

# Über das Verhalten alkalischer Permanganatlösung.

Von  
E. Abel\*.

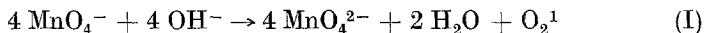
Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 3. Februar 1955.)

Das Verhalten alkalischer Permanganatlösung erscheint dem Verfasser trotz zahlreicher Publikationen auf diesem Gebiete keineswegs geklärt. Gründe hierfür werden angegeben und diskutiert. Schwierigkeiten, die mit der Entwicklung eines detaillierten Reaktionsmechanismus verbunden sein dürften, werden aufgezeigt.

Es ist eigenartig, daß unsere Kenntnis über das Verhalten der wäßrigen Lösung zweier so einfacher Komponenten wie Permanganat und Alkali wenig vollständig ist. Zwei Gründe sind es insbesondere, die mir hierfür verantwortlich zu sein scheinen: Das Doppel in den Reaktionszielen bei Umsetzung zwischen  $\text{MnO}_4^-$ - und  $\text{OH}^-$ -Ion einerseits, die Mannigfaltigkeit in Form und Konzentration der möglichen Zwischenprodukte anderseits.

Das erste Reaktionsziel ist Manganat; die Stöchiometrie dieser Umsetzung:



ist, soweit mir bekannt, im Detail nicht untersucht, doch weist eine Bemerkung in einer kürzlich erschienenen Arbeit<sup>2</sup>, auf die ich noch zurückkomme, darauf hin, daß Nebenreaktionen, die die Stöchiometrie (I) merklich stören würden, praktisch nicht eintreten; kinetische Messungen

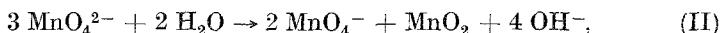
\* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

<sup>1</sup> Reduktion von Permanganat über die Mn<sup>IV</sup>-Stufe hinaus ist kaum in Betracht zu ziehen, da weiterer Elektronenempfang im Wege des OH<sup>-</sup>-Ions als Elektronsender an  $\text{MnO}_2^{2+}$  gebunden sein dürfte [E. Abel, Mh. Chem. 80, 455 (1949); 81, 681 (1950); 82, 642 (1952)], diese Molgattung aber in alkalischer Lösung kaum wirksam ist.

<sup>2</sup> M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. London 1953, 3956; siehe auch ebenda 1954, 3676.

ergaben nämlich übereinstimmende Resultate unabhängig von der Reaktionsverfolgung an Permanganat und an Sauerstoff.

Das zweite Reaktionsziel ist, unter Rückbildung von Permanganat, Mangandioxyd:



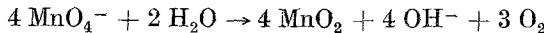
Hydrolyse von Manganat unter Wertigkeitswechsel.

Diese beiden Reaktions-Bruttostufen vollziehen sich mit sehr verschiedener Geschwindigkeit, (I) relativ schnell, (II) sehr langsam<sup>3</sup>; dieses Verhalten ist es, das vorauscht, als ob Manganat ein definitiver Haltepunkt wäre<sup>4</sup>, wiewohl sich leichthin Verhältnisse schaffen lassen, unter denen es hinreichend schnell und unter Umständen nahezu quantitativ<sup>5</sup> zu Braunsteinbildung kommt.

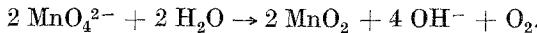
Unter Versuchsbedingungen, die das Gleichgewicht von (II)<sup>6</sup>:

$$\frac{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{OH}^-]^4}{[\text{MnO}_4^{2-}]^3} = K$$

weitgehend nach rechts verlegen, drückt sich der Gesamtumsatz zwischen Permanganat und Alkali — [3 (I) + 4 (II)] — durch die Reaktionsgleichung

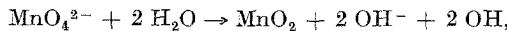


aus, während bei Weiterreaktion der Rechtskomponenten von (II) sich die schließliche Umsetzung von Manganat — [2 (II) + (I)] — in die Form kleidet:

