

Über das wechselvolle Bild der Kinetik bei Umsetzung von Permanganat mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd.

Von
E. Abel*.

(Eingelangt am 25. Oktober 1955.)

Es wird der Versuch unternommen, die eigenartigen und unreproduzierbaren Verhältnisse bei der Permanganat-Wasserstoffsuperoxyd-Reaktion, sofern Wasserstoffsuperoxyd im Überschuß zugegen ist, nicht, wie dies bisher angenommen wurde, einer unter solchen Umständen vermuteten Eigenart dieser Umsetzung zuzuschreiben, sondern dem zwischenzeitlichen Auftreten einer schnell wieder verschwindenden Heterogenität; letztere wird auf intermediäre Hydrolyse des Mn^{4+} -Ions unter Bildung von $Mn(OH)_4(MnO_2)$ zurückgeführt. Die Folgerungen aus dieser Annahme werden diskutiert; der merkwürdige Einfluß der Rührung und ihrer Geschwindigkeit wird gedeutet.

Das dem Analytiker so überaus vertraute Bild der Reaktion von Permanganat mit Wasserstoffsuperoxyd verändert sich vollends, sofern nicht, wie bei Titration von Permanganat in Annäherung an dessen Entfärbung, der überschüssige Partner Permanganat ist, sondern Wasserstoffsuperoxyd. Unter dieser Bedingung wurde die Kinetik der genannten Umsetzung von mehreren Seiten¹ untersucht, aber derart verwickelt und unreproduzierbar ergaben sich die Befunde, daß noch die zeitlich letzte Publikation² über diesen Gegenstand mit dem Bekenntnis schließt, daß es sich als unmöglich erwies, „irgend einen detaillierten Mechanismus für diese sehr komplizierte Reaktion anzugeben“. Soleh

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

¹ Wl. Limanowski, Roczniki Chem. **12**, 519, 638 (1932). — E. H. Riesenfeld, Z. anorg. Chem. **218**, 257 (1934). — E. H. Riesenfeld und T. L. Chang, ebenda **230**, 239 (1937). — K. C. Bailey und G. T. Taylor, J. Chem. Soc. London **1937**, 994. — K. C. Bailey, The Retardation of Chemical Reactions, S. 361ff. London: Edward Arnold & Co. 1937.

² K. C. Bailey und G. T. Taylor, l. c.

detaillierter Mechanismus soll und kann auch in vorliegender Notiz nicht entwickelt werden, nicht nur aus dem Grunde, weil die bisherigen Beobachtungen hierzu bei weitem nicht hinreichend sind, sondern insbesondere deshalb, weil eine Systemlage hier zu vermuten ist, die in sich *so viel des Zufälligen* birgt, daß die zu deren Untersuchung bisnun angewandten Methoden versagen. Die erstaunlichen Merkwürdigkeiten, die die Kinetik der Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Permanganat aufweist, sofern die erstgenannte Komponente im Überschuß zugegen ist, sind offenbar *nicht*, wie dies bisher angenommen wurde, *der Kinetik der H_2O_2 - MnO_4^- -Umsetzung*³ zuzuschreiben, die in ihrer Gestaltung durch Überschuß an H_2O_2 kaum berührt sein dürfte, *sondern einer Reihe sich je nach den Versuchsbedingungen ungleich durchkreuzenden Reaktionslinien*. Es wird im folgenden versucht, diese Reaktionslinien aufzuzeigen und die Ursache darzulegen, worauf die bei den geläufigen Bestimmungsmethoden unvermeidliche *Undefiniertheit* der Konzentrationen in den Kreuzungspunkten dieser Reaktionsfäden und hiermit des gesamten Reaktionsverlaufes zurückzuführen ist.

Trotz des eben erwähnten Mangels an Reproduzierbarkeit, die von allen Autoren ausdrücklich vermerkt wird⁴, lassen sich die Hauptzüge im Verhalten des in Rede stehenden Systems recht gesichert wiedergeben⁵:

Einerseits: Ausgehend von geringer (aber stets überschüssiger) *Wasserstoffsuperoxyd*-Konzentration — bei unverändertem Permanganat- und Säure- (Schwefelsäure-) Gehalt — steigt die Reaktionsgeschwindigkeit zunächst an, durchläuft ein *Maximum*, fällt bei weiterer Zunahme an (H_2O_2) steil ab, passiert ein *Minimum* und steigt wieder an.

