

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität
Göttingen.

Zur Theorie der Oxydationsprocesse;

von W. Manchot.

(Eingelaufen am 21. September 1902.)

Wenn man die Literatur über die sogenannte „Sauerstoff-activirung“ durchsieht, so fällt auf, dass wohl auf keinem Gebiete der Chemie die Publicationen experimentellen Inhalts an Zahl und Umfang von den theoretischen Betrachtungen so sehr übertroffen werden, wie hier. Verdienstvoller als die letzteren zu vermehren, erschien es mir deshalb, sicher begründetes experimentelles Beobachtungsmaterial herbeizuschaffen, d. h. neue Thatsachen aufzufinden, welche für sich allein — ganz unabhängig von der theoretischen Erklärung die man bevorzugt — ihre Bedeutung haben. In meinen früheren Mittheilungen über diesen Gegenstand habe ich deshalb absichtlich einer Discussion der älteren Theorien wenig Raum gegeben und andererseits die allgemeinen Schlussfolgerungen, welche ich aus meinen Versuchen zog, meist nur angedeutet.

Gegenüber der zunehmenden Bearbeitung des Gebietes ist dieses Verfahren jedoch nicht mehr durchführbar und so wolle man mir gestatten, meine Ansichten über die Vorgänge, um die es sich hier handelt, nunmehr auseinanderzusetzen.

Von allen Theorien die man aufgestellt hat, um die Oxydationswirkung des freien Sauerstoffs zu erklären, scheint gegenwärtig nur eine im Stande zu sein den Thatsachen in genügender Weise gerecht zu werden, nämlich die *Superoxydtheorie*, welche 1897 Bach¹⁾ und Engler²⁾ unabhängig von einander aufgestellt und experimentell zu begründen sich bemüht

¹⁾ Bach, Compt. rend. **124**, 951; Chem.-Zeitg. 1897, 398, 436.

²⁾ Engler und Wild, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1669.

haben, ersterer durch qualitative Versuche, letzterer durch eingehende quantitative und qualitative neue Beobachtungen. Engler und Wöhler³⁾ haben gegen Ende vorigen Jahres diese Theorie in einleuchtender Weise nochmals dargelegt und dabei den Versuch gemacht, sie auch auf andere Oxydationsprocesse — so die Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds — zu übertragen. Etwas vorher habe ich eine experimentelle Abhandlung⁴⁾ publicirt, welche von dem gleichen Gedanken veranlasst war, d. h. von dem Gedanken, dass wenn thatsächlich Superoxyde unter der Einwirkung von Sauerstoffgas entstehen, solche auch unter der Einwirkung *anderer* Oxydationsmittel entstehen müssen. Dieser Gedanke wurde für den Fall Eisenoxydul + Wasserstoffsuperoxyd als richtig nachgewiesen. Ich habe nun zusammen mit C. Wilhelms weiter in dieser Richtung gearbeitet und dabei hat sich ergeben, dass allgemein durch die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Ferroverbindungen primär ein Peroxyd⁵⁾ entsteht. Es liegt sehr nahe, die Ueberlegung, von der aus diese Resultate gewonnen wurden, zu verallgemeinern. Dann ergeben sich zwei wichtige Schlussfolgerungen:

1) Da die Einwirkung der verschiedensten Oxydationsmittel auf eine oxydable Substanz von Erscheinungen begleitet ist, welche den bei der Luftoxydation beobachteten qualitativ sehr nahe stehen und quantitativ ein Unterschied nur hinsichtlich der *Anzahl* der verbrauchten *Aequivalente* Sauerstoff beobachtet wird, so sind alle Theorien hinfällig, welche eine specielle Erklärung der Autoxydation involviren, d. h. auf andere Oxydationsprocesse nicht übertragbar sind. Selbstverständlich folgt hieraus weiter, dass es *nicht nothwendig* ist, die Activirung des *freien* Sauerstoffs (Peroxydbildung) stets der Anlagerung von *ganzen*

³⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **29**, 1 (4. December 1901).

⁴⁾ Manchot und Wilhelms, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2479 (28. September 1901).

⁵⁾ Vergl. die folgende Abhandlung.

Molekülen Sauerstoff zuzuschreiben, wie dies Bach und Engler bisher gethan haben.

