

Zum Mechanismus der Reaktion zwischen Hydrazin und Permanganat.

Von

E. Abel.*

(Eingelangt am 11. Juni 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 25. Juni 1953.)

Der Mechanismus der Reaktion zwischen Hydrazin und Permanganat wird im Sinne der jüngst dargelegten Chemie des NH_2 -Radikals entwickelt. Betätigt sich hierbei Hydrazin in der Tat sowohl reduzierend als oxydierend, so muß es parallel dem Vorgang $\text{MnO}_4^- + \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{N}_2$ zu Zersetzung von Hydrazin im Sinne der Reaktion $3 \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2 + 4 \text{NH}_3$ kommen, die als Manganionkatalyse des Hydrazins anzusprechen wäre. In diesem Fall ist zu erwarten, daß das Aufteilungsverhältnis $\frac{\Delta \text{MnO}_4^-}{\Delta \text{N}_2\text{H}_4}$ mit sinkenden Ausgangskonzentrationen sinkt und einem Grenzwert zustrebt. Seinerzeitige Beobachtungen von *Cuy*, *Rosenberg* und *Bray* liegen in der Tat in dieser Richtung.

Im Zuge einer Reihe von Publikationen, die — vielfach von analytischem Standpunkt — das Verhalten von Hydrazin gegenüber verschiedenen Oxydationsmitteln zum Gegenstand hatten, haben vor etwa drei Jahrzehnten *W. C. Bray* und Mitarbeiter¹ auch die Reaktion zwischen Hydrazin und Permanganat² behandelt, ohne jedoch zu einem die

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

¹ *W. C. Bray* und *E. J. Cuy*, *J. Amer. Chem. Soc.* **46**, 858 (1924). — *E. J. Cuy* und *W. C. Bray*, ebenda **46**, 1786 (1924). — *E. J. Cuy*, ebenda **46**, 1810 (1924).

² *E. C. Cuy*, *M. E. Rosenberg* und *W. C. Bray*, *J. Amer. Chem. Soc.* **46**, 1796 (1924). Diese Arbeit sei in erster Reihe herangezogen, da vorzugsweise sie es ist, der definierte Verhältnisse entnommen werden können. Siehe ferner *A. G. Houpt*, *K. W. Sherk* und *A. W. Browne*, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **7**, 54 (1935); vgl. auch *R. E. Kirk* und *A. W. Browne*, *J. Amer. Chem. Soc.* **50**, 237 (1928) und weiterhin *J. M. Kolthoff*, ebenda **46**, 2009 (1924). In den angeführten Arbeiten ausführliche Hinweise auf die vorangegangene Literatur.

Autoren befriedigenden Ergebnisse zu gelangen. Es war die je nach den Versuchsbedingungen wechselnde Stöchiometrie zwischen den beiden sich umsetzenden Komponenten, die der Formulierung reproduzierbarer Reaktionsgleichungen entgegenstand, so daß die Autoren diese ihre Untersuchung abbrachen, allerdings nicht ohne in klarer Weise erkannt zu haben, daß an der scheinbaren Regellosigkeit des Umsatzes Reduktionsprodukte des Permanganats irgendwie Schuld haben. Sie faßten ihre Befunde in einer tabellarischen Übersicht³ zusammen, die in abgeänderter, den nachfolgenden Überlegungen angepaßter Form hier wiedergegeben sei (Tabelle 1).

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Umsatz		φ	Umsatz		φ	Umsatz		φ
MnO ₄ ⁻ Äquiva- lente/l	N ₂ H ₄ Mole/l		MnO ₄ ⁻ Äquiva- lente/l	N ₂ H ₄ Mole/l		MnO ₄ ⁻ Äquiva- lente/l	N ₂ H ₄ Mole/l	
0,0229	0,0134	1,71	0,0438	0,0274	1,60	0,0448	0,0265	1,69
0,0183	0,0118	1,55	0,0252	0,0167	1,51	0,0242	0,0153	1,58
0,0134	0,0089	1,50	0,0181	0,0128	1,42	0,0174	0,0112	1,55
0,0117	0,0082	1,43	0,0141	0,0097	1,46	0,0130	0,0088	1,48
0,0107	0,0074	1,45	0,0103	0,0071	1,45	0,00985	0,0067	1,47
0,0084	0,0058	1,45	0,0088	0,00605	1,45	0,0087	0,0060	1,45
0,0052	0,0036	1,44				0,0084	0,0058	1,45
						0,0067	0,0046	1,46

