

471. Nic. Schilow: Zur Kinetik der Oxydationsprocesse mit Permanganat.

(Eingegangen am 22. Juli 1903.)

I. Permanganat + Oxalsäure.

Die Kinetik der Reaction Permanganat + Oxalsäure ist bekanntlich von Harcourt und Esson¹⁾ untersucht worden. Obgleich sämtliche experimentellen Ergebnisse dieser klassischen Arbeit, sowie auch die meisten theoretischen Betrachtungen noch völlig brauchbar sind, giebt doch die ganze Arbeit kein vollständiges Bild des Reactionsverlaufes, da, entsprechend dem Zwecke, die Hauptzüge der chemischen Kinetik zu untersuchen, Harcourt und Esson absichtlich die specifischen Eigenthümlichkeiten des Vorganges möglichst eliminirt haben. Fast alle Versuche sind mit grösseren Ueberschüssen an Oxalsäure und bei starkem Zusatz von Manganoxydul ausgeführt.

Der Schluss, welchen Harcourt und Esson aus ihren Versuchen gezogen haben, besteht bekanntlich²⁾ darin, dass während der Reaction Permanganat + Oxalsäure Manganoxydul entsteht, welches sehr rasch mit Permanganat unter Bildung von Mangandioxyd reagirt. Dagegen ist die Reaction Mangandioxyd + Oxalsäure nach Harcourt und Esson langsamer, als die Reaction $\text{Mn}^{\text{II}} + \text{Mn}^{\text{VII}} \longrightarrow \text{Mn}^{\text{IV}}$, sodass während der Reaction die Concentration von Mangandioxyd sich vermehrt.

Dieser Schluss lässt sich in folgendem Schema formuliren:

- I. $2 \text{Mn}(\text{OH})_7 + 5 \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 = 2 \text{Mn}(\text{OH})_2 + 10 \text{CO}_2 + 10 \text{H}_2\text{O} \dots$
sehr langsam.
- II. $3 \text{Mn}(\text{OH})_2 + 2 \text{Mn}(\text{OH})_7 = 5 \text{Mn}(\text{OH})_4 \dots \dots \dots$ sehr rasch.
- III. $\text{Mn}(\text{OH})_4 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 = \text{Mn}(\text{OH})_2 + 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \dots$ rasch,
aber langsamer als II.

Da ich gelegentlich meiner Untersuchung der gekoppelten Vorgänge³⁾ eine genaue Kenntniss der Kinetik der Reaction Permanganat + Oxalsäure brauchte, so habe ich neue Versuche ausgeführt, welche nach meiner Meinung an und für sich einiges Interesse verdienen. In dieser Mittheilung, welche eigentlich als Arbeitsprogramm angesehen werden muss, führe ich möglichst kurz die experimentellen Hauptergebnisse meiner Arbeit an, sowie die Schlüsse, welche daraus

¹⁾ Philos. Trans. 1866, 201.

²⁾ Vergl. van't Hoff, Studien z. chem. Dynamik, S. 97.

³⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 42, 641 [1903].

gezogen werden können; das vollständige Zahlenmaterial, die Beschreibung der Versuche und ausführliche theoretische Besprechung¹⁾ wird von mir in einer späteren Abhandlung gegeben werden.

Die wichtigsten Resultate meiner Untersuchung sind die folgenden:

1. Wenn man die Geschwindigkeit der Reaction Permanganat + Oxalsäure bei Ueberschuss der Letzteren und ohne Zusatz von Manganoxydul untersucht, so beobachtet man einen regelmässigen Reaktionsverlauf: die Reaktionsgeschwindigkeit steigt zuerst allmählich, überschreitet einen Maximumpunkt und fällt dann in der zweiten Hälfte des Vorganges regelmässig ab. Wenn man daher die entsprechenden Curven (Zeiten — Abscissenachse, verbrauchte Permanganat-Mengen — Ordinatenachse) zeichnet, so haben diese Curven eine regelmässig infectirte Gestalt²⁾.

Zwei solche Versuche sind in der Tabelle I gegeben: in der ersten Spalte sind die Zeiten, in der zweiten die bei der Titration verbrauchten Thiosulfatmengen angegeben, durch welche die Concentration des übrig bleibenden Permanganats bestimmt wird; über die Bedeutung der Zahlen der dritten Spalte siehe Anmerkung 2.

Tabelle I.

A. 20 ccm CH_3COOH $\frac{1}{10}$ -n., 50 ccm KMnO_4 $\frac{1}{10}$ -n., 150 ccm $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ $\frac{1}{10}$ -n., 30 ccm H_2O . Kaliumpermanganat wird durch Jodausscheidung und Rücktitration des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat bestimmt.

Temperatur 25°.

Zeit	ccm Thios.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	Zeit	ccm Thios.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$
0'	20.00	—	30'	4.70	0.74
5'	19.40	0.12	35'	2.90	0.36
10'	18.30	0.25	40'	1.90	0.20
15'	16.00	0.46	45'	1.20	0.14
20'	12.50	0.70	55'	0.50	0.07
25'	8.40	0.82			

¹⁾ Auf später wird auch eine eingehende Discussion der Versuche von Harcourt und Esson verschoben.

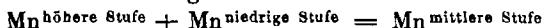
²⁾ Anstatt Curven anzugeben, habe ich in sämtlichen Tabellen die Geschwindigkeit des Permanganatumsatzes für eine Minute $\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right)$ ausgerechnet. Die Aenderung dieser Grösse während der Reaction giebt eine Vorstellung über den Verlauf des Vorganges.

B. 20 ccm CH_3COOH $\frac{1}{10}$ -n., 50 ccm KMnO_4 $\frac{1}{10}$ -n., 150 ccm $\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2$,
30 ccm H_2O . Temperatur 0° .