2) gelange ich — ohne Zweifel in der Hauptsache in völliger Uebereinstimmung mit Engler — zu der folgenden allgemeinen Theorie der Oxydationsprocesse, welche vollständig enthalten ist in dem Satze: „Bei allen Oxydationsprocessen entsteht ein „Primäroxid“, welches im Allgemeinen den Charakter eines Peroxyds besitzt“⁶⁾.

Das weitere Schicksal dieses Primäroxids wird im Einzelfalle durch die speciellen Verhältnisse bedingt. Der Fall, dass das fassbare, resultirende Product mit dem Primäroxid identisch ist, scheint der seltenere zu sein. Er scheint aber bei organischen Substanzen in der letzten Zeit insbesondere von Baeyer und Villiger⁷⁾, Engler und Frankenstein⁸⁾, Bamberger⁹⁾ und Wolfenstein¹⁰⁾ wiederholt beobachtet worden zu sein.

Ferner ist die Verbrennung von Wasserstoff zu nennen, welche primär Wasserstoffsuperoxyd — nicht Wasser — ergibt, sowohl in der Flamme (Traube), wie an der Kathode (Traube¹¹⁾, Richarz¹²⁾). An diese schliesst sich an die von Herzog und mir¹³⁾ studirte Autoxydation des Kobaltcyanürs, bei welcher der nascente Wasserstoff durch Sauerstoffgas in

⁶⁾ Eine *scharfe* Unterscheidung zwischen „activirtem“ oder „Peroxyd“-Sauerstoff einerseits und dem zur Bildung des „gewöhnlichen“ Oxydationsproductes erforderlichen Sauerstoff andererseits ist dem Sinne der Theorie nach weder möglich noch nöthig. Deshalb schlage ich hier die Bezeichnung „Primäroxid“ vor.

⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33** und **34**.

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2933.

⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1882; **34**, 12.

¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2933.

¹¹⁾ Traube, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1473; vergl. Engler, ebenda **33**, 1103.

¹²⁾ Richarz, Zeitschr. f. physik. Chem. **20**, 145.

¹³⁾ Manchot und Herzog, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 1746; Zeitschr. f. anorg. Chem. **27**, 431.

H_2O_2 umgewandelt wird, während zugleich durch eine concurrirende aber viel langsamere Reaction ein Bruchtheil des Cyanürs direct peroxydirt wird. Analog denke ich mir die Autoxydation von Metallen wie Zink und Blei verlaufend.

Von anorganischen Substanzen ist weiter das durch Luftoxydation entstehende Peroxyd der Stufe CeO_3 ¹⁴⁾ zu nennen.

Häufiger ist namentlich bei anorganischen Verbindungen der Fall, dass das primäre Oxydationsproduct sich zersetzt, ehe man seiner habhaft werden kann, indem es Sauerstoff abgibt und zwar entweder direct als Gas oder an andere Substanzen („Acceptoren“ nach Engler), welche zugegen sind. Ein solcher Acceptor kann auch die Substanz selbst, welche oxydirt wird, mit ihrem noch unoxydirten Theile ¹⁵⁾ sein („Selbstacceptoren“). Die Aufdeckung der Reactionen letzterer Art, der secundären Reactionen, ist wesentlich für die Erkenntniss der Vorgänge und hierbei wiederum zu beachten, dass die secundären Reactionen andere, oft grössere, Geschwindigkeit haben können als die primäre. Hierauf brauche ich nicht weiter einzugehen, da diese Verhältnisse in Engler's und meinen Arbeiten genügend dargelegt sind.

Dagegen möchte ich die *Bildung eines Primäroxyds und seinen Zerfall* zum resultirenden Producte noch etwas näher auseinandersetzen. Hierbei verdient nämlich eine Erscheinung ganz besonders hervorgehoben zu werden. *Das primäre Peroxyd bildet sich direct* aus der reagirenden Oxydationsstufe. *Die Zwischenstufen werden übersprungen.* Die von meinen Mitarbeitern und mir angestellten Versuche über die Oxydation der Ferroverbindungen durch O_2 ¹⁶⁾, durch H_2O_2 ¹⁷⁾ und nament-

¹⁴⁾ Job, Ann. de chim. [7] **20**, 264.

¹⁵⁾ D. h. mit den Theilchen (Ionen, Molekülen, Complexen), welche mit dem Oxydans noch nicht in Berührung gekommen sind. Bei organischen Substanzen wirkt wohl auch der Rest des angegriffenen Moleküls als Acceptor.