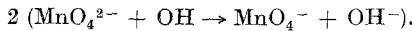


Die Gleichgewichtskonstante  $K$  wurde erstmalig von *O. Sackur* und *W. Taegener*<sup>7</sup> auf Grund von Potentialmessungen zu bestimmen gesucht, doch erwiesen sich diese nicht als genau genug, um zu richtigen Werten zu führen; auf analytischem Wege erhielt *Ch. E. Ruby*<sup>8</sup> wohl einen

<sup>3</sup> Versuchsbedingungen, die (I) beschleunigen, verlangsamen im allgemeinen (II), wie die Gleichgewichtslage von (II) (siehe weiter unten) leicht kenntlich macht. — Der Mechanismus dieser letzteren Umsetzung ist vermutlich der folgende: Sehr langsame Hydrolyse:



unmittelbar gefolgt von



<sup>4</sup> Auf Ausschaltung von (II) durch den Kunstgriff der Ausfällung von  $\text{MnO}_4^{2-}$  als schwer lösliches Bariumsalz (Löslichkeitsprodukt  $2,46 \cdot 10^{-10}$ ;  $25^\circ \text{C}$ ) beruht die Titrationsmethode unter Verwendung alkalischer Permanganatlösungen [*H. Stumm* und *W. Hauer*, Angew. Chem. 47, 579, 791 (1934)].

<sup>5</sup> Siehe etwa *A. Lottermoser* und *R. Lehmann*, Kolloid-Z. 29, 250 (1921).

<sup>6</sup> Das Gleichgewicht stellt sich bei Zimmertemperatur erst nach Tagen ein.

<sup>7</sup> Z. Elektrochem. 18, 718 (1912).

<sup>8</sup> J. Amer. Chem. Soc. 43, 294 (1921).

Betrag richtiger Größenordnung, aber erst *H. I. Schlesinger* und *H. B. Siems<sup>9</sup>* konnten durch den Kunstgriff, die Hydrolyse an Bariummanganat zu verfolgen, dessen Löslichkeitsprodukt sie ermittelten, so nahe als möglich zu der wahren Größe von  $K$  gelangen:

$$K = 16 \pm 7 [(\text{Mol/l})^3; 25^\circ \text{C}].$$

Aus diesem Zahlenwert lassen sich leicht die Bedingungen erhalten, unter denen die Zersetzung primär gebildeten Manganats merkbar in Erscheinung treten kann<sup>10</sup>.

Man erkennt unmittelbar, wie wesentlich ein selbst sehr mäßiger Umfang der Stufe (II) die Messungen an Stufe (I) zu beeinflussen vermag; das System wird nicht nur heterogen, auch die kinetischen Beziehungen müssen schon allein durch die stöchiometrischen Verschiebungen erheblich beeinträchtigt sein<sup>11</sup>. Dazu kommt, daß, wie noch zu erörtern sein wird, Reaktion (I) sich sicherlich über peroxydische Zwischenverbindungen vollzieht, und die Möglichkeit katalytischer Einwirkung auf diese seitens des nachträglichen Zersetzungspunktes  $\text{MnO}_2$  gewiß naheliegt<sup>12, 13</sup>.

<sup>9</sup> J. Amer. Chem. Soc. **46**, 1965 (1924). Siehe auch die in vieler Hinsicht interessanten Untersuchungen von *H. I. Schlesinger*, *R. D. Mullinix*, *S. Popoff* und *E. E. Cordrey* am Permanganat-Manganat-System, Ind. Eng. Chem. **11**, 317 (1919); **15**, 53 (1923). — Zur Vervollständigung der Literatur über dieses System sei auch auf eine frühzeitige Arbeit von *A. Skrabal* und *J. Preiss* hingewiesen [Mh. Chem. **27**, 503 (1906)], sowie auf die Publikationenreihe von *J. Holluta*, „Der Reduktionsmechanismus von Permanganat und seine physikalisch-chemischen Grundlagen“, insbesondere Z. physik. Chem. **113**, 464 (1924); **115**, 143 (1925).

