen Methode wenigstens nicht ganz leicht ist, grössere Mengen gesättigter Lösung schnell herzustellen und völlig luftfrei zu erhalten. Als wir uns nun der ersten beiden Methoden zur Herstellung unserer Lösungen bedienten, stiessen wir auf die höchst auffallende Erscheinung, dass auch bei ein und derselben Darstellungsweise die erreichten Sättigungskonzentrationen stark voneinander abwichen. Dies veranlasste uns, die in der Literatur vorhandenen Angaben über die Löslichkeit des Ferrobicarbonats miteinander zu vergleichen.

Bischof erhielt durch Auflösen von Spateisenstein eine Lösung von 0.607 g Ferrocyanat in 1000 g Wasser; dies entspricht einem Gehalt von ungefähr 0.293 g Eisen im Liter; vermutlich wurde bei Zimmertemperatur gearbeitet. Hauer²⁾ geht von metallischem Eisenpulver aus

¹⁾ Z. f. Elektroch. 12, 49 (1906).

²⁾ Journ. f. prakt. Chemie 81, 391 (1860).

und gelangt zu einem Maximalgehalt von 9.1 Teilen Ferrocyanat in 10000 Teilen Wasser, d. h. von etwa 0.489 g Eisen im Liter. Eine Temperaturangabe fehlt auch hier; auffällig ist der viel höhere Sättigungsgehalt als bei Bischof. Wagner¹⁾ löst Spateisenstein unter Kohlensäuredruck von 4 bis 6 Atmosphären und findet 1 Teil in 1381 Teilen Wasser, entsprechend rund 0.35 g Eisen im Liter. Die ersten genauern Daten finden wir bei Ville²⁾. Auch er bedient sich wie Hauer zur Auflösung des metallischen Eisens. Nach 24stündiger Einwirkung enthielt seine Lösung bei 29° 0.219 g $FeCO_3$, bzw. 0.106 g Eisen im Liter, nach zehn Tagen wird ein Sättigungsgehalt von 0.704 g Carbonat oder 0.34 g Eisen im Liter erreicht. Mit fallender Temperatur geht eine starke Steigerung der Löslichkeit Hand in Hand. So erhielt Ville die folgenden Werte:

Temperatur	$FeCO_3$ im Liter g	Eisen im Liter g
24°	1.098	0.53
20°	1.142	0.55
19°	1.185	0.57
15°	1.390	0.67

Auch Bunte und Schmidt bestimmten den Gehalt ihrer Lösungen nach dreitägigem Einleiten von Kohlensäure in mit reduziertem Eisen versetztem Wasser und fanden 1.65 g $FeCO_3$, d. h. also 0.8 g Eisen im Liter. Wir selbst kamen, ebenfalls vom metallischen Eisen ausgehend, zu ähnlichen, teilweise noch höher liegenden Werten, auch konnten wir die von Ville beobachtete starke Zunahme mit sinkender Temperatur bestätigen. Diese Zusammenstellung der vorhandenen Löslichkeitsdaten, bei der die merkwürdig grossen Abweichungen zwischen den Werten der verschiedenen Beobachter in die Augen fallen, gab zu der Vermutung Anlass, dass wir es bei Ferrocyanat vielleicht mit Lösungen zu tun haben, in denen der gelöste Stoff mit der Zeit irgendwelche Veränderungen erfährt, die auch eine Änderung seiner Löslichkeit nach sich ziehen. Eine völlige Aufklärung solcher Alterungserscheinungen konnten wir nicht anstreben, ohne uns zu weit von dem Ziel vorliegender Arbeit zu entfernen. Indessen war es doch notwendig, bis zu einem gewissen Grade auf diesen Punkt einzugehen. Wollten wir nämlich die Autoxydation des Bicarbonats kinetisch verfolgen, so konnten wir nur solche Lösungen dazu verwenden, von denen wir sicher waren, dass sie sich nicht in bezug auf die Beschaffenheit des in der

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie 102, 236 (1867).

²⁾ Compt. rend. 93, 443 (1881).

Lösung befindlichen Stoffs während der Dauer unserer Versuchsreihen wesentlich änderten. Die zu diesem Zwecke angestellten Untersuchungen von Ferrobicarbonatlösungen sollen getrennt veröffentlicht werden. Das für die vorliegenden Messungen wesentliche Resultat besteht darin, dass man am schnellsten praktisch unveränderliche Lösungen erhält, wenn man das durch Fällung erhaltene neutrale Ferrocarbonat längere Zeit sorgfältig auswäscht, in destilliertem Wasser löst und die Lösungen einige Tage stehen lässt¹⁾.

