

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Physikalisch-chemische Studien an Eisensalzen

Just, Gerhard

Leipzig, 1908

Kinetische Untersuchung der Autoxydation des in Wasser gelösten
Ferrobicarbonats

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

Kinetische Untersuchung der Autoxydation des in Wasser gelösten Ferrobicarbonats.

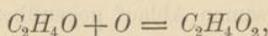
(Mit 2 Figuren im Text.)

Unsere Kenntnis der Autoxydationsvorgänge gründet sich wesentlich auf Untersuchungen, bei denen chemisch-analytisch die stöchiometrischen Mengen bestimmt wurden, in denen die einzelnen Stoffe, also der Autoxydator, der Sauerstoff und die Akzeptoren an den einzelnen Stufen des Gesamtverlaufs teilnehmen. Daneben fand noch eine zweite Untersuchungsmethode gelegentliche Anwendung. Während der oben gekennzeichnete Weg nur ermöglicht, aus den gewonnenen Endprodukten Schlüsse zu ziehen über die Art der in sehr vielen Fällen instabilen, vorübergehend auftretenden und meist nur in Spuren vorkommenden Zwischenprodukte, so war Hoffnung vorhanden, durch Feststellung des Reaktionsmechanismus bei der Einwirkung gasförmigen Sauerstoffs auf kinetischem Wege neue Aufschlüsse zu gewinnen. Allerdings konnte diese Methode nur mit grosser Vorsicht angewendet Aussicht auf Erfolg bieten; denn bei dem Wesen eines Autoxydationsvorganges als eines Komplexes mehrerer Einzelvorgänge kann die Kinetik nur dann zu richtigen Schlüssen führen, wenn einer der Teilvorgänge sich durch messbar langsamen Ablauf gegenüber den andern momentan oder wenigstens sehr schnell sich abspielenden Reaktionsstufen auszeichnet. Darin, dass diese Bedingungen nicht häufig erfüllt sein werden, ist wohl der Grund zu suchen, dass reaktionskinetische Untersuchungen an Autoxydationsprozessen selten ausgeführt worden sind, und dass sich überhaupt wenige Fälle zu derartiger Behandlung geeignet erweisen. Unter allen Umständen muss man bei der Deutung kinetischer Resultate auf diesem Gebiete mit grosser Vorsicht vorgehen.

Als erstes von verschiedenen Seiten bearbeitetes Beispiel kinetischer Beobachtungen von Oxydationen ist die Untersuchung der Autoxydation des Phosphors zu nennen. So fand Ikeda¹⁾, dass die Geschwindigkeit,

¹⁾ Journ. Coll. Science. Imp. Univ. Japan [VI], 1, 43 (1893).

mit der Phosphor bei niedrigen Drucken und bei einer Temperatur von etwa 19° sich oxydiert, proportional ist dem Partialdruck an Sauerstoff. Es folgt hieraus ein Eingreifen ganzer Sauerstoffmoleküle in die Reaktion. Die Versuche Ikedas wurden dann auf Veranlassung van 't Hoff's von Ewan¹⁾ wieder aufgenommen und erweitert. In Übereinstimmung mit Ikeda findet auch er bei niedrigen Drucken und feuchtem Sauerstoff Proportionalität zwischen Oxydationsgeschwindigkeit und Molekularkonzentration des Sauerstoffs; dabei denkt er sich den Phosphor in Dampfform an der Reaktion beteiligt. Zu andern Resultaten gelangte Ewan, als er zur Verwendung trockenen Sauerstoffs überging. Die Messungen sprechen für eine Proportionalität zwischen der Geschwindigkeit und der Quadratwurzel aus dem Sauerstoffdruck, auch scheinen die Verhältnisse bei Oxydation von Schwefel bei 160° ähnlich zu liegen. Indes kommt bei all diesen Versuchen die Verdampfungsgeschwindigkeit des festen, bzw. flüssigen Stoffs so sehr in Betracht, dass es schwer fällt, deren Einfluss und die Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck auseinander zu halten. Ewan erachtete aus diesem Grunde die angeführten Versuche noch nicht als genügende Stütze für die van't Hoff'sche Auffassung, nach der die Sauerstoffatome die Träger der Reaktion sein sollten. Er glaubte aber, in der Oxydation von Aldehyddampf einen geeigneten Fall zur Entscheidung der Frage nach der Form des oxydierenden Sauerstoffs zu finden. Die Versuche wurden bei 20° und bei Drucken unterhalb 550 mm ausgeführt; der Aldehyddampf konnte hier als Idealgas betrachtet werden. Es wurden einigermassen konstante Werte für die Geschwindigkeitskonstante erhalten, wenn man die Geschwindigkeit dem Aldehyddruck und der Quadratwurzel aus dem Sauerstoffdruck proportional setzte. Dies sprach zugunsten der Gleichung:



nach der die Reaktion sich zwischen Aldehydmolekeln und Sauerstoffatomen abspielen sollte. Indessen ist die Beweiskraft dieser Messungen für die Wirksamkeit von Sauerstoffatomen bei Autoxydationsvorgängen nur gering, denn einmal handelt es sich um ein einzelnes Resultat, dem die Gesamtheit der stöchiometrischen Untersuchungen entgegensteht, dann aber liegt der Fall auch nicht ganz einfach; bildet sich doch bei der Reaktion Essigsäure, die anfangs in Dampfform auftritt, sich dann teilweise kondensiert und in diesem Zustande Aldehyddampf absorbiert.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 16, 315 (1895).

Während wir es bisher ausschliesslich mit kinetischer Untersuchung von Autoxydationen in gasförmigen Systemen zu tun hatten, wurden in den letzten Jahren auch einige Fälle zur Untersuchung herangezogen, in denen gelöster Sauerstoff auf gelöste Reduktionsmittel einwirkt. Zuerst beschäftigte sich Manchot¹⁾ mit der Oxydation des Kobaltcyanürs. Eine Lösung dieses Stoffs wurde in einem mit Sauerstoff gefüllten Kolben geschüttelt. Der Sauerstoff befand sich während der Reaktion unter konstantem Druck, seine Volumenabnahme wurde an einer mit dem Kolben in Verbindung stehenden Gasbürette abgelesen und diente als Mass für die oxydierte Menge des Kobaltsalzes. Ob die von Manchot gewählte Versuchsanordnung hinsichtlich der Schüttelgeschwindigkeit den zu stellenden Anforderungen genügt, lässt sich auf Grund der mitgeteilten Daten nicht entscheiden. Manchots Überlegungen gehen nämlich von einer Darstellung Ostwalds²⁾ aus, welche sagt, dass in Gebilden, in denen eine Trennungsfläche zwischen den Reaktionsteilnehmern vorhanden ist, der Vorgang nur an dieser Trennungsfläche stattfinden könne, und dass die Geschwindigkeit durch die Ausdehnung der Trennungsfläche bedingt, im übrigen aber das allgemeine Massenwirkungsgesetz gültig sei, wonach die Geschwindigkeit den Konzentrationen der wirksamen Stoffe proportional ist. Ostwald wendet diese Überlegungen auf die Erscheinungen des Gefrierens, auf die Umwandlungen fester Stoffe und auf die Lösung von Metallen und Salzen in Säuren an und streift nur flüchtig, ohne irgend näher darauf einzugehen, die Einwirkung von Gasen auf Flüssigkeiten. Manchot hat aber aus der Ostwaldschen Darstellung geschlossen, dass der Autoxydationsfall, den er studierte, sich ohne weiteres im Sinne dieses Satzes behandeln lasse. Nun geht zwar aus den Ausführungen Ostwalds nicht hervor, welche Behandlung er für den Fall der Wirkung von gasförmigem Sauerstoff auf die Lösungen oxydabler Salze theoretisch empfehlen wollte; aber sicherlich beabsichtigte er nicht, die Anwendung des oben angeführten Satzes auf den Manchotschen Fall als zulässig zu bezeichnen, da dieser Fall seinen Voraussetzungen völlig widerspricht. Denn wenn Ostwald sagt, dass der Vorgang nur an der Trennungsfläche stattfinden kann, so setzt er damit voraus, dass eine Lösung des einen reagierenden Stoffs im andern unter Bildung einer langsam veränderlichen homogenen Phase ausgeschlossen ist, während nichts näher liegt, als sich vorzustellen, dass bei dem langsam verlaufenden Autoxy-

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie 27, 397 (1901).