Andererseits: Ausgehend von geringer *Schwefelsäure*-Konzentration — bei unvermindertem $KMnO_4$ - und H_2O_2 -Gehalt — steigt bei Steigerung des Säuregehaltes die Geschwindigkeit zunächst an, erreicht ein scharfes *Maximum*, fällt sodann zu einem *Minimum* ab, um dann weiterhin

³ Siehe *E. Abel*, Mh. Chem. 80, 455 (1949); die „Seltsamkeiten“ bei Entfärbung von Permanganat durch überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd sind daselbst vorübergehend erwähnt, doch scheint deren Deutung erst mit vorliegender Notiz gegeben zu sein.

⁴ Siehe Anm. 17.

⁵ *Wl. Limanowski* und *K. C. Bailey* verfolgten die Reaktionsgeschwindigkeit (v) kolorimetrisch, *E. H. Riesenfeld* maß sie an Hand der Zeitdauer, innerhalb welcher Permanganat durch überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd entfärbt wird. *Bailey* und *Taylor* registrieren v unter etwas willkürlicher Annahme als „Anfangsgeschwindigkeit“. In ihrem wesentlichen Gange stimmen die verschiedenartigen Beobachtungen trotz verschiedenartiger experimenteller Maßnahmen — *Bailey* verfolgte den Reaktionsverlauf photoelektrisch — hinreichend überein; *Riesenfelds* Ergebnisse scheinen mir die durchsichtigeren zu sein. Der Art jedoch, in welcher die genannten Forscher ihre Ergebnisse diskutieren, kann wohl kaum zugestimmt werden.

wieder anzusteigen; dieser Anstieg wird schließlich relativ zu dem der Säurekonzentration recht flach.

Was die Abhängigkeit von (MnO_4^-) betrifft, so scheint die Reaktionsgeschwindigkeit unter allen Verhältnissen mit (MnO_4^-) symbar zu verlaufen.

Dieses wechselvolle Bild läßt sich innerhalb eines gewissen Bereiches auch dahin kennzeichnen, daß zunehmender Säuregehalt auf dem mit (H_2O_2) ansteigenden Geschwindigkeitsaste beschleunigend, auf dem absteigenden Aste verzögernd wirkt.

Der Schlüssel zum Verstehen dieses vielleicht einzigartigen Geschwindigkeitsverlaufes scheint mir in Angaben gefunden werden zu können, die *Bailey* und *Taylor* hinsichtlich des *Einflusses der Rührung* auf die Reaktionsgeschwindigkeit registrieren, ohne aber dieser merkwürdigen Beobachtung entscheidendes Gewicht beizulegen.

In einem allseits homogenen und homogen verbleibenden System muß Rührung doch wohl ohne Einfluß sein, kann keinesfalls so außerordentliche Veränderungen hervorrufen, wie dies hier der Fall ist, und zwar in umgekehrter Richtung als von vornherein zu vermuten wäre:

beschleunigte Rührung verzögert (siehe Tabelle 1)⁷; Erhöhung der Rührgeschwindigkeit auf das Vierfache setzt z. B. die Reaktionsgeschwindigkeit auf den zehnten Teil herab.

Somit wird man zu dem Schlusse geführt, daß in dem in Rede stehenden System irgendwie — „unsichtbar“ und vorübergehend — *Heterogenität*⁸ auftritt, zunächst Keimbildung, die mit wachsender Rührgeschwindigkeit vermehrt und beschleunigt wird, ein Vorgang, wie

ein solcher bei Niederschlags- und Kristallbildung wohlbekannt ist⁹: Bildung einer heterogenen Zwischenverbindung, die der Anhäufung

Tabelle 1⁶.
(KMnO_4) = $5,0 \cdot 10^{-4}$;
(H_2SO_4) = 0,025.

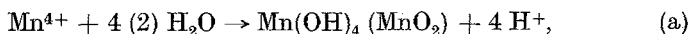
$(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,044$		$(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,062$	
φ	$\bar{v} \cdot 10^5$ (sec^{-1})	φ	$\bar{v} \cdot 10^5$ (sec^{-1})
50	3,46	86	1,50
78	3,57	109	1,50
102	3,68	133	1,50
143	3,18	158	1,23
194	2,13	193	0,31
222	2,33	214	0,21
361	1,05	353	0,13
458	0,82		

⁶ Die Konzentrationen sind in g-Äquivalenten pro Liter angegeben; φ ist die Tourenzahl (pro Minute) der Rührung; \bar{v} ist die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit pro Sekunde innerhalb der Reaktionsdauer bis zur Entfärbung der Permanganatlösung (*K. C. Bailey* und *G. T. Taylor*, l. c., Tabelle 1, S. 996).

