

Über die Permanganatkatalyse des Wasserstoffsperoxyds.

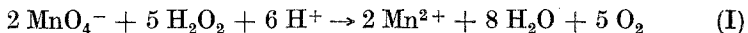
Von

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

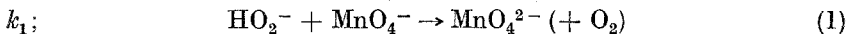
(Eingelangt am 3. Jan. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Jan. 1950.)

Im Rahmen einer allgemeinen Kinetik von Permanganat habe ich kürzlich¹ auch auf dessen Reaktion mit Wasserstoffsperoxyd hingewiesen und bemerkt, daß im Sinne des daselbst erörterten Mechanismus auch die Permanganatkatalyse des Wasserstoffsperoxyds ihre Deutung erfahren dürfte, wenn auch im Wege recht verwickelter Beziehungen, die indessen die Aufklärung mancher der hier beobachteten „Seltsamkeiten“² erwarten lassen. Eine inzwischen erschienene Mitteilung von F. Fouinat³ scheint, im Verein mit einer vorausgegangenen Publikation desselben Autors⁴, diese Ansicht in der Tat zu rechtfertigen.

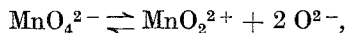
Die genannte Katalyse kommt offenbar durch die rivalisierende Doppelfunktion des Wasserstoffsperoxyds zustande, sowohl reduzierend als oxydierend reagieren zu können. Die erstgenannte Funktion ist es, die zu dem wohlbekanntem Umsatz



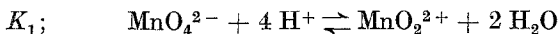
führt, in einer Stufenfolge, deren erster Schritt



gemäß dem entwickelten Mechanismus Manganation liefert. Um dieses konkurriert nun weiterhin Wasserstoffsperoxyd, einerseits *reduzierend* in Reaktion mit MnO_2^{2+} , dem Gleichgewicht



bzw.



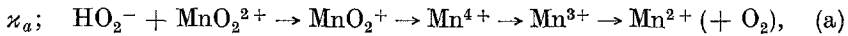
entstammend:

¹ E. Abel, Mh. Chem. **80**, 455 (1949).

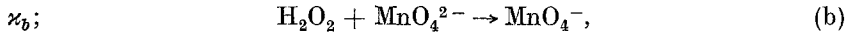
² Siehe Anm. 15 und 16 der vorstehend zitierten Arbeit.

³ C. R. Acad. Sci. Paris **227**, 1593 (1949).

⁴ L. c. **226**, 1619 (1948).



wobei als Bruttoergebnis Reaktion (I) resultiert; andererseits *oxydierend* in Reaktion mit MnO_4^{2-} :



wobei, unter Rückbildung von MnO_4^- , als Bruttoergebnis Reaktion (II)



resultiert, Permanganatkatalyse von Wasserstoffsperoxyd.

Unter der Voraussetzung praktisch momentanen Eintrittes des stationären Zustandes von MnO_4^{2-} ($[\text{MnO}_4^{2-}]_{\text{st}}$):

$$k_1 [\text{HO}_2^-] [\text{MnO}_4^-] = (\kappa_a K_1 [\text{HO}_2^-] [\text{H}^+]^4 + \kappa_b [\text{H}_2\text{O}_2]) [\text{MnO}_4^{2-}]_{\text{st}}$$

erfolgt die Aufteilung in die beiden der Stufe (1) folgenden Parallelwege (b) und (a) im Verhältnisse

$$\begin{aligned} \varrho &= \frac{\kappa_b [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{MnO}_4^{2-}]}{\kappa_a K_2 \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]} K_1 [\text{MnO}_4^{2-}] [\text{H}^+]^4} = \frac{\kappa_b}{\kappa_a K_1 K_2 [\text{H}^+]^3} =^5 \\ &= \frac{5 (-d_{\text{II}}(\text{H}_2\text{O}_2))}{2 (-d_{\text{I}}(\text{H}_2\text{O}_2))} = \frac{5 d_{\text{II}}(\text{O}_2)}{d_{\text{I}}(\text{O}_2)}, \end{aligned}$$

sofern d_{I} und d_{II} zur Zeit t das der jeweiligen H^+ -Konzentration und der Zeitspanne dt zugeordnete Ausmaß der Reaktionen (I) und (II) bedeuten und K_2 die Dissoziationskonstante von H_2O_2 ist.