Zeit	ccm Thios.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	Zeit	ccm Thios.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$
0'	20.00'	—	85'	8.70	0.25
40'	17.02	0.08	90'	7.60	0.22
50'	16.02	0.10	100'	5.90	0.17
60'	14.55	0.15	110'	4.98	0.09
70'	12.42	0.21	125'	4.70	0.02
75'	11.25	0.23	145'	4.50	0.01
80'	9.95	0.26			

Durch mehrere Versuche wurde die Concentration des übrig bleibenden Permanganats, welche der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit entspricht (d. h. die Lage des Inflectionspunktes der Reactionscurve) bestimmt und gefunden, dass die Geschwindigkeit in dem Momente ihr Maximum erreicht, in welchem die Hälfte des Permanganats verbraucht ist. Dies deutet darauf hin, dass der Vorgang wesentlich nach der Gleichung: $\frac{dx}{dt} = kx(A-x)$ verläuft, wo A die Anfangsconcentration des Permanganats, x dessen umgewandelte Menge bzw. die gebildete Menge der niedrigeren Oxydationsstufe des Mangans bedeutet; t ist die Zeit und k eine Constante. Aus dieser Gleichung folgt in der That: $x \frac{dx}{dt} \text{ maxim.} = \frac{A}{2}$.

Aus dieser Thatsache lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen¹⁾, dass die Concentration des Oxalat-Ions keinen wesentlichen Einfluss auf den Verlauf des Vorganges ausübt, und dass daher bei der Wechselwirkung von überschüssiger Oxalsäure mit Permanganat vorwiegend die Geschwindigkeit der Zwischenreaction:



gemessen wird; dagegen müssen andere Prozesse, welche dabei stattfinden, entweder praktisch momentan oder sehr langsam verlaufen, sodass dieselben die Reaktionsgleichung nicht wesentlich beeinflussen.

Die oben aufgestellte Formel lässt sich dadurch controlliren, dass man die Reaction bei Zusatz von Manganoxydul untersucht, wodurch die maximale Geschwindigkeit bei einer anderen Concentration des übrig bleibenden Permanganats beobachtet wird — eine Erscheinung, welche sich theoretisch behandeln lässt. In diesem Falle verläuft die Reaction wesentlich nach der Gleichung: $\frac{dx}{dt} = k(B+x)(A-x)$, wo

¹⁾ Vgl. die analoge Reaktionsgleichung für den Vorgang $\text{HBrO}_3 + \text{As}_2\text{O}_3$, welche von mir früher untersucht wurde (l. c. 664).

B die Concentration der zugefügten niedrigen Manganstufe bedeutet; daraus lässt sich der Inflexionspunkt der Reactioncurve zu:

$$x \frac{dx}{dt} \text{ maxim.} = \frac{A - B}{2}$$

bestimmen.

Als Beispiel gebe ich einen solchen Versuch in der Tab. 2 an¹⁾.

Tabelle 2.

20 ccm CH_3COOH $\frac{1}{10}$ -n., 50 ccm KMnO_4 $\frac{1}{10}$ -n. (= $\frac{1}{50}$ -mol.),
150 ccm $\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2$ $\frac{1}{10}$ -n., 25 ccm MnSO_4 $\frac{1}{100}$ -mol., 5 ccm H_2O . Temperatur 0°.

Zeit	ccm Thios.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	Zeit	ccm Thios.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$
0'	20.00	—	40'	7.02	0.14
5'	17.85	0.43	45'	6.40	0.12
10'	16.20	0.33	50'	6.00	0.08
15'	14.50	0.34	60'	5.75	0.02
20'	12.65	0.37	70'	5.68	0.01
25'	10.80	0.37	80'	5.60	0.01
30'	9.30	0.30	165'	4.98	0.01
35'	8.00	0.26	1290'	1.30	0.002

Inflexionspunkt berechnet $x \frac{dx}{dt} \text{ maxim.} = \frac{A - B}{2} = \frac{20 - 5}{2} = 7.50$.

» beobachtet $x = \frac{5.50 + 9.20}{2} = 7.35$.

Mit der aufgestellten Formel stimmt auch die Thatsache überein, welche auf den ersten Blick etwas auffallend erscheint, nämlich dass die Concentration des Oxalations keinen wesentlichen Einfluss auf die Reactionsgeschwindigkeit des Vorganges Permanganat + Oxalsäure ausübt, so lange Oxalsäure im Ueberschusse ist. Aus zwei vergleichenden Versuchen²⁾ der Tabelle 3 ist leicht zu sehen, dass bei zwei Mal grösserer Concentration des Oxalations (Versuch B) keine merk-

¹⁾ Es muss betont werden, dass, wie weiter unten gezeigt werden soll, nicht Manganoxydul, sondern Manganoxyd die wichtigste Rolle in der Reaction spielt. Das zugesetzte Manganoxydul wird zuerst zu Manganoxyd oxydirt, wobei eine Inductionsercheinung, d. h. eine Mitoxydation von Oxalsäure, eintritt, dadurch wird der grosse Verbrauch an Permanganat in der ersten Zeit erklärt. Da durch diese Erscheinung nur die relativen Concentrationen von Manganoxyd und Permanganat geändert werden, so hat dieselbe keinen Einfluss auf die Lage des Inflexionspunktes (vergl. weiter unten Tabelle 7, S. 2744 und auch meine Versuche: $\text{HBrO}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$ l. c. 670).

²⁾ Solche vergleichenden Versuche müssen natürlich bei constanter Säureconcentration ausgeführt werden, sodass man nicht die Concentration der Oxalsäure, sondern die Concentration des Oxalats in Gegenwart von einer bestimmten H-Ion-Concentration variiren muss.

liche Beschleunigung der Reaction eintritt; vielmehr lässt sich eine, wenn auch unbedeutende Verzögerung bemerken, indem sämtliche Zahlen der zweiten Spalte im Versuche B höher als im Versuche A ausfallen.

Tabelle 3.