¹⁶⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **27**, 430.

¹⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2479.

lich durch Chromsäure¹⁸⁾ zeigen dies auf das Schlagendste¹⁹⁾. Ferner hat Job²⁰⁾ bei der Luftoxydation von Cerocarbonat die Bildung eines Salzes des sechswerthigen Cers beobachtet. Dieses Salz entstand nicht, wenn man von Ce-Salz ausging; also bildet sich die Stufe Ce direct²¹⁾ aus Ce.

Sind also $\overset{II}{M}$ bis $\overset{VI}{M}$ die Oxydationsstufen eines Metalls nach seiner Werthigkeit, so hat man z. B. für *Eisenoxydul* + *Sauerstoffgas*:



und für *Eisenoxydul* + *Chromsäure* (oder + Wasserstoffsupperoxyd):



Nun ist es offenbar nur ein Specialfall, dass wie beim Eisen die resultirende fassbare Oxydationsstufe höher liegt, als die Anfangsstufe, denn es sind mehrere verschiedene Möglichkeiten denkbar: Die Endstufe kann mit der Anfangsstufe identisch

¹⁸⁾ Vergl. die folgende Abhandlung.

¹⁹⁾ Die experimentelle Erfahrung entspricht also hier durchaus der von Ostwald (Zeitschr. f. phys. Chem. **22**, 306; **34**, 252) aufgestellten Regel, nach der sich bei einem Processe primär nicht die stabilsten Producte bilden, sondern die am leichtesten erreichbaren, also gerade labile Producte.

²⁰⁾ loc. cit.

²¹⁾ Durch Einwirkung von CeO₃ auf Cerosalz bildet sich hierbei ein wenig Cerisalz. Mit Hülfe der Methode die ich früher beim Eisen angewendet habe, gelang es jedoch kürzlich Baur (Zeitschr. f. anorg. Chem. **30**, 251) den gesammten Sauerstoff, der dem Uebergange von Ce₂O₃ in 2 CeO₂ über 2 CeO₃ entspricht, zur Absorption zu bringen. Damit ist bewiesen, dass jenes CeO₃-Salz ein Primäroxyd ist.

Die Absorption bricht offenbar *nicht* ab, wenn der Acceptor auch die Ceri-Stufe reducirt, wie Job (Compt. rend. de l'Acad. de sc. Mai 1902) sehr schön demonstirt. Analoge Verhältnisse habe ich bereits beim Eisen beschrieben (Zeitschr. f. anorg. Chem. **27**, 430).

sein (Beispiel: Ferrioxyd + Wasserstoffsuperoxyd²²⁾) oder unter ihr liegen, d. h. der Zerfall des Primäroxyds führt zu derjenigen Stufe, die unter den gegebenen Bedingungen stabil ist, und die Zwischenstufen werden übersprungen oder sehr rasch durchlaufen, weil sie unter den Versuchsbedingungen nicht existenzfähig sind.

So erklärt sich die „Reduction“ von PbO_2 oder MnO_2 durch H_2O_2 bei Gegenwart von Säure



entsprechend den von Lunge²³⁾ angegebenen quantitativen Verhältnissen.

Während ich diese Auffassung als *allgemein für die Wirkung der Oxydationsmittel gültig* mir aus meinen Versuchen am Eisen seit einiger Zeit abgeleitet habe, hat vor kurzem Bach nur für den Specialfall der Wirkung von H_2O_2 eine ähnliche Ansicht entwickelt, um dessen katalytische Zersetzung durch Peroxyde wie PbO_2 u. a. zu erklären und hat dieselbe durch Versuche über die Einwirkung von Chromsäure auf Wasserstoffsuperoxyd zu begründen sich bemüht²⁴⁾.

Meine Anschauungen sind demnach gegenüber denjenigen von Bach noch allgemeinerer Natur und gehen über dieselben hinaus.

Der Erwähnung werth ist noch, dass das aus dem Zerfall resultirende Product das Metall selbst sein kann. Beispiele sind die „Reduction“ von Goldchlorid durch alkalisches Wasserstoffsuperoxyd, ferner die „katalytische“ Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Platin. Meine Auffassung dieser Katalyse

²²⁾ Manchot und Wilhelms, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2486.

²³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 1872. Chem.-techn. Untersuchungsmeth. Berlin 1899, II, 506.

