

# Zur Kinetik der Oxydation von $\text{Mn}^{\text{II}}$ zu $\text{Mn}^{\text{VII}}$ durch Perjodat.

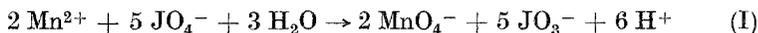
Von  
E. Abel\*.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 24. Febr. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Febr. 1953.)

Es wird versucht, die in Bruttofassung ihrer wesentlichen Komponenten heptamolare Oxydation von Manganioion zu Permanganation durch Perjodat in Teilreaktionen zu zergliedern, die nach mancherlei kinetischen Erfahrungen jene Schritte darzustellen scheinen, die das Gesamtbild formen. Hierbei wird vierwertiges Manganion als maßgebliche, auf stationäres Niveau sich einstellende Zwischenverbindung angenommen, zu deren Schaffung zwei Reaktionswege beitragen, Oxydation von Manganioion einerseits durch Perjodat, andererseits durch Permanganat, während deren Verbrauch durch Oxydation mittels Perjodats zu Permanganat bedingt ist. Die beiden erstgenannten Wege, nicht aber der letztere, sind geschwindigkeitbestimmend. Der Mechanismus der Einzelschritte, in die sich die beiden geschwindigkeitbestimmenden Umsetzungen zersplittern, wird nach, wie ich glaube, bewährten Ansätzen entwickelt. So resultiert ein wohl vielliniges, aber durchsichtiges Reaktionsbild, von dem eine Kinetik abgeleitet wird, die mit mannigfachen empirischen Ergebnissen qualitativ, mit den — wenigen — Versuchen, die einen näheren Einblick gewähren, quantitativ übereinstimmt.

Oxydation von  $\text{Mn}^{\text{II}}$  zu  $\text{Mn}^{\text{VII}}$ , von Manganioion zur Permanganation, mit Hilfe von Perjodat:

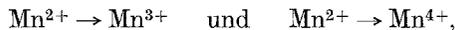


ist eine in der analytischen Chemie übliche Methode zu quantitativer kolorimetrischer Bestimmung von Manganosalzen. In neuerer Zeit wurde die Kinetik dieser Reaktion von zwei Seiten, von *J. D. H. Strickland*

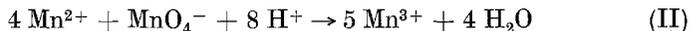
\* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

und *G. Spicer*<sup>1</sup> und von *G. R. Waterbury, A. M. Hayes* und *D. S. Martin jun.*<sup>2</sup> untersucht, ohne daß jedoch klare kinetische Zusammenhänge hätten aufgefunden werden können; die letzteren Autoren nennen den Versuch, eine vollständige Beschreibung der obwaltenden Gesetzmäßigkeiten zu erlangen, „a formidable task“, und bemerken, daß dieses „komplizierte und interessante System“ weiterer Studien bedarf. Dies ist nun sicherlich richtig, doch glaube ich, daß trotz der spärlichen experimentellen Unterlagen, die die Literatur bietet, ein allgemeiner Einblick in die Kinetik des genannten Vorganges erzielt werden kann.

Das Zusammenbestehen von Manganion mit seinem Oxydationsprodukt *Permanganation* bedingt bruttogemäß den Verlauf einer Reihe der Bruttoumsetzung (I) paralleler Begleitreaktionen, der Oxydation des einen, der entsprechenden Reduktion des anderen der beiden „Mangan“-Partner, prinzipiell mit  $Mn^{III}$  bis  $Mn^{VI}$  als gemeinsamem Redoxprodukt<sup>3</sup>. Von diesen vier Redoxlinien scheiden wohl jene mit  $Mn^V$  und  $Mn^{VI}$  als Partner aus,  $Mn^V$  in Hinblick auf den Radikalcharakter dieser Stufe,  $Mn^{VI}$  in Hinblick auf die Erfahrung, daß seitens des  $MnO_4^-$ -Ions auf dessen Reduktionsweg Manganation im allgemeinen schnellstens überschritten wird. Somit verbleiben als Vorgänge, führend zu intermediären Zwischengliedern merklicher Stabilität,



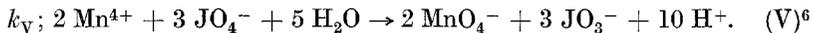
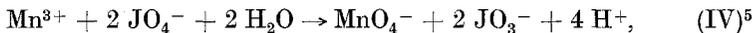
bzw. detailliert angeschrieben



und



Diese Zwischenglieder bieten ihrerseits Angriff zu Oxydation durch  $JO_4^-$ -Ion, gemäß den Umsetzungen:



Dies ist nun in der Tat ein so kompliziertes System, daß zu dessen vollständiger Bloßlegung die Auseinanderfaltung in alle seine Teilsysteme erforderlich wäre. Anders jedoch, sofern man sich auf Untersuchung jenes

<sup>1</sup> *Analyt. Chim. Acta* **3**, 517 (1949).