[10 ccm H_2SO_4 $\frac{1}{10}$ -n., 50 ccm KMnO_4 $\frac{1}{10}$ -n., 40 ccm H_2O]
 + { A. 150 ccm $\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2$ $\frac{1}{10}$ -n. Temperatur 25°.
 } B. 150 ccm $\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2$ $\frac{2}{10}$ -n.

A			B	
Zeit	ccm Thios.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	ccm Thios.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$
0'	20.20	—	20.20	—
15'	19.20	0.07	19.75	0.03
20'	16.30	0.60	17.60	0.43
24'	10.60	1.42	12.05	1.39
28'	4.70	1.47	5.30	1.69
32'	3.70	0.25	4.40	0.22
40'	2.75	0.12	3.70	0.08
50'	1.80	0.09	2.90	0.08

2. Nach dem Resultate des Absatzes 1 war a priori zu erwarten, dass eine der mittleren Oxydationsstufen des Mangans mit viel grösserer Geschwindigkeit auf Oxalsäure einwirken würde, als Permanganat selbst; für Mangandioxyd ist diese Voraussetzung experimentell bekannt und bestätigt worden. Wenn man die Versuche der Tabelle 1 unter sonst gleichen Bedingungen ausführt, aber statt Permanganat eine äquivalente Menge Mangandioxyd¹⁾ anwendet, so bekommt man folgende Resultate.

Tabelle 4.

A. 50 ccm KMnO_4 $\frac{1}{10}$ -n. ($\frac{1}{50}$ -mol.) + 25 ccm MnSO_4 $\frac{1}{33.3}$ -mol. zuerst vermischt. 20 ccm CH_3COOH $\frac{1}{1}$ -n., 150 ccm $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ $\frac{1}{10}$ -n., 5 ccm H_2O .
 Temperatur 25°.

Zeit	ccm Thios.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	Zeit	ccm Thios.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$
0'	20.00	—	7'	3.50	0.62
0.5'	7.70	24.60	11'	2.35	0.28
2'	6.00	1.13	14'	1.90	0.15

¹⁾ Dasselbe wird durch Mischung von äquivalenten Mengen von Manganoxydul- und Permanganat-Lösungen dargestellt.

B. 50 ccm KMnO_4 $\frac{1}{10}$ -n. + 25 ccm MnSO_4 $\frac{1}{33.3}$ -mol. zuerst vermischt.
 20 ccm CH_3COOH $\frac{1}{10}$ -n., 150 ccm $\text{C}_2\text{K}_2\text{O}_4$ $\frac{1}{10}$ -n., 5 ccm H_2O .
 Temperatur 0° .

Zeit	ccm Thios.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	Zeit	ccm Thios.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$
0'	20.00	—	35'	7.60	0.03
10'	8.80	1.12	45'	7.39	0.02
15'	8.30	0.10	55'	7.20	0.02
25'	7.92	0.04			

Aus diesen Zahlen geht deutlich hervor, dass die Reaction Mangandioxyd + Oxalsäure viel schneller als die Reaction Permanganat + Oxalsäure verläuft: im Versuche A. der Tabelle 4 ist in 30 Secunden mehr als die Hälfte des Mangandioxyds reducirt, dagegen braucht im Versuch A der Tabelle 1 die Reduction der Hälfte des Permanganats 22 Minuten. Das entsprechende Verhältniss für die beiden Versuche bei 0° (Versuch B.) ist $\frac{10'}{75'}$.

Aus den Versuchen lässt sich noch eine Eigenthümlichkeit der Reaction sehr deutlich ersehen: ungefähr die erste Hälfte des Mangandioxyds wird sehr schnell reducirt, und dann schreitet die Reaction viel langsamer fort, sodass die Curve¹⁾ A. (Tabelle 4) stark gekrümmt und die Curve B. sogar scharf geknickt erscheint. Noch deutlicher tritt diese Erscheinung auf, wenn die Reaction bei 0° mit freier Oxalsäure ohne Zusatz von fremder Säure untersucht wird, wie es folgende Zahlen darstellen:

Tabelle 4.C.

50 ccm KMnO_4 $\frac{1}{10}$ -n. + 25 ccm MnSO_4 $\frac{1}{33.3}$ -mol. zuerst vermischt, 100 ccm Oxalsäure $\frac{1}{10}$ -n., 75 ccm H_2O .

Zeit	ccmThios.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	Zeit	ccmThios.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$
0''	20.00	—	200''	8.55	0.15
20''	8.95	33.15	260''	8.50	0.05
80''	8.80	0.15	840''	8.25	0.03
140''	8.70	0.10			

¹⁾ Zeiten — Abscissenachse, reducirtes Mangandioxydmengen — Ordinatenachse.

Aus allen diesen Zahlen geht deutlich hervor, dass wir es mit zwei verschiedenen Reactionen zu thun haben, und da die Aenderung der Geschwindigkeit sehr nahe bei 50 pCt. des reducirten Mangandioxyds eintritt, so ist es sehr wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von Oxalsäure auf Mangandioxyd zuerst Manganoxyd entsteht, welches viel langsamer weiter zu Manganoxydul reducirt wird.

Dieser Schluss lässt sich auch aus den Versuchen mit Permanganat, welche bei 0° ausgeführt sind (Tabelle 1B. und Tabelle 2), entnehmen. Wenn man die entsprechenden Curven aufzeichnet, so ist deutlich zu bemerken¹⁾, dass, wenn die übrig gebliebene Permanganatconcentration 4 resp. 5 ccm Thiosulfat entspricht, die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch = 0 geworden ist. Dies entspricht in beiden Fällen der Bildung von Manganoxyd²⁾, sodass im Versuche der Tabelle 2 auch das zugefügte Manganoxydul sich schliesslich als Manganoxyd in der Lösung befindet.

