

Über den Mechanismus der Oxalsäure-Permanganat-Reaktion und über die sogenannte „aktive Oxalsäure“.

Von

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

(Eingelangt am 16. Febr. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 28. Febr. 1952.)

Vor kurzer Zeit habe ich im Rahmen der „Kinetik von Permanganat“¹ auch dessen Mechanismus in Reaktion mit Oxalsäure behandelt, ohne jedoch die einzelnen Reaktionslinien im Detail anzuführen. Überblick über diese letzteren führt nun aber zu einer Auffassung über den Verlauf dieser viel untersuchten Reaktion², die von den bisherigen Annahmen abweicht, die mir aber den Schlüssel zu geben scheint für das eigenartige, wechselvolle, gelegentlich geradezu nicht voraussehbare Verhalten von Permanganat als Oxydans gegenüber Oxalsäure.

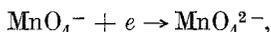
¹ Mh. Chem. **80**, 455 (1949).

² A. V. Harcourt und W. Esson, Philos. Trans. **156**, 193 (1866). — R. Ehrenfeld, Z. anorg. allg. Chem. **33**, 117 (1902). — N. Schilow, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 2735 (1903). — A. Skrabal, Z. anorg. allg. Chem. **42**, 1 (1904); Z. Elektrochem. **11**, 653 (1905). — A. Boutaric, C. R. Acad. Sci. Paris **160**, 711 (1915). — R. M. Purkeyostha und N. R. Dahr, Z. anorg. allg. Chem. **121**, 156 (1922). — J. C. Witt, J. physie. Chem. **26**, 435 (1922). — Yosuke Ono, J. chem. Soc. Japan **44**, 726 (1923). — R. C. Banerji und N. R. Dahr, Z. anorg. allg. Chem. **134**, 172 (1924). — R. F. Sanyal und N. R. Dahr, ebenda **139**, 161 (1924). — G. N. Ridley, Chem. News **130**, 305 (1925). — M. Bobtelsky und D. Kaplan, Z. anorg. allg. Chem. **172**, 196 (1928). — H. F. Launer, J. Amer. chem. Soc. **54**, 2597 (1932); **55**, 865 (1933). — H. F. Launer und Don M. Yost, ebenda **56**, 2571 (1934). — M. J. A. Muller und E. Peytral, Bull. Soc. chim. France [5] **2**, 1457 (1935). — V. N. Skvortzov, Kolloid-Z. **72**, 203 (1935). — M. J. Polissar, J. physie. Chem. **39**, 1057 (1935). — O. M. Lidwell und R. P. Bell, J. chem. Soc. London **1935**, 1303. — H. Brinzingler und W. Eckhardt, Z. anorg. allg. Chem. **224**, 93 (1935). — A. R. Ubbelohde, J. chem. Soc. London **1935**, 1605. — R. W. Fesenden und B. C. Redmon, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2246 (1935). — M. J. Polissar, J. chem. Educat. **13**, 40 (1936). — J. A. Muller und E. Peytral, Bull. Soc. chim. France [5] **5**, 1168 (1938). — J. Bradley und G. van Praagh, J. chem. Soc. London **1938**, 1624. — G. van Praagh, School Sci. Rev. **22**, 368 (1941). — J. M. Gonzalez Barredo und S. Senent Pérez, Naturwiss. **31**, 550 (1943); An. Soc. españ.

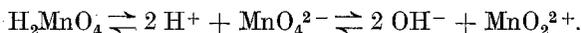
Eigenartig ist das in Rede stehende System vor allem hinsichtlich der vielfach beobachtbaren Verzögerung des Reaktionseintrittes seitens Permanganats, weiters aber auch, ist letzterer erfolgt, durch die unter gewissen Bedingungen zutage tretende „Zweiteilung“ des sich nun vollziehenden Ablaufes $\text{Mn}^{7+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ in die Teilphasen $\text{Mn}^{7+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ und $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$. Der Verlauf der Erscheinungen in solchem Falle, wie dieser sich mithin in einer Art „Dreiteilung“ des gesamten Redoxprozesses zu äußern vermag, kann wohl auch heute nicht besser beschrieben werden, als es vor nahezu einem halben Jahrhundert durch *A. Skrabal*² geschah, dem in einem frühen Stadium der chemischen Geschwindigkeitslehre eine sehr ausführliche Untersuchung dieser Reaktion zu danken ist:

„Bei Einwirkung von Permanganat auf Oxalsäure in saurer Lösung wird der erste Tropfen der Chamäleonlösung nur ganz langsam verbraucht, dann folgt eine Periode fast augenblicklicher Reaktion, gegen Ende verlangsamt sich wieder der Vorgang der Entfärbung. Die anfangs zu beobachtende Verzögerung bleibt vollständig aus, wenn man dem Reaktionsgemisch im vorhinein etwas des Reaktionsproduktes Mangansulfat zusetzt.“

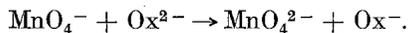
Bei Oxydationen mittels Permanganats führt nach dem von mir entwickelten Mechanismus der erste oxydierende Schritt zu Manganation:



worauf vier weitere oxydierende Stufen folgen, zunächst ausgehend von MnO_4^{2-} , dem Kation der Manganatsäure im Sinne angenommenen amphoteren Verhaltens der letzteren³:



Der genannte, die KMnO_4 -Reaktion einleitende electron transfer bedingt seitens des Oxalations als dessen erstes Oxydationsprodukt das Auftreten einer Zwischenstufe zwischen Ox^{2-4} und CO_2 , Bildung des Radikals Ox^- , des Oxalato-Ions⁵:



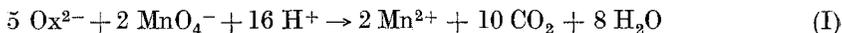
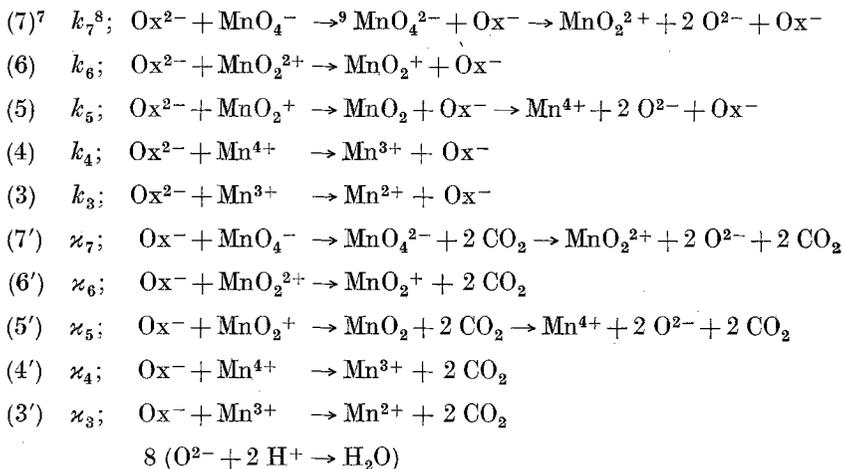
Física Quím. **40**, 184 (1944). — *S. Senent Pérez*, ebenda **40**, 318 (1944). — *F. R. Duke*, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 2885 (1947). — *H. Taube*, ebenda **70**, 1216, 3928 (1948). — *S. Senent Pérez* und *A. Sánchez Cabello*, *An. Soc. españ. Física Quím.* **47 B**, 177 (1951). — Siehe auch *K. J. Vetter* und *G. Manecke*, *Z. physik. Chem.* **195**, 270 (1950).

³ Siehe z. B. *E. Abel*, *Helv. chim. Acta* **33**, 785 (1950).

⁴ Der Kürze halber sei $(\text{COO})_2^{2-}$ mit Ox^{2-} , $(\text{COO})_2^-$ mit Ox^- , $(\text{COOH})_2$ mit OxH_2 bezeichnet.

⁵ *E. Abel* und *H. Schmid*, *Naturwiss.* **23**, 501 (1935). — Mehrfach wird in der Literatur das Radikal $\text{Ox}^- [= (\text{COO})_2^-]$, ersetzt durch $\text{CO}_2 + \text{COO}^-$, unter Voraussetzung des Bruches der Kohlenstoffbindung; ich sehe indessen keinen Grund für diese Annahme.

Diese zwei reduzierenden Stufen von „Oxalat“ vereinigen sich mit den fünf oxydierenden Stufen von „Mangan“ über prinzipiell $2 \times 5 = 10$ Reaktionslinien⁶ zur Bruttoreaktion (I):



Zu diesen Reaktionsfäden mit „Mangan“ als Elektron-*Empfänger* gesellen sich weiterhin Reaktionslinien mit „Mangan“ gleichzeitig als Elektron-*Sender*, jene der Aufoxydation der tiefer — unterhalb der m -Wertigkeit — gelegenen Stufen n durch Mn^{m+} bis zu $\text{Mn}^{(m-1)+}$ ($n \leq m-2$); die folgende Zusammenstellung gibt die diesbezügliche Übersicht:

m	n
7	2 3 4 5
6	2 3 4
5	2 3
4	2;

⁶ Gezählt in Hinblick auf die nachfolgende Fassung. — Die vorliegenden Ausführungen wollen keinesfalls eine detaillierte Kinetik der in Rede stehenden Reaktion geben, vielmehr lediglich die Hauptfäden aufzeigen, in die sich meines Erachtens der Gesamtumsatz verzweigt. Demzufolge sind die einzelnen Reaktionslinien lediglich in ihrer wesentlichen Gestaltung angeordnet, ohne Berücksichtigung komplizierender Einflüsse, wie Komplexbildung, H^+ -Ionen-einfluß usw.

⁷ Die Bezifferung bezieht sich auf die Wertigkeit des reagierenden Mangans.

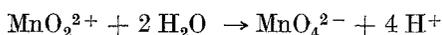
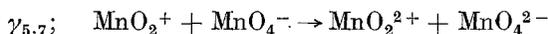
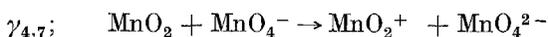
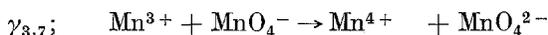
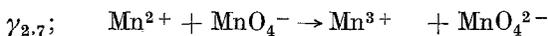
⁸ Die zugesetzten k 's und κ 's bedeuten die bezüglichen Geschwindigkeitskoeffizienten.

⁹ Die Pfeile drücken die Reaktionsrichtung aus, ohne Rücksicht auf allfällige Gleichgewichtslage. — Die Einbeziehung von O^{2-} -Ionen an Stelle

es sind, wie man erkennt, weitere 10 Reaktionsschritte, die sich fallweise zu Reaktionen der Art



vereinen, z. B. zu Autoxydation von Mangan-Ion ($n = 2$) durch Permanganat ($m = 7$) zu Manganation ($v = 6$), über die Zwischenstufen



Diese Reaktionslinien sind es, die ihrerseits *katalytisch* wirken, und zwar auf doppelte Weise, einerseits im Wege beschleunigten Verbrauches von Permanganat, andererseits im Wege beschleunigter Produktion des nach meiner Ansicht maßgebendsten Katalysators, des Oxalato-Radikals Ox^- ¹⁰.

