

Zum Mechanismus der Reaktion zwischen Hydrazin und Manganion.

Von
E. Abel*.

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

In Analogie zum Mechanismus der Umsetzung zwischen Hydrazin und Permanganat, wie derselbe in der vorausgehenden Publikation angenommen wurde, wird im Sinne der jüngst dargelegten Chemie des NH_2 -Radikals der Mechanismus der Reaktion zwischen Hydrazin und Manganion entwickelt.

Wie in der vorausgehenden Publikation¹ dargelegt wird, haben *E. J. Cuy*, *M. E. Rosenberg* und *W. C. Bray*² die eigenartigen Ergebnisse, die sie bei Untersuchung der Reaktion zwischen Hydrazin und Permanganat fanden, in prinzipiell durchaus richtiger Erkenntnis der Sachlage Parallelreaktionen zugeschrieben, die von Reduktionsprodukten des Permanganats ausgehen; sie vermuteten, daß im Zuge der von ihnen durchgeführten Hydrazintitration von Permanganat bzw. der Permanganattitration von Hydrazin³ das entstandene Manganosalz durch Permanganat zu Manganisalz oxydiert würde, wclch letzteres im Sinne der Reaktion

$$2 \text{Mn}^{3+} + 2 \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + \text{N}_2 + 2 \text{NH}_3 + 2 \text{H}^+$$

reagiere⁴.

Indessen konnten die genannten Forscher in eigens zu diesem Zweck

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

¹ „Zum Mechanismus der Reaktion zwischen Hydrazin und Permanganat“, *Mh. Chem.* 84, 754 (1953).

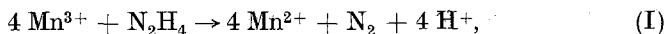
² *J. Amer. Chem. Soc.* 46, 1796 (1924); siehe auch *A. G. Houpt*, *K. W. Sherk* und *A. W. Browne*, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 7, 54 (1935).

³ Siehe die vorangehende Publikation, l. c., Tabelle 1, sowie daselbst Anm. 4.

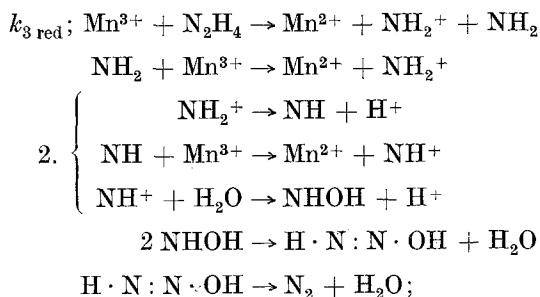
⁴ Dieselbe Umsetzung wird auch von *A. G. Houpt*, *K. W. Sherk* und *A. W. Browne* (l. c.) vermutet.

angestellten sorgfältigen Versuchen die dieser Reaktion zugeordnete Stöchiometrie $\psi \left(\frac{\Delta \text{Äquivalent Mn}^{3+}}{\Delta \text{Mole N}_2\text{H}_4} \right)$ nicht verifizieren, sondern fanden als Mittel zahlreicher (24), im allgemeinen gut stimmender Einzelergebnisse keineswegs $\psi = 1$, sondern $\psi = 1,28^5$.

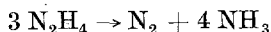
Für diese doch immerhin erhebliche Diskrepanz machten die Verfasser allfällige Manganoxydverunreinigungen im verwendeten Mangansalz (Azetat) verantwortlich. Mir scheint jedoch, daß der von der Einheit so stark abweichende ψ -Wert — analog den beschriebenen Umsetzungen im Hydrazin-Permanganat-System — durch *gleichzeitige Betätigung des Hydrazins als Reduktans sowie als Oxydans* zustande kommt. In erstgenannter Funktion liegt Reduktion zu Manganosalz vor:



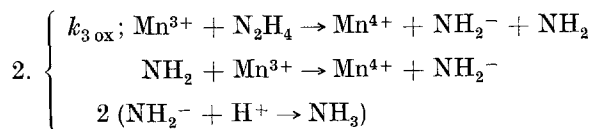
als Ergebnis der in der vorangehenden Publikation in allgemeiner Form beschriebenen Reaktionslinien:



die Betätigung von N_2H_4 als Oxydans führt zu N_2H_4 -Zerfall (*Manganionkatalyse*):

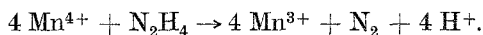


als Ergebnis der Reaktionslinien:



⁵ ψ sinkt, wie die Autoren feststellten, mit steigender Azidität und steigt bei Zusatz von Alkali; dies steht in vollem Einklang mit den in der vorangehenden Publikation (l. c.) dargelegten, für den Gang der gefundenen Stöchiometrien wohl verantwortlichen Kriterien. Des weiteren wurde ψ unabhängig von der Mangansalzkonzentration gefunden; auch dies verlangt die Theorie, nach der das Verhältnis zwischen den Geschwindigkeiten jener geschwindigkeitbestimmenden Reaktionsschritte, die einerseits reduzierend (NH_2^+ schaffend), andererseits oxydierend (NH_2^- schaffend) wirken, von der Konzentration an Manganion unabhängig ist.

und der diese Oxydation kompensierenden, sich nach gleicher Art wie (I) zusammensetzenden Bruttoreaktion:



Entsprechend den Ausführungen der vorangehenden Publikation erhält man für die hier vorliegende — scheinbare — Stöchiometrie $\psi (= 1,28)$:

$$\begin{aligned} \psi = 1,28 &= \frac{4 k_{3 \text{ red}} [\text{Mn}^{3+}] [\text{N}_2\text{H}_4]}{k_{3 \text{ red}} [\text{Mn}^{3+}] [\text{N}_2\text{H}_4] + 3 k_{3 \text{ ox}} [\text{Mn}^{3+}] [\text{N}_2\text{H}_4]} \\ &= \frac{4}{1 + 3 \kappa_3}, \quad \text{wo } \kappa_3 = \frac{k_{3 \text{ ox}}}{k_{3 \text{ red}}}; \end{aligned}$$

hieraus folgt $\kappa_3 = 0,71$.