

Zur Kinetik von Permanganat.

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 20. Dez. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Jan. 1949.)

Es mag vorerst sonderbar erscheinen, von der Kinetik eines Einzelstoffes zu sprechen, ohne Rücksicht auf dessen Reaktionspartner, da doch Mechanismus und Kinetik nicht Stoff-, sondern Reaktionseigenschaften sind. Indessen, die wohlfundierte Anschauung, daß bei Oxydations- und Reduktionsreaktionen die Primärprozesse Elektronenübergänge sind, rechtfertigt, scheint mir, für Oxydations- und Reduktionsstoffe eine solche — generalisierende — Behandlungsweise. So habe ich vor kurzem die Kinetik der salpetrigen Säure als Oxydans¹ und Reduktans² darzulegen versucht, habe in ähnlicher Weise den Halogen- und Überhalogensauerstoffsäuren einen ihnen gemeinsamen Mechanismus zugeschrieben,³ der eine Reihe bisher wenig durchsichtiger kinetischer Resultate zu klären scheint, und so soll im folgenden die Kinetik des Permanganats in ihren Hauptzügen entwickelt werden, wie ich diese auf Grund eines Überblickes über die vorliegende Literatur wahrzunehmen glaube.

Es scheint mir, daß auch im Gebiete der Permanganatreaktionen erhebliche Wahrscheinlichkeit einem Mechanismus zukommt, der in seiner allgemeinen Fassung dahin ausgesprochen werden kann, daß bei Oxydationen durch Anionen von Sauerstoffsäuren diese Anionen — mittelbar oder unmittelbar — im Wege von Kationen oxydieren, mit denen sie neben Sauerstoffion bzw. Hydroxylion im Dissoziationsgleichgewichte stehen.

In allgemeiner Formulierung hätten wir daher bei Oxydation durch

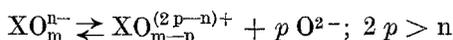
¹ Über die salpetrige Säure als Oxydans. Ein Beitrag zur Theorie der Schwefelsäurebildung im Bleikammerverfahren. Mh. Chem. 80, 379 (1949).

² Über „persalpetrige Säure“. Mh. Chem. 80, 449 (1949).

³ Über die Reaktionslinien im System Wasserstoffsperoxyd, Jodsäure, Jod. Mh. Chem. 80, 122 (1949).

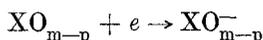
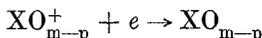
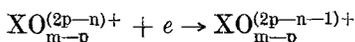
eine Sauerstoffsäure (Anion XO_m^{n-}) einen Oxydationsmechanismus zu erwarten, der sich wie folgt darstellen läßt:

Vorgelagertes Gleichgewicht:



$$[\text{XO}_{m-p}^{(2p-n)+}] = \text{prop.} * \frac{[\text{XO}_m^{n-}]}{[\text{O}^{2-}]^p} = \text{prop.} [\text{XO}_m^{n-}] [\text{H}^+]^{2p}.$$

Oxydans ist nicht das XO_m^{n-} -Anion, sondern das $\text{XO}_{m-p}^{(2p-n)+}$ -Kation,⁴ dieses ist es, das im Wege von electron transfer unter stufenweiser Reduktion zu einem durch den jeweiligen Mechanismus bedingten Endprodukt reduziert wird:



Diesem Reduktionswege folgt das *Permanganation* erst mittelbar. Es sind, meiner Ansicht nach, drei⁵ an Hand des Oxydationsmechanismus wohl unterscheidbare Schritte, über welche MnO_4^- reduziert wird.