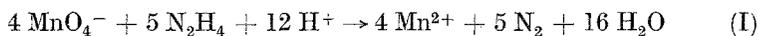
Die Tabelle enthält in den Kol. 1 und 4 die Konzentrationen (Äquivalente/l) von Permanganat, dessen Titration durch Hydrazin die in Kol. 2 und 5 angegebenen Beträge (Mole/l) erforderte. Der Vorgang ad Kol. 7 und 8 war der umgekehrte: Hydrazin (Mole/l) der in Kol. 8 angegebenen Konzentrationen war mittels Permanganats titriert worden; den bezüglichen Verbrauch (Äquivalente/l) enthält Kol. 7.⁴

Ist $\varphi \left(= \frac{\Delta \text{Äquivalente MnO}_4^-}{\Delta \text{Mole N}_2\text{H}_4} \right)$ (Kol. 3, 6, 9) das Verhältnis zwischen

³ L. c., Tabelle 1, S. 1799.

⁴ Die Autoren führten diese Titrations reihenweise in identischer Lösung durch und schrieben den in obiger Tabelle zum Ausdruck kommenden Effekt der solcherart automatischen Anreicherung von Mangansalz bzw. dessen Oxydation durch Permanganat zu Mangansalz zu, wiewohl solche Oxydation in stark saurer Lösung während der offenbar äußerst kurzen Zeit, die die jeweils durchgeführten Titrations benötigten, kaum zu irgend erheblichem Betrage stattgefunden haben dürfte. Anders liegen möglicherweise die Verhältnisse bei den Versuchen von *Haupt* und Mitarbeitern², wo die Titrations von Hydrazin mittels Permanganats bei Temperaturen zwischen 100° (siedende Lösung) und 60° vorgenommen wurden, so daß Oxydation von

verbrauchtem Permanganat (in Äquivalenten: $\frac{\text{MnO}_4^-}{5}$) und verbrauchtem Hydrazin (in Molen: N_2H_4), so würde die von vornherein wohl zu erwartende Reaktion der Oxydation von Hydrazin durch Permanganat in saurer Lösung zu Stickstoff unter Bildung von Manganosalz gemäß der Umsetzungsgleichung



$\varphi = 4$ verlangen; indessen, man erkennt aus Tabelle 1, daß diese Stöchiometrie keinesfalls vorliegt⁵, daß das stöchiometrische Verhältnis vielmehr wesentlich unterhalb dieses Betrages gelegen ist und einem Grenzwert zustrebt, der — nach hier gegebener Zuordnung — mit wachsender Verdünnung der Komponenten erreicht wird und — gemäß den Ergebnissen der genannten Forscher — bei $\varphi = 1,45$ ⁶ gelegen ist.

Dieser Sachverhalt weist natürlich darauf hin, daß Reaktion (I) nicht nur nicht die ausschließliche, sondern im allgemeinen nicht einmal die vorwiegende Reaktion sein kann, die sich zwischen Hydrazin und Permanganat abspielt. *Cuy*, *Rosenberg* und *Bray* haben für diesen Stöchiometriedefekt eine spezifische Reaktion zwischen Hydrazin und Manganion verantwortlich gemacht, über die in einer anschließenden Notiz berichtet wird; ich möchte indessen glauben, daß die außerordentlich sorgfältigen Untersuchungen der genannten Forscher einer andersartigen Interpretation zugänglich seien; es soll im folgenden dargelegt werden, daß die Auffassung, die ich über die Chemie des NH_2 -Radikals⁷ jüngst entwickelt habe, im Falle ihrer Angemessenheit Umsetzungen erwarten läßt, die, (I) begleitend, in qualitativer Richtung zu Nebenreaktionen führen müssen, und denen in quantitativer Richtung leichthin

Mn^{2+} durch MnO_4^- erheblich beschleunigt sein konnte; der Einfluß gewissermaßen automatisch gesteigerten Manganigehaltes läge übrigens durchaus im Sinne der hier vorgetragenen Darlegungen (siehe auch nachfolgende Publikation). In gleicher Richtung könnte in Gegenwart von Permanganat absichtlich zugesetztes Manganosalz (l. c., S. 1800; *Haupt* und Mitarbeiter²) wirken, falls nicht solcher Zusatz fallweise irgendwie mit (unbeabsichtigter) Verdünnung gegenüber Vergleichslösungen verbunden gewesen sein mochte; Klarstellung in dieser Beziehung muß weiteren Beobachtungen vorbehalten bleiben; vgl. auch Anm. 13, sowie Anm. 21. — Der Arbeitsgruppe *W. C. Bray* mußte ein Einfluß der Konzentration, wie ein solcher in vorliegenden Ausführungen vermutet wird, in Hinblick auf die gewählte Versuchsdurchführung notwendig entgegen.