²⁴⁾ Bach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 876. Dass die quantitativen Verhältnisse hierbei nicht einer glatten „Reduction“ der Chromsäure entsprechen, zeigen auch eine Reihe älterer Angaben z. B. Aschoff, Journ. f. pract. Chem. **81**, 407 (1860).

unterscheidet sich also von der Traube'schen²⁵⁾, die Bredig²⁶⁾ vertritt, und der auch Engler und Wöhler sich zunächst noch anzuschliessen scheinen. Nach Bredig beruht die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch Platin auf einer Oxydation zu einem Platinoxid, welches dann durch weitere Einwirkung von H_2O_2 *reducirt* wird, während nach dem Obigen nur Oxydation des Platins und Zerfall des Platinperoxyds anzunehmen wäre.

Hiergegen wird man einwenden, dass die Einwirkung von H_2O_2 auf PbO_2 u. a. durch das bekannte „Reductionsvermögen“ des Hydroperoxyds zu erklären sei; dem gegenüber behaupte ich: das Wasserstoffsuperoxyd ist kein Reductionsmittel sondern nur Oxydationsmittel²⁷⁾. Mag man nun diese Ansicht auch zunächst eine rein subjective nennen, so lässt sich doch leicht zeigen, dass sie der bisherigen von der chemischen Doppelnatur des Wasserstoffsuperoxyds *mindestens gleichberechtigt* gegenüber steht; denn diese ist sehr anfechtbar.

Betrachten wir zunächst die von Weltzien herrührende und von Traube bevorzugte Annahme, für die sich auch Baeyer²⁸⁾ — allerdings ehe er die Vierwerthigkeit des Sauerstoffs anerkannt hatte — ausgesprochen hat, nach welcher H_2O_2 *ein mit zwei Wasserstoffatomen reagirendes Reductionsmittel* sein soll. Thatsächlich sind Reactionen, die in diesem Sinne gedeutet werden *müssen*, bisher noch *nicht* bekannt geworden. So ist bei den zahlreichen organischen Substanzen, welche namentlich von Baeyer und Villiger, ferner von Wolffenstein und von Bamberger mit H_2O_2 behandelt worden sind, noch niemals eine Anlagerung von Wasserstoff beobachtet worden, wie sie von einem mit zwei Wasserstoffatomen reagirenden Reductionsmittel zu erwarten wäre, sondern stets ist nur eine

²⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 672; vergl. Engler und Wöhler, Zeitschr. f. anorg. Chem. **29**, 1.

²⁶⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **37**, 5.

²⁷⁾ Wie jedes schwächere Oxydans im Vergleich zu einem stärkeren kann man es natürlich ein Reductionsmittel nennen.

²⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2495.

Addition von Sauerstoff eingetreten. Ferner lassen sich alle Reactionen von H_2O_2 , in denen man eine Bethätigung der beiden Wasserstoffatome erblickt hat, ebenso ungezwungen oder vielmehr besser auf das Verhalten des activen Sauerstoffatoms in H_2O_2 zurückführen. Vorländer²⁹⁾ macht zu Gunsten jener vermeintlichen Wasserstoffwirkung geltend, dass Aethylhydroperoxyd und noch mehr Diäthylhydroperoxyd gegen Uebermangansäure viel beständiger ist, als Hydroperoxyd. Diese Argumentation ist jedoch durchaus nicht stichhaltig, denn Diäthylhydroperoxyd ist nach der Beschreibung seines Entdeckers³⁰⁾ nicht nur gegen HMnO_4 sondern *auch gegen Reductionsmittel viel beständiger als H_2O_2* . Daraus folgt, dass eben das Sauerstoffatom, welches sich bei den Reactionen von H_2O_2 bethätigt, hier viel fester gebunden, ist als im Hydroperoxyd. Es liegt nahe, bezüglich der Ursache dieser Erscheinung an eine ähnliche Wirkung der Substitution auf die dritte und vierte Valenz des Sauerstoffatoms zu denken, wie sie für die vierte und fünfte Valenz des Stickstoffatoms bekannt ist:



Ferner ist wohl verständlich, dass H_2O_2 auf die niederen Oxyde des Mangans *anders* einwirkt als auf die des Eisens, nämlich bei dem einen Metall eine höhere Oxydationsstufe erzeugt als bei dem anderen (MnO_3 bzw. Fe_2O_5), aber *nicht*, dass diese Einwirkung eine *principiell* verschiedene, nämlich beim Mangan eine reducirende, beim Eisen eine oxydirende sei.