Für die Kinetik von (I) bzw. (II) ergibt sich:

$$\begin{aligned} - \left(\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} \right)_{\text{I}} &= \left(\frac{d(\text{O}_2)}{dt} \right)_{\text{I}} =^5 5 \frac{k_1 K_2 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{MnO}_4^-]}{[\text{H}^+] (1 + \varrho)} \\ - \left(\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} \right)_{\text{II}} &= 2 \left(\frac{d(\text{O}_2)}{dt} \right)_{\text{II}} = 2 \frac{k_1 K_2 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{MnO}_4^-]}{[\text{H}^+] \left(1 + \frac{1}{\varrho} \right)}. \end{aligned}$$

Das Aufteilungsverhältnis ϱ gibt, scheint mir, den Schlüssel zu den von *Fouinat* erhaltenen Befunden⁶.

ϱ ist verkehrt proportional der 3. Potenz der H^+ -Konzentration, steigt mithin stark an mit abnehmendem Säuregehalt. Dieser letztere läßt sich nun aber nicht beliebig weitgehend vermindern, soll nicht durch Hydrolyse des auf dem Wege zu (I) liegenden Zwischenprodukts Mn^{4+}

⁵ Vorausgesetzt, daß die in (a) rechtsseitig gekennzeichneten Schritte in dem hier diskutierten Bereiche des H^+ -Konzentration so schnell vor sich gehen, daß sie im Zeitmaß von (I) keine Rolle spielen.

⁶ So dürftig diese sind, so lassen sie doch die wesentlichen Merkmale der in Rede stehenden Katalyse erkennen. Die l. c. angeführten kinetischen Gleichungen sind rein empirischer Natur und tragen zur tatsächlichen Kinetik offenkundig nichts bei.

Heterogenität eintreten, wodurch gesonderte Verhältnisse geschaffen werden, die an dieser Stelle nicht besprochen seien². Für homogenes System ist somit der H^+ -Ionenbereich in Richtung abnehmender Konzentration nicht allzu weit ausdehnbar, und daher wird praktisch reine Permanganatkatalyse von H_2O_2 ($\rho \rightarrow \infty$) — Stöchiometrie (II) — nur in einem schmalen H^+ -Ionenbereich erzielbar sein. Andererseits wird bei hinreichender Azidität (II) gegenüber (I) alsbald so stark zurücktreten, daß praktisch Stöchiometrie (I) ($\rho \rightarrow 0$) vorliegt^{7, 8}. Lediglich in einem wenig ausgedehnten Mittelgebiet erheblich geringen H^+ -Ionen- und relativ zu (H_2O_2) stark unterschüssigen⁹ MnO_4^- -Gehalts wird bei dauernder Homogenität *gleichzeitiger* Ablauf von (I) und (II) erfolgen können.

Bei solcher Gleichzeitigkeit wird (II), die H_2O_2 -Katalyse, durch (I), die normale H_2O_2 — MnO_4^- -Reaktion, katalysiert, indem nach Maßgabe des Bereiches von (I) die H^+ -Konzentration automatisch sinkt, demnach ρ ansteigt. Es wird somit positive Autokatalyse der Permanganatkatalyse von H_2O_2 vorliegen, die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung

$$\frac{d(O_2)}{dt} = \frac{k_1 K_2 [H_2O_2] [MnO_4^-]}{[H^+]} \cdot \frac{\rho + 5}{\rho + 1}$$

muß in Abhängigkeit von der Reaktionszeit zunächst zunehmen, ein Maximum durchschreiten und sodann mit abnehmenden Partnerkonzentrationen absinken. Da die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung proportional $[H_2O_2]$ ist und der Säureverbrauch im Wege der katalysierenden Reaktion (I) mit $[H_2O_2]$ wächst, so wird dieses Geschwindigkeitsmaximum um so höher liegen und zeitlich um so später nach Reaktionsbeginn zu liegen kommen, je höher, bei gleichem Permanganatgehalt, die Wasserstoffsperoxyd-Konzentration ist. Der Bereich der katalytischen H_2O_2 -Zersetzung endet mit dem Aufbrauch von Permanganat im Wege von (I). Daß das gesamte Reaktionsbild außerordentlich H^+ -Ionenempfindlich sein muß, so daß geringfügige Variationen der H^+ -Konzentration sehr erhebliche Veränderungen in den Reaktionsausmaßen

⁷ Dies ist Bedingung für die quantitative Bestimmung von H_2O_2 durch Titration mit $KMnO_4$.