Schliesslich kann man dieselbe Erscheinung auch bei gewöhnlicher Temperatur deutlich beobachten, wenn man den Unterschied der Geschwindigkeiten der Bildung von Manganoxyd und dessen weiterer Reduction möglichst gross macht, was man durch Zusatz von Stoffen, welche wesentlich nur die erste von diesen Reactionen beschleunigen, erreichen kann. Als solcher Stoff kann z. B. Ameisensäure angewendet werden, deren Wirkung weiter unten besprochen werden wird. In diesem Falle kann man deutlich eine Verzögerung der Reaction beobachten, wenn die ganze Manganmenge als Manganoxyd sich in der Lösung befindet. Dieser Moment entspricht: im Versuche A., Tabelle 5, dem Titer 2.16, im Versuche B., Tabelle 5, dem Titer 3.24, im Versuche C. dem Titer 4.32.

Tabelle 5.

A. 25 ccm HCOONa $\frac{1}{10}$ -n., 25 ccm C₂O₄K₂ $\frac{1}{10}$ -n., 10 ccm H₂SO₄ $\frac{1}{10}$ -n.,
10 ccm KMnO₄ $\frac{1}{10}$ -n., 10 ccm H₂O.

Zeit	ccmThios.	$\frac{dx}{dt}$
0'	10.65	—
3'	3.30	2.45
6'	2.10	0.40
9'	2.00	0.03
12'	1.90	0.03

¹⁾ Dasselbe ist aus den Werthen $\frac{dx}{dt}$ der Tabelle 2 deutlich genug ersichtlich. ²⁾ 80 pCt. bzw. 75 pCt. verbrauchten Permanganats.

B. Dasselbe Reaktionsgemisch mit 5 ccm MnSO_4 $\frac{1}{50}$ -mol. statt 5 ccm H_2O .

C. Dasselbe Reaktionsgemisch mit 10 ccm MnSO_4 $\frac{1}{50}$ -mol. statt 10 ccm H_2O .

Zeit	B.		C.	
	ccmThios.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	ccmThios.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$
0'	10.60	—	10.60	—
4'	3.20	1.82	4.05	1.64
6'	2.90	0.15	3.70	0.18
8'	2.70	0.10	3.45	0.12

3. Bekanntlich erfolgt die Reaction Permanganat + Manganoxydul (besonders in neutraler und schwach saurer Lösung) sehr rasch, indem Mangandioxyd entsteht; da im vorigen Absatze die Reaction Mangandioxyd + Oxalsäure auch als sehr schnelle charakterisirt wurde, so könnte man erwarten, dass die Reaction Permanganat + Oxalsäure, einmal im Gange befindlich, sehr rasch ablaufen müsste. Dies ist aber nicht der Fall, und eine befriedigende Antwort auf diesen Widerspruch geben folgende Versuche:

Die Reaction Permanganat + Oxalsäure verläuft sehr eigenthümlich, wenn weniger als zwei Mole Oxalsäure auf ein Mol Permanganat in der Lösung vorhanden sind. Zuerst steigt die Geschwindigkeit ganz regelmässig und allmählich, dann aber kommt ein Moment, in welchem die Geschwindigkeit plötzlich sehr stark zunimmt, wobei eine starke Farbenänderung und eine Ausscheidung von Mangandioxyd beobachtet wird.

Die entsprechenden Versuche sind in der Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6.

A. [20 ccm CH_3COOH $\frac{1}{10}$ -n., 50 ccm KMnO_4 $\frac{1}{10}$ -n.] + 25 ccm $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ $\frac{1}{10}$ -n.,
155 ccm H_2O . Temperatur 25°.

Zeit	ccmThios.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	Zeit	ccmThios.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$
0'	20.00	—	40'	15.15	0.17
10'	19.15	0.08	50'	9.90	0.52
20'	18.20	0.09	60'	9.85	0.005
30'	16.85	0.13			

B. Dasselbe mit 50 ccm $C_2O_4H_2$ $\frac{1}{10}$ -n. und 130 ccm H_2O .

Zeit	ccmThios.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	Zeit	ccmThios.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$
0'	20.00	—	45'	11.95	0.29
10'	19.35	0.06	50'	10.42	0.30
20'	18.15	0.12	55'	7.10	0.66
25'	17.20	0.19	60'	3.50	0.72
30'	16.12	0.22	65'	2.45	0.21
35'	14.85	0.25	70'	1.70	0.15
40'	13.40	0.29	80'	0.92	0.08

C. Dasselbe mit 75 ccm $C_2O_4H_2$ $\frac{1}{10}$ -n. und 105 ccm H_2O .

Zeit	ccmThios.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	Zeit	ccmThios.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$
0'	20.00	—	45'	8.50	0.44
10'	19.80	0.07	50'	6.30	0.44
20'	17.80	0.15	55'	3.70	0.52
25'	16.50	0.26	60'	2.20	0.30
30'	14.80	0.34	65'	1.50	0.14
35'	12.80	0.40	70'	1.05	0.09
40'	10.70	0.42	80'	0.70	0.04

Der eigenthümliche Punkt lässt sich ziemlich genau definiren und entspricht dem Momente, in welchem die molare Concentration der übrig bleibenden Oxalsäure zweimal so gross ist, als die Concentration des entstandenen Manganoxyds; dies entspricht dem Verbrauche der Hälfte der Oxalsäure, weil auf jedes Mol der oxydirten Oxalsäure $\frac{1}{2}$ Mol Manganoxyd entstehen muss. In den angegebenen Versuchen berechnen sich die Punkte zu 15.00, 10.00 und 5.00, was mit dem Versuche gut übereinstimmt¹⁾.

Durch Zusatz von Manganoxydul lässt sich der Punkt verschieben, wobei er jedenfalls früher eintreten muss, weil durch Zusatz von Manganoxydul die Concentration von Manganoxyd vermehrt wird.

Ich gebe einen Versuch, welcher dem Versuche C. der Tabelle 6 entspricht und bei Zusatz von 25 ccm $MnSO_4$ $\frac{1}{100}$ -mol. (statt 25 ccm Wasser) ausgeführt ist.

¹⁾ Thatsächlich haben diese 3 Versuche die Veranlassung zu der ganzen Arbeit gegeben.

