Über die Primäroxydtheorie der Oxydationsprozesse.

Von

ANTON SKRABAL.

Mit 6 Figuren im Text.

Im Jahre 1900 hat LUTHER¹ die Stoffe mit mehreren Oxydationsstufen untersucht. Er kam zu dem Resultat, daß eine mittlere Oxydationsstufe, welche unter den Versuchsbedingungen freiwillig in die beiden äußeren zerfällt, ein stärkeres Oxydationsmittel als die höchste und ein stärkeres Reduktionsmittel als die tiefste Oxydationsstufe ist. „Man kann also durch Oxydation ein stärkeres Reduktionsmittel erhalten, und durch Reduktion ein stärkeres Oxydationsmittel.“ Ich führe als Beispiel einige derartige mittlere Oxydationsstufen an:

Anrochlorid $\longrightarrow$ Gold + Anrichlorid,
Kuprosalz $\longrightarrow$ Kupfer + Kuprisalz,
Hypochlorit $\longrightarrow$ Chlorid + Chlorat,
Chlorat $\longrightarrow$ Chlorid + Perchlorat,
Perchlorat $\longrightarrow$ Chlorid + Sauerstoff,
Hydroperoxyd $\longrightarrow$ Wasser + Sauerstoff,
Schwefelige Säure $\longrightarrow$ Schwefel + Schwefelsäure,
Mangansäure $\longrightarrow$ Mangansuperoxyd + Permangansäure,
Salpetrige Säure $\longrightarrow$ Stickoxyd + Stickstoffdioxyd,
Aldehyd $\longrightarrow$ Alkohol + Säure,
Oxalsäure $\longrightarrow$ Kohlenoxyd + Kohlensäure,
Oxalsäure $\longrightarrow$ Ameisensäure + Kohlensäure.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **34**, 488 und **36**, 385.

Es ist auffallend, daß bei Oxydationsprozessen gerade jene mittleren Oxydationsstufen „zunächst“ oder „primär“ entstehen.¹ Letztere sollen aus diesem Grunde „Primäroxide“ genannt werden.²

Sollte einmal während eines Oxydationsvorganges die Bildung einer Primäroxidverbindung nicht beobachtet werden, so werden wir im Sinne des Reaktionsstufengesetzes annehmen können, daß die Reaktion zwar über ein Primäroxid vor sich ging, daß aber der Zerfall desselben in demselben Maße erfolgte wie dessen Bildung. Ob nun eine Primäroxidverbindung mehr oder weniger rasch zerfällt, oder ob umgekehrt aus zwei äußeren Oxydationsstufen die Bildung einer Primäroxidverbindung erfolgt, ist von den elektrolytischen Dissoziationsverhältnissen abhängig. So ist in der Reaktion

das Gleichgewicht stark auf der rechten Seite der Gleichung gelegen.³ Die Reaktion verläuft aber auch umgekehrt, wenn das Kupferoxydul in Form wenigdissoziierter Verbindungen oder komplexer Ionen⁴ (CuCl_2' , CuCl_3'') auftreten kann. Unsere Gleichgewichte beziehen sich demnach auf die elementaren Ionen.

Da nun bei Oxydationsvorgängen Primäroxidionen nach einem Gleichgewichte entstehen und nach einem anderen wieder zerfallen oder in komplexe Verbindungen übergehen, so können wir aus den Gleichgewichtsverhältnissen auf die relative Geschwindigkeit der in Betracht kommenden Zwischenreaktionen schließen.

An einigen Beispielen soll dieser Satz besprochen werden. Betrachten wir die Bildung von Kuprosalz aus Kuprichlorid, Salzsäure und Kupfer, so handelt es sich um folgende Reaktionen:

Sowohl in (1) als auch in (2) ist das Gleichgewicht stark auf der rechten Seite der Gleichung gelegen. Nach der kinetischen

¹ Daß die „Primäroxide“ als die unter den gegebenen Umständen am wenigsten beständigen Oxydationsstufen zunächst entstehen, steht im Einklange mit dem OSTWALDSCHEN Reaktionsstufengesetz. *Zeitschr. phys. Chem.* **22**, 306.

² Die Bedeutung der Primäroxide für die Oxydationsprozesse hat LUTHER zuerst erkannt. Vergl. *Zeitschr. phys. Chem.* **36**, 393, Fußnote 1.

³ BODLÄNDER und STORBECK, *Z. anorg. Chem.* **31** (1902), 1 u. 458.

⁴ Wir wollen unter einem komplexen Ion im weiteren Sinne auch jedes sauerstoffhaltige Anion verstehen.

Auffassung des chemischen Gleichgewichtes müssen wir annehmen, daß beide Vorgänge im Sinne des oberen Pfeiles ungleich rascher erfolgen als im entgegengesetzten Sinne. Setzen wir voraus, daß unsere Reaktion mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft, so kommt letztere dem Vorgang

zu, während die Zwischenaktion

ungleich rascher erfolgt.

Noch anschaulicher wird das Reaktionsbild, wenn wir die „freie Energie“ der hylotropen Formen, welche unser System durchläuft, auf einer vertikalen Geraden auftragen. Bezeichnen wir der Kürze

Fig. 1.

Es bildet sich zufolge des Gleichgewichtes $A \rightleftharpoons B$ eine Spur B . Letztere geht fast vollständig in C über. Dadurch wird das Gleichgewicht $A \rightleftharpoons B$ gestört, und es muß sich wieder etwas B nachbilden u. s. w. Aus unserem Schema ist nun zu ersehen, daß, wenn der Vorgang $A \rightarrow C$ mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft, letztere dem durch den aufsteigenden Pfeil angedeuteten Vorgang $A \rightarrow B$ zukommt, während der durch den sinkenden Pfeil angezeigte Vorgang $B \rightarrow C$ unmeßbar rasch erfolgt.

Wie wir noch sehen werden, scheinen die Verhältnisse bei allen Oxydationsprozessen, gleichgültig ob dieselben meßbar, unmeßbar rasch oder unmeßbar langsam verlaufen, stets so zu liegen, daß der Zerfall der elementaren Primäroxidionen in zwei äußere Stufen oder deren Überführung in komplexe Ionen oder undissoziierte Verbindungen ungleich rascher erfolgt als die entgegengesetzten Vorgänge, zufolge deren sie sich bilden.

Ein anderes Beispiel bietet die Einwirkung von Chlor auf Wasser. Arbeitet man bei größerer OH^- -Ionenkonzentration, also in alkalischer Lösung, so gehen die Primäroxydionen in komplexe Anionen über und zerfallen in diesem Zustande nur allmählich in zwei äußere Oxydationsstufen:

Diesen komplexen Formen liegen die elementaren Primäroxydionen, Cl' , $\text{Cl}^{\cdots}$ und $\text{Cl}^{\cdots\cdots}$ zugrunde.¹ Unterläßt man den Alkalizusatz, so kann zufolge der im Lauf

der Reaktion sich bildenden Wasserstoffionen die Komplexbildung nur in geringem Maße vor sich gehen, und nachdem die elementaren Primäroxydionen rascher zerfallen würden, als sie entstehen können, so werden wir ihre Bildung nicht

Fig. 2.

beobachten. Wir haben demnach für die Zersetzung des Chlorschwefels folgendes Schema (Fig. 2): $A \longrightarrow B \longrightarrow C \longrightarrow D \longrightarrow E$

Die Bruttoreaktion $A \longrightarrow E$ verläuft in folgenden Stufen:

Die Ergebnisse von WITTEW² stimmen mit diesen Schema überein.

