

REDOXREAKTION
DER KOMPLEXE VON KATIONEN
IN HÖHEREN OXYDATIONSSTUFEN IV.*
KINETISCHE UNTERSUCHUNG
DER REDUKTION VON Mn(III)-IONEN DURCH RHODANIDE

L. TREINDL und H. DÚBRAVOVÁ

*Institut für Physikalische Chemie,
Komenský-Universität, Bratislava*

Eingegangen am 15. Januar 1970

Zu den ersten Veröffentlichungen, die sich mit der Reduktion der Mn(III)-Ionen beschäftigen, gehören die Arbeiten von Taube und weiterer Autoren¹⁻³. In ihnen wird die Reduktion der Mn(III)-Ionen durch Oxalationen untersucht und auch dem katalytischen Einfluß der Mn(III)-Ionen auf die Reduktion der Oxalsäure mit Chlor und Brom^{4,5} Aufmerksamkeit zugewandt. Bei dieser Reaktion liegt eine Wechselwirkung zwischen den dreiwertigen Manganionen und den Carboxyldonatoren des Oxalatomangan(III)-chelats vor. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist nach Taube die intramolekulare Redoxreaktion des komplexen $Mn(C_2O_4)^+$ -Ions. Bei höheren Oxalsäurekonzentration nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab, da das weniger reaktive Dioxalatomangan(III)-ion gebildet wird.

Die Oxydation einiger Typen der organischen Verbindungen mit Mangan(III)-Ionen, die in wäßriger Lösung durch Pyrophosphate stabilisiert werden, wurde von Waters und Mitarbeitern⁶⁻⁸ studiert. Mangan(III)-pyrophosphat erwies sich als selektives Oxydant, das Aldehyde, Ketone, 1,2-Glykole, α -Hydroxy- und α -Ketosäuren angreift. Bei diesen Reaktionen wird stets die Bildung eines intermediären Komplexes in Betracht gezogen. Nach⁹ entsteht auch bei der Oxydation von Milch- oder Mandelsäure durch Mn(III)-Ionen im Milieu von Eisessig ein intermediärer Komplex, dessen Disproportionierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. In ähnlicher Weise wurde die Redoxreaktion der Mn(III)-Ionen mit Weinsäure¹⁰, Zitronensäure¹¹ und Glucose¹² studiert. Eine Reihe von Arbeiten, die sich mit der Kinetik der Reduktion der Mn(III)-Ionen befassen, wurde vor kurzem von Wells und Mitarbeitern veröffentlicht. Es wird die Kinetik der Reaktion des Aquomangan(II)-Ions mit Stickstoffwasserstoffsäure¹³, mit Isopropanol¹⁴, mit sekundärem Butanol und Cyclohexanol¹⁵, mit Bromidionen¹⁶, mit Wasserstoffperoxid^{17,18} und mit Hydrochinon¹⁹ untersucht. In der Mehrzahl der Fälle wird die Bildung eines intermediären Komplexes oder ein Innen-Orbital (Inner-Sphere)-Mechanismus der Elektronenübertragung angenommen.

Die Kinetik der Reduktion der Mn(III)-Ionen durch Rhodanide ist bisher nicht beschrieben worden, sie bildet den Gegenstand der vorliegenden Arbeit insbesondere vom Gesichtspunkt des Studiums der intermediären Komplexe.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Kinetik der Reduktion der Mangan(III)-Ionen durch Rhodanide wurde polarographisch durch Registrieren der Zeitabhängigkeit des Diffusionsgrenzstromes des dreiwertigen Mangans bei $-0,3$ V gegen die gesättigte Kalomelektrode untersucht. Zur Registrierung wurde der Polarograph LP 60 verwendet. Die weiteren experimentellen Einrichtungen sowie der Vorgang zur

* III. Mitteilung: diese Zeitschrift 34, 2873 (1969).

Auswertung der Geschwindigkeitskonstanten ist im ersten Teil dieser Arbeitsreihe²⁰ beschrieben. Die experimentellen Punkte der angeführten Abhängigkeiten sind die Mittelwerte von vier

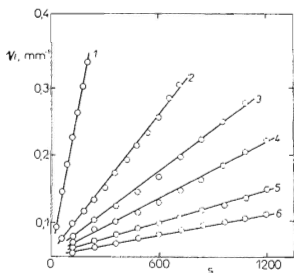


ABB. 1

Nachweis der Reaktionsordnung in bezug auf die Mn(III)-ionen

$2M-HClO_4$, $7 \cdot 10^{-4}M-Mn(III)$; $NaSCN$ -Konzentration (mol/l): 1 10^{-2} ; 2 $3 \cdot 10^{-2}$; 3 $5 \cdot 10^{-2}$; 4 $8 \cdot 10^{-2}$; 5 $9 \cdot 10^{-2}$; 6 10^{-1} . $25^\circ C$.