Der erste Schritt führt von Permanganation zu Manganation:

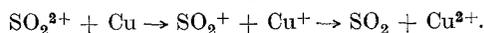
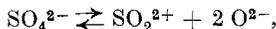


der zweite Schritt, bei vorgeschaltetem Gleichgewicht



$$[\text{MnO}_2^{2+}] = \text{prop.} [\text{MnO}_4^{2-}] [\text{H}^+]^4,$$

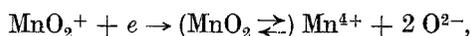
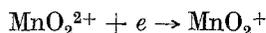
⁴ Ich möchte kaum zweifeln, daß z. B. Oxydation (etwa von Cu) durch (konz.) H_2SO_4 — die bekannte Darstellungsart von Schwefeldioxyd — einen Mechanismus gleicher Art aufweist:



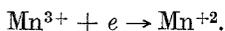
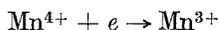
⁵ Eine in den Endprodukten nicht unähnliche Dreiteilung wurde wohl erstmalig von *B. C. Brodie* [Proc. Roy. Soc. (London) **11**, 442 (1861)] in Erwägung gezogen.

⁶ Anmerkung gelegentlich der Korrektur: Freundlicher Weise machte mich Kollege Dr. *E. Broda*-Wien nachträglich auf die Arbeit von *W. F. Libby* [J. Amer. chem. Soc. **62**, 1930 (1940)] aufmerksam, der auf dem Wege der Einfangung langsamer Neutronen durch MnO_4^- den Bestand von Mangan-Sauerstoff-Kationen nachzuweisen vermochte. Siehe auch *E. Broda*, The yields by fast and slow neutrons in one Szilard-Chalmers reaction, Vortrag, Chemical Society, Oxford, März 1949.

von MnO_2^{+2} -Ion zu Mn^{4+} -Ion:

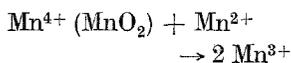
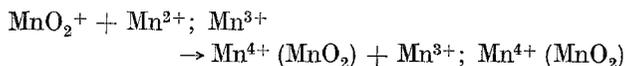
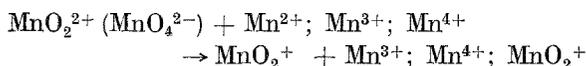
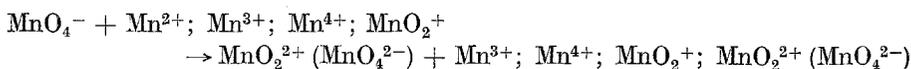


der dritte Schritt von Mn^{4+} -Ion über Mn^{3+} zu Mn^{2+} -Ion:



Dieser Reaktionsweg wird nur dann störungsfrei verlaufen, wenn Störungen innerhalb des zweiten Reaktionsschrittes durch ausfallendes und sich so dem weiteren Angriff praktisch entziehendes Mangandioxyd automatisch dadurch ausgeschaltet sind, daß der dritte Reaktionsschritt die Konzentration der Mn^{4+} -Ionen schnell genug auf ein unter den jeweiligen Bedingungen hinreichend niedriges Niveau herabdrückt. Vom Verhältnis der Geschwindigkeiten auf den beiden Stufen des letzteren Reaktionsschrittes hängt weiterhin die Möglichkeit einer ähnlichen Störung durch hydrolysierende Mn^{3+} -Ionen ab.⁷

Ist der angegebene Mechanismus in der Tat allgemeiner, das heißt unspezifischer Natur, so ist der Bestand von Induktionsperioden, wie sie so vielfach bei Permanganatreaktionen wahrgenommen werden, eine prinzipiell notwendige Begleiterscheinung der letzteren; denn da Mn^{2+} , das schließliche Reduktionsprodukt von MnO_4^- in Reaktion mit dessen Partner, auf einem Reaktionswege, der dem gleichen Mechanismus unterworfen ist:⁸



zu gleichen Zwischenprodukten *oxydiert* wird, zu denen MnO_4^- — unabhängig von der Natur des Partners — *reduziert* wird, so muß Mn^{2+} -Ion automatisch zum positiven Autokatalysator werden. Solche Autokatalyse

⁷ Die Möglichkeit dieser Störungen ist es vielfach, die die genaue Einhaltung der Vorschriften erfordert, die in der quantitativen analytischen Chemie für Titration mit Permanganat ausgearbeitet wurden.

⁸ In allgemeiner, schematischer Darstellung.

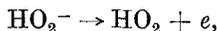
wird sich um so schärfer als Induktionsperiode äußern, je langsamer die betreffende Permanganatreaktion gegenüber der MnO_4^- — Mn^{2+} -Reaktion verläuft.