Wesentlich anders gestaltet sich der Verlauf, wenn, wie bei Gegenwart von Alkali, die Bedingungen für die Bildung komplexer Verbindungen der Primäroxyde günstig liegen. Die Gleichgewichte,

¹ Über die Berechtigung der Annahme derartiger vielwertiger Ionen vergl. OSTWALD, Grundriss, 3. Aufl., (1899), S. 441. Speziell über Halogenationen vergl.: JAKOWKIN, *Zeitschr. phys. Chem.* **29** (1899), 613. — STIEGLITZ, *Journ. Am. Chem. Soc.* **23** (1901), 797. — NOYES und LYON, *Journ. Am. Chem. Soc.* **23** (1901), 460. — WALDEN, *Zeitschr. phys. Chem.* **43** (1903), 385.

² *Pogg. Ann.* **94** (1855), 598. Vergl. ferner: BUNSEN und ROSCOE, *Pogg. Ann.* **96** (1855), 373. — POPPER, *Lieb. Ann.* **227** (1885), 161.

welche zwischen den einzelnen hylotropen Formen unseres Systems (Fig. 3) bestehen, können durch folgendes Schema dargestellt werden:

So verläuft der unmeßbar rasche Vorgang $A \longrightarrow F$ nach folgendem Schema:

Während nun die Reaktion bis zur Bildung von F (in der Wärme bis zur Bildung von G) fast momentan verläuft, gestaltet sich von

da ab der Reaktionsverlauf so langsam, daß wir ihn nicht abwarten können. Es ist dies jene allgemeine Erscheinung, daß die anfangs so rasch verlaufenden Vorgänge ihre endliche Gleichgewichtslage viel später erreichen.

* ↑	—24 OH' + 12 Cl' + 12 Cl'	B
	—24 OH' + 20 Cl' + 4 ClO ₃ '	C
	—24 OH' + 21 Cl' + 3 ClO ₄ '	D
	—24 OH' + 12 Cl ₂	A
↓ *	—12 H ₂ O + 12 Cl' + 12 ClO'	F
	—12 H ₂ O + 20 Cl' + 4 ClO ₃ '	G
	—12 H ₂ O + 21 Cl' + 3 ClO ₄ '	H
	—12 H ₂ O + 24 Cl' + 6 O ₂	E

Fig. 3.

Aus Figur 3 läßt sich herauslesen, was geschieht, wenn wir den hylotropen Formen F , G und H , etwa dem Chlorat, Salzsäure, welche ionisierend wirkt, zusetzen. Es wird sich in diesem Falle aus G (Fig. 3)

mit meßbarer Geschwindigkeit C (Fig. 2) bilden. Letztere Form wird aber nur zum ganz geringen Teil über D nach E gehen, sondern weiter rascher über B die weniger beständige Form A erreichen. Ist erst alles G (Fig. 3) in A (Fig. 2) übergeführt, so wird nun der bei der Zersetzung des Chlorwassers beschriebene langsame Vorgang eintreten.

Für die Bildung von Chlorat aus Hypochlorit würde sich nach Fig. 3 folgendes Reaktionsschema ergeben:

Für alle anderen Vorgänge läßt sich auf die gleiche Art ein Reaktionsbild gewinnen.

Bei Besprechung des Gleichgewichtes $2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$ haben wir gesehen, daß, je nach den Versuchsbedingungen, die Reaktion sowohl in dem einen als auch in dem anderen Sinne verlaufen kann. Ebenso entspricht auch die Reaktion

einem Ionengleichgewichte, welches fast ganz auf der linken Seite der Gleichung gelegen ist, denn Hypochlorite geben mit Salzsäure Chlor. Wir können aber die Reaktion auch im entgegengesetzten Sinne verlaufen lassen, wenn wir das Primäroxydion Cl^+ durch Zusatz von Alkali in die komplexe Form ClO^- überführen.

Fast man diese Erscheinungen zusammen, so kann man sagen: Durch Änderung der Versuchsbedingungen können Primäroxyde nach derselben Gleichung, nach welcher sie sich bilden, auch wieder zerfallen, und umgekehrt kann ihre Bildung wieder nach einer Zerfallsgleichung vor sich gehen.

Nach diesen Erläuterungen mehr allgemeiner Natur soll die Primäroxydation der Elemente Mangan, Eisen und Chrom eingehender besprochen werden.¹

Was zunächst das Mangan anbelangt, so zeigen zwei Oxydationsstufen, die Mangansäure und das Manganoxyd, den Charakter der Primäroxyde, denn beide Oxydationsstufen sind sehr unbeständig und geneigt, in zwei äußere Stufen zu zerfallen:

Es wird uns demnach die Darstellung nur solcher Verbindungen dieser Primäroxyde gelingen, welche entweder schwerlöslich, wenig dissoziiert oder stark komplex sind. Da MnO_3 ein Oxyd mit stark sauren Eigenschaften ist, so liegt es nahe, dieses in Form eines sauerstoffhaltigen Anions zu gewinnen. Ein solches Anion ist dasjenige der Mangansäure MnO_4^- .

Es ist bekannt, daß bei oxydierenden Schmelzen zunächst Manganate entstehen. Ferner bildet sich bei der Einwirkung von Hydroperoxyd auf Braunstein und Schwefelsäure MnO_3 primär:²

¹ Vergl. A. SKRABAL, *Österr. Chem. Zeitg.* **1903**, 533.

² MANCHOT, *Lieb. Ann.* **325** (1902), 93.

Weit häufiger entsteht durch Oxydation von Manganosalzen primär Manganisalz. Es gelingt die Herstellung der schwerlöslichen Verbindungen des dreiwertigen Mangans wie Mn_2O_3 und dessen Hydrate, Manganiortophosphat¹ $\text{MnPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, saures Mangani-pyrophosphat MnHP_2O_7 , Kaliummanganipyrophosphat MnKP_2O_7 und Manganimetaphosphat $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$.² Andererseits sind Manganisalze in Lösung nur dann genügend beständig, wenn sie entweder stark komplex sind, wie etwa Kaliummanganicyanid,³ oder wenn, wie bei Gegenwart von konzentrierter Essigsäure, Oxalsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure u. s. w., durch die grofse Säureanionenkonzentration die elektrolytische Dissoziation der Manganisalze zurückgedrängt wird.

Verdünnen wir eine derartige starksaure Lösung eines Manganisalztes, so tritt einerseits Hydrolyse und Ausscheidung von Manganihydroxyd ein, andererseits zerfällt das Manganisalz in Manganosalz und Manganhyperoxyd. Wir haben es demnach mit folgenden Reaktionen, bei welchen das Gleichgewicht auf der rechten Seite der Gleichungen gelegen ist, zu tun:

A bedeutet ein einwertiges Anion. Versuchen wir durch Verdünnung mit Wasser das Gleichgewicht (2) zugunsten des Mangani-ions zu verschieben, so wird letzteres wieder im Sinne der Reaktion (1) in Manganion und Manganhyperoxyd, welches hydrolytisch gefällt wird, zerfallen. Es liegen hier die Verhältnisse genau so, wie bei dem bereits besprochenen Fall:

Es soll nun gezeigt werden, dafs bei der Oxydation eines Manganosalzes tatsächlich Manganverbindungen primär entstehen. Setzt man eine salmiakammoniakalische Manganosalzlösung der Luft aus,

¹ CHRISTENSEN, Oversigt over des Kong. Vidensk. Selsk. Forh. 1896, S. 94.

² SCHJEENING, *Journ. prakt. Chem.* [2] 45 (1892), 515.