In der That lassen sich alle Reactionen des H_2O_2 mindestens ebenso ungezwungen auf seine oxydirende wie auf die reducirende Wirkung zurückführen. Für PbO_3 , MnO_2 ist dies oben schon gezeigt. Auch bei NaOCl liegt keine Schwierigkeit vor. Die Einwirkung auf Ferricyankalium ist keine glatte

²⁹⁾ Diese Annalen **320**, 311.

³⁰⁾ Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3390.

„Reduction“ sondern zeigt eigenthümliche Unregelmässigkeiten³¹⁾).

Bezüglich Uebermangansäure und H_2O_2 besteht ein Streit zwischen Baeyer und Bach, welcher Letztere die Entstehung von H_2O_4 behauptet. Dieser Streit ist für die Frage, die ich hier erörtere, insofern ohne Belang, als H_2O_2 und $HMnO_4$ wohl im Verhältniss von zwei verschiedenen starken Oxydationsmitteln zu einander stehen mögen. Eine Oxydation von $HMnO_4$ durch H_2O_2 ist andererseits auch nicht gerade wahrscheinlich. Für die Umsetzung in verdünnter Lösung kommt aber noch eine dritte Erklärung in Betracht. Bekanntlich wirkt reines H_2O_2 auf frisch bereitetes Permanganat gar nicht sofort ein. Die Entfärbung erfolgt erst nach einiger Zeit. Die Reaction geht aber flott weiter, wenn sie einmal angefangen hat und die Verzögerung bleibt aus, wenn man eine alte Permanganatlösung nimmt oder von vornherein Mangansulfat zusetzt. Der Fall liegt also ähnlich wie bei der Titration der Oxalsäure. H_2O_2 reagirt hier nicht mit $HMnO_4$ selbst, sondern mit dem Manganperoxyd, welches durch Einwirkung von $HMnO_4$ auf $MnSO_4$ entsteht. Diese Erklärung stützt sich also auf die bekannten Manganstudien von Volhard³²⁾ und Zimmermann³³⁾.

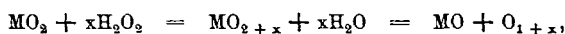
Die traditionelle Auffassung, dass H_2O_2 zugleich Oxydations- und Reductionsmittel sei, scheint mir demnach unhaltbar zu sein. Näher kommt der hier vertretenen Auffassung die Ansicht Schönbein's, nach welcher der freiwerdende Sauerstoff zur Hälfte aus H_2O_2 , zur Hälfte aus PbO_2 u. s. w. stammen soll, insofern diese Auffassung ja eine wenn auch noch so kurze Anlagerung von H_2O_2 an das betreffende Peroxyd voraussetzt. Jedoch ist gegen sie das principielle Bedenken zu erheben, dass sie, ebenso wie die Ansicht von Weltzien-Traube, quantitative Umsetzungen a priori festlegt, welche nur auf ex-

³¹⁾ Vergl. Manchot, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 1743 und die folgende Abhandlung.

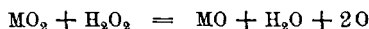
³²⁾ Diese Annalen **198**, 318.

³³⁾ Diese Annalen **213**, 305.

perimentellem Wege von Fall zu Fall ermittelt werden können. Wenn nämlich auch die Schönbein'sche Auslegung und die hier vertretene Superoxydtheorie für Specialfälle wie PbO_2 u. s. w. zu derselben Umsatzgleichung führen, so ist diese Uebereinstimmung doch nur eine zufällige. Wird nämlich z. B. ein Oxyd MO_2 zu einem höheren oxydirt, das dann zu dem resultirenden MO zerfällt, so hat man nach der Superoxydtheorie zu formuliren:



woraus z. B. für $x = \frac{1}{2}$ folgt, dass $1\frac{1}{2}\text{O}$ frei werden, während nach Weltzien-Traube und Schönbein a priori die Gleichungen



nöthig sind. In der That stimmt, wie oben erwähnt, die Umsetzung von CrO_3 mit H_2O_2 mit der nach Schönbein formulirten Gleichung *nicht* überein.

