

# Über den Reaktionsmechanismus der Permanganatreduktion. Die Kinetik der Permanganat-Ameisensäurereaktion

von

A. Skrabal und J. Preiss.

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. April 1906.)

**Inhalt:** Einleitung und orientierende Versuche. Die induzierte Reaktion Permanganat-Ameisensäure. Die Reaktion Manganisalz-Ameisensäure. Die vollständige Reaktion Permanganat-Ameisensäure. Die Primäroxydation der Ameisensäure. Zusammenfassung.

## Einleitung und orientierende Versuche.

Vor einiger Zeit hat der eine von uns die Reduktion des Kaliumpermanganats durch Oxalsäure kinetisch untersucht<sup>1</sup> und bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen,<sup>2</sup> daß sich auch andere Reduktionsmittel gegenüber Permanganat ähnlich verhalten, daß also das für die Permanganat-Oxalsäurereaktion gefundene Reduktionsschema allgemeine Gültigkeit besitzt. Die experimentellen Tatsachen scheinen auf den ersten Blick dieser Vermutung zu widersprechen. Während die Einwirkung von Permanganat in saurer Lösung auf Oxalsäure, Oxysäuren, Salzsäure, Hydroperoxyd u. s. w. eine deutliche Keimungsperiode erkennen läßt, scheint die Mehrzahl der organischen Stoffe — letztere sind dadurch gekennzeichnet, daß sie auch in alkalischer Lösung reduzierend auf Permanganat einwirken — von Permanganat rascher oxydiert zu werden als von den

<sup>1</sup> Zeitschr. anorg. Chemie, 42 (1904), 1.

<sup>2</sup> Zeitschr. Elektrochemie, 11 (1905), 653.

während der Reaktion entstehenden niederen Oxydationsstufen des Mangans. Zu diesen Stoffen zählt auch die Ameisensäure. N. Schilow<sup>1</sup> hat sich auch veranlaßt gesehen, für die Reduktion des Kaliumpermanganats einerseits durch Oxalsäure, andererseits durch Ameisensäure zwei prinzipiell verschiedene Reaktionsschemen aufzustellen. Im folgenden soll gezeigt werden, daß ein derartiger Unterschied nicht besteht, daß sich die Stoffe vom Typus der Ameisensäure gegenüber Permanganat ganz analog den Reduktionsmitteln vom Typus der Oxalsäure verhalten, daß also der Reaktionsmechanismus der Permanganatreduktion unabhängig von der Natur des Reduktionsmittels ist.

Während des Verlaufes der Permanganatreduktion können je nach den Versuchsbedingungen sämtliche höheren Oxydationsstufen des Mangans, als  $Mn_2O_7$ ,  $MnO_3$ ,  $MnO_2$  und  $Mn_2O_3$ , welche kurz mit  $Mn^{VII}$ ,  $Mn^{VI}$ ,  $Mn^{IV}$  und  $Mn^{III}$  bezeichnet werden sollen, gebildet werden. Ihre jeweilige Gesamtkonzentration kann durch Versetzen einer abgemessenen Menge des Reaktionsgemisches mit Jodkalium und Titration des ausgeschiedenen Jodes mit Natriumthiosulfatlösung bestimmt werden. Welche dieser höheren Oxydationsstufen des Mangans vorwaltet, läßt sich an der Farbe des Reaktionsgemisches erkennen, indem die Lösungen der Permanganate violett, die der Manganate grün, die Lösungen der Salze der Basis  $MnO_2$  gelb bis schwarz<sup>2</sup> und die der Manganisalze rot bis braun<sup>3</sup> gefärbt sind.

---

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. Berlin, 36 (1903), 2747.

<sup>2</sup> R. F. Weinland und O. Lauenstein, Zeitschr. anorg. Chem., 20, (1899), 40; R. J. Meyer und H. Best, Zeitschr. anorg. Chem., 22 (1899), 169; L. L. de Koninck, Bull. de l'Assoc. Belg. Chim., 16 (1902), 94; Bad. Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. Nr. 163813 vom 14./VII. 1903, Ref. Zeitschr. Elektrochem., 11 (1905), 853.

<sup>3</sup> Die Lösungen mancher Manganisalze wie die der Manganiphosphate sind zuweilen von violetter Farbe. Im festen Zustande sind einige Salze, wie das Manganisulfat und das Manganorthophosphat, dunkelgrün oder schmutzgrün. Ebenfalls grün ist die salzsäurealkoholische und salzsäureätherische Lösung der Chloride des dreiwertigen Mangans. Die Mehrzahl der anfangs als Salze des Mangansuperoxydes angesehenen Verbindungen wurde später als Manganisalze erkannt. Vergl. L. Gmelin's Handbuch von K. Kraut und A. Hilger, II, 2 (1897), 445 ff.; O. Dammer, Handbuch, III (1893), 239 ff.

Mit Hilfe eines Ostwald'schen Thermostaten wurde die Temperatur während eines Versuches konstant gehalten. Um ein Maß für die Geschwindigkeit der Ameisensäureoxydation zu erhalten, wurde der Ausdruck

$$k = \frac{\Delta \log (a-x)}{-\Delta t},$$

in welchem  $t$  die Zeit,  $a$  die Anfangskonzentration und  $x$  die zur Zeit  $t$  reduzierte Menge der höheren Oxydationsstufen des Mangans bedeutet, berechnet. Die der ersten Probe entsprechende Konzentration der letzteren wurde als Anfangskonzentration angenommen und für diesen Zeitpunkt  $x = 0$  und  $t = 0$  gesetzt. Die laufende Konzentration  $(a-x)$  soll in Kubikzentimetern Zehntelnormalthiosulfatlösung und die Versuchstemperatur  $\tau$  in Graden Celsius angegeben werden. Die an der Spitze eines jeden der folgenden Versuche angeführte Zusammensetzung des ursprünglichen Reaktionsgemisches bezieht sich auf Mole der reagierenden Stoffe, gelöst in der angegebenen Anzahl von Litern Flüssigkeit.

Die Werte von  $k$  müssen für eine Reaktion erster Ordnung konstant sein, für eine Reaktion höherer Ordnung abnehmen und für eine eventuelle Anfangsbeschleunigung zunehmen.

Bei geringer und mittlerer Wasserstoffionenkonzentration scheidet sich während des Verlaufes der Permanganat-Ameisensäurereaktion Braunstein aus. Die Ausscheidung des Niederschlages, die das Reaktionsbild komplizierter gestaltet, läßt sich umgehen, wenn man in stark schwefelsaurer Lösung arbeitet. Jene Bedingungen sind im folgenden Versuche eingehalten.

#### 1. Versuch.

1  $\text{KMnO}_4$ , 10  $\text{NaCHO}_2$ , 500  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 320 l.

$\tau = 12^\circ$ .

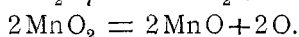
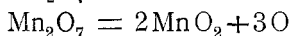
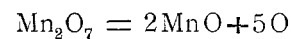
$t$	$a-x$	$10^4 \cdot k$	Farbe der Lösung
0	46.78	—	violett
17	45.91	4.8	

und IV (1903), 724 ff.; P. Barbier, *Compt. rend.*, 135 (1903), 1054 und 1109; H. Copaux, *Compt. rend.*, 136 (1903), 373; H. Baubigny, *Compt. rend.*, 136 (1903), 1662; W. P. Price, *Amer. Chem. Journ.*, 30 (1903), 182.

$t$	$a-x$	$10^4 \cdot k$	Farbe der Lösung
63	42·78	6·7	dunkelrot
174	16·71	37	
201	9·81	86	
256	5·51	46	lichtrosa
461	3·60	9	

Aus den zunehmenden Werten der Geschwindigkeitskoeffizienten ergibt sich in vollständiger Analogie mit der Permanganat-Oxalsäurereaktion auch für die Oxydation der Ameisensäure eine deutliche Keimungs- oder Inkubationsperiode. Zunächst zeigt das Reaktionsgemisch bloß die Farbe des Permanganations. Letzteres wird daher während des ersten Teiles der Reaktion zu farblosem Manganosalz reduziert. In dem Maße, als dieses gebildet wird, wird der Verlauf der Reaktion Manganosalz-Permanganat möglich. Dieser Zeitabschnitt ist daran erkenntlich, daß die violette Farbe des Permanganats allmählich verschwindet und der roten Farbe des Mangansalzes weicht. Während der Bildung des Mangansalzes ist die Geschwindigkeit der Ameisensäureoxydation am größten und die Werte von  $k$  weisen ein Maximum auf. Letzteres tritt unter obigen Bedingungen nach ungefähr drei Stunden ein. Ist alles Permanganat nahezu verschwunden, was wieder aus der Farbe des Reaktionsgemisches ersichtlich ist, so zeigen die Koeffizienten fallende Werte. Es muß demnach eine zwischen  $Mn^{II}$  und  $Mn^{VII}$  gelegene Oxydationsstufe des Mangans existieren, welche die Ameisensäure rascher oxydiert wie Permanganat.

An einem zweiten Versuche soll die Einwirkung eines Salzes des Mangansuperoxydes auf Ameisensäure demonstriert werden. Läßt man eine Lösung von  $1 KMnO_4$  und  $2000 H_2SO_4$  in  $320 l$  bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so entwickelt sich langsam Sauerstoff. Nach drei bis vier Tagen ist die Gasentwicklung praktisch beendet. Dabei resultiert eine tiefgelbe Lösung, deren oxydimetrischer Wert sich zu dem der ursprünglichen Permanganatlösung wie  $2 : 5$  verhält. Wir haben es also mit einer Lösung des vierwertigen Mangans zu tun:



Jene Lösung des »Mangansuperoxydsulfates« wurde nun als Oxydationsmittel gegenüber Ameisensäure verwendet.

## 2. Versuch.

1 MnO<sub>2</sub>, 10 NaCHO<sub>2</sub>, 2000 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 320 l.

$\tau = 12^\circ$ .