³ CHRISTENSEN, *Journ. prakt. Chem.* [2] 31 (1885), 163.

so oxydiert der Sauerstoff derselben das Manganosalz zu Manganihydroxyd. Ferner entsteht Manganiacetat bei der Oxydation von Manganoacetat durch FEHLINGSche Lösung unter Ausscheidung von Kupferoxydul.¹

In saurer Lösung erzeugen dagegen Oxydationsmittel eine Fällung von Mangansuperoxyd. Letzteres entsteht aber nicht primär, sondern durch Zerfall des Manganiions:

Sorgen wir aber dafür, daß eine reichliche Menge von Anionen, welche mit Manganiion komplexe oder wenig dissoziierte Verbindungen liefern, zugegen ist, so erhalten wir Mangansalz. Als Oxydationsmittel können wir Permanganat,² Salpetersäure,³ Persulfate, CAROSche Säure⁴ oder die anodische Oxydation⁵ wählen.

Ferner entsteht bei der Reduktion von Braunstein durch Säuren:

Manganiion als Zwischenprodukt. Verwenden wir an Stelle der verdünnten Säuren konzentrierte, so erhalten wir Mangansalze.⁶ Letztere zerfallen im Sinne der Reaktionen:

in die beiden äußeren Oxydationsstufen Manganosalz und Chlor resp. Sauerstoff. Da obige Reaktionen Ionenreaktionen sind z. B.

so werden sie um so rascher vor sich gehen, je günstiger die Bedingungen für die Bildung von Manganiion liegen. Eine Vermehrung der Chlorionen kann zufolge des Gleichgewichtes

auch eine Verzögerung des Zerfalls herbeiführen.

¹ CHRISTENSEN, Oversigt over det Kong. Vidensk. Selsk. Forh. 1896, S. 94.

² CHRISTENSEN, Oversigt over det Kong. Vidensk. Selsk. Forh. 1896, S. 94.

³ CHRISTENSEN, *Journ. prakt. Chem.* [2] 28 (1883), 1.

⁴ BAAYER und VILLIGER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33 (1900), 2488.

⁵ CHRISTENSEN, Oversigt over det Kong. Vidensk. Selsk. Forh. 1896, S. 94.

⁶ NEUMANN, *Monatshefte* 15 (1894), 489.

Selbst bei der Reduktion des Braunsteins durch schweflige Säure zu Mangandithionat bildet sich nach JULIUS MEYER¹ primär das äußerst unbeständige Manganisulfit:

Da die Reaktion

einem Ionengleichgewichte entspricht, so folgt daraus, daß man umgekehrt aus Chlor und Manganosalz dann Manganichlorid herstellen kann, wenn man durch reichlichen Zusatz von Anionen dafür sorgt, daß die Konzentration der Manganiionen zurückgeht. Es kommt dies abermals einer Bestätigung des Satzes gleich, daß die Primäroxide nach derselben Reaktion, nach welcher sie zerfallen, auch entstehen können, wenn man eine zweckentsprechende Änderung der elektrolytischen Dissoziationsverhältnisse herbeiführt. Selbst die Reaktion

kann man umkehren, d. h. im Sinne des unteren Pfeiles verlaufen lassen, wenn man durch Zusatz von Fluorionen, etwa nach der Gleichung:

die Konzentration der Manganiionen verringert. Versetzt man eine Lösung von Ammoniumhydrofluorid mit Mangansulfat und etwas Flufssäure, so verschwindet nach Zusatz von Jodlösung und Stärkekleister, wenn auch langsam, rascher im Sonnenlichte, die blaue Farbe der Jodstärke. Nach einem Zeitraum von einigen Stunden ist auf diese Art das Jod von 1 ccm einer 10 n. Jodlösung verschwunden. Setzt man zu der erhaltenen Lösung etwas Schwefelsäure, so erscheint infolge Bildung von Manganion und Zurückdrängung der Fluorionenkonzentration — Fluorwasserstoff ist bekanntlich wenig dissoziiert — sofort wieder die blaue Farbe der Jodstärke.

Ebenso wie bei der Reaktion Manganisalz-Halogenid sind auch bei der Reaktion:

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 34 (1901), 3606.

Andeutungen vorhanden, daß dieselbe reversibel verläuft. Die Umkehrbarkeit der Reaktion wird bei Erhöhung der Konzentration der Manganionen und der Anionen, zufolge der Möglichkeit der Bildung undissoziierter Mangansalze, zunehmen. Das sind aber die Bedingungen, wie sie bei konzentrierten Mangansalzlösungen vorliegen. Konzentrierte Manganosalzlösungen und die aus ihnen entstehenden Kristalle der festen Salze werden demnach eine rosenrote Farbe besitzen. Die schon sehr alte Annahme, daß die rote Farbe der Manganosalze von höheren Oxydationsstufen, von Spuren von Mangansalz herrührt, gewinnt hiermit an Wahrscheinlichkeit. Unterstützt wird diese Annahme durch die Tatsache, daß bei der Reduktion von Mangansalzen, seien sie wie immer gefärbt, durch überschüssige Oxalsäure oder andere Reduktionsmittel vor der vollständigen Entfärbung jener, den Manganosalzen eigene, rosenrote Farbenton auftritt. So zeigt das von KEHRMANN¹ dargestellte Doppelsalz $K_3Mn(C_2O_4)_3 + 3H_2O$, welches fast schwarze Kristalle bildet, bei seiner im Sonnenlichte eintretenden Zersetzung

die Bildung des rosenroten Manganooxalats. Endlich wird die Umkehrung der Reaktion praktisch eine vollständige, wenn, wie dies bereits erwähnt wurde, das Manganosalz etwa in salmiakammoniakalischer Lösung vorliegt.

Bezüglich der Kinetik der Reaktionen:

ist zu bemerken, daß sich die Verhältnisse so ähnlich gestalten wie bei der näher untersuchten Reaktion:

Beide Reaktionen verlaufen über die Primäroxydstufen Mn^{II} resp. Cl^I , Cl^{III} u. s. w. Die Konzentration derselben erreicht aber nur dann einen meßbaren Betrag, wenn sie in Form komplexer Ionen oder schwach dissoziierter Verbindungen wie $MnPO_4$, $MnCl_5^{II}$ resp. ClO^I , ClO_3^{III} u. s. w. auftreten können. Ist letzteres aber der Fall, so verläuft von da ab bis zur schließlichen Gleichgewichtslage

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 20 (1887), 1594.

die Reaktion nur mehr sehr gehemmt und in der Weise, daß sich im Sinne des Gleichgewichtes:

mit meßbarer Geschwindigkeit eine Spur des elementaren Primäroxydions bildet, welches letztere dann praktisch momentan nach der Gleichung:

weiter reagiert.

Mit der Erkenntnis eines Ionengleichgewichtes von der Gestalt:

ist auch die alte Streitfrage gelöst, ob das Mn_2O_3 als wahres Sesquioxyd analog den Verbindungen Al_2O_3 , Fe_2O_3 und Cr_2O_3 aufzufassen ist, welche Ansicht von CHRISTENSEN vertreten wird, oder ob das Mn_2O_3 als eine Verbindung von Manganoxydul mit Mangansuperoxyd, entsprechend der Formel MnO.MnO_2 , betrachtet werden muß, eine Annahme, welche von FRANKE gemacht wurde. Die Streitfrage ist dahin zu beantworten, daß zwischen diesen beiden Formen in Lösung ein Gleichgewicht existiert und daß, je nach den Bedingungen, bald die eine, bald die andere Form vorherrschend erscheint, wie es demnach mit einer Art Tautomerie zu tun haben.