<sup>2</sup> *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 15 (1952).

<sup>3</sup> Siehe *E. Abel*, *Mh. Chem.* **80**, 455 (1949).

<sup>4</sup> Die beigesetzten  $k$ 's bedeuten die bezüglichen Geschwindigkeitskoeffizienten, bezogen jeweils auf die Zahl pro Zeiteinheit umgesetzter „Mangan“-Mole.

<sup>5</sup> Unter Umgehung des möglichen Oxydationsweges über  $Mn^{4+}$ -Ion.

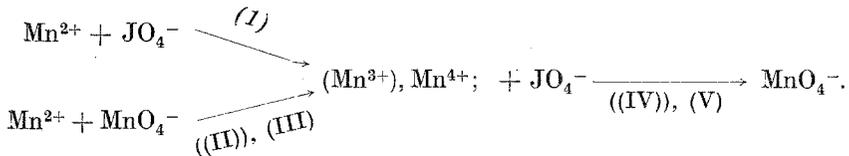
<sup>6</sup> Reduktion von  $JO_4^-$ -Ion zu einer niedrigeren Oxydationsstufe als  $JO_3^-$ -Ion kommt erfahrungsgemäß nicht in Betracht.

Reaktionsablaufes beschränkt, der die *Stöchiometrie von (I)* — Oxydation von  $Mn^{2+}$  durch  $JO_4^-$  ausschließlich zu  $MnO_4^-$  — umfaßt. Dies ist allem Anscheine nach die Bedingung, die zumindest sehr angenähert der Arbeit von *Strickland* und *Spicer*<sup>1</sup> zugrunde liegt, zumal diese Autoren mit den Voraussetzungen für quantitative Bestimmung von  $Mn^{2+}$  auf dem in Rede stehenden Wege befaßt waren. An der von ihnen veröffentlichten, weiter unten diskutierten<sup>7</sup> Versuchsreihe sei — für einen speziellen Fall — die im folgenden entwickelte, in ihren Hauptzügen, wie ich glaube, kaum fehlgehende Kinetik geprüft.

Bezüglich der

### Hauptlinien des Reaktionsmechanismus

kann vorerst wohl soviel mit großer Wahrscheinlichkeit ausgesagt werden, daß der von  $JO_4^-$  beschrittene *Oxydationsweg*, soweit er von  $Mn^{2+}$ -Ion ausgeht, sich ab erreichter Stationarität<sup>8</sup> nicht bis zur höchsten Manganoxydationsstufe  $MnO_4^-$  erstrecken, vielmehr zunächst dort enden wird, wo ihm der vom Reaktionsprodukt  $MnO_4^-$  ausgehende *Reduktionsweg* entgegenkommt, einander bei einer der mittleren Manganstufen — ( $Mn^{3+}$ ),  $Mn^{4+}$  — beegend; diese wird der Ausgangspunkt sein für das schließlich in  $MnO_4^-$  anlangende Wegesende. In schematischer Darstellung:



Die Untersuchungen von *Strickland* und *Spicer* machen wahrscheinlich, daß diese mittlere Mn-Zwischenstufe *vierwertiges Manganion*  $Mn^{4+}$  ist, dessen Zusatz in Form von  $MnO_2$  die Gesamtreaktion, wie die genannten Autoren fanden<sup>9</sup>, beschleunigt. Insbesondere spricht weiterhin die wohlbekannte quantitative Bestimmungsmethode von Mangan als  $MnO_2$ , im Zuge der Reaktion (III), deutlich zugunsten von  $Mn^{4+}$  als gemeinsamen Endprodukt der Umsetzungen (1) und (III)<sup>10</sup>. Dies sei

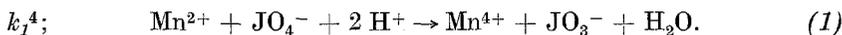
<sup>7</sup> Siehe S. 450.

<sup>8</sup> Nämlich nach erreichter Stationarität der Konzentrationen der Zwischenstoffe; siehe weiter unten.