Die Herstellung der Lösung nach dieser Methode verlangt wegen deren Luftempfindlichkeit einige Übung. Wir benutzten dabei folgende

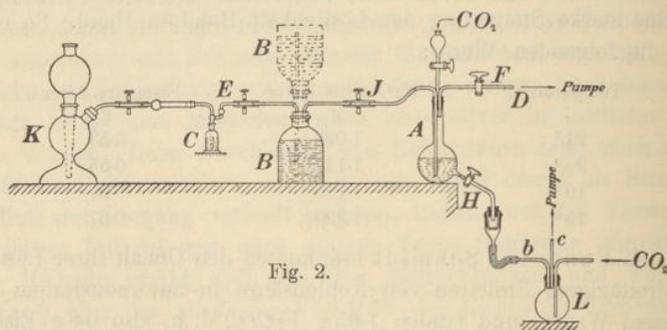


Fig. 2.

in Fig. 2 gekennzeichnete Versuchsanordnung. *A* ist die Flasche, in der die Lösung hergestellt werden soll; sie wird zu Anfang mit einer schwach angesäuerten Lösung von Mohrschem Salz oder Ferrosulfat gefüllt. Die Flasche *B*, welche das zum Auswaschen des Niederschlags bestimmte Wasser enthält, befindet sich zunächst in der untern Stellung. Um sowohl die Ferrolösung, wie das Washwasser vollkommen von Luft zu befreien, wurde der Hahn *E* geschlossen und bei *D* die Luftpumpe angesetzt. Nach einiger Zeit wurde dann der Hahn *F* gesperrt und durch vorsichtiges Öffnen des Hahns *E* die vorher ausgepumpte Luft in *A* und *B* durch Kohlensäure aus dem Kippischen Apparat *K* ersetzt. Diese ganze Operation musste etwa 10—15 mal wiederholt werden, bis man die Flaschen *A* und *B* als genügend luftfrei betrachten konnte. Während dann dauernd ein langsamer Kohlensäurestrom durch

¹⁾ In dieser Weise bereitete Ferrobicarbonatlösungen, deren Konzentration etwa dem Anfangswerte der in dieser Arbeit mitgeteilten kinetischen Versuche entspricht, zeigen keine wesentliche Änderung ihrer äquivalenten Leitfähigkeit, wenn das Eisen durch Sauerstoff allmählich gefällt wird.

den ganzen Apparat ging und bei *D* austrat, konnte man zur Fällung des Ferrocarbonats schreiten, indem man aus dem Tropftrichter *G* eine Natriumcarbonatlösung, die ebenfalls durch Auskochen und dann durch beständiges Durchleiten von Kohlensäure luftfrei gehalten wurde, in die in *A* befindliche Ferrolösung eintropfen liess. Der dabei entstehende Niederschlag war anfänglich rein weiss und nahm erst mit der Zeit eine schwachgraue Farbe an. Ein sehr leicht eintretendes Braunwerden des Niederschlags ist unzulässig und spricht für ungenügende Entfernung der Luft aus den Ausgangslösungen. Nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hatte, liessen wir die überstehende, stark sulfathaltige Lösung unter beständigem Nachströmen von Kohlensäure aus dem Hahn *H* abfließen. Zum Auswaschen brachten wir dann die Flasche *B* nach Schliessen des Hahnes *J* in die in der Figur skizzierte obere Stellung. Durch vorsichtiges Öffnen von *J* konnte man jetzt Washwasser in *A* einströmen lassen. Wir schüttelten *A* mehrmals kräftig um, liessen vom Niederschlag absitzen und entfernten das Washwasser durch *H*, während *B* wieder seine frühere Anfangsstellung einnahm, damit das Kohlendioxyd die Lösungen passieren konnte. Auch dieses Auswaschen wurde etwa 10—15 mal ausgeführt, bis das ablaufende Washwasser völlig sulfatfrei geworden war. Jetzt konnte die Flasche *B* ausgeschaltet werden, und das letzte über dem Niederschlag belassene Wasser sättigte sich schnell unter beständigem Durchleiten von Kohlendioxyd an Ferrobicarbonat. Nach einigen Tagen änderte sich, wie oben erwähnt, die Lösung nur noch sehr wenig in ihrem Gehalt und war jetzt für die kinetischen Versuche gebrauchsfertig. Das vor jedem Versuch notwendige Überfüllen eines Teiles der Lösung in das Reaktionsgefäss *L* (*A* in Fig. 1) musste ebenfalls unter Luftabschluss ausgeführt werden. Zu diesem Zwecke brachten wir die Einleitungsröhre *b* des Gefässes *L* in Verbindung mit dem Hahn *H*. In dieser möglichst kurzen Verbindungsleitung befand sich ein Goochtiigel, um etwa mitgerissene Spuren festen Ferrocarbonats zurückzuhalten. Der Kolben *L* wurde zuerst durch mehrmaliges Evakuieren und Nachströmenlassen von Kohlensäure von Luft befreit und dann unter verminderten Druck gesetzt, so dass beim Öffnen von *H* die Lösung durch den Goochtiigel in *L* einströmte. Nach Lösung der Verbindung zwischen *A* und *L* wurde *L* im Thermostaten unter Durchleiten von Kohlensäure angewärmt und konnte dann in die zur Ausführung der Hauptversuche früher beschriebene Apparatur (Fig. 1) eingesetzt werden.