Daß dem vorstehenden Mechanismus eine gewisse Wahrscheinlichkeit zukommt, dürfte kaum zu bestreiten sein. Insbesondere wird der Weg, der von Permanganat über Manganat zu vierwertigem Manganion führt, dessen Hydrolyseprodukt im Manganat gemäß den angegebenen Umsetzungen gleichsam vorgebildet vorliegt, im Hinblick auf die bekannte Chemie des letzteren⁹ wohl als naheliegend bezeichnet werden können.

Im folgenden soll das angegebene Schema an Hand einiger Permanganatreaktionen exemplifiziert werden.^{10, 11}



Im Hinblick auf den bekannten Mechanismus der reduktiven Wirksamkeit¹² von H_2O_2 :



der als unabhängig angesehen werden muß von der Beschaffenheit seines — oxydierenden — Partners, können, scheint mir, in Reaktion mit Permanganat als primäre, mit HO_2^- reagierende Partner keine anderen Molarten in Betracht gezogen werden als solche, die innerhalb des gesamten Umfangs der Wertigkeitsänderungen von Mangan, also innerhalb des Reduktionsbereiches von Mn^{7+} zu Mn^{2+} , schritt- und stufenweise Elektronen aufzunehmen befähigt sind. Diese Schlußweise scheint mir den hier in Rede stehenden Mechanismus erheblich zu stützen, denn ich wüßte kaum einen anderen Weg anzuführen, der der genannten Bedingung entspräche.

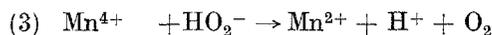
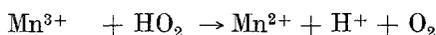
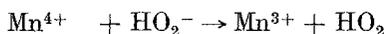
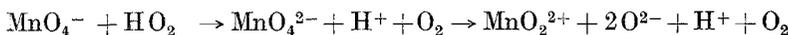
⁹ Die älteste Angabe über den Zerfall von Manganat in Permanganat und Mangandioxyd rührt wohl von *E. Mitscherlich* her [Liebig's Ann. Chem. **2**, 5 (1832); Pogg. Ann. **25**, 287 (1832)]. — Siehe Beispiel V.

¹⁰ An dieser Stelle lediglich in schematischer Kennzeichnung, die sekundäre Vorgänge, wie z. B. Komplexbildung, außer acht läßt.

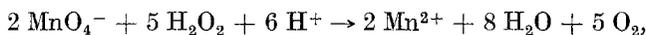
¹¹ Im Gegensatz zum *Mechanismus* der in Rede stehenden Reaktionen, der sich gewissermaßen „einseitig“ darstellen läßt, ist die *Kinetik* naturgemäß auch eine Funktion des Partners. Daß diese Kinetik bei der Vielstufigkeit des Reaktionsweges vielfach eine außerordentlich komplizierte sein kann, ist von vornherein klar. Das hinsichtlich seiner Prüfbarkeit nicht allzu reichliche Material hat in letzter Zeit durch die wichtigen und eingehenden Arbeiten von *F. C. Tomkins* [Trans. Faraday Soc. **35**, 1156 (1939) (mit *E. A. Alexander*); J. South African chem. Inst. **23**, (2), 1 (1940) (mit *L. M. Hill*); Trans. Faraday Soc. **37**, 201 (1941) (mit *D. R. Mann*); Trans. Roy. Soc. South Africa **29**, 309 (1942) (mit *L. M. Hill*); ebenda **30**, 291 (1944) (mit *L. M. Hill*); Trans. Faraday Soc. **39**, 280 (1943); siehe auch Anm. 15] eine erwünschte Bereicherung erfahren.

¹² Nur diese sei an dieser Stelle in Betracht gezogen.