In diesen $10 + 10 = 20$ Reaktionslinien, verwoben mit Gleichgewichtseinstellungen, glaube ich den *Mechanismus der Oxydation von Oxalsäure (Oxalat) durch Permanganat* zu sehen. Aus solch kompliziertem Mechanismus eine exakte Kinetik abzuleiten, scheint mir, wie in Hinblick auf so viele dahin abzielende Versuche bemerkt sei, kaum möglich, selbst wenn man von der Unsicherheit in der Festlegung kinetisch maßgeblicher Konzentrationen absieht. Wohl aber lassen sich, scheint mir, die markantesten Züge dieser Reaktion, wie diese sich in der eingangs genannten „Dreiteilung“ kundzugeben vermögen, auf Grund einiger weniger Annahmen ablesen, denen Argumente nicht entgegenstehen dürften:

MnO₄⁻-Ion wird durch Oxalation (Ox²⁻) nur äußerst träge, von Oxalato-Ion (Ox⁻) hingegen äußerst schnell reduziert, während die tieferen Mangan-Oxydationsstufen auch — teilweise wohl in gegenüber Ox^- bevorzugtem Maße¹¹ — durch Ox^{2-} unter Ox^- -Lieferung reduziert werden, die Stufen 6, 5, 4 äußerst schnell, die Stufe 3 sowohl auf dem Ox^{2-} -, als auf dem Ox^- -Wege (in letzterer Hinsicht relativ zu den

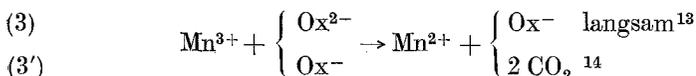
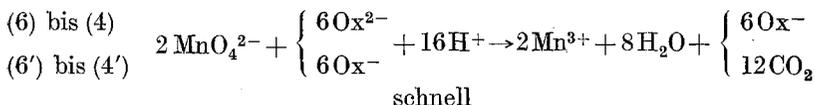
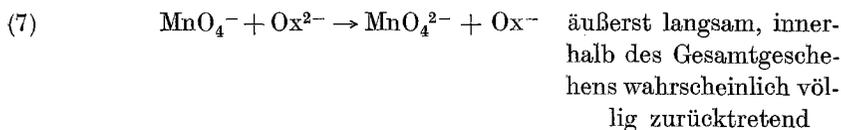
von OH^- -Ionen in die verschiedenen Reaktionsgleichungen erfolgt lediglich aus Gründen der Vereinfachung.

¹⁰ Siehe die nachfolgenden Ausführungen.

¹¹ Man dürfte kaum in der Annahme fehlgehen, daß dies für die vier- und dreiwertige Manganstufe der Fall ist.

sonstigen Ox^- -Wegen) wahrscheinlich¹² erheblich langsamer; die γ -Reaktionen verlaufen — wohl auf allen Linien — schnell.

Innerhalb des obigen k - κ -Schemas tritt mithin im stationären Getriebe Reaktion (7) gegenüber Reaktion (7') dank der relativen Lage der bezüglichen Geschwindigkeitskoeffizienten weitgehend zurück, während die Reaktionen (6), (5), (4), (3) mit den Reaktionen (6'), (5'), (4'), (3') erfolgreich zu konkurrieren vermögen, bei schnellem Ablauf der drei erstgenannten Reaktionendoppel. In Zusammenfassung kennzeichnen sich somit die drei wesentlichen Reaktionsabschnitte wie folgt:



Man erkennt, daß für die Permanganat-Startreaktion *das Radikal* Ox^- , entstammend nicht nur der Reaktion (7) an sich, sondern auch den Reaktionslinien (6) bis (3), *positiver Autokatalysator* ist, so daß im Sinne des hier entwickelten Mechanismus die Induktionsperiode ihre wohl durchaus plausible Erklärung findet. Seine entscheidend maßgebliche stationäre Konzentration $[\text{Ox}^-]_{st}$ ergibt sich — in symbolischer Darstellung — zu

$$[\text{Ox}^-]_{st} = [\text{Ox}^{2-}] \frac{\Sigma_1}{\Sigma_2},$$

wo

$$\Sigma_1 = \Sigma k[\text{zweit}^{15} \text{ angeschriebene Linkskomponente}]_{\text{Reaktionen (7)–(3)}}$$

$$\Sigma_2 = \Sigma \kappa[\text{zweit} \text{ angeschriebene Linkskomponente}]_{\text{Reaktionen (7')–(3')}}.$$

¹² Das starke Komplexbildungsbestreben von Mn^{3+} (siehe weiter unten) läßt, soweit ich sehe, eine gesicherte Scheidung zwischen den Einflüssen von Geschwindigkeitskoeffizient und Konzentration kaum zu.

¹³ Vgl. die vorstehende Anmerkung.

¹⁴ Gegenüber den übrigen κ -Reaktionen relativ weniger schnell, wie ich aus den Reaktionen der „aktiven Oxalsäure“ (siehe weiter unten) mit einiger Sicherheit schließen zu können glaube.

¹⁵ Eckige Klammerung bedeutet tatsächliche Konzentration.

¹⁶ Siehe das zu (I) führende Reaktionenschema, S. 697.

In analoger Weise vermag weiterhin der gelegentlich beobachtete seltene *Stillstand* der Permanganatfärbung seine Deutung zu erhalten; denn unter extremen Versuchsbedingungen¹⁷, die zu extrem kleinem Σ_1 führen ohne wesentliche Verkleinerung von Σ_2 , wird $[\text{Ox}^-]_{st}$ leichthin unter jenes Maß zurückgedrängt sein, das eine hinreichend faßbare bzw. überhaupt merkliche Permanganatreaktion verbürgt.

Die wohlbekannte, der Induktionsperiode entgegenwirkende bzw. sie ganz verdrängende *katalytisch beschleunigende Funktion zusätzlicher Mn^{2+} -Ionen* fällt nach der hier vorgetragenen Auffassung gleichfalls dem Ox^- -Radikal zur Last; im Wege der durch solchen Zusatz beschleunigt und reichlich eingeleiteten γ -Reaktionen kommt es, wie bereits bemerkt¹⁸, zu beschleunigter und gesteigerter Produktion dieses Radikals, die sich, obiges Σ -Verhältnis vergrößernd, in erhöhter stationärer Konzentration, also in erhöhter katalytischer Wirksamkeit kundgibt.