Tabelle 7.

Zeit	ccmThios.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	Zeit	ccmThios.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$
0	20.00	—	16'	3.75	2.08
7'	14.40	0.80 ¹⁾	21'	2.10	0.33
10'	12.40	0.66	31'	1.00	0.11
13'	10.00	0.80			

In umgekehrter Richtung wirken neutrale Stoffe, welche Complexe mit Manganoxyd bilden und dadurch dasselbe stabiler machen. In diesem Falle wird die plötzliche Aenderung der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer kleineren Concentration von übrig gebliebener Oxalsäure (bezw. Permanganat) beobachtet und ausserdem wird die Reaktionsdauer viel grösser. Als solchen Stoff habe ich das Fluorion angewandt, welches bekanntlich leicht Complexe mit den Sesquioxiden vom Typus Me_2O_3 bildet. Da die Wirkung des Fluorids auf Complexbildung beruht, so darf der Zusatz nicht in beliebig kleinen Mengen gemacht werden, sondern die Concentration des Fluorids im Reaktionsgemische muss mindestens von derselben Grössenordnung sein wie die Concentration des Manganoxyps bezw. der Oxalsäure.

Tabelle 8.

Die Versuche entsprechen dem Versuche B. der Tabelle 6.

Normale Versuche			Das Reaktionsgemisch ist $\frac{1}{50}$ -n. in Bezug auf Fluorid			Das Reaktionsgemisch ist $\frac{1}{10}$ -n. in Bezug auf Fluorid		
Zeit	ccmThios.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	Zeit	ccmThios.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	Zeit	ccmThios.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$
0'	20.00	—	0'	20.00	—	0'	20.00	—
35'	14.85	0.15	60'	9.75	0.17	90'	9.65	0.11
40'	13.40	0.29	65'	9.00	0.15	105'	8.75	0.06
45'	11.95	0.29	70'	8.25	0.15	125'	7.72	0.05
50'	10.42	0.30	75'	7.50	0.15	150'	6.60	0.04
55'	7.10	0.66	80'	5.30	0.44	160'	5.20	0.14
60'	3.50	0.72	85'	4.12	0.29	170'	4.60	0.06
65'	2.45	0.21	90'	3.60	0.10	180'	4.40	0.02

Alle diese Ergebnisse sprechen deutlich dafür, dass in einem Gemenge von Oxalsäure und Permanganat, so lange noch eine bestimmte Menge Oxalsäure in der Lösung vorhanden ist, Mangandioxyd nicht entsteht und jedenfalls viel rascher verbraucht als gebildet wird; wenn

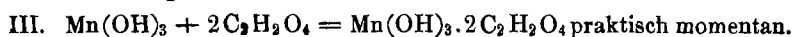
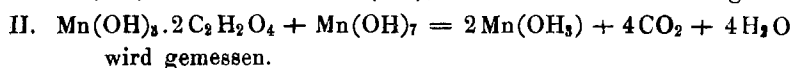
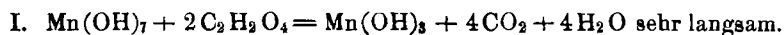
¹⁾ Ueber den Mehrverbrauch des Permanganats in der ersten Zeit der Reaction vergl. Anmerkung S. 2738.

dagegen die Hälfte der Oxalsäure verschwunden ist, werden plötzlich grössere Mengen von Mangandioxyd gebildet, wodurch die Reaction eine sehr starke Beschleunigung erfährt.

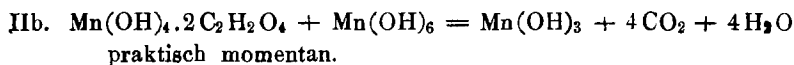
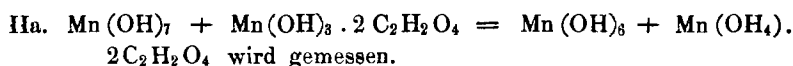
Es liegt daher der Gedanke nahe, dass in Gegenwart von Oxalsäure die Oxydation von Manganoxyd durch Permanganat verzögert wird, indem ein Complex zwischen Manganoxyd und Oxalat entsteht. Bei überschüssiger Oxalsäure (mehr als 2 Mole auf 1 Mol Manganoxyd) wird also der Vorgang gehemmt, weil nur die Reaction Oxalat-Mangan-Complex + Permanganat stattfinden kann; dagegen wird bei überschüssigem Manganoxyd (mehr als 1 Mol auf 2 Mole Oxalsäure) der Vorgang befördert, weil die Wechselwirkung vom freien Manganoxyd mit Permanganat eintritt und freies Mangandioxyd entsteht; dadurch wird nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit geändert, sondern der Vorgang erhält auch eine andere chemische Bedeutung¹⁾.

Wenn wir alle besprochenen experimentellen Thatsachen zusammenfassen, so wird jedenfalls der Schluss wahrscheinlich, dass wir bei der Wechselwirkung von Permanganat mit Oxalsäure vorwiegend die Zwischenreaction: Oxalat-Manganicomplex + Permanganat messen, und dass diese Reaction als Vorgang zweiter Ordnung verläuft.

Schematisch lässt sich daher der gesammte Vorgang folgendermaassen formuliren:



Es sind ausserdem wichtige Andeutungen vorhanden, dass die Reaction II ihrerseits in Zwischenreactionen zerlegt werden kann, und da diese Reaction als Vorgang zweiter Ordnung verläuft, so kann man sie etwa in folgender Weise formuliren:

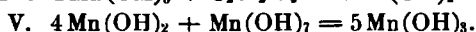
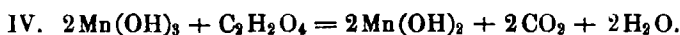


Dieses Schema ist gewiss nur als angenähertes Bild der Erscheinung zu betrachten und ist besonders für mittlere Concentrationen von H-Ionen und niedrige Temperaturen (0–25°) richtig. Unter anderen Bedingungen können Nebenreactionen und Störungen auftreten, die theilweise beobachtet oder vorausgesehen werden können.