Der Gehalt der Reaktionsflüssigkeit im Verlauf der Versuche wurde mit etwa $\frac{1}{100}$ -norm. Permanganatlösung bestimmt; der Farbenumschlag

war dabei scharf genug, um etwa auf $\frac{1}{2}$ Tropfen genau titrieren zu können. Da die der Reaktionsflüssigkeit entnommenen Proben durch das ausgeschiedene Ferrihydroxyd stark getrübt waren, mussten sie mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und zur Auflösung des Hydroxyds erwärmt werden. Nun verbraucht selbst die reinste, im Handel erhältliche Schwefelsäure eine gewisse Menge der $\frac{1}{100}$ -norm. Permanganatlösung. Wir titrierten deshalb kurze Zeit vor Entnahme einer Probe etwa 10 ccm der Schwefelsäure bis zu ganz schwacher Rotfärbung und liessen die Probe in diese Schwefelsäure einlaufen. Der Zeitpunkt dieses Einlaufens wurde an einer Sekundenuhr abgelesen und der Berechnung der Reaktionskonstanten zugrunde gelegt, nachdem sich aus Vorversuchen ergeben hatte, dass der Gehalt an Ferrosalz nach dem Versetzen mit Schwefelsäure auch bei längerem Stehen und Erwärmen sich praktisch nicht veränderte.

Den Hauptversuchen über die Beteiligung der einzelnen Stoffe schicken wir im nächsten Abschnitte eine Untersuchung darüber voraus, ob wir bei dem vorliegenden Fall in der Tat imstande sind, gemäss unsern frühern Überlegungen die Geschwindigkeit des Gastroms so einzustellen, dass die gemessenen Resultate davon unabhängig werden.

IV. Einfluss der Gasgeschwindigkeit auf den Reaktionsablauf.

Ob wir durch unsere Messungen den Zweck erreichen, die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Ferrobicarbonat und Sauerstoff in der Lösung zu messen, hängt von dem Verhältnis dieser Geschwindigkeit zu derjenigen ab, mit welcher der in Lösung verbrauchte Sauerstoff aus dem Gasraum nachgeliefert wird. Ist die letztere sehr gross gegenüber der erstern, so ist der tatsächlich gemessene Vorgang die Oxydation, im umgekehrten Falle würden wir nur die Geschwindigkeit der Sauerstoffnachlieferung in die Lösung in Verbindung mit der Kohlensäureabgabe aus der Lösung verfolgen. Entscheiden lässt sich die Frage durch Versuche mit verschiedener Gasströmungsgeschwindigkeit. Auf die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion wird dieselbe ohne Einfluss sein, während der Ausgleich der Gase in hohem Masse davon abhängig sein muss. Die folgenden Versuche geben hierüber Auskunft.

In den Tabellen bedeuten:

Gasgemisch I, dass zur Einstellung des richtigen Kohlensäuredruckes vor dem Hauptversuch durchzuleitende Gemisch von Kohlensäure und Stickstoff.

Gasgemisch II, die reagierende Gasmischung.

Die Zusammensetzung der Gase ist in Volumenprozenten gegeben. t die Zeit in Minuten. Der Nullpunkt der Zeitmessung fällt nicht mit dem Augenblick des Einleitens von Gemisch II zusammen; da es einige Zeit dauert, bis das Gemisch I aus dem Reaktionsgefäß vertrieben und sich der dem Gemisch II entsprechende Sauerstoffpartialdruck eingestellt hat, so müssen bei der kinetischen Berechnung der Versuche stets die ersten Titrationen beiseite gelassen werden.

c die Konzentration an Ferrobicarbonat, ausgedrückt in cem einer Permanganatlösung, welche auf 10 cem der Reaktionsflüssigkeit verbraucht werden.

x die oxydierte Menge Ferrobicarbonat, ausgedrückt in gleicher Einheit wie c .

K_1 die Konstante erster Ordnung unter Benutzung des Briggschen Logarithmus, also:
$$K_1 = \frac{1}{t} \log \frac{c}{c-x}.$$

K_2 die Konstante zweiter Ordnung:
$$K_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c-x} - \frac{1}{c} \right).$$

Von den Versuchen in den Tabellen 1 bis 4 sind 1 und 2 miteinander vergleichbar und 3 und 4. Bei 1 und 2 betragen die Mittelwerte von K_1 0.000910 und 0.000928, sie liegen also einander sehr nahe. Eine grössere Übereinstimmung ist nicht zu erwarten, zumal da der Sauerstoffgehalt nicht vollkommen der gleiche ist. Die Geschwindigkeiten des Gasstroms in diesen beiden Versuchen verhalten sich wie 100:250. Eine solche Geschwindigkeitssteigerung auf das $2\frac{1}{2}$ fache ist somit auf die Geschwindigkeit des von uns gemessenen Vorgangs

Tabelle 1.

Gasgemisch I.		Gasgemisch II.		
20.0% CO_2 , Rest: N_2 .		17.0% CO_2 , 3.0% O_2 , Rest: N_2 .		
Tourenzahl der Pumpe pro Minute: 100.				
t	c	x	K_1	K_2
0	1.540	—	—	—
16.67	1.485	0.055	0.000948	0.00144
30.67	1.440	0.100	0.000951	0.00147
65.62	1.350	0.190	0.000872	0.00139
109.62	1.215	0.325	0.000939	0.00158
137.58	1.165	0.375	0.000881	0.00152
154.67	1.120	0.420	0.000894	0.00157
175.90	1.075	0.465	0.000887	0.00160
215.25	0.975	0.565	0.000922	0.00175
250.00	0.920	0.620	0.000895	0.00175

Mittel: 0.000910

Tabelle 2.