Wir haben somit im vorliegenden Fall folgenden Reaktionsgang:¹³



(1) + 2 (2) + 2 (3) führt zu der wohlbekanntten Bruttoreaktion¹⁴



die freilich nur unter extremen Konzentrationsbedingungen zu erwarten ist, wie sie naturgemäß Titrationsen — hier der Titration von H_2O_2 durch KMnO_4 — zu eigen sind. Der sehr viel kompliziertere Reaktionsverlauf, der in *Mischungen* beider Komponenten beobachtet wurde,¹⁵ scheint mit dem hier angegebenen Mechanismus gleichfalls sehr wohl verträglich zu sein; denn da H_2O_2 nicht nur reduzierend, sondern auch oxydierend zu wirken vermag, so würde, z. B. etwa innerhalb des ersten Schrittes, der Vorgang



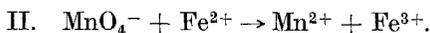
in Verfolg dieser kombinierten Wirkung von Reduktion und Oxydation

¹³ Die zu H_2O -Bildung führenden Reaktionen sind der Kürze halber nicht angeschrieben, so daß in den Reaktionsgleichungen H^+ - und O^{2-} -Ionen nebeneinander aufscheinen.

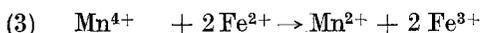
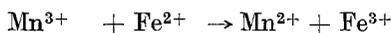
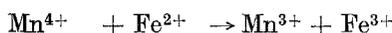
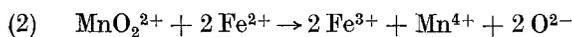
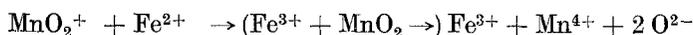
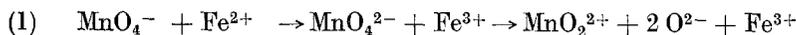
¹⁴ Unter Einführung des H^+ - HO_2^- - und des H^+ - O^{2-} -Gleichgewichtes.

¹⁵ Verfolgt an Hand der Entfärbungsgeschwindigkeit: *Wl. Limanowski*, *Roczniki Chem.* **12**, 519, 638 (1932). — *E. H. Riesenfeld*, *Z. anorg. allg. Chem.* **218**, 257 (1934). — *K. C. Bailey* und *G. T. Taylor*, *J. chem. Soc. London* **1937**, 994. — Siehe auch *E. H. Riesenfeld* und *T. L. Chang*, *Z. anorg. allg. Chem.* **230**, 239 (1937).

zu — die Entfärbung verzögernde — H_2O_2 -Katalyse¹⁶ führen; eine solche folgt im Sinne des obigen Mechanismus außerordentlich verwickelten Beziehungen, die manche der beobachteten Seltsamkeiten¹⁵ im Verlaufe der Entfärbungsgeschwindigkeit erklären dürften.



Mechanismus:



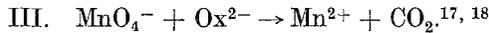
(1) + (2) + (3) gibt die bekannte Reaktionsgleichung.

Die wohlbekannte Autokatalyse dieser Reaktion durch die gebildeten Mn^{2+} -Ionen gibt ein Beispiel zu der oben besprochenen allgemeinen Wirkungsweise der letzteren. Die exakte Titrationsmöglichkeit von Ferrosalz durch Permanganat ist dem Umstande zu danken, daß bei Titration von Fe^{2+} durch MnO_4^- (nicht aber von MnO_4^- durch Fe^{2+}) die Reaktion frei von den S. 457 angeführten Störungen verläuft.

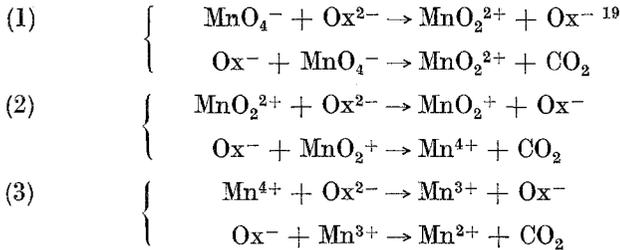
¹⁶ Siehe *F. Fovinat*, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **226**, 1619 (1948). Auf den gleichen Kombinationseffekt ist sicherlich auch die katalytische Zersetzung von H_2O_2 an MnO_2 zurückzuführen [*D. B. Broughton* und *R. L. Wentworth*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 741 (1947); *D. B. Broughton*, *R. L. Wentworth* und *M. E. Laing*, ebenda **69**, 744 (1947)].