Wir haben bereits gesehen, daß durch Oxydation eines Mangansalzes mit Permanganat nach der Gleichung:

Manganisalz primär entsteht. Wie in allen übrigen Fällen muß auch diese Reaktion einem Gleichgewichte entsprechen, und da sich die rechte Seite der Gleichung auf die elementaren Ionen bezieht, so muß es sich auch die linke, und wir erhalten:

Da ferner Mn'' ein Primäroxyd ist und das Gleichgewicht demnach zum größten Teil auf der linken Seite der Gleichung gelegen ist, so kann, mit Berücksichtigung der bereits besprochenen Zerfallsgleichung, der Zerfall des Primäroxyds nach folgenden zwei Reaktionen vor sich gehen:

Von den Versuchsbedingungen hängt es nun ab, ob der Zerfall mehr nach (1) oder mehr nach Reaktion (2) erfolgt. Ferner können durch die Gegenwart von Katalysatoren die beiden Vorgänge in verschiedenem Maße beschleunigt werden. Wir haben es demnach häufig mit der „auswählenden Katalyse“ zu tun.¹ Ein derartiger, die Reaktion (1) beschleunigender, auswählender Katalysator ist unter anderem Silbersalz.²

Neben der Geschwindigkeit ist aber auch die „freie Energie“ der einzelnen hylotropen Formen unseres Systemes maßgebend für den Verlauf der möglichen Reaktionen. Zeichnen wir uns die

Fig. 4.

letzteren wieder in ein Schema (Fig. 4)³ ein, so gelangen wir zu folgenden Erwägungen. Bekanntlich dient die Reaktion

als Basis für die volumetrische Bestimmung des Mangans. Es muß daher die freie Energie der Form C tiefer liegen wie diejenige der Form A. Im Sinne des Gleichgewichtes (1) bildet sich zunächst eine Spur der Form B, letztere geht nahezu vollständig in C über. Das nach diesem Vorgang gebildete und das noch vorhandene Manganoxydulsalz gibt mit dem überschüssigen Permanganat neuerdings etwas Manganiion, welches wieder in C umgesetzt wird u. s. w., bis schließlich alles Manganoxydul zu Superoxyd oxydiert ist.

Nachdem unter den Versuchsbedingungen die Reaktion

unmeßbar rasch verläuft, so können wir über die Geschwindigkeit der Teilvorgänge folgendes aussagen:

¹ Vergl. OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* **40**, 120.

² Vergl. MARSHALL, *Chem. News* **83** (1901), 76. — WALTERS, *Chem. News* **84** (1902), 239.

³ Auf die stöchiometrischen Beziehungen soll der Einfachheit halber in unseren Schemen nicht mehr Rücksicht genommen werden.

Das nach diesem Verfahren erhaltene Mangansuperoxyd ist nicht ganz frei von niederen Oxydationsstufen. Die anfangs neutrale Lösung, in welcher die Titration vorgenommen wird, wird trotz der, bei der Reaktion frei werdenden Säure bloß schwach sauer reagieren und das Primäroxyd Mn_2O_3 kann demnach hydrolytisch gefällt werden. Ein von Haus aus vorgenommener Säurezusatz wird die hydrolytische Fällung vermindern. Salpetersäure, welche kaum

— Mn^{++}	B	imstande ist, komplexe oder schwach dissoziierte Manganisalze zu bilden, wird sich hierfür am besten eignen. Ferner kann man den Umsatz nach:
— $Mn(OH)_2 + (NH_4)_2S_2O_8$	A	
— $Mn(OH)_2 + Mn(OH)_7$	C	
— $Mn(OH)_2 + Mn(OH)_4$	D	
— Manganikomplex	E	$2Mn^{++} \longrightarrow Mn^{++} + Mn^{+++}$

Fig. 5.

noch dadurch begünstigen, daß man dem Mn^{+++} durch die Gegenwart von Zinksalzen noch Gelegenheit bietet, als Zinkmanganit aus dem Gleichgewichte auszutreten. Auf diesen Prinzipien beruht das von VOLHARD¹ durch Zusatz von Salpetersäure und Zinksulfat modifizierte Verfahren der GUYARDSchen Mangan titration.²

Wir wollen nun an Stelle des Permanganats ein anderes Oxydationsmittel, etwa Persulfat, zur Oxydation der sauren Mangano-salzlösung verwenden. In diesem Falle bildet sich aus A (Fig. 5) zunächst etwas B. Liegen die Bedingungen für die Bildung komplexer oder schwerlöslicher Manganisalze, wie etwa bei Gegenwart von viel Phosphorsäure, günstig, so geht das Manganiion zum größten Teil in E über und wir erhalten Manganiphosphat. Im anderen Falle bildet sich aus B sowohl C als auch D. Solange aber noch die Konzentration des Mangano-salzes erheblich ist, wird nach dem, im Anschluß an Fig. 4 beschriebenen Vorgang das intermediär gebildete C über B nach D übergehen. Die Reaktion erreicht erst mit der vollständigen Oxydation des Manganoxyduls zu Superoxyd ein Ende. Ist dagegen die Konzentration des Mangano-salzes eine geringe, so wird der Verlauf $C \longrightarrow B \longrightarrow D$ nicht mehr stattfinden können. Demnach kann bei allen Oxydationsprozessen, gleichgültig ob dieselben zu Manganisalz oder zu Mangansuperoxyd führen, gegen Ende die rote Farbe der Übermangansäure auftreten. Auch bei

¹ *Lieb. Ann.* 198, 318.

² *Bull. soc. chim. Paris* [2] 1, 88.

der Elektrolyse der Mangansalzlösungen entsteht an der Anode aus den primär gebildeten Manganion in konzentrierteren Lösungen Mangansuperoxyd, in verdünnteren Übermangansäure.

Zum qualitativen Nachweis von Mangan verwendet man nach WALTER CRUM die Oxydation des Manganosalzes zu Übermangansäure durch das heiße Bleisuperoxyd-Salpetersäuregemisch. Nach obigen Auseinandersetzungen ist es erklärlich, daß die CRUMSche Reaktion bei konzentrierteren Manganlösungen versagt, und daß Mangansuperoxyd dieselbe überhaupt nicht gibt. Die mitunter vertretene Annahme, daß bei jener Reaktion aus Manganosalz primär Übermangansäure entsteht, ist aus folgenden Gründen nicht stichhaltig: 1. Ist Übermangansäure viel zu beständig um primär entstehen zu können. 2. Müßte in diesem Falle auch Mangansuperoxyd die Reaktion zeigen. 3. Tritt auch bei der „umgekehrten Reaktion“, d. h. beim Eingießen der Manganosalzlösung in das heiße Bleisuperoxyd-Salpetersäuregemisch, die Bildung der Übermangansäure dann nicht auf, wenn, wie bei Gegenwart von viel Phosphorsäure, die Bedingungen für die Bildung beständiger Mangänverbindungen günstig liegen. 4. Entsteht nach CHRISTENSEN¹ in einem ganz analogen Fall, bei der Oxydation von Manganosalz mit essigsäurem Bleihyperoxyd ebenfalls ein Mangansalz, das Manganiacetat.

Dann wäre noch der Fall zu besprechen, daß ein Reduktionsmittel, welches von dem intermediär gebildeten Primäroxid oxydiert werden kann, zugegen ist. Ein solches Reduktionsmittel, wie z. B. Oxalsäure, nennen wir nach ENGLER Akzeptor. Wir wollen nun den Vorgang der Bildung von Mangansalz aus Manganosalz und Permanganat bei Gegenwart von viel Oxalsäure betrachten. (Figur 6.)

Fig. 6.

Setzen wir zur Lösung von Mangansulfat und Oxalsäure Kaliumpermanganat, so bildet sich zunächst etwas Manganion:

Letzteres wird auf zwei Arten reagieren können. Ein Teil wird Oxalsäure zu Kohlensäure oxydieren:

¹ l. c.

