

# Über die Permanganatkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds. II<sup>1</sup>.

Von

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

(Eingelangt am 21. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)

Vor einiger Zeit habe ich in einer Mitteilung<sup>2</sup> zur Kinetik von Permanganat einen allgemeinen Mechanismus angegeben, nach welchem innerhalb eines weiten Bereiches Oxydationen mittels Permanganats, unabhängig von dessen Partner, vor sich gehen dürften. Im Zuge des Beispiels  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  wies ich darauf hin, daß zu erwarten sei, daß die oft bemerkte<sup>3</sup>, aber bisher niemals isoliert bzw. systematisch untersuchte Permanganatkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch den gleichen Mechanismus ihre Aufklärung finden wird. In Verfolg dieser Bestrebungen habe ich kurz darauf die Theorie dieser Katalyse entwickelt<sup>4</sup> und diese mit inzwischen von *F. Fowinat*<sup>5</sup> mitgeteilten Versuchen<sup>6</sup> in mindest qualitativem Einklange gefunden. Nun ist von *F. Fowinat* und *M. Magat*<sup>7</sup> eine ausführliche Arbeit erschienen, die jedoch auf meine vorausgegangenen Publikationen nicht Bezug nimmt, obwohl sich vielerlei Berührungspunkte hätten ergeben können. Dies gibt mir Veranlassung, auf den gleichen Gegenstand in etwas durchsichtigerer Form zurückzukommen<sup>8</sup> und bei dieser Gelegenheit ein die Stationaritätsbedingung betreffendes Versehen richtigzustellen, das indessen die in meiner Publikation<sup>4</sup> gezogenen Schlüsse in keiner Weise berührt.

---

<sup>1</sup> Meine Publikation gleichen Titels, Mh. Chem. 81, 681 (1950), sei als I bezeichnet.

<sup>2</sup> Mh. Chem. 80, 455 (1949).

<sup>3</sup> Siehe Noten 15 und 16 der in Anm. 1 zitierten Publikation.

<sup>4</sup> Siehe Anm. I.

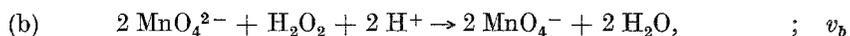
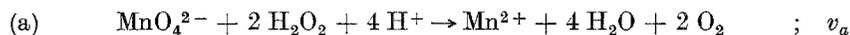
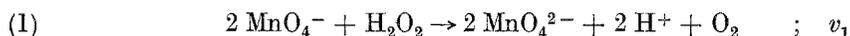
<sup>5</sup> C. R. Acad. Sci. Paris 227, 1593 (1949).

<sup>6</sup> Siehe auch *F. Fowinat*, C. R. Acad. Sci. Paris 226, 1619 (1948).

<sup>7</sup> *F. Fowinat* und *M. Magat*, J. Chim. physique 47, 514 (1950).

<sup>8</sup> Die Bezeichnungen sind die gleichen wie in I.

Der gesamte Reaktionsverlauf<sup>9</sup> scheint sich in die folgenden drei Brutto-Einzelreaktionen zerlegen zu lassen:

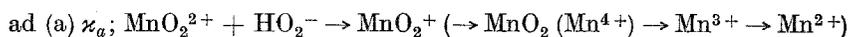


von denen (a) und (b) dem Umsatz (1) nachfolgen und sich gegenseitig konkurrenzieren.

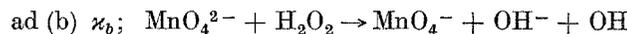
Die Geschwindigkeit dieser drei Brutto-Reaktionen ist je die ihrer ersten Stufe:



$$v_1 = k_1 K_2 \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]} \quad 10$$



$$v_a = \frac{\kappa_a K_1 K_2 [\text{MnO}_4^{2-}][\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]^4}{[\text{H}^+]} \quad 11$$



$$v_b = \kappa_b [\text{MnO}_4^{2-}][\text{H}_2\text{O}_2].$$

Die stationäre Konzentration von Manganation ergibt sich aus der Gleichsetzung

$$v_1 = \frac{v_a}{2} + v_b^{12}.$$

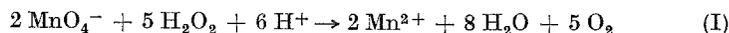
Die Aufteilung in die beiden der Stufe (1) folgenden Parallelwege (b) und (a) erfolgt im Verhältnis

$$\varrho = \frac{2 v_b}{v_a} = \frac{2 \kappa_b}{\kappa_a K_1 K_2 [\text{H}^+]^3} \quad 13;$$

$\varrho$  gibt somit auch das Verhältnis wieder, in welchem sich die Reaktionen (II) und (I) in der angeschriebenen Form<sup>9</sup> aufteilen.