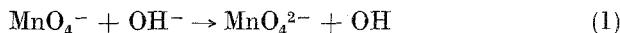
<sup>10</sup> Es ist nicht ohne Interesse, sich das Ausmaß ermöglichter Zersetzung von in (I) gebildetem Manganat in Abhängigkeit von der Konzentration an Alkali zu vergegenwärtigen. Ist die Ausgangskonzentration an Permanganat, also die Konzentration von zunächst gebildetem Manganat etwa 0,001 (Mol/l), so vermag sich letzteres zu rund 10% zu zersetzen, wenn  $(\text{OH}^-) = 1 \text{n}$ , aber bereits zu praktisch 100%, wenn  $(\text{OH}^-) = 0,1 \text{n}$ .

<sup>11</sup> Siehe etwa *R. H. Ferguson*, *W. Lerch* und *J. E. Day*, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 126 (1931).

<sup>12</sup> Siehe z. B. *G. Bredig* und *A. Marek*, Gedenkboek van Bemmelen, 1907, S. 342; *A. Lottermoser* und *R. Lehmann*, l. c.; aus neuerer Zeit etwa die Untersuchungen von *D. B. Broughton*, *R. L. Wentworth* und *M. E. Laing*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 741, 744 (1947).

<sup>13</sup> Solche Einwirkung wird offenbar ganz besonders maßgeblich bei kinetischen Untersuchungen des Drei-Komponenten-Systems Permanganat Alkali, Wasserstoffsuperoxyd. Dieses System war vor kurzem Gegenstand einer sehr ausführlichen Studie seitens Mme. *F. Fouinat-Walch* [J. chim. phys. **50**, 527 (1953)], doch entbehren die erhaltenen außerordentlich zahlreichen und mühsam gewonnenen Ergebnisse der Durchsichtigkeit, einerseits in Hinblick auf die infolge der oben besprochenen Zersetzung sich ausbildende Heterogenität und den dadurch hervorgerufenen katalytischen Zerfall von  $\text{H}_2\text{O}_2$  an  $\text{MnO}_2$ , anderseits auch infolge der Nichtbeachtung der

Der *Mechanismus* der Umsetzung zwischen Permanganat und Alkali im Umfange der Reaktion (I) war wiederholt Gegenstand der Diskussion. Der erste Schritt in Richtung



ist wohl kaum strittig, wiewohl *F. R. Duke*<sup>14</sup> für die Bildung des Radikals  $\text{OH}^{\cdot 15}$  den Gleichgewichtsvorgang



verantwortlich macht<sup>16</sup> und als geschwindigkeitbestimmend den Zusammentritt von 2 OH-Radikalen zu  $\text{H}_2\text{O}_2$  annimmt.

Die *Reaktionsgeschwindigkeit* zeigt zwei auffallende Merkmale: Abhängigkeit von der Konzentration des Reaktionsproduktes Manganat<sup>17</sup> und Abhängigkeit von der Alkalikonzentration in einem Maße, das das durch den verzeichneten ersten Schritt (1) zu erwartende Ausmaß erheblich übersteigt<sup>18</sup>. Der erstgenannte Effekt ist bekanntlich bedingt

---

Reaktion zwischen  $\text{MnO}_4^-$  und  $\text{OH}^-$ . — Einzelne Einwendungen gegen den von mir entwickelten Mechanismus der Permanganatkatalyse von Wasserstoffperoxyd (siehe Anm. 1) sind mißverständlicher Natur. — Siehe auch *F. Fouinat*, C. r. acad. sci., Paris 226, 1619 (1948); 227, 1583 (1949); *F. Fouinat* und *M. Magat*, J. chim. phys. 47, 514 (1950).

<sup>14</sup> J. Amer. Chem. Soc. 70, 3975 (1948); die daselbst in graphischer Darstellung enthaltenen kinetischen Angaben können infolge Heterogenisierung des Systems durch ausgeschiedenen Braunstein offenbar nicht als reproduzierbar angesehen werden.

<sup>15</sup> Gleichsam als „analytischer Nachweis“ dieses Radikals könnte eine Reihe von Oxydationen gewisser organischer Substanzen durch alkalische Permanganatlösung betrachtet werden (*A. Y. Drummond* und *W. A. Watson*, J. Chem. Soc. London 1953, 435).