Ein anderer Teil wird mit Oxalsäure komplexe Manganioxalsäure, etwa nach der Gleichung:

bilden. Mit Berücksichtigung der Gleichgewichtsverhältnisse und des Umstandes, daß die Bildung des komplexen Manganisalz praktisch momentan erfolgt, während die Zersetzung des gebildeten Komplexes meßbar langsam vor sich geht, erhalten wir folgendes kinetisches Reaktionsschema:

Der ganze Prozeß zerfällt deutlich in zwei Teile. Im ersten, sehr rasch verlaufenden Teil wird sowohl Oxalsäure oxydiert als auch Manganioxalat gebildet. Im zweiten Teil wird das gebildete Manganioxalat meßbar langsam zersetzt. Aus dem Reaktionsschema ist zu ersehen, daß dieser Vorgang nach der „ersten Ordnung“ verlaufen muß, was die Versuche von HARCOURT und ESSON² bestätigen.

Addieren wir die drei Gleichungen des unmeßbar rasch verlaufenden Teiles unseres Prozesses, so erhalten wir:

Diese Gleichung können wir nun in zwei andere zerlegen:

Von diesen beiden Vorgängen ist der erste freiwillig und sehr rasch verlaufend, während der zweite zwar auch freiwillig aber nur mit sehr geringer Geschwindigkeit vor sich geht. Nach Reaktion (2) wird aber selbst innerhalb der kurzen Zeit des Verlaufes der Reaktion (1) dann ein meßbarer Umsatz erfolgen, wenn die beiden Reaktionen, wie dies in unserem Schema zum Ausdruck kommt,

¹ KEHRMANN, l. c. — SOUCHAY und LENSSEN, *Lieb. Ann.* **105** (1858), 254.

² *Phil. Trans. Roy. Soc. London* **156** (1866), 193.

mit einander „gekoppelt“ sind.¹ Nach KESSLER² nennt man derartige Reaktionen auch „induziert“. Nun bestehen zwei Möglichkeiten. In dem einen Falle ist die induzierte Reaktion nicht freiwillig verlaufend, in dem anderen Falle aber geht die induzierte Reaktion zwar freiwillig, für sich allein jedoch sehr langsam vor sich. Es handelt sich also in letzterem Falle blofs um eine katalytische Beschleunigung, für welche ich seinerzeit die Bezeichnung „Katalyse zweiter Ordnung“ vorgeschlagen habe.³

Nach SCHILOW⁴ nennen wir Mangansalz den Induktor (identisch mit HABERS Autoxydator), Oxalsäure den Akzeptor und Permanganat den Aktor. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht:

Primäre, freiwillige, induzierende resp. beschleunigende Reaktion:	Sekundäre, erzwungene, induzierte resp. beschleunigte Reaktion:
Induktor-Aktor	Akzeptor-Aktor
z. B. Mangansalz-Permanganat	Oxalsäure-Permanganat.

Die Beschleunigung oder die Induktion der Reaktion Oxalsäure-Permanganat durch die Reaktion Mangansalz-Permanganat findet nun tatsächlich statt.⁵ Ist bei der Einwirkung von Permanganat auf Oxalsäure nicht genügend Mangansalz zugegen oder die Menge des letzteren zu gering, und ist schliesslich auch noch die Konzentration der Wasserstoffionen erheblich, so wird, wie in der vorangehenden Abhandlung gezeigt wurde, das Reaktionsschema noch komplizierter.

SCHILOW⁶ nennt den Quotienten:

$$\frac{\text{umgesetztes Äquivalent des Akzeptors}}{\text{umgesetztes Äquivalent des Induktors}} = \frac{n F_{\text{Akz.}}}{m F_{\text{Ind.}}},$$

wo F die Elektrizitätsmenge von 96540 Coulombs, d. h. die oxydimetrische Einheit ($\frac{1}{2}$ O) bedeutet, den „Induktionsfaktor“. Aus unserem Reaktionsschema ist ersichtlich, dafs letzterer um so kleiner

¹ OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* **34** (1900), 248.

² *Pogg. Ann.* **95**, 224; **96**, 332; **113**, 142; **118**, 60; **119**, 218.

³ A. SKRABAL, *Z. analyt. Chem.* **42** (1903), 359.

⁴ *Zeitschr. phys. Chem.* **42** (1903), 641. Vergl. LUTHER und SCHILOW, *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1904), 777.

⁵ Vergl. SCHILOW, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 2735.

⁶ l. c.

wird, je günstiger für das Primäroxydion die Bedingungen zur Komplexbildung liegen.¹

Ganz analog wie die Reaktion Oxalsäure-Permanganat wird auch die Reaktion Salzsäure-Permanganat durch die Reaktion Manganosalz-Permanganat $\rightarrow$ Mangansalz induziert. Versetzen wir eine Lösung von Manganochlorid und viel konzentrierter Salzsäure mit Permanganat, so finden folgende zwei Teilvorgänge nacheinander statt:

Erste Periode der Reaktion oder Induktionsperiode, unmeßbar rasch.

Zweite Periode der Reaktion, meßbar verlaufend.

Ist die Konzentration der Salzsäure sehr erheblich und hindert man das entstehende Chlor an seinem Entweichen, so führt die zweite Periode der Reaktion, wie bereits erwähnt wurde, zu einem im Meßbaren liegenden Gleichgewichte.

Auf einen Umstand soll an dieser Stelle besonders hingewiesen werden. Der Induktionsfaktor ist von der Konzentration der einzelnen Agentien in hohem Maße abhängig. Da aber in unseren Beispielen die Induktionsdauer ungemein kurz ist, d. h. die Induktion praktisch momentan vor sich geht, während der Vorgang des Mischens nicht momentan vorgenommen werden kann, so werden die gegenseitigen Konzentrationsverhältnisse und mit ihnen die Größe des schließlich gefundenen Induktionsfaktors von der Reihenfolge, in welcher die Mischung vorgenommen wurde, und von der Art und Weise, wie dieselbe erfolgte (langsamer oder rascher, tropfenweise unter fortwährendem Rühren oder erst Rühren gegen Schluß des Mischens u. s. w.) in hohem Grade abhängig sein.

Nicht immer brauchen die Verhältnisse so zu liegen, daß der erste Teil der Reaktion, die Induktionsperiode, unmeßbar rasch und der zweite Teil der Reaktion meßbar langsam erfolgt, sondern es sind hier alle möglichen Variationen denkbar. In vielen Fällen, und wir werden auf solche noch zu sprechen kommen, geht der eine Teil in den anderen auf. Verwenden wir Oxalsäure als Akzeptor,

¹ Vergl. die vorangehende Abhandlung.