<sup>9</sup> Bei Zusatz von  $MnO_2$  wurde eine erhebliche Kürzung der „Induktionsperiode“ beobachtet; siehe Anm. 17.

<sup>10</sup> In obiger Darstellung durch die Klammerung von (II), (IV) und  $Mn^{3+}$  angedeutet.

denn auch im folgenden in Anlehnung an *Strickland* und *Spicer*<sup>11</sup> angenommen, so daß dem Wegesteil (I) die Reaktionsgleichung zukommt:



Im übrigen sei bemerkt, daß die Hauptlinien des hier entwickelten Mechanismus von der Wahl zwischen diesen beiden Stufen nicht abhängig sind.

Praktisch ausschließlicher Bestand von (I) bedingt unter diesen Umständen, daß sich  $Mn^{4+}$  zu solch minimaler — stationärer — Konzentration einstellen wird, daß deren Betrag relativ zum Ausmaß von (I) nicht in Betracht kommt; nach — offenbar praktisch außerordentlich schneller — Einstellung auf solch stationäre Konzentration vernachlässigbaren Ausmaßes ist diese definiert durch Gleichsetzung der Geschwindigkeit der aus zwei Quellen stammenden  $Mn^{4+}$ -Schaffung mit der des  $Mn^{4+}$ -Verbrauches:

$$v_I = v_I + v_{III} = v_V = \\ = - \frac{d(Mn^{2+})}{dt} = \frac{2}{5} \left( - \frac{d(JO_4^-)}{dt} \right) = \frac{d(MnO_4^-)}{dt} = \frac{2}{5} \frac{d(JO_3^-)}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d(H^+)}{dt},$$

wobei

$$(I) + (III) + 3 (V) = 2 (I).$$

Man erkennt, daß der Mechanismus von (V) außer Betracht bleiben kann bzw. nicht in das Gebiet möglicher Ermittlung fällt.

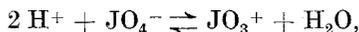
Die *Mechanismen* der die Reaktionsgeschwindigkeit in ihrer Abhängigkeit und in ihrem Betrag gemeinsam bedingenden Reaktionen (I) und (III) ergeben sich wie folgt:



Der Oxydationsmechanismus von  $JO_4^-$ -Ion dürfte wohl, unabhängig von der Natur seines Partners, jener sein, den ich seinerzeit<sup>12</sup> allgemein für den der Halogensauerstoffsäuren entwickelt und gelegentlich<sup>13</sup> auch auf Perjodat übertragen habe:



bzw.



so daß

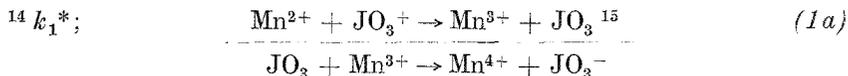
$$[JO_3^+] = K [JO_4^-] [H^+]^2.$$

<sup>11</sup> Die Autoren erblicken allerdings in  $MnO_2$  und  $MnO^{2+}$  die in Betracht kommenden Zwischenstoffe.

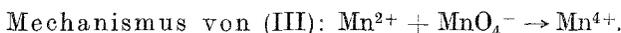
<sup>12</sup> *E. Abel*, Mh. Chem. **79**, 178 (1948); siehe auch ebenda **80**, 122 (1949).

<sup>13</sup> *E. Abel* und *J. Ziffer*, Mh. Chem. **80**, 585 (1949).

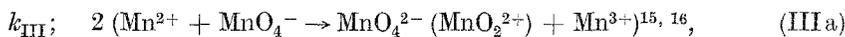
Demnach liegt die Reaktionsfolge vor:



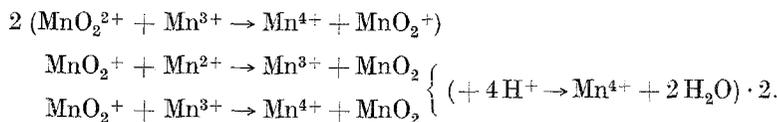
mit (1a) als geschwindigkeitbestimmendem Schritt.