<sup>16</sup> Ein solches Gleichgewicht müßte offenbar auch den Oxydationen durch Permanganat in saurer Lösung vorgelagert sein; hierfür finden sich meines Erachtens keinerlei Anhaltspunkte.

<sup>17</sup> Siehe etwa *F. R. Duke*<sup>14</sup>.

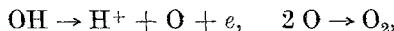
<sup>18</sup> Allenfalls ein gewisses Maß dieser Abhängigkeit, keineswegs aber eine Angabe tatsächlicher Geschwindigkeiten, mag aus der nachfolgenden Zusammenstellung ersehen werden, die sich aus der erwähnten Arbeit von *M. C. R. Symons*<sup>2</sup> ergeben würde, falls der vom Autor empirisch gefundene Zusammenhang sich bis zum Reaktionsbeginn extrapoliieren ließe:

25° C.

$(\text{OH}^-) \cdot 10^3$	$(\text{MnO}_4^-)_t=0 \cdot 10^3$	$\left( \frac{dx}{dt} \right)_{t=0} \cdot 10^6$ <i>Symons</i> <sup>2</sup>
	Mol/l	Mol/l
7,73	2,90	0,36
3,58	2,90	0,02
2,76	2,32	0,008

durch die geschwindigkeitbeeinflussende Gegenreaktion von (1)<sup>19</sup>, der zweitgenannte Effekt aber ist es, der, wie eingangs erwähnt, sich aus dem Mechanismus zurzeit nicht mit wünschenswerter Eindeutigkeit herausschälen zu lassen scheint.

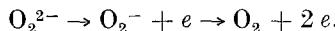
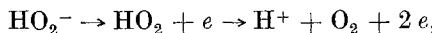
Der Sonderfall liegt darin, daß hier das Hydroxylradikal nicht, wie in saurem Medium, als Oxydans wirkt, sondern als Reduktans, aber wohl *kaum* gemäß dem Schema



vielmehr höchstwahrscheinlich nach erfolgter „Polymerisierung“:



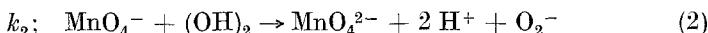
gemäß dem Schema



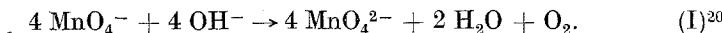
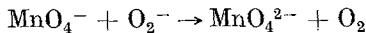
Dann würde dem OH-liefernden Primärschritt:



— in rein schematischer Ausdrucksweise, unter Umgehung aller zwischenliegenden Polymerisations- und Dissoziationsreaktionen — der OH-verbrauchende Schritt:



folgen, mit anschließender Sauerstoffentwicklung nach der Reaktionsweise:



Hierbei setzt sich die stationäre *analytische* Konzentration (OH) (=  $\zeta$ ) zusammen aus der Summe

$$(\text{OH}) = \zeta = [\text{OH}] + [\text{O}^-] + 2[\text{HO}_2^-] + 2[\text{O}_2^{2-}] + 2[\text{H}_2\text{O}_2]^{21};$$

jeder der — aus Dissoziationsgleichgewichten ableitbaren — Summanden dieser Summe muß OH<sup>-</sup>-abhängig sein, und die mögliche Vielheit der tatsächlichen Komponenten, die im Wege von Parallelreaktionen zu (2) an Stelle der symbolischen Komponente (OH)<sub>2</sub> tritt, läßt, scheint mir, vorerst einen Einblick in die Rolle nicht zu, die die Alkalikonzentration in bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit spielt.

<sup>19</sup> In (1) ist das Pfeilzeichen → durch ⇌ ersetzt zu denken.

<sup>20</sup> Die H<sup>+</sup> liefernden und die OH<sup>-</sup> verbrauchenden Reaktionen sind der Kürze halber nicht angeschrieben; die  $k_1$ -Reaktionslinie tritt mit dem Faktor 2 in die Brutto-Reaktion ein.

<sup>21</sup> In Gegensatz zu runder Klammerung (analytische Konzentration) bedeutet eckige Klammerung die tatsächliche Konzentration.