¹⁷ Ox ist an Stelle von $(\text{COO})_2$ geschrieben.

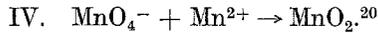
¹⁸ Von Komplexbildungsvorgängen, wie sie insbesondere in diesem System vielfach erörtert wurden [siehe z. B. *J. Bradley* und *G. van Praagh*, J. chem. Soc. London **1938**, 1624; *J. M. Gonzalez Baredo* und *S. Senent*, Naturwiss. **31**, 550 (1943); *H. Taube*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1216 (1948)], sei, wie bereits erwähnt, in dieser schematischen Darstellung abgesehen. Siehe auch *Milton J. Polissar*, J. physic. Chem. **39**, 1057 (1935); J. chem. Educat. **13**, 40 (1936). — *O. M. Lidwell* und *R. P. Bell*, J. chem. Soc. London **1935**, 1303. — *R. W. Fessenden* und *Bryan C. Redmon*, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2246 (1935). — *J. A. Muller* und *Eglantine Peytral*, Bull. Soc. chim. France [5], **2**, 1457 (1935). — *F. R. Duke*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2885 (1947).



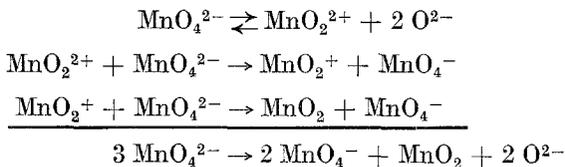
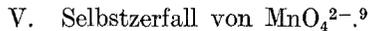
Der Mechanismus sei nur schematisch wiedergegeben:



(1) + 2 (2) + 2 (3) führt zu der bekannten Umsetzungsgleichung.



Der Mechanismus dieser Oxydation wurde schon oben, bei Darstellung der allgemeinen Gesichtspunkte, angegeben; die Reaktion ist identisch mit dem die MnO_4^- -Reaktionen autokatalysierenden Vorgang, mit dem Unterschiede, daß hier kein zweiter MnO_4^- -Partner zugegen ist, der, Mn^{4+} -Ionen verbrauchend, diese zu hydrolysieren verhindert, bzw. — wohl richtiger ausgedrückt — der Ausfällung von MnO_2 entgegenwirkt. Unter geeigneten Bedingungen geht diese Ausfällung quantitativ vor sich, zumal wenn Hydrolyse der sich zwischenzeitlich bildenden Mn^{3+} -Ionen unterbleibt.²¹



¹⁹ Für die Annahme eines Gleichgewichtes zwischen MnO_4^- und dem 4-, 3- und 2wertigen Manganion, wie ein solches *H. F. Launer* und *Don M. Yost*, *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 2571 (1934), annehmen, liegt wohl keinerlei Anlaß vor; siehe auch *H. F. Launer*, ebenda **54**, 2597 (1932).

²⁰ *F. C. Tomkins* [*Trans. Faraday Soc.* **38**, 128, 131 (1942)] hat für diese Reaktion einen Mechanismus entwickelt, dessen erste Stufe gleichfalls zu Manganat führt, wobei dieses mit seinen Partnern im Gleichgewicht stehen soll; dies ist meines Erachtens nicht der Fall. Die weiteren Stufen sind von den hier angegebenen durchaus verschieden.

²¹ Dies wird bekanntlich vorzugsweise durch Zusatz von Zn^{2+} -Ionen bewirkt, wodurch offenbar auf dem Wege zwischenzeitlicher ZnO -Bildung ein der Mn^{3+} -Hydrolyse ungünstiges Substrat geschaffen wird.

Zusammenfassung.

Zur Kinetik von Permanganat wird ein allgemeiner Mechanismus entwickelt, der lediglich auf dem Wege primärer Elektronübergänge von MnO_4^- zu Mn^{2+} zu führen vermag. Dieser Mechanismus scheint eine Reihe von Beobachtungen an Permanganatreaktionen ungezwungen zu klären. Er wird an einigen Beispielen [Reaktion von Permanganat mit H_2O_2 , Fe^{2+} , $(\text{COO})_2^{2-}$, Mn^{2+} , Selbsterfall von Manganat] exemplifiziert.