Mangansalz als Induktor und an Stelle von Permanganat Sauerstoff als Akteur, so haben wir es blofs mit folgenden Teilreaktionen zu tun:

Von diesen beiden Reaktionen muß die erste, wie wir bereits gesehen haben, bis zur Herstellung eines Gleichgewichtes, welches allerdings fast ganz auf der linken Seite der Gleichung gelegen ist, erfolgen. Das gebildete Manganiion wird aber nahezu momentan von der Oxalsäure reduziert werden. Dadurch wird das Gleichgewicht gestört, und es muß neuerdings Manganiion nachgebildet werden. Der Prozeß erreicht erst mit der Oxydation der Oxalsäure ein Ende. Addieren wir die beiden Gleichungen, so fällt zu beiden Seiten Mn(OH)_2 und $\text{Mn}^{\cdot\cdot}$ weg, und wir erhalten:

Es ist dies die freiwillig verlaufende Reaktion der Oxalsäureverbrennung, und das Manganosalz hat blofs die Rolle eines Beschleunigers gespielt. Für jene Katalysen, bei welchen der Katalysator kein Reaktionsgemisch ist, welches nach Herstellung des Gleichgewichtes seine katalytische Wirksamkeit verliert, sondern ein einziger Körper, der immer wieder zurückgebildet wird und daher an seiner Wirksamkeit niemals Einbuße erleidet, habe ich seinerzeit die Bezeichnung „Katalyse erster Ordnung“ vorgeschlagen. Wir kommen auf Grund dieser Überlegung zur Überzeugung, daß Manganosalze die Oxalsäure-Sauerstoffreaktion beschleunigen müssen. So fand JORISSEN,¹ „daß nicht nur die Oxydationsgeschwindigkeit von Oxalsäurelösungen im Lichte durch Hinzufügen von Mangansulfat zunimmt, sondern auch, daß die Oxydation, welche im Dunkeln nicht stattfindet oder wenigstens praktisch nicht erkennbar ist, in Gegenwart von Mangansulfat mit wahrnehmbarer Geschwindigkeit verläuft“.

Aus dem Schema, das den Reaktionsmechanismus darstellt, ist zu ersehen, daß wir in unserem Falle nicht die Oxydationsgeschwindigkeit der Oxalsäure, sondern die Geschwindigkeit der Primäroxydation des Mangansalzes messen. Jene beiden Reaktionen können aber von ganz verschiedener Ordnung sein, und zum Unterschiede

¹ JORISSEN und REICHER, *Zeitschr. phys. Chem.* 31 (1899), 142.

von den „reinen Katalysen“,¹ bei denen der Katalysator blofs die Geschwindigkeit ändert, wird bei Oxydationsvorgängen die Möglichkeit bestehen, daß durch Hinzufügung eines Katalysators nicht nur die Geschwindigkeit, sondern auch die Ordnung der Reaktion geändert wird. In letzterem Falle haben wir es sicher mit einer Katalyse durch Zwischenreaktionen oder „Übertragungskatalyse“² zu tun.

Man kann fragen, warum bei der Oxalsäure-Mangansalz-Sauerstoffreaktion eine analoge Induktionserscheinung wie bei der Oxalsäure-Mangansalz-Permanganatreaktion nicht zu beobachten ist. Fände eine solche statt, so würde sie nach dem gleichen Schema vor sich gehen:

Ein derartiger Verlauf wäre aber nur dann denkbar, wenn die Reaktionen der ersten Periode in Summe ungleich rascher verlaufen würden wie diejenigen der zweiten Periode. Dies trifft aber in unserem Falle nicht zu. Die Konzentration des Manganioxalats wird, wie die Erfahrung lehrt, niemals erheblich, und der Manganioxalsäurekomplex kann nach Gleichung (1) und (3) nicht so rasch entstehen, als er nach Reaktion (4) und (5) zersetzt wird. Prinzipiell ist aber die Induktion denkbar. Addieren wir dann die drei Gleichungen der ersten Periode, so können wir die resultierende Gleichung wie folgt zerlegen:

Von diesen beiden Reaktionen ist die erste freiwillig verlaufend, nicht aber die zweite. Soll letztere aber trotzdem vor sich gehen, so muß, wie bei allen gekoppelten Vorgängen, die hierfür nötige Energie von der freiwillig verlaufenden und induzierend wirkenden Reaktion geliefert werden. Wenn nun auch eine derartige Induktion aus den bereits erwähnten Gründen nicht stattfindet, so entsprechen

¹ BRODE, *Zeitschr. phys. Chem.* **37** (1901), 257.

² FEDERLIN, *Zeitschr. phys. Chem.* **41** (1902), 565.

die folgenden analogen gekoppelten Vorgänge den tatsächlichen Wahrnehmungen:

Der Mechanismus dieser gekoppelten Reaktionen ist ein ganz ähnlicher, z. B.

Erste Periode.

Zweite Periode.

Der Vorgang der zweiten Periode verläuft ungleich langsamer wie die Reaktionen der ersten. Durch Addition und Zerlegung der beiden ersten Gleichungen erhält man die gekoppelten Vorgänge:

Wir kommen nun zur Besprechung der Primäroxydation der Eisensalze. Nach den Untersuchungen und der Zusammenstellung von MANCHOT und WILHELMS⁴ zeigen folgende Oxydationsstufen den Charakter der Primäroxyde: FeO_2 , Fe_2O_5 und FeO_3 .

Man kann zunächst die Frage aufwerfen, ob es möglich ist, die Geschwindigkeit des Zerfalles der Primäroxyde durch Überführung der Primäroxydionen in komplexe oder wenig dissoziierte Verbindungen so weit zu verringern, um ihrer durch eine meßbare Zeit habhaft zu werden. Da FeO_3 als höheres Oxyd stark saure Eigenschaften besitzen muß, so liegt es nahe, dasselbe als komplexes Sauerstoffion zu fixieren. In der Tat ist das FeO_3 in alkalischer Lösung als Anion der Eisensäure FeO_4'' oder als Ferrat

¹ RICHARDSON, *Journ. Chem. Soc.* **65** (1894), 450. — JORRISEN, *Zeitschr. angew. Chem.* **1899**, 521.

² SCHÜNBEIN, *Journ. prakt. Chem.* **93** (1864), 24.

³ EWAN, *Zeitschr. phys. Chem.* **16** (1895), 315. — OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* **34** (1900), 248.

⁴ *Lieb. Ann.* **325** (1902), 105.

genügend beständig. Bekanntlich geben die Oxydationsstufen FeO und Fe_2O_3 mit Blausäure die ungemein stark komplexen Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäuren. Eine analoge Verbindung der Stufe FeO_2 , das Superferricyanalkalium $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, wurde von SKRAUP¹ dargestellt. Ferner ist es wahrscheinlich, daß in der blutroten Lösung, welche MANCHOT durch Zusatz von Soda zu einer Lösung von Eisenchlorid, Natriumpyrophosphat und Hydroperoxyd erhielt, eine Verbindung der Stufe Fe_2O_5 vorhanden ist.

Nachdem die qualitativen und quantitativen Versuche die Tatsache der Primäroxydation der Ferrosalze ergeben haben und nachdem gezeigt worden ist, daß die Verbindungen der Primäroxyde nur dann in meßbarer Konzentration zu erhalten sind, wenn die Bedingungen für die Komplexbildung günstig liegen, so folgt daraus mit Notwendigkeit, daß die Reaktion

einem Ionengleichgewichte entspricht, und daß in letzterem das Gleichgewicht ganz auf der linken Seite der Gleichung gelegen ist. Die geringe Menge des nach dem Gleichgewichte gebildeten Primäroxydions werden nun in komplexe Verbindungen übergehen oder entsprechend der Reaktion

in zwei äußere Oxydationsstufen zerfallen können, der Hauptanteil des gebildeten Primäroxydions wird aber von dem im Überschuss vorhandenen Ferrosalz (Selbstakzeptor) ungemein rasch reduziert werden, z. B.

Ist gleichzeitig ein Reduktionsmittel (Akzeptor) zugegen, so wird auch dieses von dem intermediär gebildeten Primäroxydion oxydiert und zwar energischer wie durch das Oxydans, durch dessen Wirkung das Primäroxyd entstanden ist.

Ganz gleichgültig, ob die Oxydation des Ferrosalzes meßbar oder unmeßbar rasch erfolgt, wird die Reaktion

kinetisch wie folgt formuliert werden können:

¹ *Lieb. Ann.* 189, 375; vergl. STÄDELER, *Lieb. Ann.* 151, 22.