¹⁾ Dieser specielle Fall entspricht der für ihre Zeit klassischen Berechnung von Esson, sowie auch dem Schema, welches auf der Seite 2735 angegeben ist.

So ist z. B. unter oben angegebenen Versuchsbedingungen die Reaction I thatsächlich sehr langsam, was man daraus schliessen kann, dass die erste Periode des gesammten Vorganges, in welcher die Reaction I die maximale Geschwindigkeit besitzen muss, sehr langsam verläuft¹⁾. Durch Katalysatoren (Silberion, Chromion, Ferriion) und Temperaturerhöhung (vermuthlich auch Lichtwirkung) kann man diese Reaction beschleunigen, und in diesem Falle wird der Reactionsverlauf wesentlich geändert, weil die Reaction I als Vorgang mindestens zweiter Ordnung eine gegen die Zeitachse concave Curve liefert und dadurch den inflectirten Charakter der Curve der Reaction II verwischt. Diese Erscheinung lässt sich, wie später gezeigt werden soll, mathematisch behandeln, weil für diesen Fall die Reaktionsgleichung $\frac{dx}{dt} = k_1(A-x)^n(B-x)^m + k_2x(A-x)$ aufgestellt werden kann, wo A die Permanganat-, B die Oxalat-Concentration zu Beginn der Reaction, x die umgewandelte Menge und k eine Constante bedeutet.

Ausser den im Schema angegebenen Reactionen kommen principiell noch folgende zwei in Betracht:



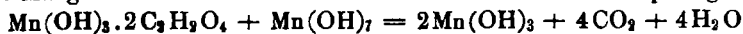
Es sind aber bis jetzt keine Gründe vorhanden, welche diesen Reactionen eine wesentliche Rolle im gesammten Vorgange zuschreiben; bei 0° erfolgt die Reduction des Manganoxyds durch Oxalsäure äusserst langsam, sodass diese Reaction kaum messbar auftreten kann. Derselbe Schluss ist auch für ein schwach saures Medium bei 25° jedenfalls wahrscheinlich: da die kinetische Gleichung des Vorganges:



nur von der ersten dieser beiden Reactionen abhängig sein kann, weil die zweite sehr schnell verläuft, so muss die entsprechende Reactions-

¹⁾ Es ist überhaupt principiell möglich, dass bei niedrigen Temperaturen, bei Lichtabschluss und im vollständig sterilen Medium die Reaction $\text{KMnO}_4 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ nicht von selbst anfangen kann, und dass organische Stäubchen und Keime den Anstoss für das Eintreten der Reaction geben. Ich habe z. B. beobachtet, dass die Reaction in essigsaurer Lösung sofort von selbst anfängt und sogar Anfangsstörungen aufweist, dagegen in schwefelsaurer eine ausgesprochene »Keimungsperiode« besitzt, obgleich sie, einmal im Gange, im zweiten Falle viel schneller verläuft als im ersten. Es ist sehr wahrscheinlich, dass das spontane Eintreten der Reaction in essigsaurer Lösung auf Spuren von Methylalkohol oder Ameisensäure, welche in der Essigsäure enthalten sein können, zurückzuführen ist.

gleichung die Gestalt $\frac{dx}{dt} = kx^n (B-x)^n$ haben, wo B die Oxalat-, x die Mangan-Concentration bedeutet. Wenn wir daher den Hauptvorgang:



und die Vorgänge $\left\{ \begin{array}{l} \text{IV} \\ \text{V} \end{array} \right.$ nebeneinander verlaufend denken, so ist die Gleichung des gesammten Vorganges durch die Formel:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 x (A-x) + k_2 x^n (B-x)^m$$

dargestellt. In diesem Falle müsste sich der Werth von $x_{\frac{dx}{dt} \max}$ (d. h.

die Lage des Inflexionspunktes der Reactioncurve) nicht als eine einfache Function der Concentration von Permanganat, sondern als ein ziemlich complicirter Ausdruck: $x_{\frac{dx}{dt} \max} = \frac{k_1 A + k_2 B}{2(k_1 - k_2)}$ darstellen, welcher

sich aus der Gleichung berechnen¹⁾ lässt. Etwas Derartiges ist bis jetzt noch nicht sicher beobachtet worden.

Das Reactionsbild, welches für den Vorgang: Permanganat + Oxalsäure durch meine Untersuchung wahrscheinlich gemacht ist, steht nicht vereinzelt da. Vorversuche zeigen, dass ein principiell sehr ähnliches Schema bei der Oxydation von Oxysäuren (Weinsäure, Milchsäure) zutreffend ist. Es lässt sich sogar die Erscheinung des plötzlichen Ansteigens der Reaktionsgeschwindigkeit (vergl. Abs. 3, Seite 2742) bei der Reaction: Permanganat + Weinsäure aus den Zahlen von Krutwig²⁾ entnehmen.

Es ist also nicht zu verkennen, dass Oxalsäure und Oxysäuren, welche zur Complexbildung mit den Oxyden vom Typus Me_2O_3 geeignet sind, ähnlichen Reactionsverlauf bei Oxydation mit Permanganat zeigen.

II. Permanganat + Ameisensäure.

Principiell von Oxalsäure verschieden, verhalten sich gegen Permanganat die meisten anderen organischen Stoffe, welche von diesem Oxydationsmittel viel schneller in alkalischer als in saurer Lösung oxydirt werden; als Beispiel habe ich die Reaction: Permanganat + Ameisensäure untersucht und dabei Folgendes beobachtet.