²⁾ Ostwald, Allgem. Chemie II [2] 281, 2. Aufl. 1897.

dationsprozess des gelösten Kobaltcyanürs der im Wasser gelöste Sauerstoff wirkt, so dass die Möglichkeit der Reaktion keineswegs auf die Phasengrenze beschränkt ist. Sicherlich hat Ostwald darin recht, dass dort, wo die Reaktion nur an der Phasengrenze ablaufen kann, die Ausdehnung dieser Grenze massgeblich ist. Bei der Autoxydation in Lösung befindlicher Salze durch gasförmigen Sauerstoff wird indessen die Vergleichbarkeit der Resultate noch nicht dadurch gewährleistet, dass man durch gleichmässige Schüttelgeschwindigkeit die Trennungsfläche zwischen Flüssigkeit und Gas dauernd gleich hält, etwa wie man die Auflösungsgeschwindigkeit durch Vergleich der aufgelösten Mengen nur dann beurteilen kann, wenn die dem Angriff ausgesetzten Oberflächen gleich sind und im Verlauf der Versuche gleich bleiben. Soweit die innere Beschaffenheit der Flüssigkeit in Frage kommt, glaubt Manchot, nur die Konzentrationsdifferenzen ausgleichen zu müssen, welche dadurch zustande kommen, dass an der Oberfläche da, wo die Berührung mit dem Sauerstoff stattfindet, die Konzentration des Reduktionsmittels verändert wird, während nach seiner Meinung im Schosse der Lösung keine Konzentrationsänderung durch reagierenden Sauerstoff entsteht. Ob die gewählte Schüttelgeschwindigkeit diesen Ansprüchen genügt, ist nicht sichergestellt. Eine eingehendere Betrachtung der Verhältnisse lässt dieselben in folgendem Lichte erscheinen: Es sind zunächst zwei Grenzfälle als ausgezeichnete Fälle möglich, von denen der eine die relativ sehr langsame, der andere die relativ sehr rasche Reaktion zwischen gelöster oxydabler Substanz und gelöstem Sauerstoff zum Kennzeichen hat. Ist diese homogene Reaktion sehr langsam, so wird es leicht sein, die Lösung mit dem Gas so durchzuschütteln, dass zwischen gasförmigem und gelöstem Sauerstoff in allen Teilen der Flüssigkeit Verteilungsgleichgewicht besteht. Die bei dieser Arbeitsweise beobachteten Werte der Reaktionsgeschwindigkeit charakterisieren demnach die Geschwindigkeit des Umsatzes im homogenen System. Im zweiten Grenzfall wird die Reaktion in der Lösung praktisch momentan geschehen. In diesem Falle misst man lediglich die Geschwindigkeit, mit welcher der Sauerstoff aus dem gasförmigen in den gelösten Zustand übergeht, während man über die gesuchte Reaktionsgeschwindigkeit aus der Messung keine Kenntnis erwirbt. Im ersten Fall wird man die Resultate nicht verändern, wenn man die Schüttelgeschwindigkeit beliebig steigert, vorausgesetzt, dass dieselbe bereits so gross war, dass sie zur Nachsättigung der Lösung an Sauerstoff ausreichte. Im zweiten Falle wird man um so mehr absorbieren, je rascher man schüttelt. Zwischen diesen beiden Grenzen werden alle praktischen Fälle gelegen