⁵ Das gleiche fanden *Haupt* und Mitarbeiter² bei ihren analytischen Bestimmungen, die der Frage galten, ob die Reaktion $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{MnO}_4^-$ sich zu quantitativer Analyse eigne.

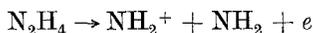
⁶ Zimmertemperatur. Die in Rede stehende Arbeit enthält allerdings, so weit ich sehe, keine Temperaturangabe, doch sind die wenigen Fälle, in denen Erhitzung stattgefunden hat (S. 1806), besonders vermerkt.

⁷ Mh. Chem. 84, 527 (1953).

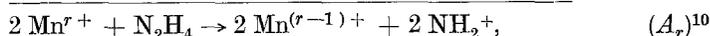
jene Vorgänge entstammen können, die innerhalb eines weiten Konzentrationsgebietes zur *Hauptreaktion* werden.

Im Ausmaß der Reaktion (I), also in Betätigung von

Hydrazin als Reduktans

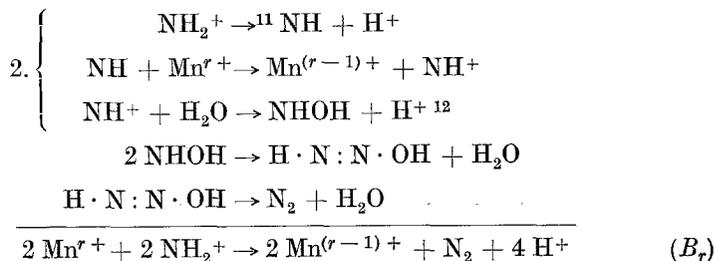


reagiert nach der wohl kaum fehlgehenden allgemeinen Reaktionsweise von Permanganat⁸ jede der verschiedenen Oxydationsstufen des Mangans, Mn^{7+} bis Mn^{3+} (in allgemeiner Bezeichnung: Mn^{r+} ; $r = 7 \rightarrow 3$), in ihren ersten Schritten im Sinne der electron transfers:



wobei $\text{Mn}^{(r-1)+}$ der Reihe nach MnO_4^{2-} (MnO_2^{2+})⁸, MnO_2^+ , MnO_2 (Mn^{4+}), Mn^{3+} , Mn^{2+} ist.

Über den weiteren, an NH_2^+ anknüpfenden Weg läßt sich Gesichertes wohl nicht aussagen, doch dürfte die Reaktionsfolge:



nicht unwahrscheinlich sein:

$$r \sum_7^3 \{(A_r) + (B_r)\} = (\text{I}),$$

⁸ E. Abel, Mh. Chem. 80, 455 (1949).

⁹ Die k 's bedeuten Geschwindigkeitskoeffizienten — teilweise unter Einschluß von Gleichgewichtsbeziehungen —, bezogen auf die Zahl der angeschriebenen „Reaktionslinien“ pro Zeiteinheit. Der Index red bzw. ox bezieht sich auf die jeweilige Funktion von N_2H_4 ; der Zusatz red zu k_r erfolgt aus Gründen gleichmäßiger Einordnung.

¹⁰ Diese Reaktionsfolge ergibt sich ersichtlicherweise auch aus der erstangeschriebenen Reaktionslinie unter Annahme der Rückbildung von N_2H_4 aus 2NH_2 , sofern Bestand dieses letzteren Vorganges angenommen wird.

¹¹ Die Pfeile bedeuten durchwegs Reaktionsrichtung ohne Bezugnahme auf allfällig bestehende Gleichgewichte oder kinetisch in Betracht zu ziehende Gegenreaktionen.

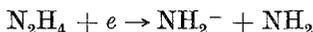
¹² Dieser Schritt wäre als Hydrolyse des Kations NH^+ aufzufassen.

einsetzend ($r = 7$) mit der Geschwindigkeit des ersten Schrittes

$$v_I = v_7 = k_{7\text{red}} [\text{MnO}_4^-] [\text{N}_2\text{H}_4].$$

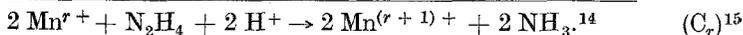
Was nun die mit Eintritt von (I) auftretenden Parallelvorgänge betrifft, so legt die vermutete⁷ Doppelnatur des NH_2 -Radikals, sowohl als Elektron-Sender als auch als Elektron-Empfänger wirksam sein zu können, die Auffassung nahe, daß diese Parallelreaktionen der neben der Funktion als Reduktans vorliegenden Funktion von

Hydrazin als Oxydans



zuzuschreiben seien.