Gasgemisch I. 20.0% CO_2 , Rest: N_2 .		Gasgemisch II. 16.9% CO_2 , 3.2% O_2 , Rest: N_2 .		
Tourenzahl der Pumpe pro Minute: 250.				
t	c	x	K_1	K_2
0	1.790	—	—	—
20.95	1.710	0.080	0.000948	0.00125
41.17	1.630	0.160	0.000988	0.00133
90.92	1.475	0.315	0.000925	0.00131
111.75	1.415	0.375	0.000914	0.00132
130.30	1.345	0.445	0.000953	0.00142
189.58	1.215	0.575	0.000888	0.00139
246.75	1.080	0.710	0.000889	0.00149
278.00	1.000	0.790	0.000909	0.00159
312.75	0.915	0.875	0.000932	0.00171
342.17	0.855	0.935	0.000938	0.00179
			Mittel: 0.000928	

Tabelle 3.

Gasgemisch I. 27.6% CO_2 , Rest: N_2 .		Gasgemisch II. 25.0% CO_2 , 16.0% O_2 , Rest: N_2 .		
Tourenzahl der Pumpe pro Minute: 112.				
t	c	x	K_1	K_2
0	2.30	—	—	—
9.43	2.19	0.11	0.00226	0.00231
19.45	2.07	0.23	0.00235	0.00248
30.63	1.92	0.38	0.00256	0.00289
40.05	1.80	0.50	0.00266	0.00302
50.23	1.68	0.62	0.00272	0.00319
60.22	1.58	0.72	0.00271	0.00329
75.95	1.41	0.89	0.00280	0.00361
99.08	1.24	1.06	0.00271	0.00375
132.03	1.08	1.22	0.00249	0.00372
149.87	0.95	1.35	0.00256	0.00412
173.87	0.80	1.50	0.00264	0.00469
200.45	0.70	1.60	0.00258	0.00496
238.45	0.63	1.67	0.00236	0.00483
			Mittel: 0.00262	

ohne jeden Einfluss. Auch die Versuche 3 und 4 mit den Konstanten K_1 von 0.00262 und 0.00236 und den Umdrehungszahlen der Pumpe von 112 und 270 führen zu dem gleichen Schluss. Damit ist der Beweis erbracht, dass wir bei unserer Anordnung nicht etwa die Geschwindigkeit, mit der der Gasaustausch zwischen Lösung und Gasraum stattfindet, sondern ausschliesslich die Geschwindigkeit der in der Flüssigkeit sich abspielenden chemischen Reaktion messend verfolgen. Wir brauchten deshalb bei den folgenden Versuchen auf ein genaues Ein-

Tabelle 4.

Gasgemisch I. 27.6% CO ₂ , Rest: N ₂ .		Gasgemisch II. 24.0% CO ₂ , 15.2% O ₂ , Rest: N ₂ .		
Tourenzahl der Pumpe pro Minute: 270.				
<i>t</i>	<i>c</i>	<i>x</i>	<i>K</i> ₁	<i>K</i> ₂
0	2.70	—	—	—
9.28	2.54	0.16	0.00286	0.00251
20.20	2.45	0.25	0.00209	0.00187
29.23	2.32	0.38	0.00225	0.00208
40.25	2.20	0.50	0.00221	0.00209
49.02	2.10	0.60	0.00223	0.00216
59.40	1.99	0.71	0.00223	0.00222
71.65	1.85	0.85	0.00229	0.00237
80.08	1.74	0.96	0.00238	0.00255
93.20	1.62	1.08	0.00238	0.00265
102.22	1.51	1.19	0.00247	0.00286
112.23	1.43	1.27	0.00246	0.00293
127.33	1.32	1.38	0.00244	0.00304
142.00	1.22	1.48	0.00243	0.00316
171.18	1.07	1.63	0.00235	0.00330

Mittel: 0.00236

halten einer bestimmten Umdrehungsgeschwindigkeit der Pumpe keinen besonderen Wert zu legen, solange dieselbe nur mehr als 100 Umdrehungen in der Minute ausführte. Zu Anfang wurde die Geschwindigkeit möglichst hoch gehalten, da sich hierdurch die Periode bis zur Einstellung des richtigen Sauerstoffpartialdrucks verkürzen liess.

V. Die Beteiligung des Eisensalzes an der Reaktion.

Die in dem vorigen Abschnitt mitgeteilten Versuche gestatten uns bereits, über die Ordnung, mit welcher das Eisensalz an der Reaktion beteiligt ist, zu entscheiden. Das Resultat, zu dem wir hierbei gelangen, lässt sich auch an allen später mitzuteilenden Versuchen kontrollieren und bestätigen. Sieht man zunächst von einem Einfluss der Kohlensäure ab, betrachtet also nur einzelne Versuche, in denen der Kohlensäurepartialdruck während des Reaktionsablaufs bei der von uns gewählten Versuchsanordnung konstant bleibt, oder vergleicht man verschiedene Versuche mit gleichem Kohlensäuredruck, so gilt für die Geschwindigkeit der Reaktion:

$$-\frac{dc_a}{dt} = kc_a^m \cdot c_b^n. \quad (2a)$$

Diese Gleichung haben wir der Berechnung der Konstanten *K*₁ und *K*₂ zugrunde gelegt. Dabei setzen wir für *c*_a die Gesamtkonzentration an