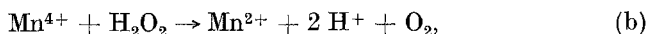
⁷ Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der H_2O_2 -Konzentration bei konstant gehaltener Tourenzahl ($\varphi = 400$) zeigt Tabelle 2; man

offenbar dadurch entgeht, daß sie einerseits zu jeweils veränderlichem Ausmaße auf dem Wege einer Parallelreaktion umgehbar ist, und andererseits, in mannigfacher Weise beschleunigt oder verzögert, zu homogen gelöster Zwischenverbindung weiterzureagieren vermag.

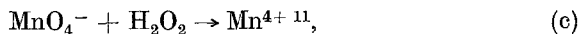
Es ist nicht schwer, in unserem System nach einer solcherart sich verhaltenden Zwischenverbindung zu suchen: MnO_2 bzw. $Mn(OH)_4$, entstammend „heterogener“ *Hydrolyse*:



begleitet oder gefolgt von den Reduktionen $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+}$, $Mn^{3+} \xrightarrow{10} \rightarrow Mn^{2+}$, in bruttogemäßer Anschreibung von



wobei ersichtlicherwise Konstanz des Löslichkeitsproduktes von $Mn(OH)_4$ um so mehr (b) gegenüber (a) hervortreten läßt, je größer $[H^+]$ ist. Mn^{4+} selbst ist Reduktionsprodukt von MnO_4^- teils auf direktem, das heißt, über Mn^{6+} und Mn^{5+} führenden Wege:



erkennt, daß bei wachsendem Überschuß an H_2O_2 gegenüber MnO_4^- ein Maximum der Entfärbungsgeschwindigkeit durchschritten wird.

Tabelle 2⁶.
 $(KMnO_4) = 5,0 \cdot 10^{-4}$;
 $(H_2SO_4) = 0,025$;
 $\varphi = 400$.

(H_2O_2)	$\bar{v} \cdot 10^5$ (sec ⁻¹)
0,0005	2,0
0,00075	3,3
0,00125	4,1
0,0312	2,4
0,044	0,95
0,062	0,12

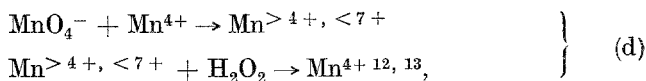
⁶ *K. C. Bailey* und *G. T. Taylor* sprechen an einer Stelle von einer "streakiness often visible during the decoloration of an unstirred solution".

⁹ Siehe z. B. *M. Volmer* und *A. Weber*, *Z. physik. Chem.* 119, 277 (1926).

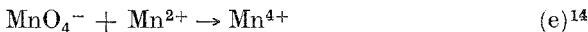
¹⁰ Der Vorgang $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ ist in seinem zeitlichen Ablaufe bekanntlich in hohem Grade abhängig von der Neigung des Mn^{3+} -Ions zu Komplexbildung; diese sei, da sekundärer Natur, an dieser Stelle nicht näher diskutiert. — Der Vollständigkeit halber sei auch der gleichfalls Mn^{4+} verbrauchende Vorgang $Mn^{4+} + Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$ genannt; er fügt sich dem dargelegten Reaktionsbild durchaus ein.

¹¹ Die weiteren Reaktionen seien verkürzt angeführt.

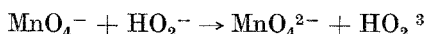
teils im Wege der Reaktionsfolge



teils gebildet im Wege der über Mn^{2+} führenden Oxydation

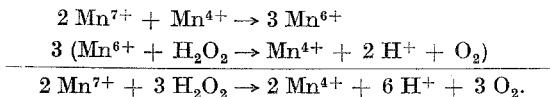


Was die gegenseitige *Lage der bezüglichen Reaktionsgeschwindigkeiten* betrifft, so geben vielfache Erfahrungen, insbesondere auch jene bei Titration von MnO_4^- mit H_2O_2 , dahin Aufschluß, daß, soweit *Permanganat* die überschüssige Komponente ist, (d) schneller verläuft als (c) („Manganion“-Katalyse¹⁵ des Titrationsvorganges), dessen erster an sich wohl schneller, aber unter diesen Verhältnissen *vergleichsweise* langsamer Schritt die Umsetzung



