

ÜBER DIE PERMANGANAT-OXALAT REAKTION

von E. HORVÁTH und M. GÉCSEG

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie
der Attila-József-Universität, Szeged

(Eingegangen am 14 Dezember, 1965)

Es wurde die Reaktion zwischen KMnO_4 , NaMnO_4 , NH_4MnO_4 , AgMnO_4 und Oxalat bei verschiedenen Temperaturen, in Lösungen mit verschiedenen pH -Werten untersucht. Obwohl sich die aus grafischer Darstellung erhaltene Reaktionsordnung nahe bei 1 ergab, erhalten wir mit der Gleichung für Reaktionen erster Ordnung keine annehmbare Werte für die Geschwindigkeitskonstante. Es wurde gezeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch den pH des Mediums, durch die Temperatur und das angewandte Kation stark beeinflußt wird.

Einleitung

Die Ergebnisse der bis 1958 vollendeten Untersuchungen über die Permanganat-Oxalat Reaktion wurden von GUPTA und GHOSH [1] zusammengefaßt. In den S-förmigen $d[\text{Oxidant}]/dt$ Kurven kann man drei Teile unterscheiden. Die Induktionsperiode wird zur allmählichen Reduktion des Mn(VII) zu Mn(II) , die Endperiode zum monomolekularen Zerfall der Mn(II) -Oxalat-Komplexe zugeordnet. Die Hauptperiode entspricht der Reaktionsserie, die nach dem Erreichen der entsprechenden Mn(II) -Konzentration beginnt.

GUPTA und GHOSH [1] haben die Reaktion des KMnO_4 mit Oxalat mittels spektrophotometrischen und jodometrischen Methoden in Systemen von verschiedenen pH -Werten erforscht. Sie fanden, daß unter den erforschten Systemen das von $\text{pH} = 2,06$ das günstigste für die Reduktion des Permanganats ist. In großem Säureüberfluß beschleunigt sich die Reaktion, doch die Induktionsperiode verschwindet nicht. Mn^{++} -Ionen beschleunigen die Anfangsreaktion, in den späteren Perioden, in Lösungen von kleiner Acidität, wirken sie aber als Inhibitoren. Nach einigen Minuten vermindert sich die Permanganat-Konzentration schneller, als die der gegenwärtigen Oxidanten. Das zeigt, daß in dem System neben Mn(VII) auch andere Oxidationsmittel vorhanden sind. So nehmen sie an, daß während der Reaktion auch Mn(VI) , MnO_2 , H_2O_2 usw. entstehen werden.

Wir haben die Reaktionen des KMnO_4 , NaMnO_4 , NH_4MnO_4 und AgMnO_4 mit Oxalat bei verschiedenen Temperaturen und in Lösungen von verschiedenen pH -Werten untersucht.

Experimenteller Teil

Die bei den Untersuchungen verwendeten Lösungen wurden aus analysereinen Chemikalien angefertigt. NH_4MnO_4 und AgMnO_4 wurden nach den Vorschriften der Literatur [2] hergestellt.

0,2 M Oxalsäure- und 0,2 N Kaliumoxalat-Lösungen wurden in verschiedenen Verhältnissen vermischt und so Grundlösungen von 1,9 bzw. 2,1 bzw. 2,8 bzw. 3,8 p_H -Werten hergestellt.

80 ml der Oxalat-Ionen erhaltenen Lösung wurde mit 10 ml destilliertes Wasser und 10 ml Permanganat-Lösung vermischt. Die Reaktionslösung wurde stark gerührt. Nach je 2 Minuten wurde 5 ml dieser Lösung zu einer Mischung von 1 ml 2,0 N Schwefelsäure und 5 ml 7% KJ-Lösung gegeben und das ausgesonderte J_2 mit $Na_2S_2O_3$ -Lösung titriert.

Der p_H der Lösungen wurde nach 1 bzw. 20 Minuten mit einem Radiometer PHM 22 gemessen.

Die Permanganat-Konzentrationen waren 10^{-3} bzw. $2 \cdot 10^{-3}$ bzw. $4 \cdot 10^{-3}$ M. Die Reaktionslösung wurde zu $25 \pm 0,1^\circ C$ thermostiert. Im Falle von 10^{-3} M Permanganat-Konzentrationen wurden die Messungen auch bei 30, 35 und $40^\circ C$ durchgeführt.