Ferrobicarbonat ein, wie sie uns durch die Titrations mit Permanganat gegeben wird, und für c_b den Partialdruck des Sauerstoffs in der Gas-mischung. Danach behält Gleichung 2 ihre Gültigkeit so lange bei, als die tatsächlich in Reaktion tretenden Stoffe, beim Ferrobicarbonat irgendwelche Spaltstücke, dieser Gesamtkonzentration einerseits, sowie diesem Partialdruck andererseits innerhalb der Konzentrationsgrenzen, zwischen denen sich unsere Versuche bewegen, proportional gesetzt werden können. Die Absolutwerte der Konstanten enthalten natürlich diese Proportionalitätsfaktoren. Obige Gleichung erfährt noch dadurch eine Vereinfachung, dass während eines jeden unserer Versuche auch der Partialdruck des Sauerstoffs konstant bleibt. Sie geht dadurch über in:

$$-\frac{dc_a}{dt} = k' c_a^m, \quad (2b)$$

wobei $k' = kc_b^n$ ist. Indem wir diese letzte Gleichung einmal für $m = 1$ und dann für $m = 2$, also unter Annahme der ersten oder der zweiten Reaktionsordnung für das Eisensalz integrierten, erhielten wir die in unsern Tabellen mit K_1 und K_2 bezeichneten Werte von k' .

Die mitgeteilten Versuche 1 bis 4 lassen erkennen, dass die Werte von K_1 praktisch konstant sind, indem sie um einen Mittelwert schwanken, während dagegen die Werte von K_2 in allen Fällen, von kleinen Schwankungen abgesehen, regelmässig und stark ansteigen. Das Kriterium der Konstanz führt danach entschieden zur Annahme der ersten Ordnung in bezug auf das Eisensalz. Versuche mit stark voneinander abweichenden Ausgangskonzentrationen an Ferrobicarbonat liessen sich bei der geringen Löslichkeit desselben schwer ausführen. Wir mussten deshalb darauf verzichten, mit Hilfe des Kriteriums von Noyes den obigen Schluss einer weitem Prüfung zu unterziehen. Das Kriterium der Konstanz gibt unter Umständen zu Täuschungen Anlass, und zwar meist dann, wenn die Reaktionsprodukte irgendwie störend auf den Reaktionsverlauf einwirken. Dass das letztere in unserm Fall nicht zutrifft, konnten wir dadurch erweisen, dass wir bereits zu Anfang des Versuchs der Reaktionsflüssigkeit eine grössere Menge von Ferrihydroxyd zusetzten. Dabei war es nicht angängig, ein Präparat zuzufügen, welches durch Fällen einer Eisensalzlösung, Abfiltrieren und Auswaschen auf dem Filter hergestellt war, da ein solches Präparat hierbei so viel Luft adsorbierte, dass sein Einbringen in Ferrobicarbonatlösung ein Ausfallen von weiterm Ferrihydroxyd veranlasste. Wir verfahren deshalb in der Weise, dass wir in dem Reaktionsgefäss selbst Ferrobicarbonatlösung durch Luft teilweise ausfällten und nach Ab-

saugen des grössten Teiles der Flüssigkeit weitere Ferrobicarbonatlösung zufügten und nun deren Ausfällung durch einen Gasstrom in der gewöhnlichen Weise verfolgten. In Tabelle 5 ist ein solcher Versuch gegeben. Er zeigt, dass die Geschwindigkeit höchstens um einen geringen

Tabelle 5.

Gasgemisch I. 19.5% CO_2 , Rest: N_2 .			Gasgemisch II. 15.8% CO_2 , 4.8% O_2 , Rest: N_2 .		
t	c	x	K_1	K_2	
0	4.25	—	—	—	
21.80	3.86	0.39	0.00192	0.00109	
33.03	3.62	0.63	0.00211	0.00124	
52.17	3.29	0.96	0.00213	0.00132	
64.00	3.07	1.18	0.00221	0.00141	
80.58	2.84	1.41	0.00217	0.00145	
97.00	2.68	1.57	0.00206	0.00142	
119.58	2.42	1.83	0.00205	0.00149	
136.53	2.27	1.98	0.00199	0.00150	
215.83	1.58	2.67	0.00199	0.00184	
247.57	1.52	2.73	0.00180	0.00171	
258.78	1.45	2.80	0.00180	0.00176	
278.00	1.31	2.94	0.00184	0.00190	
297.78	1.21	3.04	0.00183	0.00199	
315.17	1.10	3.15	0.00186	0.00214	
336.45	1.00	3.25	0.00187	0.00227	
362.17	0.88	3.37	0.00189	0.00249	

Mittel: 0.00197

Betrag grösser ist, als bei andern später mitgeteilten Messungen mit ähnlichen Gaszusammensetzungen, und dass, worauf es hier in erster Linie ankommt, auch mit diesem Zusatz des Reaktionsprodukts gute Konstanten erster Ordnung erhalten werden, während diejenigen der zweiten wiederum stark ansteigen. Eine das Reaktionsbild störende Wirkung des im Laufe der Reaktion mehr und mehr zunehmenden Ferrihydroxyds liegt also nicht vor. Von vornherein ausgeschlossen schien eine solche Wirkung nicht, indem es wohl möglich gewesen wäre, dass das Ferrihydroxyd durch teilweise Adsorption des eingeleiteten Sauerstoffs die Oxydation des Ferrobicarbonats mehr und mehr hätte verzögern können. In diesem Falle aber hätte dann in Versuch 5 die Oxydationsgeschwindigkeit von Anfang an eine weit geringere sein und auch einen andern Verlauf nehmen müssen als bei Versuchen ohne Zusatz.