sein, und diejenigen, welche sich mit Erfolg kinetisch bearbeiten lassen, werden dadurch gekennzeichnet sein, dass man eine genügende Schüttelgeschwindigkeit erreichen kann, um das Verteilungsgleichgewicht zwischen Gas und Flüssigkeit aufrecht zu erhalten. Für die Brauchbarkeit der Ergebnisse ist also der Nachweis erforderlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei zunehmender Schüttelgeschwindigkeit konstant bleibt, während die mit einer willkürlichen, gleichbleibenden Schüttelgeschwindigkeit erzielten Umsätze und daraus berechneten Konstanten nichts aussagen können. Es kommt noch hinzu, dass alle Reaktionen dieser Art sich mit dem allmählichen Verschwinden der oxydablen Substanz verlangsamen, so dass an die Schüttelgeschwindigkeit zu Anfang und zu Ende eines Versuches verschiedene Ansprüche gestellt werden. Es wird also sehr leicht der Fall eintreten, dass eine gleichförmige Schüttelgeschwindigkeit zwar zu Ende, aber nicht zu Anfang des Versuchs für die Nachsättigung genügt, so dass der Ablauf des Vorgangs in seinem zeitlichen Fortgange nicht nur durch den Verbrauch des oxydablen Stoffes, sondern auch durch die Zunahme der wirksamen Sauerstoffkonzentration in der Lösung bestimmt ist. In diesem Falle würde die Geschwindigkeit zu Anfang eine verhältnismässig zu geringe sein; die Konstanten müssten also allmählich ansteigen.

Sehen wir von der Frage, ob die von Manchot gewählte Schüttelgeschwindigkeit eine genügend grosse war, ab, so haben wir mit seinem auf Grund der Konstanz der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung abgeleiteten Resultat zu rechnen, dass nämlich ein einziges Molekül Kobaltsalz primär an der Reaktion beteiligt ist. Der weitere Schluss, dass dann die Gesamtreaktion bimolekular sein müsse, bleibt indes unverständlich, indem sich nicht ersehen lässt, was unter dem zweiten Molekül zu verstehen ist. Während man nämlich auf Grund der vorhergehenden Betrachtungen Manchots dazu geneigt ist, den Sauerstoff, sei es nun als Atom oder als Molekül, für den zweiten Teilnehmer der gemessenen Reaktion anzusehen, wird später die Auffassung vertreten, dass die kinetisch gemessene Reaktion die Zersetzung des Wassers durch das Kobaltsalz ist, indem der dabei entstehende naszierende Wasserstoff beständig durch Sauerstoff in der Form von Wasserstoff-superoxyd momentan fortgenommen werden soll. Wäre dies aber der Fall, so müsste die Geschwindigkeit jener Wasserzersetzung vollkommen unabhängig vom Sauerstoffdruck sein, da ja der Sauerstoff überhaupt nicht beteiligt wäre an der gemessenen, verhältnismässig langsamen Primärreaktion der Wasserzersetzung, sondern ausschliesslich in der momentanen, und infolge dessen die geringere Geschwindigkeit der Primär-