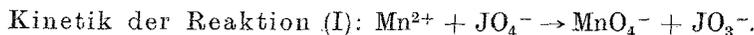
Entsprechend der seinerzeitigen Ansetzung zur „Kinetik von Permanganat“<sup>3</sup> läuft Vorgang (III) über die Stufen  $\text{MnO}_4^{2-}$  ( $\text{MnO}_2^{2+}$ ) und  $\text{MnO}_2^+$ , wobei wohl die Schaffung der ersten Stufe, Manganatbildung, geschwindigkeitbestimmend sein wird:



gefolgt von



Diese Teilmechanismen führen zu folgender



$$\begin{aligned} - \frac{d(\text{Mn}^{2+})}{dt} &= \frac{d(\text{MnO}_4^-)}{dt} = v_I + v_{\text{III}} = v_{Ia} + v_{\text{IIIa}} = \\ &= k_I [\text{Mn}^{2+}] [\text{JO}_4^-] [\text{H}^+]^2 + k_{\text{III}} [\text{Mn}^{2+}] [\text{MnO}_4^-] = \\ &= [\text{Mn}^{2+}] \{ k_I [\text{JO}_4^-] [\text{H}^+]^2 + k_{\text{III}} [\text{MnO}_4^-] \}. \end{aligned}$$

In Hinblick auf den zweiten Term ist die Reaktion eine *positiv auto-katalytische*, wie dies auch von allen Bearbeitern betont wird<sup>17</sup>. Man erkennt, daß ihr äußeres Erscheinungsbild je nach den Versuchsbedingungen ein sehr mannigfaltiges sein wird: Bald liegt im wesentlichen

$${}^{14} k_1^* = \frac{k_I}{K}.$$

<sup>15</sup> Die geschwindigkeitbestimmende Reaktionslinie ist unterstrichen.

<sup>16</sup> Die von *F. O. Tompkins* [Trans. Faraday Soc. 38, 128, 131 (1942)] beobachtete  $\text{H}^+$ -Abhängigkeit von Reaktion (III), sofern diese unter Hydrolyse von  $\text{Mn}^{4+}$  bis zu  $\text{MnO}_2$ -Ausfällung fortschreitet, ist wohl lediglich diesem Hydrolysevorgang zuzuschreiben. Siehe auch *M. I. Polissar*, J. Physic. Chem. 39, 1057 (1935).

<sup>17</sup> Mit Rücksicht auf den Umstand, daß die Reaktion, wie man erkennt, in wohldefinierter Weise einsetzt, möchte ich den in diesem Zusammenhange vielgebrauchten Ausdruck „Induktionsperiode“ vermeiden.

eine Reaktion vierter Ordnung, bald eine solche zweiter Ordnung vor, bald eine Reaktion „gemischter“ Ordnung; so wird denn auch das „Gewicht“, mit dem die einzelnen Partner,  $JO_4^-$ ,  $H^{+18}$ ,  $MnO_4^-$ , die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen, ein sehr verschiedenes sein, in Einklang mit den experimentellen Ergebnissen, die sich jeglicher „Ordnung“ entzogen. Noch komplizierter ist der — hier nicht weiter behandelte — Fall, daß Reaktion (I) von (II) und (IV) begleitet wird, also die durch (I) gegebene Stöchiometrie nicht voll vorliegt, ein Fall, der insbesondere bei Vorlage von Permanganat eintritt und in der Tat auch beobachtet wurde<sup>2</sup>.

Sind die analytischen Anfangskonzentrationen (Mol/l) von  $Mn^{2+}$ ,  $JO_4^-$  und  $H^{+19}$  bzw. gleich  $a$ ,  $b$  und  $c$ , ist ferner rein phänomenologisch  $\alpha$  definiert durch  $\alpha = \frac{[JO_4^-]}{(JO_4^-)}$ <sup>20</sup> und ist  $x$  die der Zeit  $t$  zugeordnete Konzentration an  $MnO_4^-$ , so lautet die der Kinetik entsprechende Differentialgleichung:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= (a - x) \{ k_I \alpha \left( b - \frac{5}{2} x \right) (c + 3x)^2 + k_{III} x \} \\ &= (a - x) \{ \bar{k}_I (\bar{b} - x) (\bar{c} + x)^2 + k_{III} x \}, \end{aligned}$$

wo 
$$\bar{k}_I = \frac{45}{2} k_I \alpha; \bar{b} = \frac{2}{5} b; \bar{c} = \frac{c}{3}.$$

Im Falle hinreichenden Überschusses an Säure ( $[H^+] = (H^+) = c = \text{konstant}$ ) vereinfacht sich diese Beziehung zu

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= (a - x) \left\{ \frac{5}{2} k_I \alpha c^2 (\bar{b} - x) + k_{III} x \right\} \\ &= \frac{1}{2} \kappa_1 (a - x) (\kappa_2 + x)^{21}, \end{aligned}$$