$t$	$a-x$	$10^4 \cdot k$	Farbe der Lösung
0	40·70	—	gelb
6	40·07	12	
17	34·98	54	
24	31·61	63	
34	26·70	74	rosenrot
43	25·15	29	
53	24·07	19	
67	23·55	7	
118	22·20	5	
232	21·50	1	

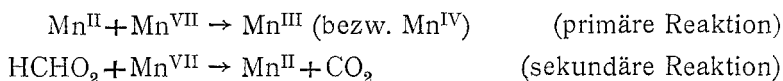
Aus den zunehmenden Werten des Koeffizienten  $k$ , welcher letzterer nach ungefähr einer halben Stunde ein deutliches Maximum durchschreitet, ergibt sich, daß auch der Mangansuperoxyd-Ameisensäurereaktion eine Anfangsbeschleunigung oder eine Inkubationsperiode zukommt.<sup>1</sup> Infolge der Einwirkung des Mangansuperoxydes auf Ameisensäure bildet sich Manganosalz. In dem Maße, als letzteres entsteht, wird der Verlauf der Reaktion Manganosalz-Mangansuperoxyd möglich. Während dieses Vorganges ist aber die Oxydationsgeschwindigkeit der Ameisensäure am größten und der Koeffizient erreicht sein Maximum. Gleichzeitig verschwindet die gelbe Farbe des Mangansuperoxydsalzes allmählich, um der roten des Manganosalzes Platz zu machen.

<sup>1</sup> Obiger Versuch bildet eine Bestätigung der Anschauung, daß auch die Reaktion Mangansuperoxyd-Oxalsäure mit Anfangsbeschleunigung erfolgt, eine Tatsache, welche seinerzeit zufolge des raschen Verlaufes dieser Reaktion nur vermutet werden konnte (A. Skrabal, l. c.).

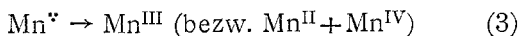
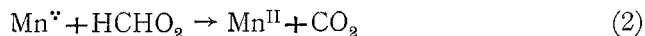
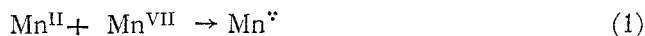
Während der erste Versuch nur ergibt, daß die die Ameisensäure am raschesten oxydierende Oxydationsstufe des Mangans zwischen  $\text{Mn}^{\text{II}}$  und  $\text{Mn}^{\text{VII}}$  liegt, zeigt der zweite Versuch, daß dieselbe zwischen  $\text{Mn}^{\text{II}}$  und  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  liegen muß. Jene Oxydationsstufe kann also nur die des dreiwertigen Mangans sein. Die rasch oxydierende Manganverbindung ist aber nicht das Mangansalz, denn dieses wirkt — wie noch gezeigt werden wird — nur sehr langsam auf Ameisensäure ein, wohl aber das Mangansalz »in statu nascendi«. Daß letzteres in seiner Wirkung identisch mit dem Manganiion ist, wird aus dem folgenden hervorgehen.

### Die induzierte Reaktion Permanganat-Ameisensäure.

Die Oxydation der Ameisensäure erfolgt nach den beiden ersten Versuchen dann am lebhaftesten, wenn gleichzeitig auch Manganosalz auf das Oxydationsmittel einwirkt. Es handelt sich somit um eine induzierte Reaktion. Permanganat erscheint als Aktor,<sup>1</sup> Manganosalz als Induktor und Ameisensäure als Akzeptor. Die Koppelung der Reaktionen



erfolgt nach dem Schema



Um dieses Koppelungsschema auf seine Richtigkeit zu prüfen, sollen die Induktionsfaktoren unter wechselnden Bedingungen bestimmt werden. Je günstiger die letzteren für die Bildung eines Manganikomplexes liegen, desto kleiner muß der Induktionsfaktor sein. Versetzt man Ameisensäure und eine hinreichende Menge Manganosulfat mit einer Perman-

<sup>1</sup> Bei dem zweiten Versuch ist das Mangansuperoxydsalz als Aktor zu bezeichnen.

ganatlösung von bekanntem Gehalte, so verläuft die induzierende Reaktion momentan und das auf Zusatz von Jodkalium ausgeschiedene Jod entspricht der Menge der nach (3) gebildeten Manganoxyde. Der Rest ist zur induzierten Oxydation von Ameisensäure verwendet worden.

## 3. Versuch.

Zunehmende Ameisensäurekonzentration.

1  $\text{KMnO}_4$ , 20  $\text{MnSO}_4$ ,  $a$   $\text{HCHO}_2$  in 320 l.

$a$	$\text{KMnO}_4$ <sup>1</sup>		Induktionsfaktor
	durch Akz.	durch Indk.	
1	0·01	22·80	0·0004
2·5	0·08	22·73	0·004
10	0·48	22·33	0·02
30	1·81	21·00	0·09
60	3·10	19·71	0·16
120	4·36	18·45	0·24
300	6·11	16·70	0·37
600	6·88	15·93	0·43
1200	7·38	15·43	0·48
1500	7·29	15·52	0·46
1800	6·76	16·05	0·42
3000	6·47	16·35	0·39
6000	4·01	18·80	0·21

Mit zunehmender Ameisensäurekonzentration und Azidität wachsen die Induktionsfaktoren. Daß erst bei sehr hoher Ameisensäurekonzentration die Induktionsfaktoren wieder abnehmende Werte zeigen, spricht dafür, daß die Ameisensäure nur zu einem sehr geringen Grade zur Bildung von Manganikomplexen befähigt ist.

<sup>1</sup> Ausgedrückt in äquivalenten Mengen der  $1/10$  n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

## 4. Versuch.

Zunehmende Schwefelsäurekonzentration.

1  $\text{KMnO}_4$ , 20  $\text{MnSO}_4$ , 60  $\text{NaCHO}_2$ ,  $a$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 320 l.

$a$	$\text{KMnO}_4$		Induktionsfaktor
	durch Akz.	durch Indk.	
0	0·21	22·60	0·009
10	2·21	20·60	0·11
25	3·61	19·20	0·19
100	5·01	17·80	0·29
200	6·51	16·30	0·40
500	3·51	19·30	0·18
1000	1·41	21·40	0·07
1500	0·81	22·00	0·04
2000	0·51	22·30	0·03

Die komplexbildende Wirkung der Schwefelsäure zeigt sich schon bei verhältnismäßig kleiner Konzentration.

## 5. Versuch.

Zunehmende Phosphorsäurekonzentration.

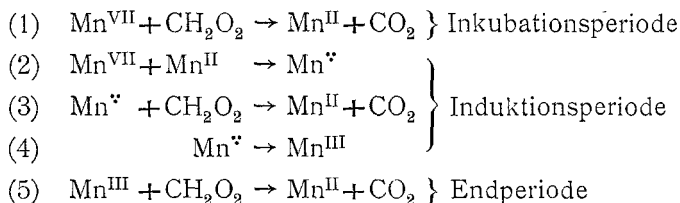
1  $\text{KMnO}_4$ , 20  $\text{MnSO}_4$ , 60  $\text{HCHO}_2$ ,  $a$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  in 320 l.

$a$	$\text{KMnO}_4$		Induktionsfaktor
	durch Akz.	durch Indk.	
0	3·11	19·70	0·16
0·33	3·61	19·20	0·19
1	4·16	18·65	0·22
5	4·21	18·60	0·23
10	3·41	19·40	0·18
30	2·41	20·40	0·12
60	1·71	21·10	0·08
180	1·21	21·60	0·06
540	1·01	21·80	0·05



Die Manganiphosphate sind außerordentlich beständig. Die komplexbildende Wirkung der Phosphorsäure äußert sich daher schon bei sehr geringer Konzentration der letzteren. Das Maximum der Induktion tritt bei einer molaren Konzentration von  $\frac{5}{320}$ , bei Schwefelsäure erst bei  $\frac{200}{320}$  ein.

Die Einwirkung von Permanganat auf Ameisensäure muß nach obigem wie folgt formuliert werden:



Der Verlauf der Reaktionen der Induktionsperiode zeigt in qualitativer Hinsicht dieselbe Gesetzmäßigkeit wie die durch Manganosalz induzierte Permanganat-Oxalsäurereaktion. Ist die Konzentration von  $\text{Mn}^{\text{II}}$  hinreichend groß, so verlaufen die Reaktionen der Induktionsperiode praktisch momentan und die nach (2) gebildeten Manganionen reagieren im Sinne der Bildung des Wenigerbeständigen, also nach (4). Ist unter sonst gleichen Bedingungen die Konzentration von  $\text{Mn}^{\text{II}}$  nur gering, so verläuft der Induktionsvorgang meßbar langsam und die nach der langsamen Reaktion entstehenden Manganionen reagieren zum größten Teil unter Bildung der beständigen Endprodukte, also im Sinne der Gleichung (3). Am langsamsten wird die Reaktion (2) dann verlaufen, wenn der Induktionsperiode die Keimungsperiode vorausgeht. Der Umsatz nach (3) ist in diesem Fall ein Maximum. Bezeichnet man diejenige Induktion, welche erst dadurch möglich wird, daß während einer vorausgehenden Keimungsperiode der Induktor gebildet wird, als »Autinduktion«,<sup>1</sup> so kann man diese Gesetzmäßigkeit

<sup>1</sup> Die Inkubations- und Induktionsperiode könnte man unter dem Namen der »Autinduktionsperiode« zusammenfassen (»Selbstinduktion« nach Schilow). Diese Bezeichnung ist insofern auch gerechtfertigt, als man die Erscheinung, daß die Geschwindigkeit mit der Zeit wächst oder ein Maximum durchschreitet, »chemische Induktion« (Bunsen und Roscoe) nennt. Die chemische Induktion wäre daher eine »Anfangsbeschleunigung« (»accélération initiale« nach Péan

in die Worte kleiden: Der Induktionsfaktor oder der Betrag der Induktion ist im Falle der Autinduktion am größten. Dasselbe gilt für die durch Manganosalz induzierte Mangansuperoxyd-Ameisensäurereaktion.

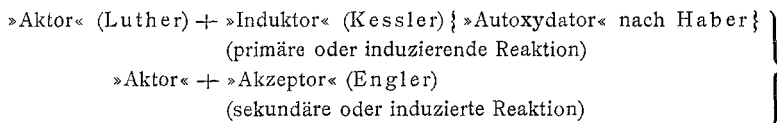
### Die Reaktion Mangansalz-Ameisensäure.

