

punktsröhrchen färbt es sich über 200° allmählich grauschwarz, ohne zu schmelzen.

0.1632 g Sbst.: 0.0610 g Pt.

(C₅H₉N₃).H₂PtCl₆. Ber. Pt 37.41. Gef. Pt 37.38.

Pikrat: 1 g salzsaures Amin wurde mit einer kalt gesättigten Lösung von 2.8 g Pikrinsäure in Wasser versetzt. Das in kaltem Wasser recht schwer lösliche Pikrat fiel sofort aus und wurde aus heißem Wasser wiederholt umkrystallisiert. Es bildet tiefgelbe, rhombische Tafeln, die beim raschen Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen bei 239° unter Zersetzung schmelzen.

0.2904 g Sbst.: 57.5 ccm N (23°, 741 mm).

C₁₇H₁₅O₁₄N₉. Ber. N 22.19. Gef. N 22.26.

Pikrolonat: Sehr charakteristisch ist das pikrolonsaure Salz. Es wurde ganz in der entsprechenden Weise bereitet wie das Pikrat. Es löst sich in ca. 450 Teilen kochenden Wassers und krystallisiert beim Erkalten in Form gelber, büschelförmig angeordneter Krystallnadeln wieder aus, die bei ca. 266° unter Zersetzung schmelzen.

0.1272 g Sbst.: 27.5 ccm N (22°, 762 mm).

C₂₅H₂₅O₁₀N₁₁. Ber. N 24.14. Gef. N 24.42.

Tribenzoyl-butentriamin: 1 g salzsaures Amin wurde mit kleinen Mengen Natronlauge und Benzoylchlorid solange geschüttelt, als noch ein Niederschlag entstand. Dieser schied sich erst als halbweiche Masse ab, erstarrte aber allmählich und konnte dann filtriert und aus 75-prozentigem Alkohol umkrystallisiert werden. Er bildet lange, glänzend weiße Krystallnadeln, die in Alkohol und Aceton leicht löslich, in Wasser und in Äther fast unlöslich sind und bei 191° schmelzen.

0.1828 g Sbst.: 0.4848 g CO₂, 0.0973 g H₂O.—0.2538 g Sbst.: 22.9 ccm N (20°, 741 mm).

C₂₅H₂₃O₃N₃. Ber. C 72.64, H 5.57, N 10.19.

Gef. » 72.33, » 5.95, » 10.25.

528. Gerhard Just: Kinetische Untersuchung der Autoxydation des in Wasser gelösten Ferrobicarbonats.

(Eingegangen am 12. August 1907.)

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 Acceptoren, an den einzelnen Stufen des Gesamtverlaufes teilnehmen. Daneben ist aber in wenigen Fällen noch eine zweite Untersuchungsmethode zur Anwendung gekommen; sie besteht in der Verfolgung des zeitlichen Verlaufes der Autoxydationsvorgänge. Diese Methode ist indes nur be-

schränkt anwendbar. Ein Autoxydationsvorgang stellt uns einen Komplex mehrerer, wenigstens zweier auf einander folgender Einzelreaktionen dar. Ist nun die Geschwindigkeit dieser Einzelreaktionen ungefähr von der gleichen Größenordnung, so stellen sich der kinetischen Untersuchung große Schwierigkeiten entgegen; ist hingegen die Geschwindigkeit eines der Teilvorgänge meßbar langsam, die der anderen im Verhältnis dazu äußerst schnell oder äußerst langsam, so gibt die kinetische Untersuchung Aufschluß über die Beteiligung der Stoffe an jenem mit meßbarer Geschwindigkeit verlaufenden Teilvorgang.