Die spektrophotometrische Messungen wurden mit einem BECKMAN DU Spektrophotometer, bei $25^\circ C$, mit Quarzküvetten von 1 cm durchgeführt.

Besprechung der Versuchsergebnisse

a) Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Permanganat-Konzentration

Zur Feststellung der Reaktionsordnung haben wir die Reaktionsgeschwindigkeit bei konstanter Oxalat-Konzentration und Temperatur ($25^\circ C$) mit Permanganat-Lösungen von 10^{-3} bzw. $2 \cdot 10^{-3}$ bzw. $4 \cdot 10^{-3}$ M Konzentrationen, bei verschiedenen H^+ -Konzentrationen untersucht. Fig. 1 zeigt die bei Grundlösung mit $p_H = 2,8$ erhaltenen $d[\text{Oxidant}]/dt$ Kurven.

Nach den Daten der Kurven wird die Reaktion in Lösungen mit gleichen Kationen beschleunigt, wenn die Permanganat-Konzentration zunimmt, die $dc/dt_{\max} - c$ Kurven sind linear.

Als Richtungstangente der $\log dc/dt - \log c$ Kurven ergab sich 1,06—1,16, so kann man die Reaktion in guter Näherung als eine erster Ordnung ansehen. Die mit dieser Gleichung erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten zeigen aber einen bestimmten Gang. Tabelle I enthält die k -Werte im Falle von $KMnO_4$ in der erwähnten Grundlösung ($p_H = 2,8$).

Eine solche Änderung der Geschwindigkeitskonstante kann teils der p_H -Wirkung, teils der Anwesenheit der während der chemischen Umwandlung entstehenden Oxidationsmittel zugesagt werden. Wir haben nämlich beobachtet, wenn der p_H oberhalb 2,1 ist, wird die Reaktion langsamer; und nach unseren p_H -Messungen nimmt die H^+ -Konzentration während des Ablaufes der Reaktion nur wenig, aber eindeutig ab. Andererseits verweisen GUPTA und GHOSH und auch frühere Verfasser [1] auf die Gegenwart von Zwischen- und Nebenprodukten mit Oxidationswirkung, durch die die titrimetrischen Ergebnisse natürlich stark beeinflusst werden. Wir haben Extinktionsmessungen bei der, in dem sichtbaren Spektralgebiet liegende, die MnO_4^- -Ionen charakterisierende Wellenlänge durchgeführt, um der Reaktion so folgen zu können. Die aus diesen Daten gerechnete jeweilige Permanganat-Konzentration ergab kleinere, als die nach jodometrischen Messungen erhaltenen Werte. Das ist leicht zu verstehen, daß man mit photometrischen Messungen bei