Die Einwirkung von  $\text{Mn}^{\text{VII}}$  und  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  auf Ameisensäure führt nach den Versuchen 1 und 2 schließlich zur Bildung von Mangansalzen, deren Verhalten gegenüber Ameisensäure untersucht werden soll. Zur Darstellung der Mangansalze eignet sich am besten das Verfahren von O. T. Christensen,<sup>1</sup> welches auf der Einwirkung von Permanganat auf Manganosalz und einer entsprechenden Säure beruht. Die Mangansalze sind im allgemeinen sehr unbeständig und zerfallen nach einem Gleichgewichte



in die beiden äußeren Oxydationsstufen Manganosalz und Mangansuperoxyd.<sup>2</sup> Das letztere wird in der Regel hydrolytisch gefällt, nur in sehr stark schwefelsaurer Lösung bilden sich

de St. Gilles) oder eine »Autokatalyse«. Nach W. Ostwald bezeichnet man den Teil einer Reaktion, während welchem die Geschwindigkeit zunimmt, als »Inkubationszeit« oder »Keimungsperiode«. Als »chemische Induktion« bezeichnet man aber auch nach Kessler die Erscheinung der »induzierten Reaktionen«, welche nach Ostwald, Luther und Schilow als »gekoppelte Reaktionen« angesprochen werden und sich dem Schema

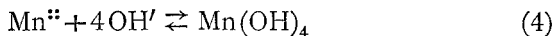
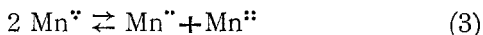
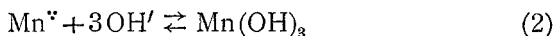
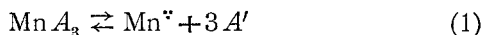


fügen. Endlich wäre noch dahin ein Unterschied zu machen, ob die sekundäre Reaktion, wie in der Mehrzahl der Fälle, im Sinne der Affinität oder im entgegengesetzten Sinne verläuft. Im ersteren Falle läge dann bloß eine katalytische Beschleunigung einer Reaktion durch den gleichzeitigen Verlauf einer andern Reaktion vor, welche Art der Beschleunigung man als »Induktionskatalyse« bezeichnen könnte. Eine Einigung hinsichtlich der Benennung dieser Erscheinungen wäre jedenfalls wünschenswert.

<sup>1</sup> Oversigt over det kong. Vidensk. Selsk. Förh., 1896, 94.

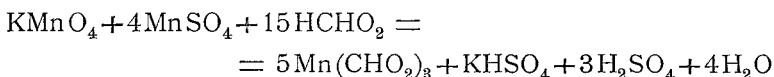
<sup>2</sup> R. J. Meyer und H. Best, Zeitschr. anorg. Chem., 22 (1899), 173. — A. Skrabal, Zeitschr. anorg. Chem., 42 (1904), 66.

Sulfate des vierwertigen Mangans (Versuch 2). Obiges Gleichgewicht läßt sich demnach wie folgt zerlegen:



$A$  bedeutet ein einwertiges Anion. Um eine Manganisalz-  
lösung zu erhalten, müssen wir im Sinne des Gleichgewichtes (1)  
stark komplexbildende Anionen in Anwendung bringen. Als  
solche kämen in Erwägung die Anionen der Oxalsäure, Phos-  
phorsäure und Flußsäure. Die stark komplexbildende Oxal-  
säure kann zufolge ihrer reduzierenden Eigenschaften keine  
Anwendung finden. Auch das Manganiphosphat kommt nicht  
in Betracht, da sich dessen violette, wässrige Lösung unter  
Abscheidung des schwer löslichen grünen Orthophosphats  
rascher zersetzt, als sie durch die Ameisensäure reduziert  
wird. Ebenso zerfällt das Manganifluorid in wässriger Lösung  
unter Abscheidung eines braunschwarzen Niederschlages un-  
bekannter Zusammensetzung.<sup>1</sup>

Was die Ameisensäure selbst anbelangt, so ist ihre salz-,  
beziehungsweise komplexbildende Wirkung gegenüber dem  
dreiwertigen Mangan eine außerordentlich geringe. Um eine  
Lösung von Manganiformiat zu bekommen, muß man direkt  
von der konzentrierten Ameisensäure (Dichte 1.22) ausgehen  
und die Versuchstemperatur niedrig halten, widrigenfalls Hydro-  
lyse und Ausscheidung eines Niederschlages eintritt. Zur Dar-  
stellung des Manganiformiates wurde also die konzentrierte  
Ameisensäure mit etwas mehr als der nach der Beziehung



notwendigen Menge  $\text{MnSO}_4$ , in sehr wenig Wasser gelöst,  
versetzt und nach erfolgter Durchmischung das Permanganat,

<sup>1</sup> Nicklès, Compt. rend., 67 (1868), 448.

ebenfalls in möglichst wenig Wasser gelöst, unter Umschütteln zugegeben.

## 6. Versuch.

1  $\text{KMnO}_4$ , 15  $\text{MnSO}_4$ , 3000  $\text{HCHO}_2$  in 160 l.

$$\tau = 31.4^\circ.$$

$t$	$a-x$	$10^4k$
0	39.11	—
42	34.10	14.2
93	28.69	14.7
213	18.70	15.5
298	13.18	17.8
392	9.64	14.5
559	3.78	24.3

## 7. Versuch.

1  $\text{KMnO}_4$ , 15  $\text{MnSO}_4$ , 3000  $\text{HCHO}_2$  in 130 l.

$$\tau = 22.3^\circ.$$

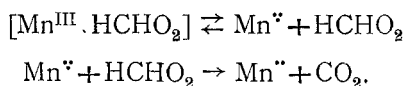
$t$	$a-x$	$10^4k$
0	39.06	—
68	35.01	5.4
252	28.59	5.4
456	22.00	5.6
658	16.82	5.7
811	13.84	5.5
1459	6.31	5.3
2142	2.70	5.4

Mittelwert 5.5

In 6 trat im Verlaufe der Reaktion infolge der größeren Verdünnung und der höheren Versuchstemperatur Hydrolyse ein. In 7 resultierte nach dem Vermischen eine klare, braune Lösung von Manganiformiat. Zwar entstand während des Hinzufügens von  $\text{MnSO}_4$  zur Ameisensäure ein Niederschlag von

Manganoformiat, der sich jedoch beim Umschütteln wieder löste. Kristalle dieses Körpers  $\text{Mn}(\text{CHO}_2) \cdot 2\text{aq}^1$  schieden sich in beiden Versuchen im Laufe der Reaktion allmählich an den Gefäßwänden ab. Die damit zusammenhängende Verminderung der Manganosalzkonzentration ist jedoch zu gering, um das Reaktionsbild zu beeinträchtigen.

Die  $k$ -Werte des Versuches 7 zeigen eine deutliche Konstanz. Der Zerfall des Manganiformiates in Manganosalz und Kohlensäure ist demnach eine Reaktion erster Ordnung. Nachdem gezeigt wurde, daß das Manganion außerordentlich rasch auf Ameisensäure einwirkt, so ist anzunehmen, daß jene monomolekulare Reaktion nach folgenden Zwischenreaktionen vor sich geht:



Etwas stärker als die komplexbildende Wirkung der Ameisensäure, aber noch immer sehr gering, ist diejenige der Schwefelsäure (vergl. Versuch 3 und 4). Die Einwirkung von Mangansulfat auf Ameisensäure soll nunmehr untersucht werden. Läßt man zu einer mit Schwefelsäure versetzten wässerigen Lösung von Mangansulfat Kaliumpermanganat fließen, so resultiert eine rote Lösung, welche sich je nach der Konzentration der Schwefelsäure entweder momentan oder nach einiger Zeit unter Abscheidung von  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  zersetzt. Erst bei einer molaren Konzentration der Schwefelsäure von  $\frac{800}{320}$  erhält man eine bei gewöhnlicher Temperatur beständige Lösung von denselben Eigenschaften wie jene, welche Fremy<sup>2</sup> durch Auflösen des zuerst von ihm auf anderem Wege dargestellten Manganomangansulfats,  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , in verdünnter Schwefelsäure erhielt. Der hydrolytische Zerfall dieser Lösung geht erst bei genügend hoher Temperatur vor sich. Die Einwirkung der klaren, roten Lösung auf Ameisensäure ist aus den beiden folgenden Versuchen zu ersehen.

<sup>1</sup> Heusser, Lieb. Ann., 266 (1891), 34.

<sup>2</sup> Compt. rend., 82 (1876), 475, 1231.

## 8. Versuch.

1  $\text{KMnO}_4$ , 72  $\text{NaCHO}_2$ , 7  $\text{MnSO}_4$ , 1000  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 320 l.

$$\tau = 12^\circ.$$

$t$	$a-x$	$10^4 k$
0	23·70	—
9	22·27	30
28	20·24	22
63	17·78	17
112	16·10	9
150	15·30	6
210	14·24	5
423	12·55	2·6
1883	8·28	1·3
3299	6·83	0·6
10199	3·88	0·3

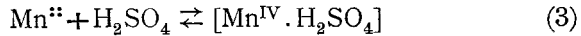
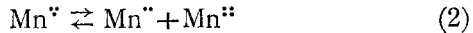
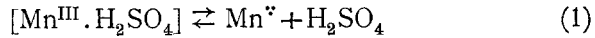
## 9. Versuch.

1  $\text{KMnO}_4$ , 60  $\text{NaCHO}_2$ , 10  $\text{MnSO}_4$ , 1000  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 320 l.