Versucht man, wenigstens die Hauptzüge des diskutierten Mechanismus<sup>22</sup> der Kinetik der alkalischen Permanganatzersetzung (I) zugrunde zu legen, so bedarf es vereinfachender Voraussetzungen. Es sei an-

Tabelle 1.  
 $(OH^-) = 7,73 = b; 25^\circ C.$

Kurve	$t'$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		$10^3 \cdot$						$k_1 b =$			
		$(a-x)$	$(a-x)_m$	$x$	$\frac{dx}{dt}$	$\left(\frac{dx}{dt}\right)_0$		$= \frac{\left(\frac{dx}{dt}\right)_0}{a}$	$(x)_b$	$(\bar{x})_b$	
A	0	2,90		2,30	—	0,120			—		
	10	1,71		1,19	0,055	0,125	0,041		15,5		
	16	1,38		1,55	0,042				9,0		
	20	1,21		1,30	0,017				9,5		
	26	1,11		1,16					10,0		
				1,79							
B	0	3,86		3,05	—	0,135			—		
	12	2,25		1,61	0,062	0,155	0,041		17,2		
	20	1,77		2,01	0,032				10,3		
	26	1,58		1,67	0,021				12,2		
	36	1,37		1,47	2,49				12,2		
C	0	4,83		4,12	—	0,20			—		
	7	3,40		1,43	0,075	0,20	0,042		—		
	24	2,13		2,76	0,025				13,8		
	36	1,83		1,98	0,016				15,0		
	51	1,60		1,71					15,5		
				3,23							
D	0	6,15		4,66	—	0,167			—		
	18	3,17		2,98	0,03	0,26	0,042		17,1		
	35	2,68		2,92	0,03				17,7		
	50	2,24		2,46	0,017				19,2		
	56	2,14		2,18	4,01	0,010			19,5		
	81	1,78		1,96	4,37				19,1		
E	0	9,67		8,38	—	0,257			—		
	10	7,10		2,57	0,105	0,35	0,036		—		
	30	5,00		4,67	0,048				31,8		
	55	3,80		5,87					25,7		
	72	3,54		6,13					29,0		
	89	3,02		3,41	0,023				25,0		
				6,65							
							Mittel 0,041				

<sup>22</sup> In jüngster Zeit sind von zwei Seiten Mechanismen für die in Rede stehende Reaktion diskutiert worden:

B. Jeżowska-Trzebiatowska, J. Nawojska und M. Wrońska [Bull. acad. polon. sci. Classe III, 1; 311 (1953); Chem. Abstr. 48, 9795 (1954)] erwogen einen Verlauf über  $MnO_4^{3-}$  und O-Atome, wie ein solcher wohl kaum in Frage kommt.

M. C. R. Symons<sup>2</sup> hat die Zersetzung von Permanganat in stark alkalischer

genommen, daß in der Tat nur die peroxydischen Komponenten<sup>23</sup> — reduzierend — in die Reaktion eintreten und deren Bildung momentan und praktisch quantitativ aus OH erfolgt. Dann ließe sich bei jeweils gegebener und praktisch konstanter Alkalikonzentration  $[OH^-]$  — in symbolischer Darstellung —  $\Sigma k_2(OH)_2$  in einen konstanten Koeffizienten —  $(k_2)_{[OH^-]}$  — vereinigen. Unter dieser Voraussetzung erhält man:

$$\begin{aligned} -\frac{d(MnO_4^-)}{dt} &= 4 \frac{d(O_2)}{dt} = k_1 [MnO_4^-] [OH^-] - k_1' [MnO_4^{2-}] \zeta \\ \zeta &= \frac{k_1 [MnO_4^-] [OH^-]}{2 (k_2)_{[OH^-]} [MnO_4^-] + k_1' [MnO_4^{2-}]} \\ -\frac{d(MnO_4^-)}{dt} &= 2 k_1 (k_2)_{[OH^-]} [OH^-] \frac{[MnO_4^-]^2}{2 (k_2)_{[OH^-]} [MnO_4^-] + k_1' [MnO_4^{2-}]} \end{aligned}$$