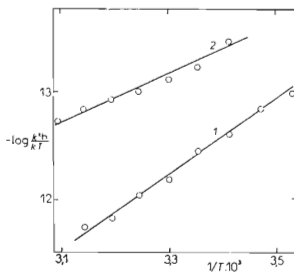


ABB. 2

Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante

$2M-HClO_4$, $6 \cdot 10^{-4}M-Mn(III)$, $5 \cdot 10^{-2}M-NaSCN$; $1 \mu = 1,8$; $2 \mu = 4,1$.

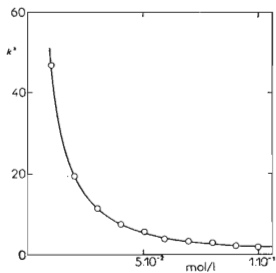


ABB. 3

Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Rhodanidkonzentration

$2M-HClO_4$, $10^{-4}M-Mn(III)$, $\mu = 1,8$, $25^\circ C$.

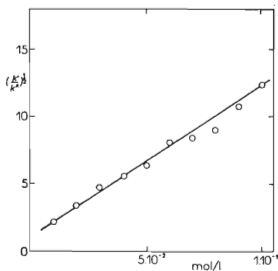


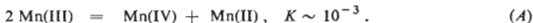
ABB. 4

Analyse der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Rhodanidkonzentration

Versuchsbedingungen wie bei Abb. 3.

unabhängigen Messungen. Die Genauigkeit der individuellen Messung der Geschwindigkeitskonstante betrug $\pm 7\%$.

Die Lösung des dreiwertigen Mangans haben wir durch Elektrolyse von $0,1\text{M-MnSO}_4$ in einer 2M-HClO_4 -Lösung mit Hilfe von Platinelektroden bei stets gleicher Stromdichte dargestellt. Die so bereitete Lösung der Mn(III) -Ionen erwies sich im Verlauf von 24 Stunden bei Raumtemperatur als genügend beständig. Die Konzentration der Mn(III) -Ionen wurde jodometrisch bestimmt. Das Medium von 2M-HClO_4 fand aus dem Grunde Verwendung, um die Hydrolyse zu unterdrücken. Ein annähernd hundertfacher Überschuß an Mn(II) -Ionen verhinderte die Dismutation der Mn(III) -Ionen:



Alle verwendeten Chemikalien waren analysenreine Präparate. Durch geeignete Zugabe von Natriumperchlorat wurde die Ionenstärke auf einen konstanten Wert gehalten.

ERGEBNISSE

Die Reaktionsordnung $n = 2$ in bezug auf die Konzentration der Mn(III) -Ionen wurde durch die Differential- sowie durch die Integralmethode bestätigt. Der wenigstens während zwei Halbwertszeiten lineare Charakter der Abhängigkeit $1/i = f(t)$ (Abb. 1) beweist, daß die untersuchte Reaktion der kinetischen Gleichung für eine Reaktion zweiter Ordnung in bezug auf die Mn(III) -Ionen genügt:

$$kt = x/a(a - x). \quad (I)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante wurde bei zwei verschiedenen Ionenstärken und bei konstanter Wasserstoffionenkonzentration verfolgt (Abb. 2). Mit Hilfe der Eyringschen Gleichung²² haben wir die kinetischen thermodynamischen Größen ΔH^\ddagger

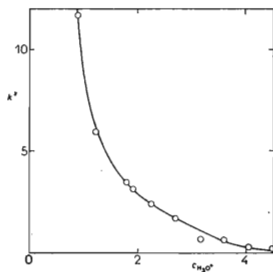


ABB. 5

Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Konzentration der Perchlorsäure
 $3 \cdot 10^{-4}\text{M-Mn(III)}$, $5 \cdot 10^{-2}\text{M-NaSCN}$,
 $\mu = 5,0$, 25°C .