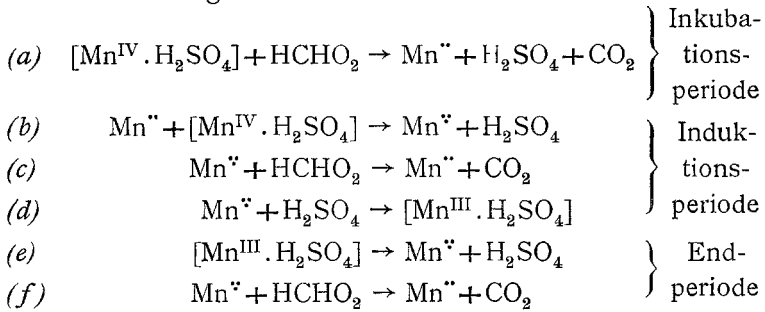
$$\tau = 40^\circ.$$

$t$	$a-x$	$10^4 k$
0	24·88	—
12	13·60	217
18	10·20	208
24	7·87	188
30	6·20	173
38	4·57	166
53	3·74	58
123	1·80	45

Der Verlauf der Reaktion ist in beiden Fällen durchaus nicht erster Ordnung, die  $k$ -Werte nehmen stetig und außerordentlich stark ab. Unter den gegebenen Bedingungen haben wir es eben nicht mit einer Mangansalzlösung zu tun, sondern es erfolgt die Ameisensäureoxydation durch die gleichzeitige Einwirkung von Mangano-, Mangani- und Mangansuperoxydsalz, welche miteinander im Gleichgewichte stehen:



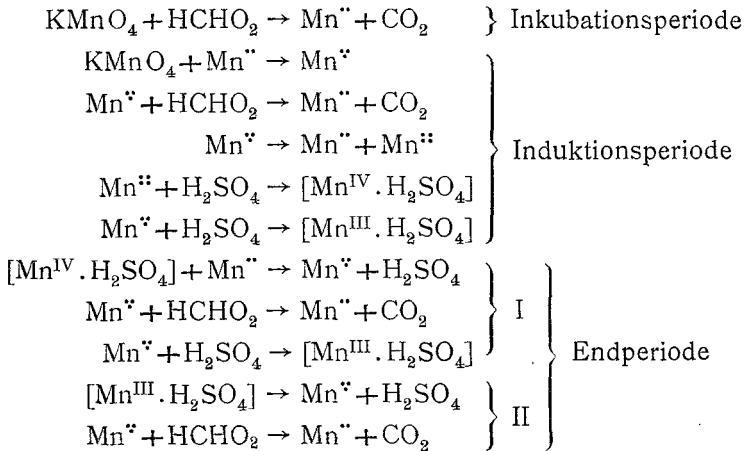
Den Mechanismus dieser Oxydation haben wir bereits aus Versuch 2, der Einwirkung von Mangansuperoxydsulfat auf Ameisensäure, kennen gelernt. Letzterer muß nach Abschnitt 2 wie folgt formuliert werden:



Nach Versuch 2 zeigen die Koeffizienten nach dem Eintritte des Maximums der Geschwindigkeit der Ameisensäureoxydation wieder stark abnehmende Werte. Die Oxydation der Ameisensäure muß demnach in der Induktionsperiode ungleich rascher erfolgen als in der Endperiode. Sobald alle drei Oxydationsstufen des Mangans gegeben sind, verlaufen die Reaktionen beider Perioden gleichzeitig. Die rascher verschwindenden Oxydationsstufen werden nach den Gleichgewichten (1), (2) und (3) wieder nachgebildet. In dem Maße, als während des Verlaufes des Reduktionsvorganges die Konzentrationen von  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  und  $\text{Mn}^{\text{III}}$  verringert werden, wird diejenige von  $\text{Mn}^{\text{II}}$  vergrößert. Gegen Schluß müssen daher die langsamen Reaktionen der Endperiode vorwiegend vor sich gehen und die Oxydationsgeschwindigkeit muß allmählich abnehmen.<sup>1</sup> Die Abnahme erfolgt nach Versuch 8 und 9 um so rascher, je langsamer der Reduktionsvorgang vor sich geht. So sinkt die Geschwindigkeit in 8 auf  $1/100$ , in 9 auf  $1/5$  des ursprünglichen Wertes.

<sup>1</sup> Analog zeigen die Koeffizienten der monomolekularen Reaktion des Manganioxalates größere, aber abnehmende Werte, wenn vorher durch Zugabe von Schwefelsäure die Bildung von  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  veranlaßt wird.

Auch in Versuch 1 werden nach Eintritt des Geschwindigkeitsmaximums sämtliche drei Oxydationsstufen des Mangans  $Mn^{II}$ ,  $Mn^{III}$  und  $Mn^{IV}$  vorhanden sein und dementsprechend muß die Permanganat-Ameisensäurereaktion in stark schwefelsaurer Lösung folgendermaßen formuliert werden:



Wiederholen wir den Versuch 9 unter allmählicher Vergrößerung der Konzentration des Manganosalzes, so muß nach Gleichgewicht (1), (2) und (3) die Konzentration des  $[Mn^{IV} \cdot H_2SO_4]$  verringert und die des  $[Mn^{III} \cdot H_2SO_4]$  vergrößert werden. Die Geschwindigkeitskoeffizienten müssen dann kleinere, aber konstantere Werte zeigen.

#### 10. Versuch.

1  $KMnO_4$ , 60  $NaCHO_2$ , 1000  $H_2SO_4$ , 50  $MnSO_4$  in 320 l.

$$\tau = 40^\circ.$$

$t$	$a-x$	$10^4 k$
0	31.70	—
8	29.60	37
22	26.90	30
46	23.62	24
86	19.52	21
136	15.79	18
201	12.10	18
287	8.62	17
384	6.10	16



11. Versuch.

$\text{KMnO}_4$ , 60  $\text{NaCHO}_2$ , 1000  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 150  $\text{MnSO}_4$  in 320 l.

$$\tau = 40^\circ.$$

$t$	$a-x$	$10^4k$
0	30·33	—
7	29·68	13·4
39	27·31	11·3
89	24·59	9·1
155	21·76	8·1
225	19·16	7·9
356	15·32	7·5
	12·09	7·2
657	9·35	7·0

12. Versuch.

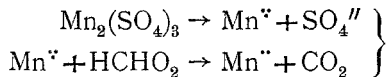
1  $\text{KMnO}_4$ , 60  $\text{NaCHO}_2$ , 1000  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , zirka 500  $\text{MnSO}_4$  in 320 l.

$\text{MnSO}_4$  als Bodenkörper.

$$\tau = 40^\circ.$$

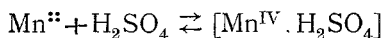
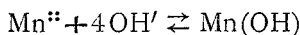
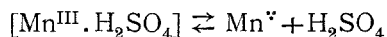
$t$	$a-x$	$10^4k$
0	29·58	—
14	28·86	7·6
76	25·92	7·5
159	22·69	7·0
274	19·01	6·7
413	15·35	6·7
527	12·91	6·6
772	8·95	6·5

In Versuch 12 hat sich die Reaktion bereits ganz einer Reaktion erster Ordnung genähert. Die Endwerte der Koeffizienten in 11 und 12 liegen einander so nahe, daß der kleinere derselben, 0·00065, mit ziemlicher Genauigkeit als der wahre Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten der monomolekularen Reaktion



für die molare Konzentration der Schwefelsäure zu  $1000/320$  und die der Ameisensäure zu  $60/320$  und für die Temperatur  $\tau = 40^\circ$  angesehen werden kann.

Aus den Gleichgewichten



ergibt sich, daß die Fällung von Braunstein um so leichter erfolgt, je geringer die Konzentration der Schwefelsäure und die des Manganosalzes ist. Waren bei der Konzentration von  $10/320$   $\text{MnSO}_4$  ungefähr  $1000/320$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  notwendig, so genügen bei der Konzentration von  $150/320$   $\text{MnSO}_4$  bereits  $600/320$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ , um die Fällung von  $\text{Mn}(\text{OH})_4$  zu verhindern.

### 13. Versuch.

1  $\text{KMnO}_4$ , 60  $\text{HCHO}_2$ , 600  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 150  $\text{MnSO}_4$  in 320 l.

$$\tau = 40^\circ.$$

$t$	$a-x$	$10^4 k$
0	20·05	—
9	18·50	39
30	15·45	37
64	12·19	30
110	8·96	29
160	6·51	28
231	4·42	24
300	3·20	21

Vergleicht man die Koeffizienten dieses Versuches mit denjenigen des Versuches 11, so zeigt eine Verminderung der Schwefelsäure eine Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die geschwindigkeitsvermindernde Wirkung der Schwefelsäure ist auf die komplexbildende Wirkung ihrer Anionen zurückzuführen und ein Beweis dafür, daß der Reduktion der Manganisalze deren elektrolitische Dissoziation vorausgeht,

daß also die Manganionen den wirksamen Bestandteil der Manganisalze bilden. Letzteres geht auch aus dem folgenden Versuche hervor.

## 14. Versuch.

1  $\text{KMnO}_4$ , 60  $\text{NaCHO}_2$ , 50  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , 10  $\text{MnSO}_4$ , 10  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 320 l.

$$\tau = 40^\circ.$$

$t$	$a-x$	$10^4k$
0	31·00	—
105	30·51	0·66

Zufolge der Gegenwart der Fluorionen, welche in Bezug auf das dreiwertige Mangan stark komplexbildend sind, ist die Geschwindigkeit eine sehr geringe. Der Versuch konnte nicht fortgesetzt werden, weil nach zwei Stunden die eingangs erwähnte Zersetzung des Manganifluorides eintrat.

**Die vollständige Reaktion Permanganat-Ameisensäure.**

Die Reduktion des Permanganats durch Ameisensäure soll zunächst bei Gegenwart wechselnder Mengen Schwefelsäure untersucht werden.

**Versuchsreihe.**

1  $\text{KMnO}_4$ , 60  $\text{NaCHO}_2$ ,  $n$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 320 l.  $\tau = 12^\circ$ .