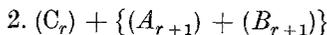
In allgemeiner Fassung führt solche Wirkungsweise ($r = 6 \rightarrow 3$)¹³ zu *Ammoniak*:



Zusammenhalt dieses N_2H_4 -Oxydationsschrittes mit dem entsprechenden, zu seiner Kompensation befähigten N_2H_4 -Reduktionsschritt $\{(A_{r+1}) + (B_{r+1})\}$



gibt, soweit sich die beiden letztgenannten Reaktionen decken, gemäß der Fassung



Katalyse von Hydrazin



Zerfall von Hydrazin, im Zuge der Hydrazin-Permanganat-Reaktion, zu *Stickstoff und Ammoniak*, eine Umsetzung, die wohl als *Manganionkatalyse* anzusprechen ist.

¹³ $r = 2$ schaltet wohl aus, da Manganokatalyse von Hydrazin (siehe weiter unten) direkter Beobachtung kaum entgangen wäre; im übrigen scheint selbst die vorliegende Literatur² Manganokatalyse von Hydrazin (in prinzipieller Darstellung: $\text{Mn}^{2+} + \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{NH}_3$; $\text{Mn}^{3+} + \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{N}_2$) nicht vollends auszuschließen.

¹⁴ Der Einfachheit halber sei durchwegs Ammonsalz durch Ammoniak ersetzt, analog Hydrazinsalz durch Hydrazin.

¹⁵ Vergleiche das ad Anmerkung 10 Gesagte.

Dem Hinweise auf eine solcherart ermöglichte Katalyse im Hydrazin-Permanganat-System gilt die vorliegende Notiz. Diese Katalyse muß sich, (I) begleitend, in der Form x (I) + y (II) analytisch als ein gegenüber der Stöchiometrie 4 von (I) auftretender Stöchiometriedefekt geltend machen, wie dieser in der Tat in Tabelle I zum Ausdruck kommt.

Man erkennt, daß prinzipiell jede der Iongattungen Mn^{r+} ($r = 6 \rightarrow 3^{13}$) an solch katalytischem Effekt teilhaben kann. Unter der Annahme, daß in diesem Reaktionenspieler die oxydierenden Reaktionsschritte gegenüber den sie kompensierenden reduzierenden die langsameren¹⁶ und daher die geschwindigkeitbestimmenden sind, und daß unbeschadet dieser Sachlage und der Schnelligkeit des Reaktionsablaufes die Stationarität im Ablaufe $Mn^{7+} \rightarrow Mn^{2+}$ zumindest angenähert gewahrt ist, ergibt sich die Geschwindigkeit v_{II} der Katalyse in Hinblick darauf, daß

$$k_{7\text{red}} [MnO_4^-] [N_2H_4] \doteq^{17} k_{r\text{red}} [Mn^{r+}] [N_2H_4],$$

zu

$$v_{II} = r \sum_6^3 k_{r\text{ox}} [Mn^{r+}] [N_2H_4] \doteq k_{7\text{red}} [MnO_4^-] [N_2H_4] \left\{ r \sum_6^3 \varkappa_r \right\},$$

wo

$$\varkappa_r = \frac{k_{r\text{ox}}}{k_{r\text{red}}}.$$

Was das *Ausmaß* der Katalyse betrifft, so ist zu beachten, daß dieses von dem Umfange abhängig ist, in welchem NH_2^- -Ion mit H^+ -Ion zu NH_3 zusammenzutreten vermag. Nun steht mit H^+ -Ion in Konkurrenz um dieses Radikalanion das Radikalkation NH_2^+ :

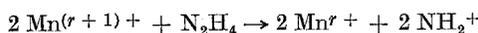
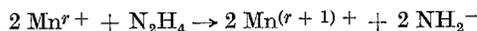


und diese Rückbildung, soweit sie vor sich geht, schränkt ersichtlicherweise die oxydierende Funktion von N_2H_4 ein¹⁸ und verschiebt dadurch zugunsten von (I) das Verhältnis des Umfanges von (I) zu dem von (II).

¹⁶ Diese Annahme ist zunächst die allgemeinere; im gegenteiligen Fall wird, wie man leicht erkennt, der entsprechende Quotient \varkappa_r gleich 1.

¹⁷ Das Zeichen \doteq bezieht sich hier wie im folgenden auf den Fall, daß völlig erreichte Stationarität im Ablaufe $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$ etwa nicht vorläge.