Was aber die unter Umständen so auffällige *Reaktionsverzögerung* an der Stelle Mn^{3+} betrifft, so hat bekanntlich daran wesentlichen [ausschließlichen (?)¹⁹] Anteil das hohe Komplexbildungsbestreben trivalenter Manganionen, die in Zusammentritt mit Komplexbildnern, wie Oxalation²⁰

¹⁷ Aus einer Reihe derartiger Beobachtungen leiten *H. F. Launer* und *Don M. Yost* (vgl. auch *M. J. Polissar*) (siehe Anm. 2) einen auf eigenartigen Gleichgewichtsvoraussetzungen beruhenden Mechanismus für die in Rede stehende Reaktion ab; mir will jedoch scheinen, daß alle ihre Beobachtungen auf die Rolle der sich jeweils ausbildenden stationären Ox^- -Konzentration zurückgeführt werden können. Wenn die Autoren z. B. berichten, daß die Permanganatfärbung einer an Fluorkalium gesättigten Lösung der molaren Zusammensetzung: $(\text{KMnO}_4) = 0,00076$, $(\text{Ox}^{2-}) = 0,093$, $(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,017$, erst nach einem Zeitraum von mehr als 200 Stdn. verblaßte, so bedeutet dies offenbar, daß unter diesen Bedingungen die stationäre Konzentration an Ox^- derart geringfügig war, daß es zum Ablauf der Reaktion 7', der der Hauptanteil an der Entfärbung zukommt, dieses langen Zeitraumes bedurfte; dies aber scheint mir insbesondere auch in Anbetracht der so kleinen Konzentration an KMnO_4 nicht unplausibel: der außerordentlich hohe Gehalt an Fluorionen verlegt in Komplexbildung mit Mn^{3+} der winzigen Konzentration, wie diese sich im Höchstausmaß des verbrauchten Permanganats gebildet haben mag, eine der Quellen zur Produktion des Ox^- -Radikals und schaltet auch, den Weg zur Mn^{3+} -Stufe versperrend, katalysierende γ -Reaktionen (vgl. oben) aus. In dem genannten Verhalten ein Argument zu sehen, "that the lower forms of manganese present in KMnO_4 -solutions (Kursivdruck meinerseits) initiate the reaction of the latter with oxalate solutions", scheint mir nicht berechtigt.

¹⁸ Siehe S. 698.

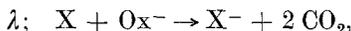
¹⁹ Siehe Anm. 12.

²⁰ Siehe Fußnote 18 meiner in Anm. 1 zitierten Publikation, sowie unter den Hinweisen in Anm. 2 etwa *H. F. Launer*, *H. F. Launer* und *Don M. Yost*, *A. R. Ubbelohde*, *H. Taube*, ferner auch *P. S. MacMahon* und *B. B. Lai*, *J. Indian chem. Soc.* **20**, 143 (1943). — *H. Taube*, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 1418 (1947). — *L. Hochhauser* und *H. Taube*, ebenda **69**, 1582 (1947).

selbst, Fluorion²¹, zu Komplexen so sehr geringfügigen Dissoziationsgrades führen, daß der an Mn^{3+} gebundene electron transfer $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ verlangsamt und zwar unter geeigneten Versuchsbedingungen meßbar verlangsamt fortschreitet und so für den gesamten Reaktionsverlauf geschwindigkeitbestimmend werden kann²².

Daß innerhalb der beiden ersten Reaktionsabschnitte gesteigerte Ox^{2-} -Konzentration zu gesteigerter Umsatzgeschwindigkeit führt, ist aus den angegebenen Reaktionslinien ersichtlich; innerhalb des dritten Reaktionsabschnittes liegen nach dem eben Gesagten kompliziertere Verhältnisse vor.

Ist in dem in Rede stehenden System eine zweite Molgattung X vorhanden, die die Eigenschaft besitzt, praktisch nicht durch Ox^{2-} , wohl aber durch Ox^- reduzierbar zu sein:



so tritt in den Nenner obiger Stationaritätsbeziehung für Ox^- der additive Term $\lambda [\text{X}]$ hinzu, und die Geschwindigkeit dieser Fremdreaktion ergibt sich zu

$$-\frac{d(\text{X})}{dt} = \lambda [\text{X}] [\text{Ox}^-]_{st} = \lambda [\text{X}] [\text{Ox}^{2-}] \frac{\Sigma_1}{\Sigma_2 + \lambda [\text{X}]}.$$

Man erkennt, daß diese X-Reduktion um so weniger neben der MnO_4^- -Reduktion hervortreten wird, je größer Σ_2 gegenüber $\lambda [\text{X}]$ ist. Nun aber verkleinert sich Σ_2 automatisch im Wege der Mn^{2+} -Bildung, also mit fortschreitender Permanganatreduktion, so daß die Chancen für die X-Reduktion um so günstiger werden, je näher das Reaktionsstadium dem Reaktionsende gelegen ist, vorausgesetzt, daß letzteres sich durch den Permanganatverbrauch und nicht durch den Oxalat-(Oxalsäure-) Verbrauch bestimmt. Dazu kommt, daß die unter geeigneten Versuchsbedingungen erzielbare Stauung der dem Reaktionsziel benachbarten Mn^{3+} -Stufe nicht nur im Sinne der Verkleinerung von Σ_2 wirkt, sondern auch im Sinne der Bremsung des dem Reaktionsziel sich nähernden Ablaufes. So wird es denn vorzugsweise die letzte Phase der Permanganatreduktion sein, in der die X-Reduktion durch Ox^- merklich statthät. Das äußere Erscheinungsbild täuscht aber in dem Auftreten einer die langsame $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ -Reduktion begleitende langsame $\text{X} \rightarrow \text{X}^-$ -Reduktion die Wirkungsweise einer „zweiten Modi-

²¹ Siehe unter den Hinweisen in Anm. 2 *H. F. Launer* und *Don M. Yost*, *M. J. Polissar*, *J. Bradley* und *G. van Praagh*, ferner *W. Pugh*, *Trans. Roy. Soc. South Africa* **22**, 71 (1934). — *J. Weiss*, *Disc. Faraday Soc.* No. 2, 188 (1947).