## 15. Versuch.

$$n = 50.$$

$t$	$a-x$	$10^4k$	
0	26·72	—	} violett
1	25·80	152	
3·5	22·22	260	
6	20·17	210	} rotviolett
9	17·50	205	
16	13·90	143	} undurchsichtig
39	10·30	57	
112	8·55	11	} brauner Niederschlag

## 16. Versuch.

$n = 100.$

$t$	$a-x$	$10^4 k$	
0	27·75	—	} violett
2	26·61	91	
12	20·23	120	
13	19·67	122	} rot, trüb
17	17·70	118	
25	14·92	93	} brauner Niederschlag
88	8·00	43	
200	5·70	13	

## 17. Versuch.

$n = 250.$

$t$	$a-x$	$10^4 k$	
0	30·85	—	} violett
2	30·31	38	
25	20·73	72	
36	14·20	150	} rot, Trübung, Ausscheidung von Niederschlag
42	11·07	180	
50	7·90	183	
65	4·63	160	
114	2·59	52	
176	2·00	18	

## 18. Versuch.

$n = 500.$

$t$	$a-x$	$10^4 k$	
0	31·50	—	} violett
2	31·26	19	
13	29·32	25	
36	19·51	80	
50	11·88	150	
54	9·73	220	
65	5·65	210	} klare, rosenrote Lösung
80	3·50	140	
130	2·10	45	

19. Versuch.

$$n = 1000.$$

$t$	$a-x$	$10^4k$	
0	27·86	—	violett
4	26·46	56	
8	24·90	66	
14	21·90	93	
27	13·70	157	rosenrote Lösung
39	7·74	207	
80	4·30	62	
142	3·67	11	

20. Versuch.

$$n = 1500.$$

$t$	$a-x$	$10^4k$	
0	28·01	—	violett
2	26·64	109	
4	24·93	144	
7	22·01	180	
13	16·30	217	rote Lösung
15	14·69	226	
17	13·00	265	
22	9·30	291	
28	7·60	146	
126	5·20	17	
193	4·90	4	

21. Versuch.

1  $\text{KMnO}_4$ , 10  $\text{NaCHO}_2$ , 50  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 320 l.

$$\tau = 12^\circ.$$

$t$	$a-x$	$10^4k$	
0	46·38	—	violett
5	45·80	10	
16	44·20	14	
28	42·35	16	
44	40·25	14	
55	39·02	12	
70	37·42	12	Trübung
87	35·80	11	
121	33·13	10	
167	29·75	10	
213	26·77	9	

## 22. Versuch.

1  $\text{KMnO}_4$ , 500  $\text{NaCHO}_2$ , 200  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 100 l.

$$\tau = 12^\circ.$$

$t$	$a-x$	$10^4 k$	
0	37·70	—	violett
8	30·50	115	
15	15·88	405	
22	4·80	742	violettrot
26	3·60	312	
32	2·70	208	rot
38	2·40	85	
57	1·92	51	
80	1·72	21	
160	1·22	18	
330	0·92	7	
460	0·80	5	
1450	0·46	2	

## 23. Versuch.

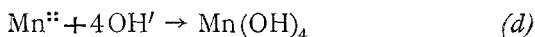
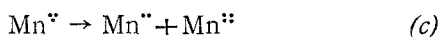
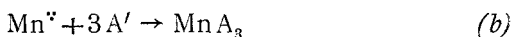
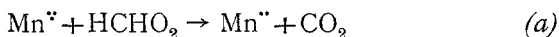
1  $\text{KMnO}_4$ , 60  $\text{NaCHO}_2$ , 1000  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 320 l.

$$\tau = 40^\circ.$$

$t$	$a-x$	$10^4 k$	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	
0	31·60	—	—	violett
2	29·09	179	1·34	
4	23·42	471	2·84	
7	13·60	790	3·27	
9	8·48	1020	2·55	
11	5·70	860	1·39	rot
16	4·40	230	0·4	
36	2·47	125	0·1	
64	1·95	37	0·02	

Wie die Versuche ergeben, bleibt zunächst die Farbe des Permanganats bestehen, während die Koeffizienten ansteigende

Werte zeigen.<sup>1</sup> Während dieses Teiles der Reaktion bildet sich Manganosalz, welches, wenn es eine genügende Konzentration erreicht hat, auf Permanganat unter Bildung von Manganiionen einwirkt. Ein Teil der letzteren wird zur energischen Oxydation der Ameisensäure verwendet, der andere bildet je nach den Versuchsbedingungen Verbindungen der Oxydationsstufen  $\text{Mn}^{\text{III}}$  und  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ :



Die Reaktionen der Induktionsperiode werden um so früher einsetzen und um so rascher verlaufen, je günstiger die Bedingungen für die Wegschaffung der Manganiionen liegen. In 15, wo die Manganiionen fast ausschließlich nach (c) und (d) reagieren, ist das Geschwindigkeitsmaximum nach 4 Minuten erreicht. Mit wachsender Azidität verschwindet das Permanganat immer weniger rasch, indem der Umsatz nach (d) geringer wird, so daß das Geschwindigkeitsmaximum in 18 erst nach einer Stunde eintritt. Bei noch höherer Schwefelsäurekonzentration tritt die Induktionsperiode wieder rascher ein, indem die Manganiionen zufolge der komplexbildenden Wirkung der Schwefelsäureanionen vorwiegend nach (b), (c) und (e) reagieren, was daraus ersichtlich ist, daß die Lösung während des ganzen Reaktionsverlaufes klar bleibt. In Versuch 20, wo die Schwefelsäurekonzentration am größten ist, erscheint das Geschwindigkeitsmaximum wieder nach zirka 22 Minuten.

Bei noch größerer Konzentration der Schwefelsäure reagieren die in der Induktionsperiode gebildeten Manganiionen ausschließlich nach (c) und (e). Wir erhalten dann während des Reaktionsverlaufes vorübergehend eine Lösung von Mangansuperoxydsulfat. Da letzteres auf Ameisensäure nach Versuch 2

<sup>1</sup> Um die Anfangsbeschleunigung besonders augenfällig zu demonstrieren, wurden bei Versuch 23 auch die Werte  $\Delta x/\Delta t$  ausgerechnet.

ebenso wie Permanganat unter Anfangsbeschleunigung reagiert, so zeigen die nachstehenden Versuche die interessante Erscheinung, daß während des Reduktionsvorganges die Koeffizienten zwei Maximalwerte durchschreiten.

## 24. Versuch.

1  $\text{KMnO}_4$ , 10  $\text{NaCHO}_2$ , 1700  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 320 l.

$$\tau = 12^\circ.$$

$t$	$a-x$	$10^4k$	
0	30·48	—	} violett
1	30·18	43	
10	27·10	52	
18	24·61	52	} braunrot
23	23·27	49	
32	20·78	55	
47	17·01	58	
70	11·82	69	} lichtgelb
80	9·90	77	
95	7·77	70	} rosenrot
126	6·56	24	

## 25. Versuch.

1  $\text{KMnO}_4$ , 60  $\text{NaCHO}_2$ , 1700  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 320 l.

$$\tau = 12^\circ.$$

$t$	$a-x$	$10^4k$	
0	29·70	—	} violett
2	27·73	149	
6	25·45	186	
9	24·20	109	} braunrot
14	21·65	161	
18	17·37	191	} rotgelb
30	14·34	208	
33	7·56	232	} rosenrot
137	7·00	111	



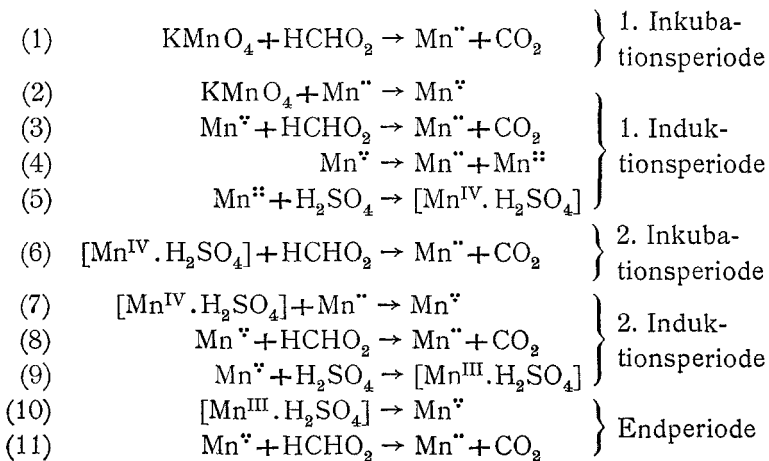
## 26. Versuch.

 1  $\text{KMnO}_4$ , 60  $\text{NaCHO}_2$ , 2000  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 320 l.

$$\tau = 12^\circ.$$

$t$	$a-x$	$10^4 k$	
0	30·71	—	} violett
0·5	27·68	902	
0·75	25·91	1150	
1	24·19	1190	
1·5	21·27	1120	} rotbraun
2	19·15	920	
3	16·01	778	
5	12·43	550	
7	11·20	226	} gelb
9	11·00	39	
20	10·80	7·3	
40	10·59	4·2	
90	9·72	7·4	} rosenrot
164	6·85	21·0	
292	6·48	1·9	

In Versuch 26 sind die beiden Geschwindigkeitsmaxima am ausgeprägtesten und muß dieser Verlauf demgemäß formuliert werden:



Die vorstehenden Versuche haben ergeben, daß die Reaktionen der Induktionsperiode dann einsetzen, wenn die während der Inkubationsperiode entstehenden Manganionen eine bestimmte Konzentration erreicht haben. Letztere wird um so geringer zu sein brauchen, je rascher die in der Induktionsperiode sich bildenden Manganionen wieder weggeschafft werden. Sind Fluorionen zugegen, welche nach Gleichung (b) unter Bildung von Manganfluorid reagieren, oder ist die Azidität eine derart geringe, daß die Manganionen nach Gleichung (c) und (d) unter Ausscheidung von Braunstein reagieren, so kann der Fall eintreten, daß die Induktionsperiode bei außerordentlich geringer Manganionenkonzentration einsetzt, daß also die Inkubationsperiode von zu kurzer Dauer ist, um in den Werten von  $k$  zum Ausdrucke zu kommen. Daß indessen auch in neutraler Lösung eine Anfangsbeschleunigung besteht, zeigt die infolge geringer Ameisensäurekonzentration langsamer verlaufende Reaktion des Versuches 31.

## 27. Versuch.

1  $\text{KMnO}_4$ , 2·5  $\text{NaCHO}_2$ , 50  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , 10  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 320 l.

$$\tau = 12^\circ.$$

$t$	$a-x$	$10^4 k$	
0	43·80	—	} violett
2	42·00	91	
12	34·15	90	
19	30·15	77	} rotbraun
38	23·01	62	
64	18·31	43	
122	13·72	22	
240	10·74	9	} gelbe Lösung mit braunem Bodensatz <sup>1</sup>
1020	9·47	0·7	

<sup>1</sup> Siehe S. 513, Fußnote 1.