reaktion nicht beeinflussenden Folgereaktion der Wasserstoffsperoxyd-
bildung eine Rolle spielen würde. Eine solche Unabhängigkeit vom
Sauerstoffdruck, über die sich allerdings auf Grund des experimentellen
Materials nicht entscheiden lässt, da alle Versuche mit reinem Sauerstoff
von annähernd gleichem Druck ausgeführt wurden, ist durchaus un-
wahrscheinlich und durch nichts begründet. Wenn deshalb die Beob-
achtungen am Kobaltcyanür es wahrscheinlich machen, dass ein einziges
Molekül dieses Salzes primär in Reaktion tritt, so geben dieselben über
die Rolle des Sauerstoffs in keiner Weise Auskunft. Wenn Manchot,
indem er sich gegen Engler wendet, auf Grund seiner kinetischen
Versuche über die Rolle des Sauerstoffs eine Aussage für möglich hält,
so beruht dies also auf einer missverständlichen Auffassung. In weitem,
ganz analog ausgeführten Versuchen beschäftigt sich Manchot mit ver-
schiedenen Eisensalzen. Während bei der Oxydation von reinen Lösungen
von Tartrat, Oxalat und Citrat die unter Annahme der ersten Ordnung
für das Eisensalz berechneten Konstanten zwar einen gewissen Gang
zeigen, sind sie doch entschieden konstanter, als die unter Annahme
der zweiten Ordnung berechneten Werte. Bei weitem, mit Zusatz von
arseniger Säure ausgeführten Versuchen zeigen die Konstanten der
ersten Ordnung keinen Gang mehr, während die Inkonstanz derjenigen
der zweiten eine bedeutend auffälligere geworden ist. Die Unregel-
mässigkeiten der Versuche ohne arsenige Säure schreibt er der Wirkung
des bei der primären Oxydation aktivierten Sauerstoffs auf unverän-
dertes Eisensalz zu. Diese sekundäre Wirkung wird durch den Zusatz
der arsenigen Säure verhindert, indem diese den aktivierten Sauerstoff
momentan wegnimmt. Die bei den Versuchen mit Kobaltcyanür ver-
tretene Auffassung, nach der die Primärreaktion in der Wasserzer-
setzung besteht, wird bei den Eisensalzen wegen der Unmöglichkeit,
Wasserstoffsperoxyd nachzuweisen, verlassen. Wenn Manchot die
Frage nach der Art des reagierenden Bestandteils der Eisensalze nicht
endgültig entscheiden will, so neigt er doch sehr zu der Vermutung,
dass die hydrolytische Komponente der Eisensalze als primärer Reak-
tionsteilnehmer zu betrachten sei.

Die kinetischen Versuche von Manchot weisen demnach durch-
weg übereinstimmend darauf hin, dass ein Molekül des zu oxy-
dierenden Metallsalzes primär reagiert, während die Frage nach der
Rolle des Sauerstoffs offen bleibt. Hierzu wären Versuche notwendig,
bei denen entweder innerhalb eines Versuches der Sauerstoffdruck
abnimmt und verfolgbar ist oder von Versuch zu Versuch variiert
wird.

Mit derartigen Messungen beschäftigt sich Mc Bain¹⁾. Ausgekochte angesäuerte Lösungen von Eisenoxydulsalzen werden mit bestimmten Mengen an Sauerstoff gesättigten Wassers vermischt. Die Mischung wird in einer Reihe gut verschlossener Glasflaschen verteilt, und von Zeit zu Zeit wird in einer dieser Flaschen die entstandene Menge Ferrisalz, die ein Mass für die verschwundene Menge des Sauerstoffs ist, kolorimetrisch bestimmt. Die Konzentration des Sauerstoffs ist im Verhältnis zu der des Eisensalzes und derjenigen der Säure ungeheuer gering. Im Gegensatz zu den Versuchen von Manchot ist demnach der Sauerstoff der einzige Reaktionsteilnehmer, dessen Konzentration sich praktisch während eines Versuches ändert. Die drei von Mc Bain untersuchten Systeme sind Ferrosulfat mit Schwefelsäure, Ferrochlorid mit Salzsäure und Ferroacetat mit Essigsäure. Wenn auch die Konstanz der nach der ersten Ordnung für Sauerstoff berechneten Geschwindigkeitskonstanten keine allzu befriedigende ist, so führen doch alle Versuche mit dem Chlorid und dem Sulfat übereinstimmend zur Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Sauerstoffdruck. Beim Acetat bewegen sich die Versuche in zu engen Grenzen, um überhaupt in diesem Punkt einen definitiven Schluss zu gestatten, indes ist ein von den Verhältnissen bei den andern Salzen abweichendes Verhalten kaum zu erwarten. Während also das Reagieren von Sauerstoffmolekülen nachgewiesen wurde, erlauben die Resultate Mc Bains in betreff des Eisensalzes keine einheitliche Erklärung. Beim Sulfat ist die Geschwindigkeit annähernd proportional dem Quadrat der Salzkonzentration, beim Chlorid hingegen in verdünnter Lösung proportional der ersten Potenz, während erst bei hohen Konzentrationen auch hier die Abhängigkeit von der zweiten Potenz auftritt. Bei Acetat endlich scheint die dritte Potenz der Salzkonzentration in Betracht zu kommen. Der Einfluss der Säurekonzentration ist verhältnismässig gering und ebenfalls sehr unregelmässig. Während nach Manchot alle untersuchten Salze hinsichtlich des oxydablen Salzes nach der ersten Ordnung reagieren, findet Mc Bain von Fall zu Fall sehr verschiedene Werte. Der Grund, aus dem Manchots Resultate nicht für endgültig beweisend gelten können, ist oben dargetan worden. Zu den Mc Bainschen Ergebnissen ist zu bemerken, dass die Versuchsweise zur Sicherstellung der Ordnung des Eisensalzes nicht sehr günstig ist. Mc Bain stimmt mit Manchot in der Vermutung überein, dass die hydrolytische Komponente massgeblich ist, wenngleich sich der schwache Einfluss der Säurekonzentration damit schwer vereinen lässt.