Es ist somit nachgewiesen, dass das Ferrobicarbonat nach der ersten Ordnung sich an der Reaktion beteiligt. Auf die Frage, in welchem Zustande es reagiert, d. h. welches seiner Spaltstücke als eigentlicher

Reaktionsteilnehmer zu betrachten sei, können wir erst später eingehen, wenn auch die Rolle, welche Sauerstoff und Kohlensäure spielen, aufgeklärt sein wird. Wir beschäftigen uns deshalb im nächsten Abschnitte mit dem Einfluss des Sauerstoffdruckes auf die Reaktion.

Tabelle 6.

Gasgemisch I. 26.2% CO_2 , Rest: N_2 .			Gasgemisch II. 25.0% CO_2 , 3.9% O_2 , Rest: N_2 .	
t	c	x	K_1	K_2
0	2.74	—	—	—
53.02	2.58	0.16	0.000493	0.000427
84.75	2.49	0.25	0.000492	0.000432
114.63	2.40	0.34	0.000502	0.000451
157.88	2.24	0.50	0.000554	0.000516
201.33	2.14	0.60	0.000533	0.000508
231.87	2.08	0.66	0.000516	0.000499
266.03	2.00	0.74	0.000514	0.000508
351.68	1.80	0.94	0.000519	0.000542
393.68	1.70	1.04	0.000527	0.000567
433.67	1.64	1.10	0.000514	0.000564
479.77	1.54	1.20	0.000522	0.000591
537.07	1.43	1.31	0.000526	0.000623
600.35	1.31	1.43	0.000534	0.000664
651.78	1.20	1.54	0.000550	0.000719

Mittel: 0.000524

Tabelle 7.

Gasgemisch I. 27.0% CO_2 , Rest: N_2 .			Gasgemisch II. 24.7% CO_2 , 7.6% O_2 , Rest: N_2 .	
t	c	x	K_1	K_2
0	2.81	—	—	—
17.48	2.69	0.12	0.00108	0.000909
36.72	2.56	0.25	0.00110	0.000947
107.00	2.11	0.77	0.00116	0.000110
139.40	1.94	0.87	0.00115	0.000114
169.75	1.75	1.06	0.00121	0.000127
198.22	1.62	1.19	0.00127	0.000132
231.08	1.50	1.31	0.00118	0.000134
261.82	1.44	1.37	0.00111	0.000129
289.75	1.37	1.44	0.00108	0.000129
330.10	1.24	1.57	0.00108	0.000137
409.27	1.07	1.74	0.00102	0.000141
450.23	0.99	1.82	0.00101	0.000145
511.95	0.87	1.94	0.000995	0.000155
572.42	0.76	2.05	0.000992	0.000167
631.63	0.67	2.14	0.000986	0.000180

Mittel: 0.00109

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 ₂ , Rest: N ₂ .			Gasgemisch II. 26.0% CO ₂ , 14.5% O ₂ , Rest: N ₂ .	
<i>t</i>	<i>c</i>	<i>x</i>	<i>K</i> ₁	<i>K</i> ₂
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 ₂ , Rest: N ₂ .			Gasgemisch II. 23.0% CO ₂ , 20.3% O ₂ , Rest: N ₂ .	
<i>t</i>	<i>c</i>	<i>x</i>	<i>K</i> ₁	<i>K</i> ₂
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*₂, 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	α	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	α	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 ₂ , Rest: N ₂ .			Gasgemisch II. 27.4% CO ₂ , 27.6% O ₂ , Rest: N ₂ .	
<i>t</i>	<i>c</i>	<i>x</i>	<i>K</i> ₁	<i>K</i> ₂
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 ₂ , Rest: N ₂ .			Gasgemisch II. 23.5% CO ₂ , 29.0% O ₂ , Rest: N ₂ .	
<i>t</i>	<i>c</i>	<i>x</i>	<i>K</i> ₁	<i>K</i> ₂
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*₁ unserer Tabellen setzen. Bei unsern Versuchen ist uns der Partialdruck *p*_{O₂} des Sauerstoffs im Gasraum ausgedrückt in Volumenprozenten bekannt¹⁾; wir haben nun *c*_b durch diesen Partialdruck auszudrücken. Für den Fall, dass in

¹⁾ 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 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:

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

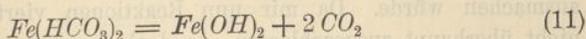
VIII. Die Reaktionsgleichung.