28. Versuch.

1  $\text{KMnO}_4$ , 6  $\text{NaCHO}_2$ , 50  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , 25  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 320 l.

$$\tau = 12^\circ.$$

$t$	$a-x$	$10^4 k$	
0	45·87	—	} wie in Versuch 27
2	44·77	34	
11	42·11	30	
35	36·00	28	
84	27·41	24	
174	18·61	19	
304	13·00	12	

29. Versuch.

1  $\text{KMnO}_4$ , 60  $\text{NaCHO}_2$ , 50  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , 500  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 320 l.

$$\tau = 12^\circ.$$

$t$	$a-x$	$10^4 k$	
0	47·15	—	} wie in Versuch 27
6	45·50	26	
20	41·59	28	
42	36·38	27	
85	28·18	26	
147	20·12	24	
807	7·5	5	

30. Versuch.

1  $\text{KMnO}_4$ , 10  $\text{NaCHO}_2$  in 320 l.

$$\tau = 12^\circ.$$

$t$	$a-x$	$10^4 k$	
0	37·85	—	} violett
0·25	33·40	2196	
0·5	29·70	2040	
2	18·90	1309	} brauner Niederschlag
5	15·30	306	
10	15·18	8	
20	15·16	0·6	
$\infty$	15·15	—	

## 31. Versuch.

1  $\text{KMnO}_4$ , 2·5  $\text{NaCHO}_2$  in 320 l. $\tau = 12^\circ$ .

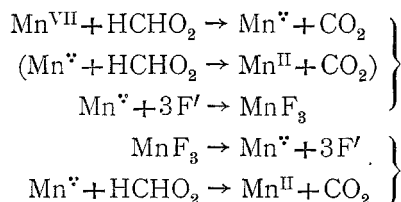
$t$	$a-x$	$10^4k$	
0	46·84	—	} wie in Versuch 30
0·5	45·98	155	
1	45·11	166	
2	43·40	168	
5	39·30	144	
10	34·00	126	
56	21·16	50	
$\infty$	18·75	—	

Daß in diesen Versuchen die Anfangsbeschleunigung nicht oder nur undeutlich zum Ausdrucke kommt, ist ferner auf zwei weitere Umstände zurückzuführen. Die induzierende Reaktion  $\text{Mn}^{\text{II}} + \text{Mn}^{\text{VII}}$  verläuft in alkalischer oder schwach saurer Lösung auch bei geringer Manganosalzkonzentration außerordentlich rasch.<sup>1</sup> In Abschnitt 2 wurde darauf hingewiesen, daß die nach der raschen Reaktion intermediär entstehenden Manganiionen nur zu einem geringen Teil auf Ameisensäure oxydierend wirken, sondern der Hauptmenge nach unter Bildung des Wenigerbeständigen, also unter Bildung von  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , beziehungsweise  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  reagieren. Ferner ist anzunehmen, daß das Permanganat während der Inkubationsperiode nicht direkt zu  $\text{Mn}^{\text{II}}$  reduziert wird, sondern daß sich vorübergehend ebenfalls  $\text{Mn}^{\text{V}}$  bildet. Verläuft die Reaktion der Inkubationsperiode langsam, so bilden sich aus den Manganiionen und der Ameisensäure die beständigsten Endprodukte, das sind  $\text{Mn}^{\text{II}}$  und  $\text{CO}_2$ . Da aber auch die Reaktion der Keimungsperiode in schwach saurer Lösung sehr rasch verläuft, so reagieren die intermediär entstehenden Manganiionen in Versuch 27, 28 und 29 vorwiegend unter Bildung von  $\text{MnF}_3$ , in Versuch 30 und 31 unter Bildung von  $\text{MnO}_2$ .

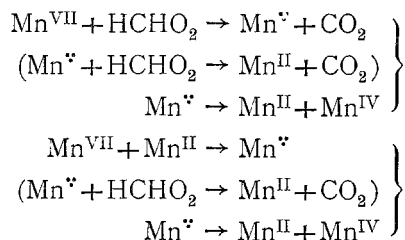
<sup>1</sup> Prinzip der oxydimetrischen Bestimmung des Mangans nach der Methode von A. Guyard [Bull. Soc. Chim., 6 (1863), 89; Chem. News, 8 (1863), 292] und J. Volhard (Lieb. Ann., 198 (1879), 318].

Unter den Bedingungen des Versuches 18 (molare Konzentration der Schwefelsäure zu  $\frac{500}{320}$ ) verlaufen sowohl  $\text{Mn}^{\text{VII}} + \text{HCHO}_2$  als auch  $\text{Mn}^{\text{VII}} + \text{Mn}^{\text{II}}$  am langsamsten, die vorübergehend gebildeten Manganiionen reagieren größtenteils nach  $\text{Mn}^{\text{v}} + \text{HCHO}_2 \rightarrow \text{Mn}^{\text{II}} + \text{CO}_2$  und das Geschwindigkeitsmaximum erscheint am deutlichsten ausgeprägt.

Die Reaktionen der Versuche 27, 28 und 29 sind daher folgendermaßen zu formulieren:

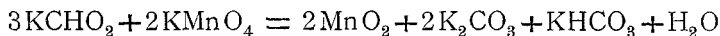


Die Reaktionen der Versuche 30 und 31 werden nach nachstehendem Schema vor sich gehen:



Jene Gleichungen, nach welchen die Manganiionen nur zu einem geringen Bruchteil reagieren, sind in Klammern gesetzt. In alkalischer oder schwach saurer Lösung wirkt das gefällte Mangansuperoxydhydrat auf Ameisensäure praktisch nicht weiter ein. In Versuch 30 und 31 ist dies dadurch zum Ausdruck gebracht worden, daß für die Zeit  $t = \infty$  für  $a-x$  der Oxydationswert des gebildeten Braunsteines gesetzt wurde. Da die Einwirkung von Manganosalz auf Permanganat in neutraler Lösung unter Bildung von  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  auch bei Abwesenheit von Ameisensäure quantitativ verläuft, so gewinnt es zufolge dieses Verhaltens den Anschein, als ob zwischen der Menge des reduzierten Permanganats, derjenigen der oxydierten Ameisensäure und der Menge des gebildeten Mangansuperoxydes stöchio-

metrische Beziehungen beständen, welche durch die Bruttogleichung



zum Ausdrucke kommen. Der maßanalytischen Bestimmung der Ameisensäure nach A. Lieben,<sup>1</sup> welcher die Formiate bei Gegenwart von Natriumcarbonat mit Permanganat titriert, ist diese Gleichung zu Grunde gelegt.

Im Gegensatze zur Oxalsäure wirkt die Ameisensäure auch in alkalischer Lösung reduzierend auf Permanganat. Die Endprodukte sind dieselben wie in neutraler oder natriumcarbonatalkalischer Lösung.

Ähnlich wie in sehr stark schwefelsaurer Lösung die Reduktion des Permanganats nicht in einem Zuge bis zu  $\text{Mn}^{\text{II}}$  erfolgt, sondern vorübergehend Mangansuperoxydsulfat erscheint, so entsteht in stark alkalischer Lösung zunächst Manganat, welches dann für sich weiter bis zu  $\text{Mn}(\text{OH})_4$  reduziert wird.

### 32. Versuch.

1  $\text{KMnO}_4$ , 10  $\text{NaCHO}_2$ , 0·5  $\text{NaOH}$  in 320 l.

$$\tau = 12^\circ.$$

	$a-x$	$10^4 k$	
0	37·90	—	} violett
0·5	29·75	2103	
1	25·10	1476	
3	16·85	866	} rot, allmählich Niederschlag
5	15·55	174	
10	15·17	22	
20	15·16	0·3	
$\infty$	15·16	—	

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 14 (1893), 746.

33. Versuch.

1  $\text{KMnO}_4$ , 10  $\text{NaCHO}_2$ , 2  $\text{NaOH}$  in 320 l.

$$\tau = 12^\circ.$$

$t$	$a-x$	$10^4k$	
0	37·90	—	} violett
0·25	32·95	2431	
0·5	30·40	1400	} blau
1	26·30	1260	
3	18·50	764	} Trübung
5	16·36	267	
10	15·35	55	
50	15·16	1	} Niederschlag
$\infty$	15·16	—	

34. Versuch.

1  $\text{KMnO}_4$ , 10  $\text{NaCHO}_2$ , 10  $\text{NaOH}$  in 320 l.

$$\tau = 12^\circ.$$

$t$	$a-x$	$10^4k$	
0	37·90	—	} violett
0·25	31·48	3224	
0·5	29·55	1099	} blau
1	28·10	437	
3	25·02	252	} klare, grüne Lösung
20	17·50	91	
100	15·26	20	} Trübung
300	15·16	0·1	
$\infty$	15·16	—	

35. Versuch.

1  $\text{KMnO}_4$ , 10  $\text{NaCHO}_2$ , 100  $\text{NaOH}$  in 320 l.

$$\tau = 12^\circ.$$

$t$	$a-x$	$10^4k$	
0	37·90	—	} violett
0·25	32·05	2912	
0·5	30·18	1044	} blau
20	22·60	64	
220	15·30	8	} klare, grüne Lösung
600	15·16	0·1	
$\infty$	15·16	—	

Die grüne Färbung der Lösung kommt dem Manganat zu; 30·3 ist der Titer, der stöchiometrisch der Reduktion von Permanganat (37·9) zu Manganat entspricht. In der klaren, grünen Lösung entsteht allmählich der braune Niederschlag des Mangansuperoxydes. Die blaue Farbe der Lösung entspricht der Mischfarbe des Permanganats und des Manganats.

Da die Einwirkung der Oxydationsstufen  $Mn^{IV}$  und  $Mn^{VII}$  auf Ameisensäure unter Keimungserscheinungen vor sich geht, so ist anzunehmen, daß auch die dazwischenliegende Oxydationsstufe  $Mn^{VII}$ , welche in saurer Lösung freiwillig in  $Mn^{IV}$  und  $Mn^{VII}$  zerfällt, auf Ameisensäure unter Anfangsbeschleunigung reagiert. Letztere kann in alkalischer Lösung allerdings ebensowenig und aus denselben Gründen nicht zur Entwicklung gelangen wie die des Permanganats.