In der ersten Periode der Reaction wird Permanganat schnell reducirt, dann aber hört die Reaction praktisch auf, wobei die Lösung stark braun wird und eine Ausscheidung von Mangandioxyd giebt. Folgende Zahlen können den Reactionsverlauf deutlich darstellen; der

¹⁾ Die Berechnung ist für den Fall $m = n = 1$ ausgeführt.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 787 [1888]. Krutwig selbst scheint der Thatsache nicht viel Aufmerksamkeit geschenkt zu haben, weil er die Reactionsbeschleunigung überhaupt als Folge der Entstehung von Manganoxydul während der Reaction erklärt (l. c. 791).

Versuch ist in saurer Lösung mit äquivalenten Mengen an Permanganat und Formiat ausgeführt.

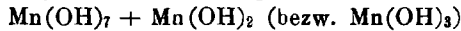
Tabelle 9.

50 ccm KMnO_4 $\frac{1}{10}$ -n., 50 ccm HCOONa $\frac{1}{10}$ -n., 20 ccm CH_3COOH $\frac{1}{10}$ -n.,
130 ccm H_2O , Temperatur 25° .

Zeit	ccmThios.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	Zeit	ccmThios.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$
0'	20.00	—	15'	7.70	0.02
1'	12.30	7.70	20'	7.70	—
2'	10.30	2.00	60'	7.55	—
3'	9.20	1.10	145'	7.50	—
10'	7.80	0.20			

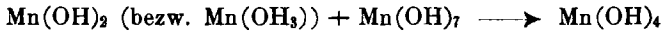
Wenn man anstatt Permanganat Mangandioxyd als Oxydationsmittel anwendet, so verläuft die Oxydation von Ameisensäure viel langsamer, was man auch aus der kleinen Reaktionsgeschwindigkeit in der zweiten Periode des Vorganges sehen kann.

Aus diesem Versuche geht deutlich hervor, dass man Ameisensäure viel schneller mit Permanganat selbst als mit Mangandioxyd reagiert, und es war die Vermuthung berechtigt, dass auch in diesem Falle Mangandioxyd seine Entstehung der secundären Reaction:



verdankt.

Diese Frage kann man nur dann entscheiden, wenn man einen Stoff finden kann, welcher die Reaction:



verzögert, ohne die Reaction: $\text{Mn(OH)}_4 + \text{HCOOH}$ zu beschleunigen.

Ein solcher Stoff ist, wie es scheint, im Fluorion gegeben. Das Fluorion wirkt in der That auf die Reaction: Manganoxydul + Permanganat stark hemmend, dagegen beeinflusst es kaum die Reaction Mangandioxyd + Ameisensäure, wie aus folgenden Zahlen zu sehen ist.

Tabelle 10.

- A. 1. 5 ccm H_2SO_4 $\frac{1}{10}$ -n., 5 ccm MnSO_4 $\frac{1}{50}$ -n., 5 ccm KMnO_4 $\frac{1}{10}$ -n., 5 ccm H_2O nach 2 Minuten reichliche Mangandioxyd-Ausscheidung.
2. Dasselbe mit 5 ccm NaFl $\frac{1}{2}$ -mol. statt 5 ccm Wasser . . die erste Trübung zeigt sich erst nach 60 Minuten.
- B. 1. 10 ccm KMnO_4 $\frac{1}{10}$ -n. + 10 ccm MnSO_4 $\frac{1}{33.3}$ -mol. zuerst vermischt
10ccm H_2SO_4 $\frac{1}{10}$ -n., 25ccm HCOONa , 2. Dasselbe mit 5 ccm NaFl $\frac{1}{2}$ -mol. statt 5 ccm Wasser.

Zeit	ccmThios.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$
0'	10.60	—
48'	6.90	0.08

Zeit	ccmThios.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$
0'	10.60	—
48'	6.70	0.08

Wenn nun die Reaction Permanganat + Ameisensäure in Gegenwart von Fluorid untersucht wird, so ist eine grosse Beschleunigung zu bemerken, und ausserdem geht die Reaction bis zu viel grösserem Verbräuche des Permanganats vor sich als ohne Fluoridzusatz, wie es folgende zwei Versuche zeigen:

Tabelle 11.

[25 ccm $\text{HCOONa } \frac{1}{10}\text{-n.}$, 10 ccm $\text{H}_2\text{SO}_4 \frac{1}{10}\text{-n.}$, 10 ccm $\text{KMnO}_4 \frac{1}{10}\text{-n.}$
+ 10 ccm Wasser bezw. 10 ccm $\text{NaFl } \frac{1}{2}\text{-mol.}$

Normaler Versuch			Das Reaktionsgemisch ist $\frac{1}{10}$ -mol. in Bezug auf NaFl		
Zeit	ccm Thios.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	Zeit	ccm Thios.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$
0	10.60	—	0	10.60	—
6'	8.10	0.42	6'	3.00	1.26
15'	5.90	0.24	15'	2.80	0.02
21'	5.20	0.11	21'	2.80	—

Durch diese Versuche ist jedenfalls wahrscheinlich gemacht, dass Mangandioxyd bei der Reaction Ameisensäure + Permanganat secundär entsteht, und daher lässt sich für den gesammten Vorgang das Schema aufstellen, welches im Gegensatze zu dem früher bei Oxalsäure besprochenen steht:

- I. $2\text{Mn}(\text{OH})_7 + 5\text{CH}_2\text{O}_2 = 2\text{Mn}(\text{OH})_2 + 5\text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ schnell.
- II. $3\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{Mn}(\text{OH})_7 = 5\text{Mn}(\text{OH})_4$ schnell.
- III. $\text{Mn}(\text{OH})_4 + \text{CH}_2\text{O}_2 = \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ sehr langsam.

Nach diesem Schema ist der Punkt, bis zu welchem die unvollständige Reaction: Permanganat + Ameisensäure vor sich geht, nicht nothwendiger Weise eine stöchiometrische Zahl, sondern wird durch Concurrenz von zwei neben einander verlaufenden Vorgängen I und II bedingt, was durch Versuche mit Fluoridzusatz deutlich zum Vorschein kommt. Es muss aber betont werden, dass, falls die Reaction II schneller als die Reaction I verläuft, auch nach dem angegebenen Schema die entstandene Menge von Mangandioxyd der stöchiometrischen Zahl sehr nahe kommen muss; dies scheint jedenfalls der Fall zu sein: so ist z. B. im Versuche der Tabelle 9 die gebildete Mangandioxydmenge gleich 7.80 ccm Thiosulfat, während der stöchiometrischen Zahl 8.00 ccm entsprechen würden.