¹⁾ Journ. Phys. Chem. 5, 623 (1901).

Die Verhältnisse beim Ausfällen von Ferrihydroxyd aus eisenhaltigem Wasser haben K. Bunte und K. Schmidt¹⁾ in einer ausführlichen Arbeit behandelt. Während sie sich in der Hauptsache mit denjenigen Gesichtspunkten befassen, die bei den technischen Verfahren zur Enteisung von Wasser in Betracht zu ziehen sind, so enthält die Arbeit doch wichtige Andeutungen über die Geschwindigkeit, mit der der Vorgang der Oxydation des Ferrobicarbonats — derjenigen Form, in der das Eisen in allen kohlen säurehaltigen Wässern enthalten ist — zu Ferrihydroxyd verläuft. Nachdem Bunte und Schmidt erkannt haben, dass für diese Geschwindigkeit die Konzentration dreier Stoffe, nämlich des Eisensalzes, der Kohlensäure und des Sauerstoffs massgeblich sind, gelingt es ihnen, qualitativ die Grösse des Einflusses dieser drei Faktoren auf den zeitlichen Verlauf der Reaktion festzustellen. Sie verfolgen in einem Wasser, welches Ferrobicarbonat enthält und mit Sauerstoff und Kohlensäure beladen in offenen Bechergläsern ohne geschüttelt zu werden an der Luft steht, die Veränderung der Konzentration jener drei Stoffe. Die bedeutende Verringerung der Geschwindigkeit, mit der der Gehalt an Ferrosalz bei stärkerer Beladung an Kohlensäure abnimmt, lässt den stark verzögernden Einfluss der Kohlensäure erkennen. Sie versuchen auch, die gesammelten Daten quantitativ für die reaktionskinetische Betrachtung zu verwenden, und machen wahrscheinlich, dass die Reaktion in bezug auf das Eisen nach der ersten Ordnung verläuft; allerdings darf man diesem Schluss keinen allzu grossen Wert beimessen, da die an die Anwendbarkeit der kinetischen Gleichung erster Ordnung geknüpfte Bedingung der Konstanz der Partialdrucke von Kohlensäure und Sauerstoff, wie Bunte und Schmidt selbst betonen, bei den meisten Versuchen nur in höchst unvollkommener Weise erfüllt ist.

Ausser diesen Untersuchungen über die Autoxydation gelöster Stoffe sind noch Versuche von Plotnikow zu erwähnen. Zur Bestimmung der Reaktionsordnung bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Jodkalium in salzsaurer Lösung bedient sich Plotnikow²⁾ einer Methode, welche an die von Mc Bain verwendete erinnert. Einer im Thermostaten befindlichen sauerstoffhaltigen salzsauren Jodkaliumlösung werden von Zeit zu Zeit Proben entnommen, in denen das entstandene Jod mit Thiosulfat titriert wird; daraus berechnet sich die Menge des verschwundenen Sauerstoffs. Die Ausgangskonzentration an Sauerstoff ergibt sich aus

¹⁾ Journ. f. Gasbel. und Wasservers. 1903, 481 u. 503.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 58, 214 (1907).

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