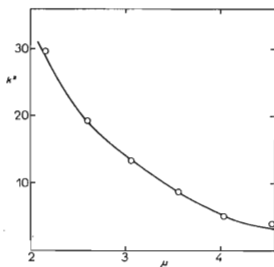


ABB. 6

Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Ionenstärke des Elektrolyten
 2M-HClO_4 , $2,5 \cdot 10^{-4}\text{M-Mn(III)}$, $5 \cdot 10^{-2}\text{M NaSCN}$, 25°C .

und ΔS^\ddagger gewonnen (Tab. I). Bei konstanter Ionenstärke des Elektrolyten sinkt die gemessene Geschwindigkeitskonstante nichtlinear mit wachsender Konzentration der Rhodanidionen (Abb. 3). Zur Analyse dieser Abhängigkeit haben wir den in der vorhergehenden Arbeit dieser Serie²⁰⁻²² beschriebenen Vorgang benützt. Durch Anwendung der Gleichung

$$(k'/k^*)^{1/2} = 1 + k_1[\text{SCN}'] + k_1k_2[\text{SCN}'^2] + \dots + k_1k_2 \dots k_i[\text{SCN}'^i], \quad (2)$$

in der k^* die gemessene Geschwindigkeitskonstante bei der gegebenen Rhodanidkonzentration, k' der Geschwindigkeitskoeffizient bei äquivalenten Konzentrationen der Mn(III)- und Rhodanidionen (10^{-4}M) und k_1, k_2, \dots, k_i die konsekutiven Komplexbildungskonstanten sind, haben wir einen linearen Verlauf erhalten (Abb. 4), dessen Steigung den Wert der Komplexbildungskonstante $k_1 = 110 \text{ l mol}^{-1}$ angibt. Der Wert $k' = 237 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ist der Mittelwert von zehn Messungen bei äquivalenten Konzentrationen der Mn(III)- und Rhodanidionen.

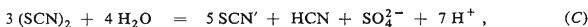
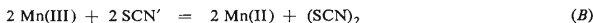
TABELLE I

Aktivierungsparameter bei zwei verschiedenen Ionenstärken

Ionenstärke	ΔH^\ddagger , kcal mol ⁻¹	ΔS^\ddagger , cal Grad ⁻¹ mol ⁻¹
1,8	16,3	- 2
4,1	10,2	-26

Bei konstanter Ionenstärke des Elektrolyten sinkt die gemessene Geschwindigkeitskonstante nichtlinear mit wachsender Konzentration der Perchlorsäure (Abb. 5). Bei konstanter Konzentration der Perchlorsäure sinkt sie nichtlinear mit steigendem Wert der Ionenstärke des Elektrolyten (Abb. 6).

Die untersuchte Reaktion läßt sich durch die folgenden stöchiometrischen Gleichungen beschreiben:

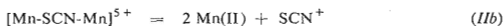


wie durch die Analyse der Reaktionsprodukte bestätigt wurde.

DISKUSSION

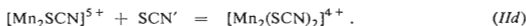
Ähnlich wie in den Arbeiten²⁰⁻²² läßt sich auch die Reduktion der Mn(III)-ionen durch Rhodanide durch zwei Reaktionsschemas ausdrücken:





Der zweite Reaktionsmechanismus ist der wahrscheinlichere im Hinblick auf die nachgewiesene Reaktionsordnung $n = 2$ bezüglich der Mn(III)-Ionenkonzentration. Im Falle des ersten Reaktionsschemas sollte es sich um eine Reaktionskinetik erster Ordnung handeln, da der Schritt (Ib) sehr schnell ist und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Reaktionsstufe (Ia) wäre. Das Rhodanidion verhält sich in einigen Fällen als zweizähliger Ligand²³, weshalb es möglich ist, die Bildung des Komplexes $\text{Mn}_2\text{SCN}^{5+}$ mit kurzer Lebensdauer in Betracht zu ziehen. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist dann seine intramolekulare Redoxreaktion (IIb), die zu einer Reaktionskinetik zweiter Ordnung gegenüber den Mn(III)-Ionen führt.

Die Abnahme der Geschwindigkeitskonstante mit wachsender Rhodanidkonzentration kann wiederum durch die konsekutive Bildung von Komplexen mit größerer Zahl an koordinativ gebundenen Liganden gedeutet werden, deren Reaktivität mit steigender Ligandenanzahl sinkt. Durch Analyse dieser Abhängigkeit (Abb. 4) mit Hilfe der Gleichung (2) sind wir zur konsekutiven Komplexbildungskonstante $k_1 = 110 \text{ l mol}^{-1}$ gelangt, die folgendem Gleichgewicht entspricht:



Mit wachsender Rhodanidkonzentration verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts, zugunsten des weniger reaktionsfähigen Ions $[\text{Mn}_2(\text{SCN})_2]^{4+}$.