²² Über die Kinetik der Mangani-Oxalat-Umsetzung siehe insbesondere *H. Taube* (siehe Anm. 2); vgl. auch *F. R. Duke* (siehe Anm. 2).

fikation der Oxalsäure“ vor; diese Sachlage ist es, die, wie *J. Weiss*²³ darlegt, zur Annahme der Existenz „langlebiger aktiver Oxalsäure“ geführt hat:

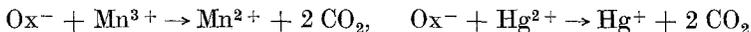
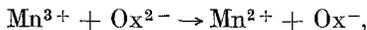
Als Oxydans im Sinne von X hat *Mercuri-Ion* besondere Aufmerksamkeit gefunden: Reduktion von HgCl_2 zu Kalomel im Oxalsäure-Permanganat-System ist zum Gegenstande vielfältiger Diskussionen geworden²⁴.

²³ *J. Weiss*, l. c.

²⁴ Das eigenartige Verhalten von HgCl_2 gegenüber Oxalsäure scheint erstmalig von *G. Erckmann* [Z. physik. chem. Unterricht **22**, 180 (1909)] bemerkt worden zu sein; er berichtet, daß solche Lösungen, im Sonnenlicht kurz belichtet, reichliche Mengen von Kalomel ausscheiden. Dann folgen einige Beobachtungen von *N. R. Dahr* [J. chem. Soc. London **111**, 690 (1917); Indian Sci. Congr. **17** (1920)], doch erst die ausführlichen Arbeiten von *F. Oberhauser* und *W. Hensinger* [Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 521 (1928)] und von *F. Oberhauser* und *J. Schormüller* [Liebigs Ann. Chem. **470**, 111 (1929)] lenkten die Aufmerksamkeit weiterer wissenschaftlicher Kreise auf diesen Gegenstand. Nebenreaktionen unter Bildung von Ameisensäure [*F. Krause* und *E. Bruchhaus*, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 487 (1929); *F. Krause* und *K. Berge*, ebenda **63**, 568 (1930); J. prakt. Chem., N. F. **136**, 257 (1933)], Bildung von Glyoxylsäure [*E. Schröer*, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 2037, 2343 (1936)]; **70**, 411 (1937)], erhöhter Energieinhalt der Oxalsäure [*K. Weber*, Z. physik. Chem., Abt. B **25**, 363 (1934); Z. physik. Chem., Abt. A **172**, 459 (1935); Z. Elektrochem. **43**, 633 (1937); *K. Weber* und *A. Rezek*, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 407 (1937); *H. Wieland* und *W. Zilg*, Liebigs Ann. Chem. **530**, 257 (1937)], Mangan-Oxalat-Komplexe [*O. M. Lidwell* und *R. P. Bell* (siehe Anm. 2); *P. S. MacMahon* und *B. B. Lai* (siehe Anm. 20); *P. S. MacMahon* und *T. N. Srivastava*, J. Indian chem. Soc. **20**, 307 (1943)] wurden für das Verhalten des $\text{OxH}_2\text{-MnO}_4\text{-Hg}^{2+}$ -Systems verantwortlich gemacht. Siehe auch *A. E. Tschitschibabin*, J. prakt. Chem., N. F. **120**, 214 (1929). — *B. Dain*, *V. Bashtavenko* und *A. Shvarts*, Acta physicochim. URSS **9**, 649 (1935). — *A. Simon* und *Th. Reetz*, Z. anorg. allg. Chem. **231**, 217 (1937).

E. Abel und *H. Schmid* [siehe Anm. 5; ferner *E. Abel*, nach Versuchen von *R. Jokisch*, *R. Larisch* und *H. Sassmann*, Z. Elektrochem. **43**, 629 (1937)] waren wohl die ersten, die in Anlehnung an anderweitige Versuche auf den möglichen Zusammenhang zwischen dem Radikal Ox^- und „aktiver Oxalsäure“ hingewiesen haben, doch glaubten sie, diesem Radikal eine gewisse Stabilität zuschreiben zu sollen; *J. Weiss* (siehe Anm. 23) bestätigte diesen Zusammenhang, auffallenderweise allerdings ohne jeglichen Hinweis, daß er unsere Vermutung zutreffend fand, und wies darauf hin, daß die vermeintliche Stabilität die jener Molgattung ist, die in Reaktion mit Ox^{2-} das Radikal Ox^- schafft. — Da das in den letzten Jahren so sehr vertiefte Wissen um die Chemie der Radikale kaum mehr Raum gewährt für einer zurückliegenden Epoche entstammende, undefinierte Bezeichnungen, wie „aktive Oxalsäure“, so sollte dieser Ausdruck aus der Literatur verschwinden. — Ich benütze diese Gelegenheit, um Entsprechendes in Hinblick auf die sogenannte *Raschigsche* Jod-Thiosulfat-Verbindung zu wiederholen [Mh. Chem. **81**, 346 (1950)]; eine inzwischen erschienene Publikation von

Betrachtet man die $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ -Umsetzung, losgelöst von den vorausgehenden so sehr viel schnelleren Reaktionsabschnitten, so führt die Aufteilung von Ox^- zwischen Reaktionen mit Mn^{3+} und Hg^{2+} als Komponenten



gemäß den obigen Ausführungen zu der Geschwindigkeitsgleichung

$$-\frac{d(\text{Hg}^{2+})}{dt} = \lambda \frac{\{k_3 [\text{Mn}^{3+}]\} [\text{Ox}^{2-}] [\text{Hg}^{2+}]}{\{\kappa_3 [\text{Mn}^{3+}]\} + \lambda [\text{Hg}^{2+}]},$$

wenn die geschlungenen Klammern die Summe der Mn^{3+} -Terme bezeichnen, wie diese mit Ox^{2+} bzw. Ox^- gemäß der Kinetik dieser Umsetzungen reagieren.