<sup>18</sup> Die Abhängigkeit von der Azidität wird zusätzlicherwise noch dadurch kompliziert — wie dies auch experimentell gefunden wurde —, daß die nicht allzu durchsichtigen, in  $\alpha$  (s. w. u.) zum Ausdruck kommenden Dissoziationsverhältnisse von  $HJO_4$  in Betracht zu ziehen sind; siehe etwa *N. Rae*, *J. Chem. Soc. London* **1931**, 876. — *M. F. Ivanova* und *M. B. Neiman*, *Doklady Akad. Nauk. USSR* **60**, 1005 (1948); *Chem. Abstr.* **42**, 8583 (1948).

<sup>19</sup> Bezüglich der Azidität sei vorausgesetzt, daß  $[H^+] = (H^+)$ .

<sup>20</sup> Runde Klammerung bedeutet die analytische, eckige Klammerung die tatsächliche Konzentration (Mol/l).

<sup>21</sup> Auf halb empirischem Wege gelangen *Strickland* und *Spicer*<sup>1</sup> zu einer Beziehung, die dank der ihren Versuchen zugrunde liegenden Konzentrationsverhältnisse (siehe weiter unten) formal in den Rahmen obiger Beziehung fällt, inhaltlich aber von dieser völlig abweicht, indem der eine ihrer beiden Faktoren der ansteigenden Konzentration eines Katalysators zugeschrieben wird, dessen Identifizierung nicht gelang.

wo 
$$\varkappa_1 = 2 k_{\text{III}} - 5 k_1 \alpha c^2 \quad ; \quad \varkappa_2 = \frac{5 k_1 \alpha \bar{b} c^2}{2 k_{\text{III}} - 5 k_1 \alpha c^2},$$

und integriert

$$\frac{1}{t} \ln \frac{a(\varkappa_2 + x)}{\varkappa_2(a - x)} = \frac{1}{2} (a + \varkappa_2) \varkappa_1.$$

Ist schließlich sowohl die  $\text{H}^+$ - als die  $\text{JO}_4^-$ -Konzentration, also ( $\text{JO}_4^-$ ) und  $\alpha$ , praktisch konstant, so lautet die Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = (a - x)(k_1 \alpha b c^2 + k_{\text{III}} x)$$

und integriert — in gleicher Form wie vorhin —

$$\frac{1}{t} \ln \frac{a(x + x)}{x(a - x)} = (a + x) k_{\text{III}} = \bar{k}_{\text{III}},$$

wo 
$$x = \frac{k_1 \alpha b c^2}{k_{\text{III}}}.$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit weist ein Maximum auf, woselbst  $x$  als Funktion von  $t$  von konvexem zu konkavem Verlauf übergeht. Unter den letztangeführten Bedingungen berechnet sich dieses Maximum aus

$$\frac{d \frac{dx}{dt}}{dx} = -(k_1 \alpha b c^2 + k_{\text{III}} x_{\text{max}}) + (a - x_{\text{max}}) k_{\text{III}} = 0$$

zu

$$x_{\text{max}} = \frac{k_{\text{III}} a - k_1 \alpha b c^2}{2 k_{\text{III}}} = \frac{a - x}{2};$$

demgemäß erhält man für die Maximalgeschwindigkeit:

$$(v_1)_{\text{max}} = \left( \frac{dx}{dt} \right)_{\text{max}} = (a - x_{\text{max}})(k_1 \alpha b c^2 + k_{\text{III}} x_{\text{max}}) = k_{\text{III}} \frac{(a + x)^2}{4}.$$

Lediglich den letztangeführten Fall (Konstanz von Perjodation- und Wasserstoffion-Konzentration) erlaubt die vorhandene Literatur zu verifizieren, so daß zur Zeit bloß die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der  $\text{Mn}^{2+}$ - und  $\text{MnO}_4^-$ -Konzentration geprüft werden kann,

---

<sup>22</sup> Man beachte, daß der hier behandelte Fall praktisch exakter Stöchiometrie von (I), also praktisch verbrauchsfreien Bestandes gebildeten Permanganats, die Bedingung  $2 k_{\text{III}} > 5 k_1 \alpha c^2$  in sich schließt. Je kleiner diese (positive) Differenz ist, desto höher, wenn auch absolut geringfügig, wird — unter Wahrung der vorausgesetzten Stationarität — die (stationäre)  $\text{Mn}^{4+}$ -Konzentration relativ zu  $x$ , der Konzentration von  $\text{MnO}_4^-$ . Ihr ist durch Hydrolyse von  $\text{Mn}^{4+}$  zu  $\text{MnO}_2$  eine —  $\text{H}^+$ -abhängige — Grenze gesetzt, jenseits welcher Voraussetzung der  $\text{Mn}^{4+}$ -Stationarität nicht mehr zulässig ist, indem es im Zuge der Reaktion (I) zu die Permanganatbildung begleitender Ausfällung von  $\text{MnO}_2$  kommt.