Um festzustellen, in welcher Molekülzahl der Sauerstoff bei Autoxydationsreaktionen in Wirkung tritt, benutzte auf Veranlassung van't Hoffs Ewan¹⁾ die kinetische Untersuchungsweise. Manchot²⁾ hingegen bestimmt auf diesem Wege die Anzahl der in die Reaktionsgleichung eingehenden Moleküle des Autoxydators, läßt aber die Frage nach der Art, in der sich der Sauerstoff beteiligt, offen, indem er nur angibt, daß, wenn die bei konstantem Sauerstoffdruck untersuchte Reaktion monomolekular in bezug auf den Autoxydator verläuft, dann die Gesamtreaktion als bimolekular zu betrachten sei.

Eine kinetische Untersuchung eines Autoxydationsvorganges, bei der der Einfluß aller Stoffe, von denen der Reaktionsverlauf abhängt, quantitativ ermittelt wird, liegt demnach noch nicht vor. Die Reaktion, welche im folgenden in derartiger Weise behandelt wurde, ist die Oxydation von in Wasser gelöstem Ferrobicarbonat durch Sauerstoff. Bei dieser Oxydation fällt das Eisen in Form von Ferrihydroxyd aus. Die für die technische Wasserenteisung grundlegende Reaktion ist bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, von denen nur diejenige von Bunte und Schmidt³⁾ erwähnt sei, die bereits Ansätze einer reaktionskinetischen Behandlung enthält. Die Versuche lassen erkennen, daß neben der Konzentration des Eisensalzes und der des Sauerstoffs auch die der Kohlensäure die Geschwindigkeit der Reaktion beeinflusst.

Die von mir benutzte Versuchsanordnung⁴⁾ gestattete es, mit Hilfe einer Prytzschen Rotationspumpe einen kontinuierlichen Gasstrom aus einem Gasometer durch die in einem kleinen Rundkolben befindlichen, im Thermostaten auf 25° erwärmten Ferrobicarbonatlösungen und wieder zurück in den Gasometer zu leiten. Die Lösungen sind hergestellt durch Auflösen von neutralem, durch Fällung

¹⁾ Ztschr. für phys. Chem. **16**, 330 [1895].

²⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. **27**, 397 [1901].

³⁾ Journ. f. Gasbel. und Wasservers. **1903**, S. 481 u. 503.

⁴⁾ Genaue Beschreibung der Versuchsanordnung und ausführliche Mitteilung der Messungen erfolgt an anderer Stelle.

aus Ferrosulfat- und Natriumcarbonatlösung gewonnenem Ferrocarnat in kohlenensäurehaltigem Wasser. Luftzutritt muß sorgfältig vermieden werden. Soll die Oxydation bewirkt werden durch einen Gasstrom mit bestimmtem Partialdruck an Sauerstoff und Kohlensäure, so wird vor dem Hauptversuch eine andere Gasmischung, in der der Sauerstoff durch Stickstoff vertreten ist, durch die Lösungen geleitet, um diesen dadurch Gelegenheit zu geben, sich auf den gewünschten Kohlensäurepartialdruck einzustellen. Der Fortgang der Reaktion wird verfolgt durch Titrieren dem Reaktionsgemisch entnommener Proben mit Permanganatlösung.

Versuche.

(Gemeinschaftlich mit Hrn. Terres.)

Bei allen Versuchen bleibt der Partialdruck an Sauerstoff und Kohlensäure konstant, während der Eisengehalt sich ändert; jeder Versuch muß demnach zeigen, in welcher Molekühlzahl das Eisen sich an der Reaktion beteiligt. Die reaktionskinetische Berechnung erfolgte stets einmal unter der Annahme, daß der Vorgang hinsichtlich des Eisensalzes von der ersten, das andere Mal, daß er von der zweiten Ordnung sei. Eine Konstante wurde nur bei der ersten Annahme erhalten, während die zweite Zahlen ergab, die regelmäßig anstiegen. Die Reaktion ist also in bezug auf das Eisensalz erster Ordnung (s. Tabelle I); es steht dies im Einklang mit den Ergebnissen Manchots und der Annahme von Bunte und Schmidt.

Tabelle I.