Ameisensäure und Oxalsäure verhalten sich demnach gegenüber den verschiedenen Oxydationsstufen des Mangans ganz analog. Die Unterschiede sind bloß quantitativer Natur und kommen ganz besonders in der Dauer des praktischen Ablaufes der Keimungsperioden zum Ausdruck. Während die Geschwindigkeit der Keimungsreaktion Permanganat-Oxalsäure in alkalischer Lösung praktisch gleich Null ist und mit der Erhöhung der Azidität stetig zunimmt, ist die Geschwindigkeit der inkubierenden Permanganat-Ameisensäurereaktion in alkalischer Lösung ein Maximum, nimmt hernach mit wachsender Azidität ab, erreicht bei einer sehr hohen Wasserstoffionenkonzentration ein Minimum (Versuch 18), um dann wieder zuzunehmen. Die Geschwindigkeit der Keimungsreaktion Mangansuperoxyd-Oxalsäure ist dagegen in saurer Lösung außerordentlich groß, die der Mangansuperoxyd-Ameisensäurereaktion meßbar oder außerordentlich gering.

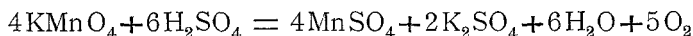
Auch die Geschwindigkeit der Manganisalz-Oxalsäurereaktion ist erheblich größer als die der Manganisalz-Ameisensäurereaktion.

Auf einen weiteren Unterschied wird im folgenden Abschnitt aufmerksam gemacht werden.

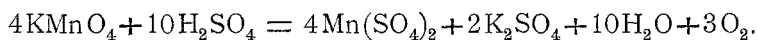


### Die Primäroxydation der Ameisensäure.

Das für die Reduktion von Permanganat durch Oxalsäure und Ameisensäure aufgestellte Reaktionsschema besitzt allgemeine Gültigkeit. Selbst die freiwillig unter Sauerstoffentwicklung stattfindende Zersetzung des Permanganats



verläuft unter Keimungserscheinungen. In stark schwefelsaurer Lösung geht diese Reduktion des Permanganats meßbar rasch bis zur Mangansuperoxydstufe vor sich, wie bereits E. Fremy<sup>1</sup> feststellte:



Nach Versuchen von C. Frye<sup>2</sup> ist anzunehmen, daß unter bestimmten Verhältnissen ein Teil des Sauerstoffes in Form von Ozon entweicht. Die bei dieser Reaktion entstehende Lösung von Mangansuperoxydsulfat wurde in Versuch 2 als Oxydationsmittel gegenüber Ameisensäure verwendet. Unter den gewählten Bedingungen waren zur Herstellung der Mangansuperoxydsulfatlösung drei bis vier Tage notwendig. Erwärmt man aber das Reaktionsgemisch, so kann die Reaktionsgeschwindigkeit bequem gemessen werden.

#### 36. Versuch.

1  $\text{KMnO}_4$ , 2000  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 320 l.

$$\tau = 31.4^\circ.$$

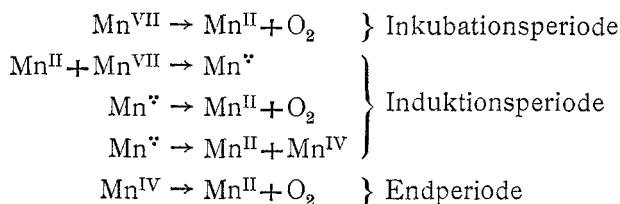
$t$	$a-x$	$10^4 k$	
0	43.00	—	} violett
21	42.17	4.0	
39	41.33	4.9	
64	40.10	5.3	
99	37.68	7.7	} rotviolett
135	35.03	8.8	
173	31.94	10.5	

<sup>1</sup> Compt. rend., 82 (1876), 475, 1231.

<sup>2</sup> Chem. News, 73 (1896), 122.

$t$	$a-x$	$10^4 k$	
295	22·92	11·8	} gelbbrot
403	18·81	8·0	
518	16·90	4·0	
600	16·28	2·0	} gelb
1403	15·68	0·2	
2048	15·67	0·004	

Die Werte der Koeffizienten  $k$  zeigen ganz unzweifelhaft das Bestehen einer Anfangsbeschleunigung oder einer Keimungsperiode. Für den Zerfall des Permanganats gilt demnach wieder unser Schema:

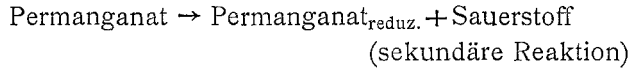
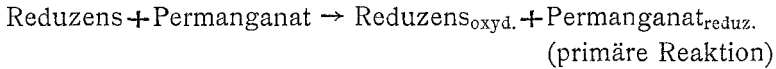


Die Geschwindigkeit der Reaktionen der Endperiode ist unter obigen Bedingungen praktisch gleich Null. Man erhält daher eine Lösung der Oxydationsstufe  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ . Bei höherer Temperatur führt die Zersetzung noch weiter und es resultiert die rosenrote Lösung von Mangansulfat und Manganosulfat.

Langsamer als in saurer Lösung verläuft die freiwillige und unter Sauerstoffentwicklung stattfindende Zersetzung des Permanganats in neutraler Lösung. Diesem Umstand ist die Unbeständigkeit des Titors der Permanganatlösungen der Maßanalyse zuzuschreiben. Daß auch diese Zersetzung, welche im Lichte rascher erfolgt als im Dunkeln, unter Keimungserscheinungen vor sich geht, steht vollkommen fest. Die Zersetzung geht rascher vor sich, wenn sie einmal im Gang ist. Soll daher eine Permanganatlösung ihren Titer möglichst beibehalten, so muß sie von den die Induktion einleitenden Niederschlägen der Manganoxyde filtriert werden.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> H. Morse, A. Hopkins und M. Walker, Amer. Chem. Journ., 18 (1896), 401. Vergl. ferner: Péan de Saint-Gilles, Compt. rend., 46 (1858), 624, 808 und 1143, 47 (1858), 554; B. Grützner, Arch. Pharm., 231 (1892), 321; F. A. Gooch und E. W. Danner, Amer. Journ. Science (Sill.), [3], 44

Schließlich kann die langsam verlaufende Zersetzung des Permanganats durch eine induzierend wirkende Reaktion nach dem Induktionsschema



beschleunigt werden. Permanganat erscheint als Akteur und Akzeptor und das Reduktionsmittel als Induktor. Es ist nun auffallend, daß die Induktion ausbleibt, wenn die primäre Reaktion sehr rasch verläuft, wie dies etwa bei der Oxydation von Ferrosalzen<sup>1</sup> und Jodwasserstoff der Fall ist. Die induzierte Sauerstoffentwicklung erreicht aber meßbare Beträge, wenn die primäre Reaktion nur langsam vor sich geht. So konnten V. Meyer und M. v. Becklinghausen<sup>2</sup> bei der Reduktion von Permanganat durch Wasserstoffgas eine ganz erhebliche Sauerstoffentwicklung konstatieren. Dieser Zusammenhang zwischen dem Werte des Induktionsfaktors und der Geschwindigkeit des Induktionsvorganges scheint gesetzmäßig zu sein.<sup>3</sup>

Der Mechanismus der Reduktion des Permanganats ist in allen Fällen von der Natur des zur Anwendung gelangenden

---

(1893), 301; C. Meineke und K. Schröder, *Zeitschr. öffentl. Chem.*, *3* (1897), 5; L. L. De Koninck und C. Meineke, *Lehrbuch* (Berlin, 1899), I, 381, 470; J. C. Olsen, *Amer. Chem. Journ.*, *29* (1903), 242.

<sup>1</sup> A. Skrabal, *Zeitschr. analyt. Chem.*, *42* (1903), 387. Nur unter ganz extremen Bedingungen konnten W. Manchot und O. Wilhelms [*Lieb. Ann.*, *325* (1902), 113] auch bei der Reaktion Permanganat-Ferrosulfat eine Sauerstoffentbindung feststellen.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges., Berl.*, *29* (1896), 2549. Vergl. ferner: H. N. Morse, *Ber. deutsch. chem. Ges., Berl.*, *30* (1897), 48; H. N. Morse und C. L. Reese, *Amer. Chem. Journ.*, *20* (1898), 521; H. Hirtz und V. Meyer, *Ber. deutsch. chem. Ges., Berl.*, *29* (1896), 2828; V. Meyer und E. Saam, *Ber. deutsch. chem. Ges., Berl.*, *30* (1897), 1935; K. Frenzel, S. Fritz und V. Meyer, *Ber. deutsch. chem. Ges., Berl.*, *30* (1897), 2515; H. N. Morse und H. G. Byers, *Amer. Chem. Journ.*, *23* (1900), 313.

<sup>3</sup> A. Skrabal, *Zeitschr. Elektrochem.*, *11* (1905), 655.

Reduktionsmittels unabhängig, nicht aber die Geschwindigkeit. Aus der Tatsache, daß bei der Oxydation der Oxalsäure durch Permanganat die Konzentration der ersteren innerhalb weiter Grenzen ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit des Vorganges ist, darf geschlossen werden, daß bei der Permanganat-Oxalsäurereaktion die Primärreduktion des Oxydationsmittels oder die Nachbildung der Manganionen geschwindigkeitsbestimmend ist.

Um die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Ameisensäureoxydation von der Konzentration der Ameisensäure zu untersuchen, wäre es am zweckmäßigsten, letztere in Versuch 7 zu variieren, was jedoch insofern nicht durchführbar ist, als eine Erhöhung der Konzentration nicht mehr möglich, eine Verminderung der Konzentration der Ameisensäure Hydrolyse und Ausscheidung von Niederschlag zur Folge hat. Dagegen kann die Ameisensäurekonzentration in Versuch 11, der Einwirkung von Mangansulfat auf Ameisensäure, leicht variiert werden.