Die Ausbeute an Kalomel ergibt sich in Zusammenhang mit den Anfangsbedingungen aus Integration der Differentialgleichung

$$\frac{d(\text{Hg}^{2+})}{d(\text{Mn}^{2+})} = \frac{\lambda [\text{Hg}^{2+}] [\text{Ox}^-]_{st}}{\{k_3 [\text{Mn}^{3+}]\} [\text{Ox}^{2-}] + \{\kappa_3 [\text{Mn}^{3+}]\} [\text{Ox}^-]_{st}},$$

wo

$$[\text{Ox}^-]_{st} = \frac{\{k_3 [\text{Mn}^{3+}]\} [\text{Ox}^{2-}]}{\{\kappa_3 [\text{Mn}^{3+}]\} + \lambda [\text{Hg}^{2+}]},$$

die Konzentrationen sind Funktionen der Zeit.

Man erkennt, daß die Aufteilung zwischen Hg^{2+} und Mn^{3+} um so weitgehender im Sinne der Hg^{2+} -Reduktion gelegen ist, je kleiner der Betrag der „geschlungenen Klammern“ ist, so daß in Gegenwart von Komplexbildnern, von überschüssigen Ox^{2+} -Ionen oder insbesondere von Fluorionen²⁵, besonders reichliche Kalomelbildung eintritt, allerdings — in Hinblick auf gleichzeitige Verkleinerung des Zählers in obigem Ausdruck für $[\text{Ox}^-]_{st}$ — in sehr verlangsamter Reaktion. *J. Weiss* hat diesbezüglich durchsichtige Versuchsergebnisse mitgeteilt, irrt aber insofern, als er in dem Reaktionsverlauf eine Kettenreaktion zu sehen meint, was keineswegs der Fall ist. Ich selbst habe kürzlich behufs Abschätzung der Grenzen des Reaktionsbildes einige Versuchsreihen ausgeführt, von denen etwa die in Tabelle I enthaltenen Beobachtungen mitgeteilt seien. Die Versuche dürften in Ergänzung vorliegenden experimentellen Materials erneut illustrieren, daß die Wirkungsweise einer Molgattung, die an Reduktion der Manganstufe durch Ox^{2-} geknüpft ist, für Er-

A. D. Awtrey und *R. E. Connick* über diesen Gegenstand [*J. Amer. chem. Soc.* **73**, 1341 (1951)] scheint mir, entgegen der Ansicht der Autoren, eine Stütze für die Existenz dieser Verbindung keineswegs zu enthalten.

²⁵ Siehe S. 701.

Tabelle I. Konzentrationen

1	2	3	4	5	6	7
Nr.	(OxH ₂)	(KMnO ₄)	$\frac{(\text{OxH}_2)}{(\text{KMnO}_4)}$	(MnSO ₄)	(HgCl ₂)	Beobachtung
1	0,035	0,014	5 : 2 ²⁶	—	—	Induktionsperiode; langsame autokatalytische Reaktion; brauner, sich schnell absetzender Niederschlag
2	0,032	0,0128	5 : 2	—	0,0113	Wie Nr. 1
3	0,032	0,0128	5 : 2	0,0090	—	Schnelle verzögerungsfreie Reaktion; sonst wie Nr. 1
4	0,028	0,0112	5 : 2	0,0082	0,0104	Wie Nr. 3
5	0,041	0,0082	10 : 2	0,0058	0,0073	Schnelle Reaktion; klare Lösung
6	0,044	0,0088	10 : 2	—	0,0078	Langsame Reaktion; schließlich klare Lösung
7	0,032	—	—	0,0455	0,0113	Keinerlei Reaktion
8	0,050	—	—	0,0143	0,018	Wie Nr. 7
9	0,058	—	—	—	0,021	
10	0,043	0,0108	8 : 2	—	—	Langsame Reaktion, die schließlich zu klarer Lösung führt; späterhin Ausfällung eines Kristallisationsniederschlages (Manganoxalat)
11	0,041	0,0082	10 : 2	0,058	0,0073	Zunächst außerordentlich schnelle Reaktion; Verlangsamung bei Auftreten klarer brauner Lösung, die sich langsam zu wasserheller Flüssigkeit entfärbt

²⁶ Stöchiometrie der Bruttoreaktion (I).

in Molen pro Liter.

8	9
(Hg ₂ Cl ₂)	Bemerkung
—	—
Null	Infolge mangelnder Komplexbildung (Stöchiometrie zwischen OxH ₂ und KMnO ₄ !) keine hinreichende Verlangsamung der Ox ⁻ -Mn ³⁺ -Reaktion, um Aufteilung von Ox ⁻ zwischen Mn ³⁺ und Hg ²⁺ auftreten zu lassen
—	—
Null	Siehe Nr. 2; die Schnelligkeit der Gesamtreaktion ist auch ihrerseits der Kalomelbildung abträglich
Bildung ²⁷	Überschuß an OxH ₂ ; Komplexbildung; Verlangsamung der Ox ⁻ + Mn ³⁺ - gegenüber der Ox ⁻ + Hg ²⁺ -Reaktion, hinreichend zum Hervortreten der letzteren
Bildung	Wie Nr. 5, bei Verlangsamung des Gesamtvorganges
Null	Es ist offensichtlich nicht Ox ²⁻ -, sondern Ox ⁻ -Ion, an das die Reduktion von Hg ²⁺ -Ion geknüpft ist
Null	Siehe Nr. 7
—	—
Bildung, fast gleichzeitig mit dem Auftreten homogener brauner Lösung; sichtliche Vermehrung der Ausfällung während Verblassung der Färbung	Siehe Nr. 5; die hohe Konzentration an Mangansalz, herrührend von der hohen Konzentration an Mangansalz, macht die Stauung der Manganstufe und die ihre Reduktion begleitende Hg ²⁺ -Reduktion besonders deutlich

²⁷ Verzögerung der Kalomelausfällung durch Übersättigung wurde durch schnelle Rührung hintangehalten.