Zeit	ccm KMnO_4	K_1	K_2
0	2.07	—	—
7' 15"	1.95	0.00358	0.00410
15' 36"	1.84	0.00328	0.00387
23' 17"	1.74	0.00324	0.00394
34' 19"	1.62	0.00310	0.00391
43' 5"	1.51	0.00318	0.00416
51' 52"	1.41	0.00322	0.00436
61' 35"	1.29	0.00334	0.00474
73' 29"	1.18	0.00332	0.00496
83' 15"	1.15	0.00307	0.00464
95' 16"	1.03	0.00318	0.00512
107' 55"	0.91	0.00331	0.00571
120' 55"	0.86	0.00316	0.00562
135' 34"	0.75	0.00325	0.00627
153' 55"	0.66	0.00323	0.00671
199' 39"	0.47	0.00323	0.00824
227' 56"	0.39	0.00318	0.00913

Der Gasstrom enthält: 27.4 Volumprocente CO_2 ; 27.6 Volumprocente O_2 .

Tabelle II gibt die Werte von K_1 aus zwei Versuchen, bei denen die Zusammensetzung der Gasströme annähernd dieselbe, ihre Geschwindigkeit aber sehr verschieden war, indem die Pumpe einmal 100, das andere Mal 250 Umdrehungen in der Minute machte. Die mittleren Werte von K_1 in beiden Versuchen sind nahe die gleichen; der geringe Unterschied ist dem nicht ganz gleichen Sauerstoffdruck zuzuschreiben. Damit ist bewiesen, daß tatsächlich die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen dem Sauerstoff in der Lösung und dem Eisensalz und nicht etwa die Geschwindigkeit, mit der der Sauerstoff durch den Gasstrom nachgeliefert wird, bei unseren Versuchen gemessen wurde.

Tabelle II.

Versuch I 100 Touren pro Min. 17.0 % CO ₂ ; 3.0 % O ₂ K ₁	Versuch II 250 Touren pro Min. 16.9 % CO ₂ ; 3.2 % O ₂ K ₁
0.000948	0.000948
0.000951	0.000988
0.000872	0.000925
0.000940	0.000914
0.000881	0.000953
0.000894	0.000888
0.000887	0.000910
0.000918	0.000932
0.000895	0.000916
Mittel 0.000910	Mittel 0.000931

Bei einer Reihe weiterer Versuche ist der Partialdruck der Kohlensäure stets annähernd derselbe, während der des Sauerstoffs von Versuch zu Versuch wechselt. Tabelle III gibt den Wert $[O_2]$, d. h. den Sauerstoff ausgedrückt in Volumprozenten, die Mittelwerte von K_1 und ferner die Größen $\frac{K_1}{[O_2]}$ und $\frac{K_1}{\sqrt{[O_2]}}$.

Tabelle III.

[O ₂]	K ₁	$\frac{K_1}{[O_2]}$	$\frac{K_1}{\sqrt{[O_2]}}$
3.9	0.000547	0.000140	0.000277
7.6	0.00109	0.000143	0.000395
14.5	0.00188	0.000130	0.000494
15.2	0.00234	0.000154	0.000600
20.3	0.00331	0.000163	0.000734
25.0	0.00363	0.000145	0.000727
26.2	0.00401	0.000153	0.000783
27.6	0.00326	0.000118	0.000621
29.0	0.00431	0.000149	0.000800

Die Werte von K_1 sind proportional dem Sauerstoffdruck und nicht etwa proportional der Wurzel aus diesem; man ersieht dies aus der Konstanz der Werte $\frac{K_1}{[O_2]}$, während die von $\frac{K_1}{\sqrt{[O_2]}}$ ein starkes Ansteigen erkennen lassen. Die Konstanz des ersteren Ausdrucks wird noch eine weit bessere, wenn man in Rechnung zieht, daß bei den einzelnen Versuchen die Partialdrücke der Kohlensäure nicht völlig die gleichen waren. Es ist jetzt also klargelegt, daß der Sauerstoff nicht als Atom O, sondern als Molekül O_2 in der Lösung mit dem Eisensalz reagiert. Damit ist der Kernpunkt der Vorstellungen über Autoxydation, wie sie von Traube, Engler, Bach, Haber vertreten werden, für den vorliegenden Fall auf kinetischem Wege bestätigt.