### 37. Versuch.

1  $\text{KMnO}_4$ , 180  $\text{NaCHO}_2$ , 1000  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 150  $\text{MnSO}_4$  in 320 l.

$$\tau = 40^\circ.$$

$t$	$a-x$	$10^4k$
0	30·15	—
21	25·64	33·5
54	21·04	26·0
88	17·51	23·5
170	11·70	21·4
284	6·89	20·2
377	4·51	19·8
513	2·43	19·7
627	1·50	18·4

In Versuch 37 wurde unter Beibehaltung aller andern Versuchsbedingungen die Ameisensäurekonzentration gegenüber Versuch 11 auf das Dreifache erhöht. Die  $k$ -Werte in 37 sind nun für gleiche  $(a-x)$ -Werte fast genau dreimal so groß als

jene in Versuch 11. Der Gang der Werte ist in beiden Versuchen derselbe. Die Geschwindigkeit der Ameisensäureoxydation ist der ersten Potenz der Konzentration der Ameisensäure proportional. Für die Permanganat-Ameisensäurereaktion ist daher die Primäroxydation der Ameisensäure geschwindigkeitsbestimmend. Jener geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion geht die Primärreduktion des Oxydationsmittels voraus.

Auch dieser Unterschied im Verhalten der Oxalsäure und der Ameisensäure gegenüber den Oxydationsstufen des Mangans dürfte in letzter Linie kein prinzipieller sein, denn die Geschwindigkeit der Oxalsäureoxydation scheint bei sehr kleiner Oxalsäurekonzentration von der letzteren abhängig zu sein, während die Induktionsversuche 3 erwarten lassen, daß sich bei sehr großer Ameisensäurekonzentration, welche praktisch nicht mehr zugänglich zu sein braucht, eine Unabhängigkeit der Geschwindigkeit von der Konzentration der Ameisensäure einstellt.

Eine andere, noch zu beantwortende Frage ist die nach dem durch die Oxydation der Ameisensäure primär entstehenden Produkte. Andeutungen, daß die primär sich bildende Oxydationsstufe höher wie  $\text{CO}_2$  liegt — wie sie bei der Permanganat-Oxalsäurereaktion vorhanden sind —<sup>1</sup> fehlen bei der analogen Reaktion Permanganat-Ameisensäure. Nachdem die Kohlensäure selbst zu stabil ist, um primär entstehen zu können, die Ameisensäure aber als Hydrat der Oxydationsstufe CO aufzufassen ist, so kann nur  $\text{C}_2\text{O}_3$ , die Oxydationsstufe der Oxalsäure, als Primäroxydstufe hingestellt werden. Daß bei der Oxydation der Ameisensäure die Oxydationsstufe der Oxalsäure primär entsteht, dafür sprechen folgende Umstände:

1. Besitzt die Oxalsäure den Charakter eines Primäroxydes, nachdem sie in die beiden äußeren Oxydationsstufen CO (beziehungsweise Ameisensäure) und  $\text{CO}_2$  zerfällt.

---

<sup>1</sup> G. v. Georgievics und L. Springer, Monatshefte Chem., 21 (1900), 419; J. H. Kastle und W. A. Beatty, Amer. Chem. Journ., 24 (1900), 182; W. P. Jorissen und L. T. Reicher, Zeitschr. Farb. Textil-Chem., 2 (1903), 431; A. Skrabal, Zeitschr. anorg. Chem., 42 (1904), 54.

2. Bildet sich Oxalsäure bei der Oxydation der Mehrzahl der organischen Stoffe durch Permanganat und andere Oxydationsmittel.

3. Läßt sich die Bildung der Oxalsäure auch bei der Oxydation der Ameisensäure dann nachweisen, wenn erstere von dem angewandten Oxydant nur langsam wegoxydiert wird, was etwa bei der Reaktion Salpetersäure-Ameisensäure der Fall ist.

4. Entspricht diese Annahme dem einfachsten Reaktionsmechanismus, nach welchem in der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion das Manganion eine Oxydationseinheit an die Ameisensäure unter Bildung des Primäroxides abgibt, und der Tatsache, daß die Geschwindigkeit der Oxydation der Ameisensäure der ersten Potenz der Konzentration der letzteren und der des Manganisalzes proportional ist.

Um die während eines Oxydations-Reduktionsvorganges intermediär entstehenden, unbeständigen Zwischenprodukte zum Zwecke der Identifizierung in beständigere Formen überzuführen, scheint der folgende Weg am gangbarsten zu sein. Die während der Reduktion des Permanganats primär entstehenden Manganionen können dadurch in die beständige Form der Manganisalze übergeführt werden, daß man den Reduktionsvorgang durch Zusatz von Manganosalzen rasch erfolgen läßt (vergl. Abschnitt 2). Analog können die durch die Oxydation des Reduktionsmittels entstehenden Primäroxide nur dann die beständige Form annehmen, wenn die Oxydation hinreichend schnell vor sich geht. Letzteres trifft für die Autinduktion am ehesten zu. In der Tat erreicht die Konzentration des Primäroxides der Oxalsäure bei der Autinduktion der Reaktion Permanganat-Oxalsäure ein Maximum. Bei der Oxydation der Ameisensäure kann aber während der Autinduktion darum keine Oxalsäure gebildet werden, weil, wie gezeigt wurde, letztere in saurer Lösung von den mittleren Oxydationsstufen des Mangans außerordentlich rasch wieder wegoxydiert werden müßte.<sup>1</sup> Dagegen könnte bei der

<sup>1</sup> Die Bildung der Oxalsäure während der Autinduktionsperiode läßt sich jedoch an der analogen Salpetersäure-Ameisensäurereaktion zeigen. Bringt man Ameisensäure und Salpetersäure zusammen, so zeigt sich zunächst keine

Autinduktion in alkalischer Lösung die Bildung von Oxalsäure erwartet werden. Tatsächlich läßt sich bei der Oxydation von Glycerin<sup>1</sup> und andern organischen Stoffen<sup>2</sup> durch Permanganat in alkalischer Lösung die Bildung der Oxalsäure zeigen. Versuche, die mit Permanganat und alkalischer Formiatlösung unter wechselnden Bedingungen angestellt wurden, verliefen aber ohne Resultat. Dieser Umstand ist wohl darauf zurückzuführen, daß, wenn es auch zur Bildung von Oxalaten kommt, letztere »induziert« wegoxydiert werden müssen. Die in alkalischer Lösung verlaufende Induktion: Permanganat-Aktor, Formiat-Induktor, Oxalat-Akzeptor wurde von S. Hoogewerff und W. A. van Dorp<sup>3</sup> festgestellt. Die Koppelung dieser induzierten Reaktion ist durch die während der Reduktion des Permanganats durch Ameisensäure entstehenden Manganionen und der Reduktion der letzteren durch Oxalsäure gegeben.<sup>4</sup>

### Zusammenfassung.

Der Mechanismus der Reduktion von Kaliumpermanganat ist von der Natur des Reduktionsmittels unabhängig.

Gegenüber Permanganat verhält sich die Ameisensäure analog der Oxalsäure.

Sowohl die Einwirkung des Permanganats als auch die des Mangansuperoxyds auf Ameisensäure läßt eine deutliche Keimungs- oder Inkubationsperiode erkennen.

---

Einwirkung. In dem Maße, als während dieser langsamen Reaktion die niederen Oxydationsstufen des Stickstoffes gebildet werden, tritt nach einiger Zeit eine außerordentlich stürmische Reaktion ein. Hemmt man nach dieser Autinduktionsperiode die Geschwindigkeit des Vorganges durch Verdünnen des Reaktionsgemisches mit kaltem Wasser, so kann man unter den Oxydationsprodukten der Ameisensäure die Oxalsäure nachweisen [M. Ballo, Ber. deutsch. chem. Ges., Berl., 17 (1884), 6]. Auf die Kinetik dieser Reaktion soll gelegentlich zurückgekommen werden.

<sup>1</sup> J. A. Wanklyn und W. Fox, Chem. News, 53 (1885), 15; R. Benedikt und R. Zsigmondy, Chem. Zeit., 9 (1885), 975.

<sup>2</sup> Vergl. G. Vortmann, Chem. Analyse org. Stoffe. Leipzig und Wien, 1891.

<sup>3</sup> Lieb. Ann., 204 (1880), 94.

<sup>4</sup> Vergl. auch F. Kessler, Pogg. Ann., 119 (1863), 218.

Die Oxydation der Ameisensäure durch die Oxydationsstufe des dreiwertigen Mangans ist die einzige Reaktion, von der mit Sicherheit angenommen werden kann, daß sie ohne Anfangsbeschleunigung vor sich geht.

Die Einwirkung aller höheren Oxydationsstufen des Mangans sowie die der Manganisalze erfolgt zunächst unter Bildung von Manganion.

Das Manganion wirkt auf Ameisensäure rascher oxydierend als jede andere Oxydationsstufe des Mangans.

Die Einwirkung von Manganisalz auf Ameisensäure ist bei konstanter Ameisensäurekonzentration eine Reaktion erster Ordnung.

Die Geschwindigkeit der Oxydation ist innerhalb der zugänglichen Grenzen der ersten Potenz der Ameisensäurekonzentration proportional.

Die freiwillige und unter Sauerstoffentwicklung erfolgende Zersetzung des Kaliumpermanganats verläuft unter Keimungserscheinungen.<sup>1</sup>

---

Wir fühlen uns veranlaßt, unserem hochverehrten Lehrer und Vorstand des Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. Georg Vortmann, für die Unterstützung, welche uns während der Ausführung obiger Untersuchungen zu teil wurde, an dieser Stelle unseren Dank auszusprechen.

---

<sup>1</sup> Während der Drucklegung dieser Abhandlung erschien von D. Vordländer, G. Blau und T. Wallis (Lieb. Ann. 345 [1906], 261) eine Arbeit, welche sich u. a. auch mit der freiwilligen Zersetzung der Permangansäure befaßt. Aus den Angaben dieser Autoren über die von ihnen angestellten Geschwindigkeitsmessungen geht ebenfalls das Bestehen einer Anfangsbeschleunigung hervor. Die von ihnen hinsichtlich des Reaktionsmechanismus ausgesprochenen Vermutungen decken sich im wesentlichen mit dem von uns auf p. 536 gegebenen Reaktionsschema.

---