nicht aber die von der  $JO_4^-$ - und  $H^+$ -Konzentration. Der nachstehende, in Tabelle 1<sup>23</sup> (Abb. 1) registrierte Reaktionsverlauf ist, soweit mir bekannt, der einzige zahlenmäßige Beleg, der einem näheren theoretischen Einblick zugänglich ist; die Zunahme des Permanganatgehaltes wurde optisch, an Hand der Lichtabsorption ( $E$ ), zeitlich verfolgt, wobei in Tabelle 1  $E$  proportional der jeweiligen Konzentration an  $MnO_4^-$  an-

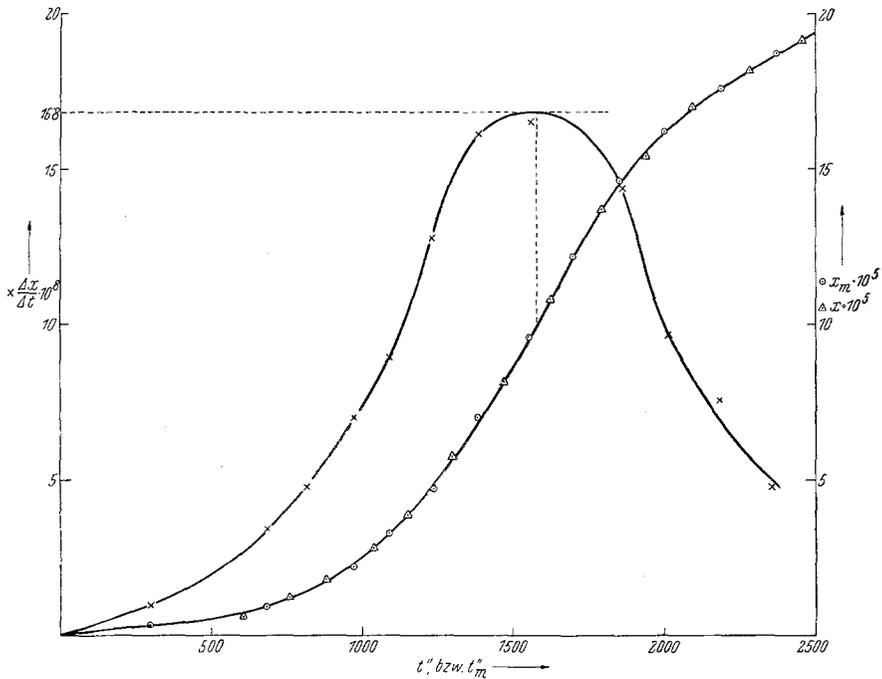


Abb. 1.

genommen und  $E_{\max}$  ( $= 1,97$ ) der maximalen Konzentration  $a$  ( $= 2,00 \cdot 10^{-4}$  Mol/l) zugeordnet wird, so daß  $x = E \frac{2,00}{1,97} \cdot 10^{-4}$ .

Man erkennt, daß  $k_{III}$  (Kol. 11), berechnet ab  $t = 610''$ , zu einer sich über den gesamten restlichen Verlauf erstreckenden sehr befriedigenden Konstanz führt, sofern, wie man auf dem Wege geeigneter Variation leicht findet,  $\alpha = 0,018 \cdot 10^{-4}$  gesetzt wird; zum Vergleich ist  $k_{III}$  auch unter Einbeziehung der ersten — gewiß recht unsicheren — Ablesung (also ab  $t = 0$ ) verzeichnet (Kol. 12); ihr Anstieg beträgt in einem Intervall zwischen  $x = 0,06 \cdot 10^{-4}$  und  $x = 1,85 \cdot 10^{-4}$  nur etwa 30%.

<sup>23</sup> Strickland und Spicer, l. c., Tabelle 1, S. 520.