Der Einfluß der Kohlensäure äußert sich darin, daß mit Steigerung ihres Partialdruckes eine starke Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit Hand in Hand geht. Ist dabei die Reaktionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional dem Kohlensäurepartialdruck, so müßten bei den verschiedenen Versuchen die Größen $K_1 \cdot [CO_2]$ konstant sein, falls der Sauerstoffdruck immer derselbe ist, andernfalls die Größen $\frac{K_1 \cdot [CO_2]}{[O_2]}$. Tabelle IV enthält diese letzten Werte für eine Reihe von Versuchen und außerdem die Werte $\frac{K_1 [CO_2]^2}{[O_2]}$. Die ersteren fallen stark, die letzteren dagegen bleiben konstant; dies bedeutet aber, daß die Reaktionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional dem Quadrat der Kohlensäurekonzentration ist.

Tabelle IV.

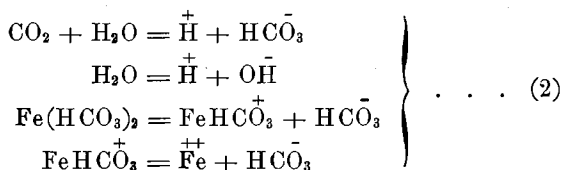
$[CO_2]$	$[O_2]$	K_1	$\frac{K_1 \cdot [CO_2]}{[O_2]}$	$\frac{K_1 [CO_2]^2}{[O_2]}$
12.0	9.0	0.00524	0.00699	0.0838
17.0	3.0	0.000910	0.00516	0.0877
23.0	20.3	0.00331	0.00375	0.0863
24.0	15.2	0.00234	0.00370	0.0887
25.0	3.9	0.000547	0.00351	0.0877
26.0	14.5	0.00188	0.00337	0.0876
27.4	27.6	0.00326	0.00324	0.0887
45.2	19.8	0.000861	0.00196	0.0888
62.6	20.6	0.000432	0.00131	0.0822

Die Geschwindigkeit der Autoxydation des in Wasser gelösten Ferrobicarbonats ist also proportional der ersten Potenz der Konzentration des Eisensalzes und der ersten Potenz des Sauerstoffdruckes

und umgekehrt proportional der zweiten Potenz des Kohlensäuredruckes. Also:

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{C_{\text{Eisensalz}} C_{\text{O}_2}}{(C_{\text{CO}_2})^2} \quad \dots \quad (1).$$

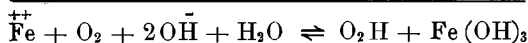
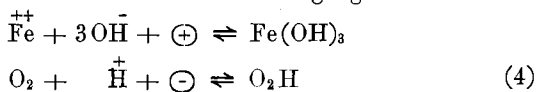
Für die Konstruktion der Reaktionsgleichung aus diesem reaktionskinetischen Ergebnis ist zu beachten, daß die an einem irreversiblen Vorgang, wie er hier gegeben ist, teilnehmenden Stoffe ausschließlich im Zähler der kinetischen Gleichung auftreten. Im Nenner erscheinen Stoffe nur dann, wenn zwischen den wirklich beteiligten und den von uns angewandten Stoffen Gleichgewichtsbeziehungen bestehen. Solche sind hier dadurch gegeben, daß die am Vorgang wirklich teilnehmende Eisenverbindung nicht das in unserer Gleichung auftretende Ferrobicarbonat, sondern ein Spaltstück desselben ist. Ziehen wir die Gleichgewichte



heran und führen wir mit ihrer Hilfe Fe-Ionen und OH-Ionen in den kinetischen Ausdruck ein, so erhalten wir durch leichte Umformungen

$$\frac{dx}{dt} = K' C_{\text{Fe}^{++}} \cdot C_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{OH}^-} \quad \dots \quad (3).$$