ist. Kehrt sich nun aber das Gehaltsverhältnis soweit um, daß *Wasserstoffsperoxyd* zu überschüssiger, und zwar, wie bei den in Rede stehenden Versuchen, zu ganz außerordentlich überschüssiger Komponente wird, so mag sich auch das genannte Geschwindigkeitsverhältnis umkehren, so daß nun (d) gegenüber (c) zurücktritt, es im Extremfall gar nicht zu „Manganion“-Katalyse kommt, sondern die gesamte MnO_4^- -Reduktion über die „langsame“ Umsetzung (c) erfolgt. Dann aber ist der vergleichsweise ebenfalls langsamen *Hydrolyse* (a) Zeit gegeben, sich zu entwickeln, (b) ganz oder teilweise — und diesfalls unter Zufluß seitens (e) — verdrängend; es entsteht in $\text{Mn}(\text{OH})_4$ (MnO_2) eine *heterogene Phase*¹⁶, die in ihrer — gewiß naheliegenden — Reaktionsträgheit (d) zugunsten von (c) noch weiter verdrängt, und so durch Anreicherung von Mn^{4+} der Hydrolyse — vorübergehend — Vorschub leistet, nämlich so lange, bis die Mn^{4+} -Konzentration groß genug geworden ist, um (b) und (d) auf Kosten der Hydrolyse zu fördern. Es ist ein eigenartiges Reaktionenspiel, das sich dank mannigfacher zeitabhängiger Faktoren hier entwickelt: brutto-

¹² Z. B.



¹³ „Unendlich schnell“ verlaufend.

¹⁴ Bezüglich der Details der Mechanismen der angeführten Reaktionen siehe die in Anm. 3 zitierte Publikation.

¹⁵ Dieser Darstellung zufolge wäre die Manganionkatalyse der MnO_4^- - H_2O_2 -Reaktion nicht eigentlich als Mn^{2+} -Ion-Katalyse zu bezeichnen, sondern als Mn^{4+} -Ion-Katalyse.

¹⁶ Katalytische Zersetzung von H_2O_2 an MnO_2 kann hier außer Betracht bleiben.

gemäß hemmt, *blockiert die heterogene Phase* während der Zeitdauer ihres Bestehens die beschleunigende Mitwirkung von Manganionen an der Entfärbung von Permanganat durch überschüssiges Wasserstoffsperoxyd. Alle Faktoren, die diese Hemmung begünstigen, also (vorübergehende) Hydrolyse beschleunigen und Auflösung des Hydrolyseproduktes verzögern, bewirken Verlangsamung des Prozesses; Rührung, im speziellen, vermehrt, wie oben auseinandergesetzt, die Keimbildung, fördert daher Ausfällung, wirkt also einer schnellen Permanganatreaktion (Entfärbung) entgegen, ersichtlich in wenig reproduzierbarer Weise¹⁷.

Dies ungefähr dürften in großen Zügen die Reaktionsfäden sein, die sich zu dem wechselvollen Bild der Entfärbung von Permanganat durch überschüssiges Wasserstoffsperoxyd verflechten, sich in fallweise wechselnden, nicht voraussehbaren Konzentrationen durchkreuzend. Im einzelnen führen die obigen Ausführungen dahin, daß sowohl Wasserstoffsperoxyd als Säure bei Veränderung ihrer Gehalte jeweils zu *gegen teiligen* Effekten Anlaß geben können: Steigerung von (H_2O_2) — unter sonst gleichbleibenden Bedingungen — begünstigt zunächst (b) und in Verfolg des Anstieges von [Mn^{4+}] auch (a), (c) und (d), hat also sowohl beschleunigende als verzögernde Wirkung, Steigerung von [H^+] verzögert in Verfolg der Herabsetzung von [HO_2^-] (b), (c) und (d), vermindert aber das Ausmaß der Hydrolyse (a) und kann daher gleichfalls sowohl verzögernd als beschleunigend wirken; ist der Säuregehalt so groß, daß es zu Mn^{4+} -Hydrolyse überhaupt kaum zu kommen vermag, so bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsendem [H^+] nahezu konstant, wie dies tatsächlich beobachtet wurde¹⁸. Und man erkennt leicht, daß bei *gleichzeitiger* Veränderung der Gehalte von (H_2O_2) und [H^+] ein Verlauf resultieren kann von kaum voraussehbarer Komplikation und daher weder von berechenbarer, noch von reproduzierbarer Geschwindigkeit.

¹⁷ Die genannten Autoren sehen den Mangel an Reproduzierbarkeit dadurch bedingt, daß Permanganat von vorneherein eine kleine, wechselnde und unbestimmbare Konzentration an Mn^{2+} enthält, stammend von Reduktion durch Staub u. dgl.

¹⁸ K. C. Bailely und G. T. Taylor, l. c., S. 997, Fig. 3.