Fortsetzung der Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6	7
Nr.	(OxH ₂)	(KMnO ₄)	$\frac{(\text{OxH}_2)}{(\text{KMnO}_4)}$	(MnSO ₄)	(HgCl ₂)	Beobachtung
12	0,041	0,0082	10 : 2	0,058	siehe Ko- lumne 7	Siehe Nr. 11; HgCl ₂ (0,0073 Mole/l) erst nach vollkommener Entfärbung zugesetzt
13	0,050	0,0066	15 : 2	0,0012	siehe Ko- lumne 7	HgCl ₂ (0,0059 Mole/l) der sich ausbildenden homo- genen braunen Manganisalz- lösung zugesetzt
14	0,032	0,0128	5 : 2	0,0113	Ausmaß nicht er- mittelt	Genau wie Nr. 2; hierauf Zugabe von etwas OxH ₂ , wodurch ein Teil des brau- nen Niederschlages zu klarer brauner Lösung gelöst wird →
15	0,032	0,0028	5 : 2	0,0113	—	Siehe Nr. 14; nach Filtra- tion der klaren braunen Lösung etwas HgCl ₂ zu- gesetzt →

scheinungen verantwortlich ist, die an „aktiver Oxalsäure“ beobachtet worden sind. Daß diese Molgattung das Radikal Ox⁻ ist, darf als so gesichert gelten, als es eine „Chemie der Radikale“ überhaupt zuläßt²⁸.

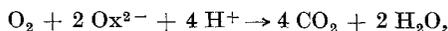
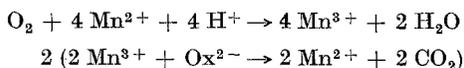
Eine weitere reduzierbare Molgattung (= X; siehe S. 701), deren Reduktion durch Oxalsäure (Ox²⁻) an die Gegenwart höherer Oxydationsstufen²⁹ von Mangan gebunden ist, ist *Sauerstoff*. Während Oxalsäure-

²⁸ Die bruttogemäß gleiche Reaktion der Reduktion von HgCl₂ zu Hg₂Cl₂ durch Ox²⁻ spielt die wesentliche Rolle in dem *Eiderschen* Aktinometer [S.-B. Akad. Wiss. Wien 80, 636 (1879)], wobei in Schaffung von Ox⁻ Licht gewissermaßen die Rolle von Mn³⁺ übernimmt; siehe zu diesem Gegenstand etwa *E. K. Rideal* und *R. G. W. Norrish*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 103, 342, 366 (1923). — *W. E. Roseveare* und *A. R. Olson*, J. Amer. chem. Soc. 51, 1716 (1929). — *W. E. Roseveare*, ebenda 52, 2612 (1930). — *G. H. Cartledge* und *T. G. Djang*, ebenda 55, 3214 (1933). — *G. H. Cartledge* und *S. L. Goldheim*, ebenda 55, 3583 (1933). — *F. Krause* und *K. Berge*, J. prakt. Chem., N. F. 136, 257 (1933).

²⁹ Daß bei mittleren Oxydationsstufen des Mangans diesfalls einfach eine Art „Metallo-Metalli-Katalyse“ der (sonst nicht beobachtbaren) OxH₂ + O₂-Reaktion vorliegt, indem Aufoxydation durch Sauerstoff im Wege von Reduktion mittels Ox²⁻ rückgängig gemacht wird, ist nicht wahrscheinlich, weil Sauerstoff mittlere Oxydationsstufen des Mangans nicht zu oxydieren

8	9
(Hg ₂ Cl ₂)	Bemerkung
Null	Vgl. Nr. 11; nach Beendigung der Mn ³⁺ → Mn ²⁺ -Reaktion keine Kalomelbildung
Bildung	Sofortige Bildung von Kalomel bei Einpipettieren der HgCl ₂ -Lösung in die braune Manganisalz-lösung; Vermehrung des Ausmaßes an Kalomel im Zuge der Verblassung
Sofortige Bildung	Der Zusammenhang zwischen Kalomelbildung und der Gegenwart eines Überschusses an OxH ₂ während Reduktion der Manganstufe (Komplexbildung; siehe oben Nr. 5) ist augenfällig