Nachdem rein experimentell die Bedingungen, von denen die Reaktionsgeschwindigkeit im vorliegenden Fall abhängig ist, klar gestellt sind, stehen wir vor der Aufgabe, auf Grund dieser Resultate die Art des Vorganges, also die chemische Gleichung festzustellen, die unserer Reaktion zugrunde liegt. Hier ist vor allem die bereits oben gestreifte Frage zu beantworten, wodurch es bedingt ist, dass ein Stoff, der nicht als unmittelbarer Reaktionsteilnehmer angesprochen werden kann, trotzdem in dem kinetischen Ausdrucke für die Reaktionsgeschwindigkeit, in unserm Falle im Nenner desselben, auftritt. Offenbar ist dies nur dann möglich, wenn in der Gleichung ein weiterer Stoff als Reaktionsteilnehmer figuriert, der in der Tat kein solcher ist, so dass das Produkt, bzw. der Quotient, der mit bestimmten Exponenten versehenen Konzentrationen dieser beiden Stoffe erst die Konzentration eines dritten Stoffes oder einer Ionenart ausmachen, welche letztere dann tatsächlich der primär an der Reaktion beteiligte Bestandteil ist. Dies bedeutet also, dass ein wahrer unbekannter Reaktionsteilnehmer durch Gleichgewichtsbeziehungen mit den von uns eingeführten scheinbaren Reaktionsteilnehmern in Beziehung stehen muss. Während nun in unserm Falle die Konzentration der Kohlensäure mit derjenigen des Sauerstoffs in keiner Weise verknüpft ist, hängt sie mit der des Ferrobicarbonats eng zusammen. Wir werden deshalb bei der Suche nach dem wahren Reaktionsteilnehmer auf den richtigen Weg geführt, wenn wir denjenigen Stoff zu ermitteln trachten, dessen Konzentration durch den Quotienten

$\frac{c_{\text{Eisensalz}}}{c_{\text{CO}_2}^2}$ bestimmt ist.

Bei den folgenden Umformungen machen wir von dem früher erwähnten Resultat Gebrauch, dass die äquivalente Leitfähigkeit der Ferrobicarbonatlösungen sich innerhalb der Konzentrationsgrenzen, zwischen denen sich unsere kinetischen Versuche bewegen, nicht wesentlich verändert. Dadurch sind wir berechtigt, für die Konzentration des in der Lösung vorhandenen undissociierten Eisensalzes den dieser Konzentration stets proportionalen und uns durch die Titrationen bekannten Gesamtgehalt an Eisensalz einzusetzen.

Die Kohlensäure und das Ferrobicarbonat stehen bei uns durch das hydrolytische Gleichgewicht:



miteinander in Verbindung. Dies führt zu dem Ausdruck:

3*

$$\frac{c_{\text{Eisensalz}}}{c_{\text{CO}_2}^2} = c_{\text{Fe}(\text{OH})_2} \quad (12)$$

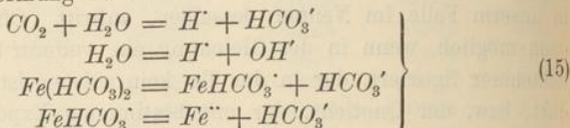
Anderseits ist:

$$\text{Fe}(\text{OH})_2 = \text{Fe}'' + 2 \cdot \text{HO} \quad (13)$$

so dass wir auch:

$$\frac{c_{\text{Eisensalz}}}{c_{\text{CO}_2}^2} = c_{\text{Fe}''} \cdot c_{\text{OH}}^2 \quad (14)$$

setzen können. Die letztere Beziehung lässt sich auch erhalten, wenn wir uns der dem folgenden Gleichungskomplex entsprechenden Gleichgewichte zur Umformung bedienen:



$$\left. \begin{aligned} k_1 p_{\text{CO}_2} &= c_{\text{H}} \cdot c_{\text{HCO}_3'} \\ k_2 &= c_{\text{H}} \cdot c_{\text{OH}} \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

$$k_3 c_{\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2} = c_{\text{FeHCO}_3'} \cdot c_{\text{HCO}_3'}$$

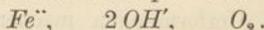
$$k_4 c_{\text{FeHCO}_3'} = c_{\text{Fe}''} \cdot c_{\text{HCO}_3'}$$

Setzen wir den einen oder den andern der oben abgeleiteten Ausdrücke für $\frac{c_{\text{Eisensalz}}}{c_{\text{CO}_2}^2}$ in die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit ein, so nimmt dieselbe eine der beiden folgenden Formen an:

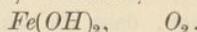
$$-\frac{dc_{\text{Eisensalz}}}{dt} = K c_{\text{Fe}(\text{OH})_2} \cdot c_{\text{O}_2} \quad (17)$$

$$-\frac{dc_{\text{Eisensalz}}}{dt} = K' c_{\text{Fe}''} \cdot c_{\text{OH}}^2 \cdot c_{\text{O}_2} \quad (18)$$

Im zweiten Falle wären danach die primären Reaktionsteilnehmer:



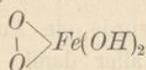
Im ersten Falle:



Man sieht auf den ersten Blick, dass rein chemisch zwischen diesen beiden Möglichkeiten kein wesentlicher Unterschied besteht, indem einmal ein Mol Ferrohydroxyd als Ganzes, das andere Mal ein solches in Form seiner Spaltstücke bei der Reaktion verschwindet. Vom rein kinetischen Standpunkte aus betrachtet, besteht allerdings eine Verschiedenheit, indem im ersten Falle das Zusammentreffen von vier Massenteilchen zum Reaktionsablauf notwendig wäre, während im zweiten die Vereinigung zweier Moleküle einen Reaktionsablauf zweiter Ordnung ausmachen würde. Da mir nun Reaktionen vierter Ordnung, wenn nicht überhaupt ausgeschlossen, so doch äusserst unwahrscheinlich erscheinen, so werden wir uns vom kinetischen Standpunkte aus zu der

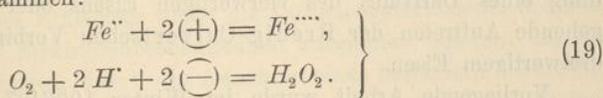
zweiten Auffassung bekennen, wonach die von uns gemessene Reaktion in langsamer Umwandlung von Sauerstoff und Ferrohydroxyd bestehen muss. Die Nachbildung des letztern aus Ferroionen und Hydroxylionen würde dann in einer sich schnell abspielenden Vorstufe dieser Hauptreaktion vor sich gehen.