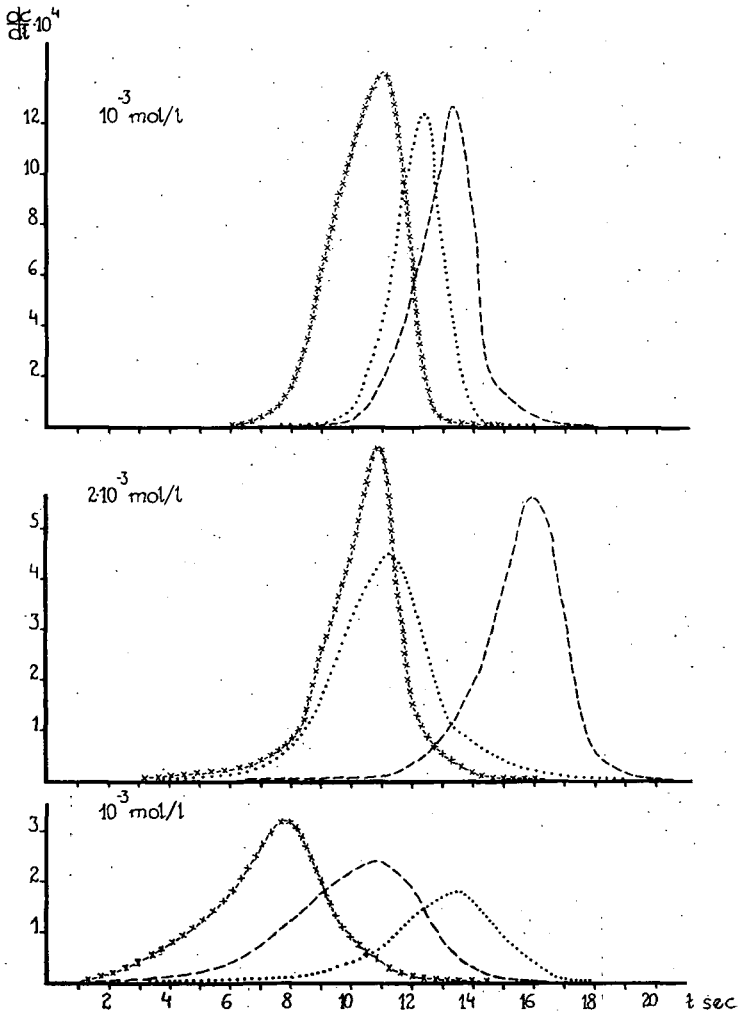


Fig. 1. Konzentrationseinfluß und Kationenwirkung.
 KMnO₄; --- NaMnO₄; -x-x-x NH₄MnO₄.

Tabelle I

sec.	$k \cdot 10$		
	10^{-3} M	$2 \cdot 10^{-3}$ M	$4 \cdot 10^{-3}$ M
2	0,989	1,912	2,282
4	1,692	1,870	2,075
6	1,282	1,859	1,884
8	1,192	1,567	1,857
10	1,157	1,376	1,642
12	1,045	1,245	1,082
14	0,955	1,163	1,152
16	0,912	1,017	1,026
18	0,806	0,898	0,915
20	0,729	0,814	0,828

guter Ernährung die Änderung der Permanganat-Konzentration folgen kann, während man bei der Titration Konzentrationsänderung der gesamten Oxidationsmittel mißt.

a) p_H -Effekt

Nach den in den Grundlösungen von 1,9 bzw. 2,1 bzw. 2,8 bzw. 3,8 p_H ausgeführten Messungen ergab sich für alle Permanganaten, daß der p_H um 2,1 das günstigste für die Reaktion ist. Bei niedrigeren oder höheren p_H -Werten wird der Prozeß wesentlich langsamer. Das ist an Fig. 2 gut zu sehen, welche bei Lösungen von 10^{-3} M Konzentration die $dc/dt-t$ Kurven darstellt. Die Daten der Tabelle II zeigen, daß sich der p_H bei dieser Konzentration unter dem Einfluß der Permanganaten in 1 Min. Reaktionszeit nicht verändert. Auch nach 20 Minuten kann man keine bedeutende p_H -Änderung beobachten.

Tabelle II
 p_H -Änderung der Reaktionslösungen

Kation	p_H der Grundlösung	1,9		2,1		2,8		3,8	
	Reaktionszeit sec.	1	20	1	20	1	20	1	20
	Mol/liter								
K ⁺	10^{-3}	1,9	1,95	2,1	2,2	2,8	2,9	3,8	3,85
	$2 \cdot 10^{-3}$	2,0	2,2	2,3	2,4	2,9	3,1	3,8	4,0
	$4 \cdot 10^{-3}$	2,2	2,4	2,3	2,6	2,98	3,4	3,95	4,2
Na ⁺	10^{-3}	1,9	1,95	2,1	2,15	2,8	2,9	3,8	3,85
	$2 \cdot 10^{-3}$	2,1	2,3	2,4	2,5	3,2	3,4	4,1	4,3
	$4 \cdot 10^{-3}$	2,4	2,5	2,5	2,6	3,2	3,5	4,1	4,2
NH ₄ ⁺	10^{-3}	1,9	1,95	2,1	2,25	2,9	2,95	3,8	3,85
	$2 \cdot 10^{-3}$	1,9	1,95	2,1	2,25	2,9	3,0	3,8	3,85
	$4 \cdot 10^{-3}$	1,95	2,1	2,1	2,2	2,9	3,0	3,85	3,9

Betrachten wir aber die p_H -Änderung bei verschiedenen Konzentrationen, so ist es zu sehen, daß unter den 10^{-3} bzw. $4 \cdot 10^{-3}$ M $KMnO_4$ - und $NaMnO_4$ -Lösungen eine p_H -Zunahme von etwa 0,5 Einheit zu beobachten ist. Dagegen ist bei NH_4MnO_4 -Lösung diese Änderung sehr gering, zwischen 0,05—0,15 Einheiten.