Man wird nun einwenden, dass diesen Anschauungen zufolge für viele Elemente Oxydationsstufen angenommen werden müssen, die man noch nicht kennt. In der That möchte ich eben diesen Schluss ziehen. Die Fähigkeit der Elemente Superoxyde zu bilden ist nach den Erfahrungen der letzten Jahre ohne Zweifel viel grösser als die bisher isolirten Oxyde anzeigen, und eine experimentelle Durchforschung des ganzen Systems nach dieser Richtung halte ich für eine wichtige Aufgabe der anorganischen Chemie. Ihre Durchführung, die freilich Hilfsmittel für andauerndes Operiren bei extremen Temperaturen erfordert, würde sicher auch unsere Kenntniss vom Wesen der Valenz erheblich fördern. Denn offenbar sind die Superoxyde noch nicht die primären Producte der Einwirkung eines Oxydationsmittels auf eine Substanz: der Bildung dieser Oxydationsstufen muss vielmehr eine Anlagerung der reagirenden Theilchen an einander vorausgehen. Diese Anlagerungsproducte werden sich, wenn das Oxydant O_2 oder H_2O_2 ist, oft von höheren „Oxyden“ kaum unterscheiden lassen. Als hierher

gehörig betrachte ich z. B. die Oxydation von Indigweiss, Oxanthranol³⁴⁾ u. a. Bei anderen Oxydantien aber wird ein solcher Unterschied schärfer hervortreten. Die Hoffnung, diese primären Anlagerungsproducte isoliren zu können, ist im Allgemeinen nicht gross. Dennoch wird man sie, wie jedes Zusammentreffen von Separattheilchen³⁵⁾, bei welchem eine Zustandsänderung dieser Theilchen (Austausch elektrischer Ladung, calorischer Effect, Entstehung neuer Theilchen) eintritt, als chemische Verbindungen ansehen und danach trachten müssen ihre Entstehung nachzuweisen, mag ihre Existenzdauer³⁶⁾ auch noch so kurz sein. Dabei wird man freilich mit dem Valenzschema, d. h. mit der Vorstellung, dass es sich bei der Bildung von chemischen Verbindungen stets um eine Absättigung von Valenz durch Valenz handelt, nicht mehr durchkommen, sondern wird Vorstellungen heranziehen müssen wie sie Werner entwickelt hat, nach denen eine Anlagerung auch durch eine von der Gesamtheit des Complexes ausgehende Attraction bewirkt werden kann.

Die letzten Betrachtungen kann man offenbar auch in umgekehrter Reihenfolge anstellen, also die obige Superoxydtheorie direct ableiten aus den Vorstellungen, welche sich von selbst ergeben, wenn man darüber nachdenkt, wie eine Reaction zu Stande kommt. Solche Vorstellungen hat Kekulé³⁷⁾ bereits geäußert und seit Jahren findet ja auf organischem Gebiete die Ansicht, dass die Reactionen stets in einer primären Anlagerung bestehen, in Nef sowie in Michael eifrige Vertheidiger. Namentlich aber weisen die experimentellen Arbeiten von Thiele über die doppelte Bindung und Untersuchungen

³⁴⁾ Manchot, diese Annalen **314**, 177; Manchot und Herzog, ebenda **316**, 318.

³⁵⁾ Moleküle, Atome, Ionen, Complexe.

³⁶⁾ Offenbar wäre es ganz willkürlich, wenn man erst von einer bestimmten Existenzdauer an den Begriff der chemischen Verbindung gelten lassen wollte.

³⁷⁾ Lehrbuch I, 142; vergl. Michael, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 4028.

von Claisen, Hantzsch, Vorländer und vielen Anderen über die Wirkung „negativer“ Gruppen nach der von Heinrich³⁸⁾ vertretenen Auffassung immer deutlicher auf die Nothwendigkeit hin, die *primären Anlagerungsvorgänge* zu studiren, wenn man einen wirklichen Einblick in den Mechanismus einer Reaction gewinnen will.

Die vorstehende Theorie der Oxydationsprocesse, welche die Wirkung aller Oxydationsmittel unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt bringt, steht somit auch im besten Einklang mit der Entwicklung, welche ein wichtiger Theil der organischen Chemie gegenwärtig nimmt.

Doch möchte ich hervorheben, dass ich ihren Hauptwerth nur darin erblicke, dass sie zu experimenteller Forschung anregt und den Resultaten derselben nicht vorgreift, sondern sich ihnen anzupassen vermag. Sollte letzteres einmal nachweislich nicht mehr zutreffen, so wird man diese Theorie eben bei Seite legen müssen.

³⁸⁾ Vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1773.