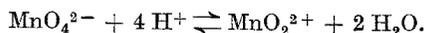
Nach Erreichung der Stationarität in bezug auf  $[\text{MnO}_4^{2-}]$  ist die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung:

<sup>9</sup> Dieser teilt sich in die beiden Brutto-Umsetzungen:



<sup>10</sup>  $K_2$  ist die Dissoziationskonstante von  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

<sup>11</sup>  $K_1$  ist die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



<sup>12</sup> In I wurde versehentlich  $v_a$  statt  $\frac{v_a}{2}$  geschrieben.

<sup>13</sup> Siehe, auch für die nachfolgenden Darlegungen, die in I, Anm. 5, enthaltene Voraussetzung.

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{O}_2)}{dt} &= v_1 + 2 v_a = v_1 \left( 1 + 2 \frac{v_a}{v_1} \right) = v_1 \left( 1 + 2 \frac{v_a}{\frac{v_a}{2} + v_b} \right) = \\ &= v_1 \left( 1 + \frac{4}{\varrho + 1} \right) = v_1 \frac{\varrho + 5}{\varrho + 1} = \\ &= \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]} \cdot k_1 K_2 \frac{p + 5q [\text{H}^+]^3}{p + q [\text{H}^+]^3} \\ p &= 2 \kappa_b; \quad q = \kappa_a K_1 K_2. \end{aligned}$$

Für die Geschwindigkeit des Wasserstoffsperoxyd-Verbrauches ergibt sich:

$$\begin{aligned} - \frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} &= v_1 + 2 v_a + v_b = v_1 \left( 1 + 2 \frac{v_a}{v_1} + \frac{v_b}{v_1} \right) \\ &= v_1 \left( 1 + 2 \frac{v_a}{\frac{v_a}{2} + v_b} + \frac{v_b}{\frac{v_a}{2} + v_b} \right) = v_1 \left( 1 + \frac{4}{\varrho + 1} + \frac{\varrho}{\varrho + 1} \right) = \\ &= v_1 \frac{2\varrho + 5}{\varrho + 1} = \\ &= \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]} \cdot k_1 K_2 \frac{2p + 5q [\text{H}^+]^3}{p + q [\text{H}^+]^3}. \end{aligned}$$

Mit  $\varrho \rightarrow \infty$  liegt praktisch reine Katalyse [Reaktion (II)] vor, mit  $\varrho \rightarrow 0$  praktisch reine Reduktion zu  $\text{Mn}^{2+}$  [Reaktion (I)].

Die beiden Reaktionen (I) und (II) setzen sich aus den einzelnen Brutto-Teilreaktionen nach dem Schema zusammen:



Was die Arbeit von *Fouinat* und *Magat*<sup>7</sup> betrifft, so ist sie leider im Hinblick auf vorliegenden Zweck wenig günstig angelegt; der weitaus größte Teil der Versuche wurde in alkalischer Lösung vorgenommen; die wenigen — drei — Versuche in schwefelsaurer Lösung, bloß graphisch wiedergegeben  $[(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,059, (\text{KMnO}_4) = 1,15 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}]$ , sind wohl einer Durchrechnung nicht fähig, zeigen aber in Einklang mit vorstehenden Betrachtungen, wie sehr die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung (Katalyse) mit abnehmender Säurekonzentration  $[(\text{H}^+) \cdot 10^4 = 4,00, 2,68, 0,372]$  zunimmt.

#### Zusammenfassung.

Es wird, in etwas anderer Weise als dies in I geschehen ist, die Theorie der Permanganatkatalyse von Wasserstoffsperoxyd entwickelt. Auch mit neueren Versuchen von *Fouinat* (und *Magat*), die allerdings nur eine qualitative Einsicht ermöglichen, steht die Theorie in Einklang.