Ist — unter derselben Voraussetzung —  $a$  die Anfangskonzentration an  $MnO_4^-$ ,  $b$  die als praktisch konstant vorausgesetzte Alkalikonzentration,  $x$  die dem Zeitpunkte  $t$  zugeordnete Abnahme von  $(MnO_4^-)$ , so wird

$$\frac{dx}{dt} = k_1 b \frac{(a-x)^2}{a + (\varkappa)_b x}$$

$$(\varkappa)_b = -\frac{k_1'}{2 (k_2)_b} - 1,$$

und integriert:

$$((\varkappa)_b + 1) \frac{x}{a-x} - (\varkappa)_b \ln \frac{a}{a-x} = k_1 b t.$$

In vorstehender Tabelle 1 (Temperatur 25° C) sind an Hand der Publikation von Symons<sup>2, 24</sup> für  $b = 7,73$  n<sup>25</sup> die zu verschiedenen

---

Lösung kinetisch verfolgt; spektrophotometrisch war keinerlei Heterogenität zu beobachten, wie ich einer freundlichen Mitteilung des Autors entnehme, in vollem Einklang mit der oben erörterten Gleichgewichtslage der Zersetzungreaktion. — In der offenbar vorgefaßten Meinung, daß die vom Autor empirisch gefundene streckenweise Linearität zwischen Reaktionszeit und dem reziproken Quadrat der jeweiligen  $MnO_4^-$ -Konzentration über den gesamten Reaktionsbereich Gültigkeit habe, diskutiert Symons den von ihm erwogenen Mechanismus in einer Weise, die schwerlich Zustimmung finden kann; den Mechanismus selbst aber halte ich für kaum zutreffend; der Zwischenstoff  $H_2O_2$  würde einer wenig wahrscheinlichen trimolaren Reaktion entstammen.

<sup>23</sup> Es war wohl A. A. Maksimov [J. Russ. Phys. Chem. Soc., Chem. part. 57, 357 (1925); Chem. Abstr. 20, 3259 (1926)], der erstmalig darauf hinwies, daß „die Zersetzung von  $KMnO_4$  in stark konzentrierter KOH eine Folge der Bildung sehr kleiner Anteile von  $K_2O_2$  sei“. — Interessant und aufschlußreich ist seine Bemerkung, daß Lithiumpermanganat sich nicht in gleicher Weise zersetze wie Kaliumpermanganat, weil sich  $Li_2O_2$  unter den entsprechenden Bedingungen nicht bilde. — Siehe über Alkali-peroxydmanganate I. R. Scholder und A. Kolb, Z. anorg. Chem. 260, 41 (1949).

<sup>24</sup> L. c. S. 3957, Abb. 1.

<sup>25</sup> Die genannte Publikation läßt für andere Alkalikonzentrationen eine Berechnung nicht zu.

Zeiten  $t$  (Kol. 2; Min.) photometrisch gemessenen Konzentrationen an  $\text{MnO}_4^-$  (Kol. 3) verzeichnet, soweit die allein vorliegende graphische Darstellung dies ermöglicht; die Kol. 4 und 6 enthalten die den jeweiligen (mittleren)  $\text{MnO}_4^-$ -Konzentrationen  $(a - x)_m$  (Kol. 4) zugeordneten jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeiten  $\frac{dx}{dt}$  (Kol. 6); man erkennt, wie