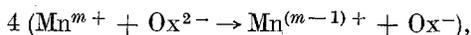
scheint. Hingegen muß wohl ein derartiger Mechanismus angenommen werden zur Deutung der schon frühzeitig beobachteten Luftunbeständigkeit von Ox²⁻-Lösungen in Gegenwart der *niedrigsten* Oxydationsstufe, von Manganion (MnSO₄), wenn anders nicht Existenz einwertiger Manganionen [*W. Manchot* und *R. Gall*, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 191 (1927); **61**, 1135 (1928); *G. Grube* und *W. Brause*, ebenda **60**, 2273 (1927); *H. Taube* (siehe Anm. 2)] in Betracht gezogen würde, wofür indessen kaum Anlaß vorliegt. — Die Fähigkeit von Oxalsäure und ihren Salzen, in ihren Lösungen durch Luft unter bestimmten Verhältnissen oxydiert zu werden, hat mit Rücksicht auf deren Verwendung als Titerlösungen insbesondere im Rahmen der analytischen Chemie erheblichem Interesse begegnet [*W. P. Jorissen*, Maandbl. Natuurw. **20**, 100 (1898); *Z. angew. Chem.* **1899**, 521; *W. P. Jorissen* und *L. Th. Reicher*, *Z. physik. Chem.* **31**, 142 (1899); *Z. Farben-, Textilchem.* **2**, 431 (1900); *Chem. Zbl.* **1904 I**, 359; *W. M. Gardner* und *B. North*, *J. chem. Soc. London* **23**, 599; *Richardson*, ebenda **65**, 450]. Ist solcher Angriff durch Sauerstoff (Luft) etwa spurenweiser Gegenwart von Mangan-Ionen zuzuschreiben, so scheint sich in der Tat eine Mn²⁺-Mn³⁺-Katalyse auszubilden, nämlich in Bruttoform die Reaktionsfolge:



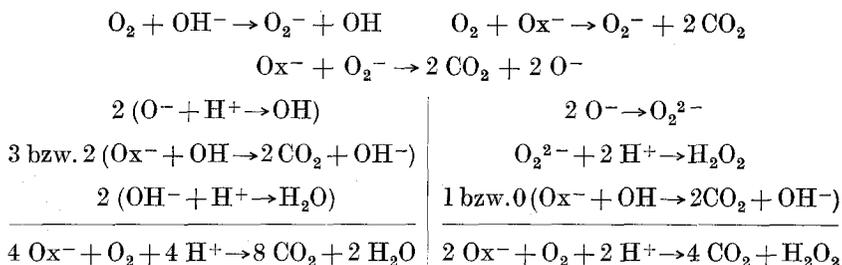
wobei für die Oxydation durch O₂ die oben näher ausgeführte Reaktionen-

und Oxalatlösungen im Dunkeln praktisch völlig luftbeständig sind, tritt unter Umständen ein auf Oxydation durch Sauerstoff zurückzuführender Mehrverbrauch an Oxalsäure auf, wenn KMnO_4 , MnO_2 , Mn^{3+} -Salz in Gegenwart von Sauerstoff (Luft) mittels Oxalsäure titriert³⁰ werden, wobei gelegentlich auch Bildung von H_2O_2 bemerkbar wird³¹.

In Verfolg des kürzlich von mir entwickelten Mechanismus³² der Oxydation durch Sauerstoff würde der über Ox^- und O_2 verlaufende Reaktionsteil, in Anschluß an Ox^- -Bildung



über folgende Schritte vor sich gehen:



Im Sinne dieser Reaktionsverzweigung täuscht, analog der Reaktion von Merkurichlorid, auch die an die Gegenwart höherer Manganstufen gebundene, bruttogemäß durch OxH_2 bewirkte Reduktion von Sauerstoff, sei es zu Wasser, sei es zu Wasserstoffsperoxyd, das Vorliegen einer „Oxalsäure“ vor, die als „aktive Modifikation“ zu bezeichnen vor der Entwicklung unserer Kenntnis von der Chemie und Kinetik der Radikale gewiß naheliegend war.

Zusammenfassung.

Es wird der Mechanismus der Umsetzung zwischen Oxalsäure und Permanganat entwickelt, dessen wesentlichstes Kennzeichen innerhalb eines sich aus zahlreichen Einzelschritten zusammensetzenden Reaktionsgetriebes die Betätigung des Radikals $(\text{COO})_2^-$ zu sein scheint. Diesem Radikal, dem primären Oxydationsprodukt von $(\text{COO})_2^{2-}$ in einer

folge gelten mag, während die Reduktion durch Ox^{2-} wohl sicherlich in Stufen über Ox^- verläuft.

³⁰ K. Schröder, Z. öffentl. Chem. 16, 270, 290 (1910); Chemiker-Ztg. 27, 1474 (1914). — I. M. Kolthoff, Z. analyt. Chem. 64, 185 (1924); Pharmaz. Weekbl. 61, 377, 417 (1924).

³¹ H. Taube; H. F. Launer (siehe Anm. 2); K. v. Baczko und E. Schröder, Z. Elektrochem. 47, 801 (1941).

³² Mh. Chem. 82, 39, 547 (1951); 83 (1952), im Erscheinen; siehe etwa auch ebenda 82, 815 (1951).

Reihe von Reaktionslinien, gebunden an die sich automatisch anreichern- den Wertigkeitsstufen von Mangan, kommt insbesondere gegenüber dem Permanganation eine viel größere Reaktionsfähigkeit zu als dem unoxydierten $(\text{COO})_2^{2-}$ -Ion. Dieses Verhalten, das sich im Rahmen des Gesamtvorganges als Autokatalyse auswirkt, deutet bekannte Erscheinungen in dem in Rede stehenden System.

Ist neben Permanganat noch eine weitere reduktionsfähige Molgattung X vorhanden, so gibt die Verlangsamung der Permanganatreaktion an der Stelle „Manganstufe“ Raum zur Aufteilung des $(\text{COO})_2$ -Radikals zwischen dessen Reaktionen in Richtung der Reduktionen einerseits der Manganstufe, anderseits der Molgattung X. Ist Reduktion der letzteren praktisch lediglich an die Wirksamkeit des genannten Radikals gebunden, so gewährt das Reaktionsbild, beurteilt nach dem Verhalten der Bruttokomponenten des Systems, den Eindruck des Vorliegens „aktiver Oxalsäure“. Die an X geknüpften Voraussetzungen sind, wie sich aus der Literatur ergibt, bei Merkurichlorid erfüllt und treffen mit großer Wahrscheinlichkeit auch für Sauerstoff zu; die Mechanismen der Betätigung dieser beiden Molgattungen im Wege ihrer Reduktion werden diskutiert.