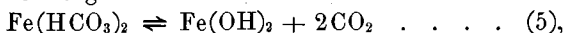
Dieser Ausdruck aber entspricht einem elektrochemisch gekoppelten Vorgange, welcher sich aus den Teilvorgängen



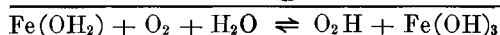
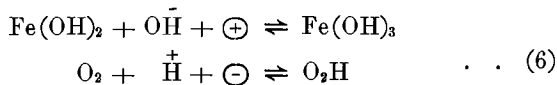
zusammensetzt.

O₂H ist die Verbindungsform des Sauerstoffs, welche Bredig und Calvert im H₂O₂ dargetan haben, indem sie das Ion $\bar{\text{O}}_2$ mit einer Ladung nachwiesen.

Benutzen wir zur Umformung von (1) statt der Gleichungen (2) das hydrolytische Gleichgewicht



so ergibt sich derselbe reaktionskinetische Ausdruck (3), der auch in diesem Falle in elektrochemisch gekoppelte Teilvorgänge



zerlegbar ist. In beiden Fällen, deren Unterschied nur formal ist, befinden wir uns auf dem Boden der Auffassung von Haber, der sich den Autoxydationsvorgang in einem Primärelement ablaufend denkt. Im zweiten Falle (5) und (6) kann man aber auch statt der elektrochemischen Koppelung eine stoffliche durch ein Superoxyd annehmen, welches aus einem $\text{Fe}(\text{OH})_2$ und einem O_2 intermediär entsteht. Ein solches Superoxyd dürfte aber nicht die von Manchot vermutete Formel FeO_2 , sondern nur die Formel $\text{FeO}_2(\text{OH})_2$ oder kürzer FeO_3 besitzen. Die Kinetik erlaubt nicht, diese Alternative zu entscheiden.

Bei den Umformungen ist von der Voraussetzung Gebrauch gemacht, daß das gesamte Ferrobicarbonat seinem undissoziiert vorhandenen Anteile proportional, seine elektrolytische Dissoziation also bei den Konzentrationsänderungen gleichbleibend sei. Zu diesem Zwecke angestellte Leitfähigkeitsmessungen ergaben, daß die äquivalente Leitfähigkeit der Ferrobicarbonatlösungen in dem kinetisch untersuchten Konzentrationsintervall sich nicht beträchtlich ändert.

Das kinetische Ergebnis läßt sich dahin zusammenfassen, daß auf 1 Äquivalent Ferrosalz 1 Mol. Sauerstoff in erster Reaktionsphase zum Umsatz gebracht und mithin drei Äquivalente Sauerstoff aktiviert werden.

Vorliegende Arbeit wurde im Winter 1906/07 und im Sommer 1907 im Institut für physikalische Chemie des Prof. Haber ausgeführt. Für die so lebhafte Anregung und die dauernden Ratschläge bin ich demselben zu herzlichem Dank verpflichtet.

Karlsruhe i/B., Juli 1907.

529. R. Stoermer und D. Johannsen: Über Thiopyrazolone.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. August 1907.)

Die Mitteilung von J. Tafel und P. Lawaczek¹⁾ über die Darstellung von Thiopyrrolidon gibt uns Veranlassung, über die analoge Gewinnung von Thiopyrazolonen zu berichten, die seit einiger Zeit hier untersucht wird. Gelegentlich der Arbeit über die Reduktion von Pyrazolonen zu Pyrazolen durch Phosphortribromid²⁾ war auch das Verhalten des 1-Phenyl-3.4.4-trimethyl-pyrazolons gegen dieses Rea-

¹⁾ Diese Berichte **40**, 2842 [1907].

²⁾ R. Stoermer und O. Martinsen, Ann. d. Chem. **352**, 322 [1907].