Tabelle I.  
 $(Mn^{2+}) = a = 2,00 \cdot 10^{-4}$ ;  $(JO_4^{-}) = b = 2,00 \cdot 10^{-2}$ ;  $(HNO_3) = (H^+) = c = 4,0$ ;  $(MnO_4^-) = x$ . Temperatur 79,6° C.

| 1    | 2            | 3       | 4     | 5     | 6          | 7     | 8       | 9       | 10                                     | 11                                  | 12          |
|------|--------------|---------|-------|-------|------------|-------|---------|---------|--|-------------------------------------|-------------|
| $t'$ | $\Delta t''$ | $t_m''$ | $F$   | $x$   | $\Delta x$ | $x_m$ | $a - x$ | $x + x$ | $10^8 \cdot \frac{\Delta x}{\Delta t}$ | $\frac{1}{2,30} k_{III} \cdot 10^8$ |             |
|      |              |         |       |       |            |       |         |         |  | berechnet ab                        | $t = 610''$ |
|      |              |         |       |       |            |       |         |         |  |                                     | $t = 0$     |
| 0    | ---          | ---     | ---   | ---   | ---        | ---   | ---     | ---     | ---                                    | ---                                 | ---         |
| 610  | 610          | 310     | 0,06  | 0,061 | 0,061      | 0,030 | 2,00    | 0,018   | ---                                    | ---                                 | 1,07        |
| 760  | 150          | 685     | 0,11  | 0,111 | 0,050      | 0,086 | 1,939   | 0,078   | 1,0                                    | ---                                 | 1,16        |
| 885  | 125          | 822     | 0,17  | 0,172 | 0,061      | 0,141 | 1,889   | 0,129   | 3,4                                    | 1,525                               | 1,20        |
| 1030 | 145          | 957     | 0,27  | 0,274 | 0,102      | 0,223 | 1,828   | 0,190   | 4,9                                    | 1,500                               | 1,24        |
| 1155 | 125          | 1092    | 0,38  | 0,386 | 0,112      | 0,330 | 1,726   | 0,292   | 7,05                                   | 1,485                               | 1,25        |
| 1300 | 145          | 1227    | 0,56  | 0,569 | 0,183      | 0,477 | 1,614   | 0,404   | 8,95                                   | 1,455                               | 1,27        |
| 1470 | 170          | 1385    | 0,815 | 0,825 | 0,256      | 0,697 | 1,431   | 0,587   | 12,7                                   | 1,465                               | 1,285       |
| 1628 | 158          | 1549    | 1,07  | 1,085 | 0,260      | 0,915 | 1,175   | 0,843   | 16,1                                   | 1,450                               | 1,305       |
| 1785 | 157          | 1706    | 1,34  | 1,360 | 0,275      | 1,22  | 0,915   | 1,103   | 16,5                                   | 1,453                               | 1,34        |
| 1930 | 145          | 1857    | 1,52  | 1,540 | 0,180      | 1,45  | 0,640   | 1,379   | 17,6                                   | 1,470                               | 1,33        |
| 2095 | 165          | 2012    | 1,68  | 1,700 | 0,160      | 1,62  | 0,460   | 1,558   | 14,4                                   | 1,458                               | 1,34        |
| 2274 | 179          | 2185    | 1,81  | 1,835 | 0,135      | 1,76  | 0,300   | 1,718   | 9,7                                    | 1,450                               | 1,37        |
| 2455 | 181          | 2365    | 1,89  | 1,920 | 0,085      | 1,88  | 0,163   | 1,854   | 7,6                                    | 1,470                               | ---         |
| 2670 | 215          | 2563    | 1,96  | 1,985 | 0,065      | 1,95  | 0,080   | 1,938   | 4,7                                    | (1,560)                             | (1,44)      |
| 2865 | 195          | 2768    | 1,97  | 2,00  | 0,015      | ---   | 0,015   | 2,00    | 3,0                                    | (1,71)                              | ---         |
| 3070 | 215          | 2968    | 1,97  | 2,00  | ---        | ---   | ---     | ---     | ---                                    | Mittel 1,47                         | ---         |

Somit erhält man für den Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_{III}$  der Reaktion (III), das ist der Oxydation von  $Mn^{2+}$  zu  $Mn^{4+}$  durch Permanganat,

$$k_{III} = \frac{2,30 \cdot 1,47 \cdot 10^{-3}}{(2,00 + 0,018) \cdot 10^{-4}} = 16,8 \text{ ([Mol/l]}^{-1}; \text{ sec}^{-1}; 79,6^\circ \text{ C}),$$

und für den (mit  $\alpha$  multiplizierten) Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_I$  der Reaktion (I), das ist der Oxydation von  $Mn^{2+}$  zu  $Mn^{4+}$  durch Perjodat:

$$\alpha k_I = \frac{k_{III} \alpha}{b c^2} = \frac{16,8 \cdot 0,018 \cdot 10^{-4}}{2,0 \cdot 10^{-2} (4,0)^2} = 0,94 \cdot 10^{-3} \text{ ([Mol/l]}^{-3}; \text{ sec.}^{-1}; 79,6^\circ \text{ C}).$$