Wie die Umwandlung sich vollzieht, ist damit indessen noch nicht ausgemacht. Wenn alle jene auf das stöchiometrische Verhalten gegründeten Kenntnisse von Autoxydationsvorgängen nicht vorhanden wären, so würde man sich aus Rücksicht auf die Einfachheit ohne weiteres dafür entscheiden, eine Addition des Sauerstoffmoleküls an das durch die hydrolytische Spaltung entstandene Ferrohydroxyd, also die Zwischenbildung eines Stoffs anzunehmen, der in der Englerschen Bezeichnungsweise ein Moloxyd, in der Bredigschen ein Peroxydat von der Formel:



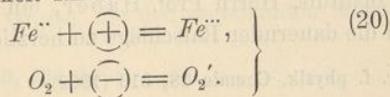
und mithin ein Derivat des vierwertigen Eisens darstellte. Diese Verbindung würde mit der Eisensäure gleich zusammengesetzt, aber nicht identisch sein, da in der Eisensäure ein Derivat des sechswertigen Eisens vorliegt. Von den hypothetischen intermediären höhern Eisenoxyden Manchots ist die Verbindung durch ihren höhern Sauerstoffgehalt unterschieden.

Im Hinblick aber auf unsere sonstige Kenntnis von der Autoxydation müssen wir betonen, dass der Vorgang auch sehr wohl als ein elektrochemisch gekoppelter Teilvorgang im Sinne der Haberschen Ausführungen gedeutet werden kann. In diesem Falle ist die Formulierung des Resultats noch auf zwei Wegen möglich, je nachdem wir vierwertiges Eisen oder einfach geladenen Sauerstoff als Zwischenprodukt annehmen wollen. Wählen wir zunächst die erste Auffassung, so setzt sich der Gesamtvorgang aus den beiden elektrochemisch gekoppelten Teilvorgängen zusammen:



Das vierwertige Eisen und das Wasserstoffsuperoxyd gehen dann durch gesonderte momentane Folgereaktionen mit weiterm zweiwertigen Eisen in das dreiwertige Endprodukt über.

Die zweite Möglichkeit findet ihren Ausdruck in den Gleichungen:



In diesem Falle erscheint als primäres Reduktionsprodukt des Sauerstoffs die Form HO_2 des Wasserstoffsperoxyds, welche von Bredig und Calvert¹⁾ neben der Form H_2O_2 im Wasserstoffsperoxyd nachgewiesen, bzw. sehr wahrscheinlich gemacht wurde. Die Folgereaktion besteht dann ausschliesslich in dem sehr raschen Übergang dieser ersten Reduktionsstufe des Sauerstoffs mit weiterem zweiwertigen Eisen in Wasser und dreiwertiges Eisen.

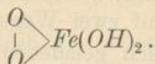
Während die Resultate, wie dies durch die Natur der kinetischen Methode bedingt ist, nach dieser Richtung eine Mannigfaltigkeit der Deutung offen lassen, sind sie insofern eindeutig, als die Annahme der Manchotschen Oxyde FeO_2 und Fe_2O_5 als Zwischenprodukte ausgeschlossen ist.

IX. Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit wurde ein Autoxydationsfall in Abhängigkeit von der Konzentration aller damit in Zusammenhang stehender Stoffe kinetisch untersucht. Dabei ergaben sich folgende Resultate:

1. Die Kinetik lehrt, dass die molekulare Menge des Sauerstoffs, also die Menge $2O$, bzw. O_2 in erster Phase reagiert, was zu dem Schluss führt, dass der Sauerstoff hier als Ganzes, als Mol in Reaktion tritt.

2. Die Kinetik vermag nicht eindeutig zu zeigen, auf welchem Wege sich das Sauerstoffmol mit dem Eisensalz umsetzt, es lässt sich aber nachweisen, dass bei dieser Reaktion nicht zwei, sondern ein Molekül Eisensalz neben dem molekularen Sauerstoff an der Umwandlung beteiligt ist. Nimmt man die Bildung eines Moloxyds an, so folgt für dasselbe, abweichend von der Manchotschen Annahme, die Formel:



Nimmt man hingegen elektrische Koppelung an, so führt dies entweder auf die intermediäre Bildung von Wasserstoffsperoxyd neben der Bildung eines Derivates des vierwertigen Eisens oder auf das vorübergehende Auftreten der Bredig-Calvert'schen Verbindung HO_2 neben dreiwertigem Eisen.

Vorliegende Arbeit wurde im Winter 1906/07 und im Sommer 1907 im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule zur Karlsruhe ausgeführt. Bei den Versuchen waren mir die Herren Fainberg, v. Holtorf, Kruse und Terres behilflich. Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Haber, bin ich für die so lebhaftige Anregung und die dauernden Ratschläge zu herzlichem Danke verpflichtet.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 38, 513 (1902).