Wenn wir die Schemata, welche für Oxydationen der Oxalsäure und Ameisensäure durch Permanganat wahrscheinlich gemacht sind, mit einander vergleichen, so ist es leicht zu sehen, dass Oxalsäure

und Ameisensäure in Bezug auf verschiedene Oxydationsstufen des Mangans empfindlich sind; in einer Mischung von Permanganat + Oxalsäure sind Permanganat selbst und Manganoxyd relativ beständiger, dagegen ist in einer Mischung Permanganat + Ameisensäure Mangandioxyd viel beständiger als andere Oxydationsstufen des Mangans. Die Ueberlegung hat zur Vermuthung geführt, dass Oxalsäure + Ameisensäure ein viel rascheres Reduktionsmittel für Permanganat darstellen müssen, als jeder Stoff für sich; dies ist thatsächlich experimentell bestätigt worden, wie es folgender Versuch deutlich macht:

Tabelle 12.

[10 ccm $\text{H}_2\text{SO}_4^{1/10-n.}$, 10 ccm $\text{KMnO}_4^{1/10-n.}$] = K.

K + 25 ccm HCOONa + 25 ccm H_2O			K + 25 ccm $\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2$ + 25 ccm H_2O			K + 25 ccm HCOONa + 25 ccm $\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2$		
Zeit	ccm Thios.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	Zeit	ccm Thios.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	Zeit	ccm Thios.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$
0	10.65	—	0	10.65	—	0	10.65	—
6'	8.30	0.39	6'	10.55	0.02	6'	2.10	1.42

Wenn wir zum Schluss alle beobachteten Thatsachen sowie auch Thatsachen, welche für andere Oxydationsvorgänge mit Permanganat bekannt sind, zusammenfassen, so können wir mit grosser Wahrscheinlichkeit folgendes Schema aufstellen:

- I. Stoffe in Bezug auf Mn^{VII} und Mn^{IV} empfindlich
- A. Keine Komplexe mit Mn^{III} { schnelle Reduction des Mn^{VII} bis zu Mn^{II} (Fe^{II} , SO_2 , J^{I} , Sn^{II} etc.
 - B. Komplexe mit Mn^{III} { schnelle Reduction des Mn^{VII} bis zu Mn^{III} , dann langsamer bis zu Mn^{II} (arsenige Säure)¹⁾.
- II. Stoffe in Bezug auf Mn^{VII} empfindlich, keine Komplexe mit Mn^{III} { Ausfallen des Mn^{IV} während der Reaction; die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt während der Reaction stark ab (Ameisensäure, Methylalkohol und überhaupt die meisten organischen Reduktionsmittel).
- III. Stoffe in Bezug auf Mn^{IV} empfindlich, Komplexe mit Mn^{III} { Reduction des Mn^{VII} zu Mn^{III} , dann langsamer bis zu Mn^{II} ; die Reaktionsgeschwindigkeit überschreitet ein Maximum (Oxalsäure, Oxysäuren).

¹⁾ Diese Thatsache ist von Kessler (Poggend. Ann. 119, 218 [1863]) beschrieben, welcher sicher festgestellt hat, dass Permanganat durch arsenige Säure zuerst zu Manganoxyd reducirt wird.

Die Arbeit, welche fortgesetzt wird, wurde im physikalisch-chemischen Institut zu Leipzig ausgeführt, und es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Ostwald, und besonders Hrn. Subdirector Dr. Luther für das Interesse, welches sie meiner Arbeit bewiesen haben, meinen wärmsten Dank hiermit auszusprechen.

Leipzig, 19. Juli 1903.

472. Carl Renz: Ueber die Löslichkeit der Hydroxyde des Aluminiums, Berylliums und Indiums in Ammoniak und Aminbasen.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 27. Juli 1903.)

Mit der Bearbeitung des Indiums beschäftigt, haben die mancherlei Beziehungen desselben zum Aluminium mich veranlasst, die Oxydverbindungen dieses Elementes einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen.

Die vorliegende Abhandlung behandelt die Löslichkeit der Hydroxyde des Aluminiums, Berylliums und Indiums in Ammoniak und den Aminbasen.

Aluminiumhydroxyd.

Im Allgemeinen findet man in den Lehrbüchern, dass aus den löslichen Aluminiumsalzen das Aluminium durch Ammoniak als Hydroxyd ausgefällt wird, ohne dass von einer Löslichkeit des gefällten Hydroxyds in überschüssigem Ammoniak etwas gesagt wird.

In den Vorschriften zur quantitativen Bestimmung des Aluminiums wird jedoch darauf hingewiesen, dass das Hydroxyd spurenweise in überschüssigem Ammoniak löslich sei, und dass Letzteres in Folge dessen vor dem Filtriren ausgetrieben werden müsse. Ausserdem soll, um die Löslichkeit zu vermindern, Chlorammonium zugesetzt werden.

Zur Nachprüfung wurde eine wässrige Lösung von Aluminiumnitrat durch Ammoniak gefällt, dann Letzteres im Ueberschuss zugesetzt und filtrirt. Im Filtrat konnte durch Ansäuern mit Salzsäure eine geringe Menge Aluminium nachgewiesen werden. Wird jedoch das ausgefällte und abfiltrirte Aluminiumhydroxyd ausgewaschen, so ist es in Ammoniak nicht mehr löslich. Eine ganz minimale Löslichkeit des aus löslichen Aluminiumsalzen ausgefällten Hydroxyds in überschüssigem Ammoniak ist also zweifellos vorhanden und kommt