Diese Daten führen zu der Geschwindigkeit  $v_I$  der Reaktion (I), das ist zu der Geschwindigkeit jener Reaktion  $Mn^{II} + JO_4^- \rightarrow Mn^{VII}$ , die den eigentlichen Gegenstand der Untersuchung bildet; für den durch Tabelle 1 gekennzeichneten Fall erhält man ( $\bar{x} = x \cdot 10^4$ ):

$$\begin{aligned} v_I &= \frac{d(MnO_4^-)}{dt} = -\frac{d(Mn^{2+})}{dt} = v_V = v_I + v_{III} = \frac{dx}{dt} = \\ &= (2,00 - \bar{x}) \{0,94 \cdot 2,00 \cdot 10^{-2} \cdot (4,0)^2 + 16,8 \bar{x}\} 10^{-8} \\ &= (2,00 - \bar{x}) (0,30 + 16,8 \bar{x}) 10^{-8} \text{ (Mol/l; sec.}^{-1}\text{)}. \end{aligned}$$

Man erkennt (Tabelle 2), daß unter den obwaltenden Versuchsbedingungen der Anteil  $\left(\frac{0,30}{0,30 + 16,8 \bar{x}} = \pi\%\right)$ , den Reaktion (I) am gesamten Reaktionsgeschehen hat, nur zu Reaktionsbeginn ein entscheidender, gegen Reaktionsende aber ein kaum merklicher ist, indem schließlich  $\left(\frac{x}{a} = p\%\right)$  die Reaktionslinien (III) und (V):

$$3 \text{ (III)} + 5 \text{ (V)} = 3 \text{ (I)},$$

praktisch den gesamten Reaktionsumfang übernehmen; Tabelle 2 orientiert in quantitativer Weise über diesen Sachverhalt.

Tabelle 2.

| $p$<br>% | $\pi$<br>% | $p$<br>% | $\pi$<br>% |
|----------|------------|----------|------------|
| 0,10     | 90         | 5        | 15         |
| 0,25     | 79         | 10       | 8,2        |
| 0,50     | 64         | 25       | 3,5        |
| 1,00     | 47         | 50       | 1,75       |
| 2,5      | 26         | 75       | 1,18       |
|          |            | 87,5     | 1,01       |

In Kol. 10 der Tabelle 1 ist die Reaktionsgeschwindigkeit  $\frac{\Delta x}{\Delta t}$  pro Zeitintervall  $\Delta t$  eingetragen; ihr Verlauf sowie jener von  $x$  (zugeordnet

einerseits zu  $t$ , anderseits zu  $t_{\text{Mittel}}$  ( $t_m$ ) ist aus Abb. I ersichtlich. Das Maximum der Geschwindigkeit soll theoretisch bei

$$x_{\text{max}} = \frac{2,00 + 0,018}{2} 10^{-4} \doteq 1,00 \cdot 10^{-4}$$

liegen, mit einem Werte von

$$v_{\text{max}} = 16,8 \frac{(2,00 + 0,018)^2}{4} 10^{-8} \doteq 16,8 \cdot 10^{-8} \text{ ([Mol/l]; sec}^{-1}\text{)};$$

in Abb. 1 sind die bezüglichen beiden Werte an Hand der gestrichelten Linien abzulesen; die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie kann wohl als eine vorzügliche bezeichnet werden.

So scheint es denn in der Tat, daß der hier entwickelte Mechanismus und die aus ihm abgeleitete Kinetik den Verlauf dieser interessanten und merkwürdigen Reaktion wenigstens in ihren Hauptzügen deckt. Besonders angemerkt sei, daß, wie man erkennt, durch die hier dargelegte Theorie — gewissermaßen als Nebenresultat — in qualitativer und quantitativer Hinsicht ein Einblick ermöglicht wird in die Grundlagen jener allbekannten Beobachtung, wonach bei Titration mittels Permanganats die Entfärbung durch zunächst selbst nur spurenweise gebildetes Manganosalz ganz außerordentlich beschleunigt wird.