¹⁸ Bilanz einer solchen Wirkungsweise wäre entweder Null:



Bilanz: Null

oder zwischenzeitliche Umsetzung zwischen Mangan-Oxydationsstufen unter Ausschluß der Beteiligung von Hydrazin:

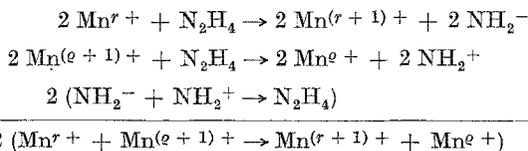
Da der Zusammentritt der beiden Radikationen zu N_2H_4 ein in bezug auf letztere bimolarer, die Ammoniakbildung aber ein in ihrem Radikalpartner monomolarer Vorgang ist, würde somit (II) *um so mehr gefördert* werden, je geringer die — quasistationären — Konzentrationen der Radikationen, *je niedriger also die die Radikationen schaffenden*¹⁹ *Ausgangskonzentrationen an Permanganat und/oder an Hydrazin* sind. Dies aber ist in der Tat den Beobachtungen von *Cuy*, *Rosenberg* und *Bray* zu entnehmen, wie aus Tabelle 1 hervorgeht.

In dem Maße, als mit wachsender Verringerung der Ausgangskonzentrationen von Hydrazin und Permanganat der die katalytische Zersetzung von N_2H_4 hemmende *Aufbrauch von NH_2^-* in Richtung der N_2H_4 -Bildung *entfällt*, wird sich daher im Sinne der hier dargelegten Ausführungen die Stöchiometrie $\frac{\Delta MnO_4^-}{\Delta N_2H_4}$ einem — unteren — Grenzwert (φ_∞) asymptotisch nähern²⁰, der, ausgedrückt als $\frac{\Delta \text{Äquivalente } MnO_4^-}{\Delta \text{Mole } N_2H_4}$, sich ergibt zu:

$$\begin{aligned} \varphi_\infty &= \frac{5 \cdot 4 k_{7 \text{ red}} [MnO_4^-] [N_2H_4]}{5 k_{7 \text{ red}} [MnO_4^-] [N_2H_4] + 3 k_{7 \text{ red}} [MnO_4^-] [N_2H_4] \left\{ r \sum_6^3 \kappa_r \right\}} = \\ &= \frac{20}{5 + 3 r \sum_6^3 \kappa_r} ; \end{aligned}$$

zu solchem Grenzwert sind die genannten Forscher tatsächlich gelangt; sie fanden

$$\varphi_\infty = 1,45^{21},$$



¹⁹ Die Geschwindigkeit des Radikationen-*Verbrauches* ist gemäß dem entwickelten Mechanismus von MnO_4^- und N_2H_4 nicht abhängig.

²⁰ Es sei bemerkt, daß diese Schlußweise von der Voraussetzung abhängig ist, daß der Gang von φ den Konzentrationen der reagierenden Komponenten symbar ist; die Annahme katalytischer Zersetzung von Hydrazin im Laufe seiner Reaktion mit Permanganat bleibt natürlich von dieser Schlußweise unberührt.

²¹ Sind gegenüber den reduzierenden Reaktionslinien die *oxydierenden* die schnelleren (siehe Anm. 16), und beteiligen sich an der Katalyse drei der vier Zwischenstufen, etwa — unter Umgehung der MnO^+ -Zwischenstufe — MnO_4^{2-} , Mn^{4+} , Mn^{3+} , so ergäbe sich φ_∞ zu $\varphi_\infty = \frac{20}{5 + 3 \cdot 3} = 1,43$, zusammenfallend mit dem tatsächlich gefundenen Grenzwert.

woraus sich

$$r \sum_6^3 \kappa_r \doteq 2,93$$

berechnet²².

²² Sollten die in dieser und der vorangegangenen Arbeit gegebenen Leitlinien zur Chemie des Hydrazins in der Tat, wie ich glaube, zutreffen, so wäre eine erweiterte experimentelle Bearbeitung des N_2H_4 -Gebietes vom Standpunkt der vermuteten Doppelnatur des Hydrazins wünschenswert; auch die soeben, nach Fertigstellung des Manuskripts, erschienenen Arbeiten von *W. C. E. Higginson, D. Sutton* und *P. Wright* und von *W. C. E. Higginson* und *D. Sutton*, *J. Chem. Soc. London* **1953** (Maiheft), 1380, 1402, sollten, scheint mir, eine solche Erweiterung kinetischer Messungen im Hydrazingebiete nicht überflüssig machen.