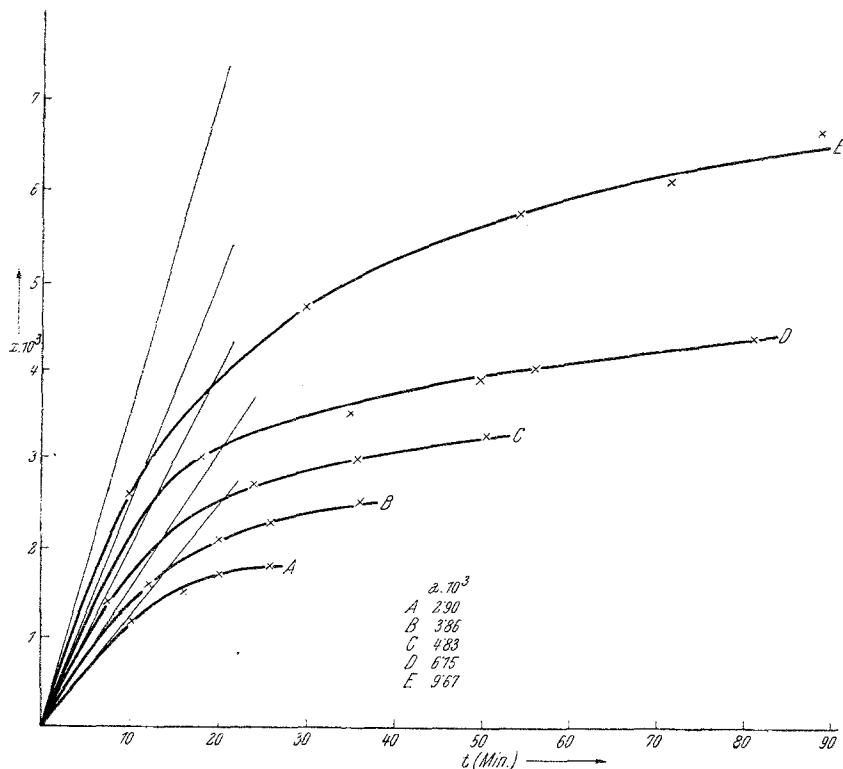


Abb. 1.

stark die Geschwindigkeit mit Reaktionsfortschritt, also mit zunehmendem Gehalt an dem Reaktionsprodukt Manganat ( $x$ ) (Kol. 5) abnimmt.

Dem Kurvenverlauf (Abb. 1) wurde als Quotient der Anfangsgeschwindigkeit  $\left(\frac{dx}{dt}\right)_0$  (Kol. 7), wie sich diese aus der Neigung der Tangenten ergibt, und der Anfangskonzentration  $a$  das Produkt  $k_1 b$  (Kol. 8) entnommen, das sich als recht befriedigend konstant erweist:

$$(k_1 b)_{b=7.73} = 0.041 \text{ [(Mol/l)}^\circ \text{; Min.}^{-1}; 25^\circ \text{ C].}$$

Unter der Annahme, daß die Linksgeschwindigkeit von (I) dem Alkaligehalt bis zu sehr hohen Konzentrationen proportional ist, ergibt sich mithin für den Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_1$  von (I)

$$k_1 = \frac{0,041}{7,73} = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ [(Mol/l)<sup>-1</sup>; Min.<sup>-1</sup>; } 25^\circ \text{ C].}$$

Die nach obiger Beziehung berechneten Werte von  $(z)_b$  zeigt Kol. 9, deren allfällige Mittelwerte —  $(\bar{z})_b$  — Kol. 10; die primär zugrunde liegenden  $(a - x)$ -Werte (Kol. 3) sind, wie bereits bemerkt, einer graphischen Darstellung<sup>26</sup> so komplizierter Art entnommen, und die Fehlerquellen dieser Entnahme steigen mit steigender Permanganatkonzentration unvermeidlich so stark an, daß eine solche Mittelbildung angängig sein dürfte; aus gleichem Grunde mag es fraglich sein, ob die Zunahme von  $(\bar{z})_b$  mit zunehmendem Anfangsgehalt von Permanganat in der Tat reell ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das Verhalten alkalischer Permanganatlösungen trotz vielfacher Veröffentlichungen auf diesem Gebiete noch durchaus nicht klargestellt ist. Was mir wesentlichst erscheint, sind kinetische Bestimmungen bei variablen und zwar derart bemessenen — nicht allzu hohen — Alkaligehalten, daß die Lösung durchaus homogen bleibt, wobei es zweckmäßig sein dürfte, einerseits durch Ausfällung des Manganats dessen Geschwindigkeitseinfluß auszuschalten, anderseits durch Vorlage von Manganat dessen Einfluß besonders hervortreten zu lassen.

Der Österreichischen Akademie der Wissenschaften sage ich meinen verbindlichsten Dank für die Förderung meiner wissenschaftlichen Tätigkeit auf dem Gebiete der chemischen Kinetik durch Zuweisung von Geldmitteln aus der *Kuschenitz-Stiftung*.

---

<sup>26</sup> Diese gibt als Funktion von  $t$  den reziproken Wert des Quadrates der betreffenden  $\text{MnO}_4^-$ -Konzentration; siehe Anm. 22.