⁸ Man beachte, daß mit steigendem Säuregehalt wohl das Ausmaß der Katalyse zurücktritt, andererseits aber in Hinblick auf die Rolle von HO_2^- Stufe (I) und hierdurch Reaktion (I) sich verlangsamt. Die Verhältnisse komplizieren sich weiterhin durch die autokatalytische Funktion des Reaktionsproduktes Mn^{2+} -Ion.¹ Es mag daher Bedingungen geben, unter denen Gemische von H_2O_2 und $KMnO_4$ während geraumer Zeit reaktionslos bleiben, bei Konzentrationsänderungen aber (Verdünnung) praktisch momentan reagieren; siehe z. B. *K. C. Bailey* und *G. T. Taylor*, *J. chem. Soc. London* 1937, 994.

⁹ Behufs Wahrung der Homogenität im Wege der Begrenzung des durch (I) bedingten Säureverbrauches; siehe weiter unten.

bedingen können¹⁰, ergibt sich notwendig aus dem den Umsetzungen zugrunde gelegten Mechanismus¹¹.

Mit allen diesen Folgerungen stimmen, wie aus den Veröffentlichungen *Fouinats*^{3, 4} zu ersehen ist, dessen experimentelle Ergebnisse überein¹². Quantitative Schlüsse lassen sich aus ihnen mangels hinreichender Daten wohl nicht ableiten, soweit sie aber in qualitativer Beziehung eine Einsicht geben, kann, scheint mir, in ihnen eine erwünschte Bestätigung des hier und in der vorausgegangenen Publikation¹ entwickelten Mechanismus erblickt werden.

Zusammenfassung.

Auf Grund der vom Verfasser dargelegten allgemeinen Kinetik von Permanganat wird die Kinetik der Permanganatkatalyse von Wasserstoffsperoxyd entwickelt. Die aus ihr zu ziehenden Folgerungen scheinen in kürzlich veröffentlichten experimentellen Befunden ihre Bestätigung zu finden.

¹⁰ Ähnlicher Weise können selbst kleine Schwankungen der KMnO_4 -Konzentration erheblichen Einfluß gewinnen.

¹¹ In Hinblick auf die Größenordnung der hier in Betracht kommenden Konzentrationsbereiche¹² und angesichts der im allgemeinen großen Reaktionsgeschwindigkeiten auf den sich aufteilenden Reaktionswegen wird eine gewisse Empfindlichkeit gegenüber der Art der Herstellung des Reaktionsgemisches (Reihenfolge und Geschwindigkeit der Zusätze, Durchmischung usw.) zu erwarten sein; eine solche ist in der Tat beobachtet worden (siehe Literaturangaben in der in Anm. 4 zitierten Publikation).

¹² Der notwendig schmale Säurekonzentrationsbereich, innerhalb dessen im homogenen System praktisch quantitative Permanganatkatalyse von H_2O_2 gefunden wurde, war bei etwa $1,0 \cdot 10^{-4}$ Molen H_2SO_4 /l gelegen [(H_2O_2) 0,056, (MnO_4^-) $1,15 \cdot 10^{-4}$ Mol/l; 25°C]. — Den zeitlichen Verlauf der Geschwindigkeit des sich katalytisch entwickelnden Sauerstoffes für H_2O_2 -Konzentrationen zwischen 0,0173 bis 0,469 Mol/l [(MnO_4^-) $1,15 \cdot 10^{-4}$ Mol/l; $[\text{H}^+] = \text{konst.}$] zeigt in sehr charakteristischer Weise Abb. 1 der sub Anm. 3 zitierten Arbeit.