Ferrosalz + Oxydans $\rightarrow$ Eisenprimäroxydion (weniger rasch)
 Eisenprimäroxydion + Ferrosalz $\rightarrow$ Ferrisalz (praktisch momentan).

Man kann fragen, ob die Oxydation der Ferrosalze quantitativ nach diesem Schema verläuft, oder ob nicht auch gleichzeitig die direkte Reaktion Ferrosalz + Oxydans $\rightarrow$ Ferrisalz mit einer erheblichen Geschwindigkeit vor sich geht. Zur Beantwortung dieser Frage gehen wir von der Überlegung aus, daß sich im Sinne von Ionengleichgewichten die ersten Spuren der elementaren Ionen aller nur denkbaren Oxydationsstufen, also auch Fe^{++} , mit unwiderstehlicher Gewalt bilden werden. Während nun die derart entstandenen Spuren von Ferriion keiner weiteren Reaktion unterworfen sind, werden die geringen Mengen des Primäroxydions durch Zerfall in zwei äußere Oxydationsstufen oder durch die sehr rasch erfolgende weitere Reduktion aus dem Ionengleichgewichte austreten und mit unwiderstehlicher Gewalt nachgebildet werden müssen. Wir kommen demnach dem Tatsächlichen sehr nahe, wenn wir annehmen, daß sämtliches Ferrosalz primäroxydiert wird. Mit dieser Annahme stimmen auch die Ergebnisse der quantitativen Akzeptationsversuche überein.

Auf Grund unserer Betrachtungen können wir nun für die Oxydation von Ferrosalzen folgendes, allgemein gültiges Reaktionsschema aufstellen:

Erste Periode.

Ferrosalz + Oxydans $\rightarrow$ Primäroxydion (weniger rasch) (1)
 Primäroxydion + Ferrosalze $\rightarrow$ Ferrisalz (rasch) (2)
 Primäroxydion $\rightarrow$ Ferrisalz + Sauerstoff (rasch) (3)
 Primäroxydion + Akzeptor $\rightarrow$ Ferrisalz + Oxydp. d. Akz. (rasch) (4)
 Primäroxydion $\rightarrow$ Komplex (rasch) (5)

Zweite Periode.

Komplex $\rightarrow$ Primäroxydion (weniger rasch) (6)
 Primäroxydion + Ferrosalz $\rightarrow$ Ferrisalz (rasch) (7)
 Primäroxydion $\rightarrow$ Ferrisalz + Sauerstoff (rasch) (8)
 Primäroxydion + Akz. $\rightarrow$ Ferrisalz + Oxydp. d. Akz. (rasch) (9).

Aus der Diskussion dieses Schemas ergeben sich alle hierher gehörigen Erscheinungen. Wie bereits erwähnt wurde, wird nur in den allerseltensten Fällen der Zerfall eines Eisenprimäroxydkomplexes im Sinne der Reaktion (6) so langsam erfolgen, daß der Verlauf der zweiten Periode eine meßbare Zeit in Anspruch nimmt. In der Regel werden die Reaktionen dieser Periode in Summe prak-

tisch momentan verlaufen, mit anderen Worten, es wird die Konzentration des Primäroxyds während des ganzen Oxydationsvorganges niemals eine erhebliche sein. Dagegen kann der Verlauf der ersten Periode bald meßbar, bald unmeßbar rasch erfolgen. In ersterem Falle wird dann die Geschwindigkeit der Reaktion (1) gemessen werden. Das nach Reaktion (1) entstandene Kation des Eisenprimäroxyds wird im Sinne der Gleichungen (2), (3), (4) und (5) weiter reagieren. Obwohl alle diese Reaktionen praktisch momentan erfolgen, werden ihre Geschwindigkeiten relativ verschieden sein können. Am wenigsten rasch verläuft die Reaktion (3). Nur wenn für ihren Verlauf die Bedingungen sehr günstig liegen — dies trifft zu, wenn man, wie MANCHOT gezeigt hat, zu einer konzentrierten schwefelsauren Permanganat- oder Chromsäurelösung Ferrosulfat allmählich eintropfen läßt — erreicht die Menge des entwickelten Sauerstoffs einen meßbaren Betrag. Für gewöhnlich werden wir aber von dem Umsatz nach Reaktion (3) und (8) absehen können. Relativ wohl am schnellsten erfolgt der Zerfall der Primäroxydionen nach (2) und (7). Ist ein Akzeptor zugegen, so wird auch der Umsatz nach Reaktion (4) und (9) mehr oder weniger in Betracht gezogen werden müssen. Durch Addition der Gleichungen und Zerlegung erhalten wir dann die gekoppelten Vorgänge:

Ist von diesen beiden Vorgängen der zweite zwar freiwillig, aber bloß langsam verlaufend, so liegt eine „Katalyse zweiter Ordnung“ vor, z. B.

Induktor—Aktor:	Akzeptor—Aktor:
Ferrosalz—Sauerstoff;	Arsenige Säure—Sauerstoff;
Ferrosalz—Hydroperoxyd;	Jodwasserstoff—Hydroperoxyd;
Ferrosalz—Permanganat;	Salzsäure—Permanganat.

Ein Fall verdient noch der besonderen Erwähnung. Läßt man bei konstanter Ferrosalzkonzentration die Konzentration des Akzeptors wachsen, so wird die Geschwindigkeit des Zerfalles des Primäroxyds nach Reaktion (4) zunehmen, während der Verlauf der Reaktion (2) immer weniger möglich wird. Der Induktionsfaktor wird bei dieser Operation immer größer werden, jedoch mit der Zunahme der Konzentration des Akzeptors nicht Schritt halten,

sondern sich einem Grenzwerte von der Form a/b , worin a und b ganze, rationale und kleine Zahlen sind, nähern. Aus jenem Grenzwerte läßt sich nun die Oxydationsstufe des Primäroxys berechnen.

Die Existenz eines „maximalen Induktionsfaktors“¹ bedingt einen wesentlichen Unterschied zwischen der Katalyse erster und zweiter Ordnung. Bei der ersteren steht die Menge des Katalysators und der Betrag der Umwandlung in keinem stöchiometrischen Verhältnisse. Letzteres wird aber bei der Katalyse zweiter Ordnung mit dem maximalen Induktionsfaktor erreicht.

Während nun für gewöhnlich der Induktionsfaktor mit zunehmender Konzentration des Akzeptors seinem Grenzwerte sich nähert, wird letzteres nicht der Fall sein, wenn der Akzeptor imstande ist, mit dem Primäroxydion einen Komplex zu bilden. Eine solche Komplexbildung ist zwischen dem Eisenprimäroxydion und der Salzsäure möglich. Titriert man daher eine salzsaure Ferrosalzlösung mit Permanganat, so wird mit zunehmender Salzsäurekonzentration der Induktionsfaktor anfangs zunehmen und dann wieder abnehmen, ohne inzwischen dem stöchiometrischen Grenzwert nahe gekommen zu sein.² Es verhält sich also das Ion $\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot}$ gegenüber Chloranionen ähnlich dem Primäroxydation $\text{Mn}^{\cdot\cdot}$ des Mangans. Läßt sich der maximale Induktionsfaktor durch zunehmende Konzentration des Akzeptors nicht erreichen, so besteht noch die Möglichkeit, letzterem durch abnehmende Konzentration des Induktors nahezukommen.

Aus unserem Schema ist zu ersehen, daß die Bildung des Primäroxydions ungleich langsamer erfolgt wie dessen weiterer Zerfall. Trotzdem wird von der relativen Geschwindigkeit der Reaktionen (2), (3), (4) und (5) die Geschwindigkeit der Reaktion (1) im hohen Maße abhängig sein. Dieser Umstand macht es erklärlich, daß neutrale oder schwach saure Ferrosalzlösungen an der Luft rascher oxydieren als stark saure. Es handelt sich in diesem Falle um folgende Reaktionen:

¹ Vergl. SCHILOW, l. c.; LUTHER und SCHILOW, l. c.