Der Einfluß der Ionenstärke auf den Wert der Geschwindigkeitskonstante (Abb. 6) entspricht qualitativ der Reaktion der entgegengesetzt geladenen Ionen. Quantitativ genügt er jedoch nicht der Bjerrumschen Gleichung für den primären Salzeffekt im Hinblick auf das Gebiet höherer Ionenstärken. Markant ist der Einfluß der Ionenstärke auf die Aktivierungsparameter, insbesondere auf den Wert der Aktivierungsentropie (Tab. I). Die ausgeprägte Änderung der Aktivierungsentropie bei Zunahme der Ionenstärke, $\partial\Delta S^\ddagger = \Delta S_{\mu=1,8}^\ddagger - \Delta S_{\mu=4,1}^\ddagger = 24 \text{ cal Grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, kann durch stärkere Wechselwirkungen zwischen dem aktivierten Komplex und den ClO_4^- -Ionen in der konzentrierteren Lösung verursacht sein, also dadurch, daß sich der aktivierte Komplex in einem Zustand größerer Ordnung befindet als im Gebiet niedrigerer Konzentration.

Die Abnahme der Geschwindigkeitskonstante mit wachsender Konzentration der Perchlorsäure bei konstantem Wert der Ionenstärke läßt sich so wie in der Arbeit²² durch die wachsende Rekombination der HSCN-Moleküle mit Zunahme des Wertes der allgemeinen Aciditätsfunktion erklären.

LITERATUR

1. Duke F. R.: J. Am. Chem. Soc. 69, 2885 (1947).
2. Taube H.: J. Am. Chem. Soc. 70, 1216 (1948).
3. Chakravarty D. N., Ghosh S.: Z. Physik. Chem. (Leipzig) 207, 392 (1957).
4. Taube H.: J. Am. Chem. Soc. 69, 1418 (1947).
5. Taube H.: J. Am. Chem. Soc. 70, 3928 (1948).
6. Kemp T. J., Waters W. A.: J. Chem. Soc. 339 (1964).
7. Kemp T. J., Waters W. A.: J. Chem. Soc. 1192 (1964).

8. Kemp T. J., Waters W. A.: J. Chem. Soc. 1489 (1964).
9. Mehrotra R. N.: Z. Physik. Chem. (Frankfurt) 43, 140 (1964).
10. Kabra H. Z., Ghosh S.: J. Prakt. Chem. 28, 108 (1965).
11. Prasad G.: Bull. Chem. Soc. Japan 38, 882 (1965).
12. Bakore G. V., Bararia M. S.: Z. Physik. Chem. (Leipzig) 229, 245 (1965).
13. Wells C. F., Mays D.: J. Chem. Soc. 1622 (1968).
14. Wells C. F., Davies G.: Trans. Faraday Soc. 63, 2737 (1967).
15. Wells C. F., Barnes C., Davies G.: Trans. Faraday Soc. 64, 3069 (1968).
16. Wells C. F., Mays D.: J. Chem. Soc. 577 (1968).
17. Wells C. F., Mays D.: J. Chem. Soc. 665 (1968).
18. Davies G., Kirschenbaum L. J., Kustin K.: Inorg. Chem. 7, 146 (1968).
19. Davies G., Kustin K.: Trans. Faraday Soc. 65, 1630 (1968).
20. Treindl E.: diese Zeitschrift 33, 2814 (1968).
21. Treindl E.: Chem. zvesti 22, 407 (1968).
22. Treindl E., Fico M.: diese Zeitschrift 34, 2873 (1969).
23. Hein F.: *Chemische Koordinationslehre*, S. 217. Hirzel, Leipzig 1950.

Übersetzt von H. Bažantová.

REAKTION VON DICHROMAT MIT HYDROXYLAMIN

N. HLASIVCOVÁ und J. NOVÁK

Physikalisches Institut,

Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag 8

Eingegangen am 31. März 1970

Mit der Reaktion des Dichromats mit Hydroxylamin beschäftigten sich bisher die Autoren der Arbeiten¹⁻³. Auf Grund ihrer Feststellung eignet sich die Reaktion nicht für quantitative Zwecke der Maßanalyse und gibt keine reproduzierbaren Ergebnisse. Bei der Reaktion des Hydroxylamins mit starken Oxydationsmitteln bilden sich unterschiedliche Produkte in den verschiedensten Verhältnissen (N_2 , N_2O , NO , NO_3^- u.a.). Zu einem ähnlichen Schluß gelangten auch andere Autoren^{4,5}. Wie von uns in der Arbeit⁶ aufgezeigt wurde, kann Dichromat potentiometrisch indirekt im Medium von 4–5M Phosphorsäure nach Zugabe von Mangan(II)-ionen im Überschuß und durch Titration der entsprechenden Menge von dreiwertigem Mangan mit Hydroxylamin bestimmt werden. In dieser Arbeit wurde von uns der Versuch gemacht, die Reaktion des Hydroxylamins mit Dichromat vom Gesichtspunkt der Kinetik und der Bildung der Reaktionsprodukte aus zu untersuchen.