² Vergl. SKRABAL, *Zeitschr. analyt. Chem.* **42** (1903), 359.

$\text{Fe}(\text{OH})_4$ bedeutet das Produkt der Hydrolyse des Eisenprimäroxydsalzes. Die Reaktionen der zweiten Periode müssen unmeßbar rasch erfolgen, denn zu einer erheblichen Primäroxydkonzentration kommt es während der ganzen Dauer des Vorganges erfahrungsgemäß nicht. Das Hydrat des Primäroxyds wird also ebenso wie frisch gefälltes Mangansuper- oder Mangansesquioxid von Ferrosalzlösungen praktisch momentan reduziert. Die Geschwindigkeit der Oxydation des Ferrosalzes wird demnach nur von der Geschwindigkeit der Reaktionen der ersten Periode abhängen. Von letzteren verläuft bloß (1) meßbar langsam. Die Primäroxydionbildung wird aber um so rascher erfolgen, je relativ größer die Geschwindigkeit der praktisch momentan verlaufenden Reaktionen (2) und (3) ist. Der Umsatz nach Reaktion (3), die Hydrolyse des Primäroxydsalzes, wird aber durch Verringerung der Wasserstoffionenkonzentration erhöht werden können. Demzufolge wird auch die Eisenvitriollösung durch Luftsauerstoff in neutraler Lösung rascher oxydiert werden als in saurer. Ebenso erfolgt in dem System $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KJ} + \text{H}_2\text{O}_2$ die Jodausscheidung durch Zugabe von Ferrosalz dann energischer, wenn man vorher durch Zusatz von Natriumacetat die Azidität verringert hat.

Weiter oben haben wir auf die Möglichkeit des Zerfalles des Primäroxyds in Ferrisalz und Sauerstoff hingewiesen. Letztere Reaktion wird auch im geringen Maße reversibel sein:

Mit anderen Worten: Ferrisalze werden ebenfalls durch Oxydationsmittel primär oxydiert werden, wenn auch mit geringerer Geschwindigkeit wie die Ferrosalze. Da in unserer Reaktion das Gleichgewicht zum größten Teile auf der rechten Seite gelegen ist, so wird dieser Umstand keine weiteren Folgen haben. Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn ein Reduktionsmittel, ein Akzeptor, zugegen ist. Letzterer wird durch das Primäroxyd rascher oxydiert werden wie durch Sauerstoff oder einem anderen Oxydationsmittel, dadurch wird aber das Gleichgewicht gestört und das Primäroxyd des Eisens muß nachgebildet werden. Die Folge dieser Wechselwirkung ist die katalytische Beschleunigung der Oxydations- und Reduktionsprozesse durch Ferrisalze. So vollzieht sich die katalytische Beschleunigung der Oxalsäureoxydation durch Ferrisalze genau so wie die durch Manganosalz.¹

¹ JORISSEN und REICHER, l. c.

Wir haben gesehen, daß bei der Oxydation von Ferrosalzen zunächst Primäroxyd entsteht:

Im Sinne der Primäroxydtheorie muß diese Reaktion fast vollständig von rechts nach links verlaufen. Weit rascher geht aber der Vorgang

vor sich. Somit wird in der Regel die Bildung und der Zerfall des Primäroxydions

im Sinne des gefiederten Pfeiles verlaufen. Dagegen wird die Richtung des Vorganges dann geändert werden, wenn die Bedingungen für die Bildung eines komplexen oder schwerlöslichen Ferrosalzes günstig liegen. Dies trifft nun bei Gegenwart von Ferricyanwasserstoff zufolge der Möglichkeit der Bildung des schwerlöslichen Ferroferricyanids ein. Versetzen wir eine Lösung von Eisenchlorid und rotem Blutlaugensalz mit Hydroperoxyd, so erhalten wir unter Sauerstoffentwicklung Berlinerblau.¹

Endlich soll noch der Primäroxydation der Chromsalze mit einigen Worten gedacht werden. Den Ferrosalzen ganz analog verhalten sich die Chromosalze. Ebenso wie die ersteren geben auch die Verbindungen des zweiwertigen Chroms, wie die Versuche MANCHOTS und WILHELMS² zeigten, mit Sauerstoff als Aktor die primäre Stufe CrO_2 .

Ferner entspricht die bei der Oxydation von Chromsäure mit Hydroperoxyd entstehende Überchromsäure einer Primäroxydstufe. Der weitere Zerfall derselben läßt sich durch Ausschütteln mit Äther, vermutlich zufolge Bildung einer weniger dissoziierten Verbindung, bedeutend verlangsamen. Ebenso wie aus allen Oxydationsstufen zunächst Primäroxyde entstehen, werden umgekehrt letztere in alle möglichen niederen und höheren Stufen zerfallen können:

¹ SCHÖNBEIN, *Journ. prakt. Chem.* 79, 67.

² *Lieb. Ann.* 325, 125.

Je nach den Versuchsbedingungen werden diese drei Reaktionen mit verschiedener Geschwindigkeit verlaufen. Die blaue ätherische Überchromsäurelösung zerfällt deshalb mit Alkalien, zufolge Bildung des Anions CrO_4^{--} nach (3) und mit Säuren in die in saurer Lösung beständige Chromstufe. Auf Zusatz von essigsauerm Natrium wird zufolge der Schwerlöslichkeit des Chromoacetats die Reaktion (1) am schnellsten vor sich gehen.¹ Analog entsteht bei der Oxydation des Phosphors an der Luft durch Zerfall des Primäroxys unter entsprechenden Bedingungen ein starkes Reduktionsmittel, die Unterphosphorsäure.

Zum Schlusse dieser Ausführungen sollen die erhaltenen Resultate wie folgt zusammengestellt werden:

Bei Oxydations- und Reduktionsprozessen entstehen zunächst Primäroxidionen.

Die letzteren sind dadurch gekennzeichnet, daß sie unter den Versuchsbedingungen in zwei äußere Oxydationsstufen zerfallen können.

Alle Oxydationsprozesse lassen sich in „Primärreaktionen“ zerlegen. Gleichgültig ob ein Oxydationsvorgang meßbar, unmeßbar rasch oder unmeßbar langsam verläuft, wird die Reduktion der Primäroxidionen durch Akzeptoren und der Zerfall der Primäroxidionen in zwei äußere Stufen oder deren Überführung in komplexe oder undissoziierte Verbindungen ungleich rascher vor sich gehen als wie die entgegengesetzten Primärreaktionen, denen zufolge sich die Primäroxidionen bilden.

Bei Aufstellung obiger Sätze hatten als Ausgangspunkt gedient:

1. Das OSTWALDSche Gesetz der Reaktionsstufen.
2. Die von LUTHER angestellten, die Stoffe mit mehreren Oxydationsstufen betreffenden, energetischen Ableitungen.
3. Die Annahme, daß alle Reaktionen mehr oder weniger Ionenreaktionen sind.
4. Die kinetische Auffassung des chemischen Gleichgewichtes.
5. Die bei Oxydationsvorgängen beobachteten und untersuchten mannigfaltigen Erscheinungen.

¹ HARRISON EASTMANN PATTEN, *Am. Chem. Journ.* **29** (1903), 385. Der Autor gibt für die Entstehung des Chromosalzes eine andere, unwahrscheinliche Erklärung.

Wien, Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. techn. Hochschule, im Mai 1904.