Wir nehmen an, daß der Einfluß der Kationen auf den p_H der Lösungen und so, nach dem oben gesagten, auch auf die Reaktionsgeschwindigkeit, teils auf den Stabilitätsunterschied der untersuchten Verbindungen, teils auf die verschiedenen Funktionen, die die erwähnten Kationen in den verschiedenen Ladungsüberföhrungsprozessen haben, zurückzuführen ist.

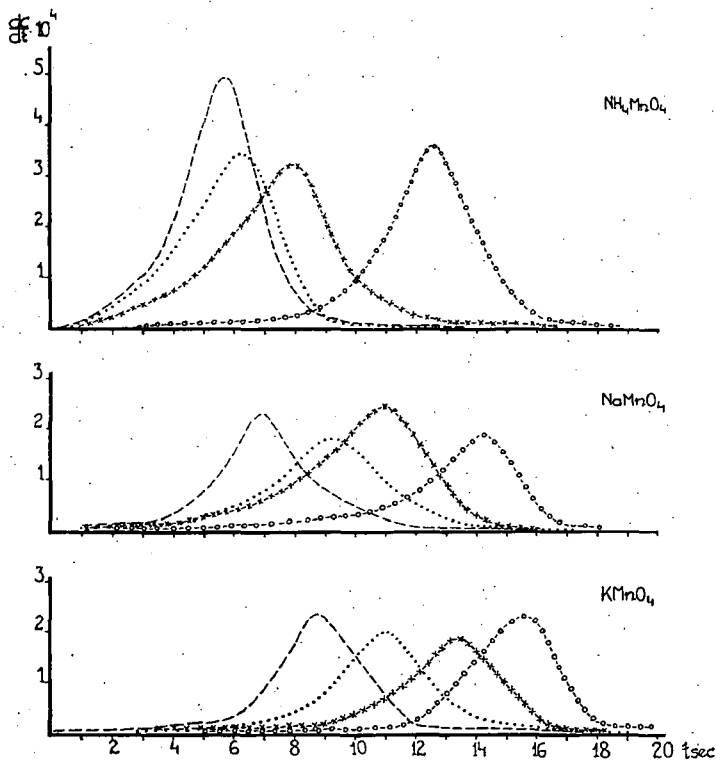


Fig. 2. p_H -Abhängigkeit der Reaktion. p_H der Grundlösung:
 1,9; --- 2,1; -x-x-x 2,8; -o-o-o 3,8

Um den Einfluß der Kationen zu erklären, wäre es erwünscht, die kinetischen Messungen mit verschiedenwertigen Kationen erhaltenen Permanganaten durchzuführen. Diese Messungen wurden auch geplant, doch wegen präparativen Schwierigkeiten nicht durchgeführt.

c) Temperaturabhängigkeit

Wir haben die Temperaturabhängigkeit der Reaktion bei verschiedenen Permanganaten mit 10^{-3} M Konzentration, in Lösungen von 1,9 p_H untersucht.

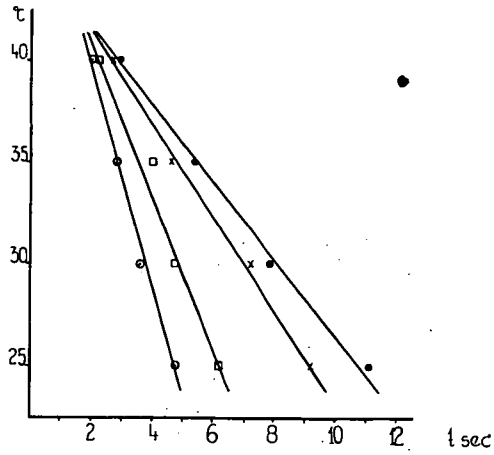


Fig. 3. Temperatureinflub und Kationenwirkung.
 • KMnO₄; × NaMnO₄; □ NH₄MnO₄; ○ AgMnO₄

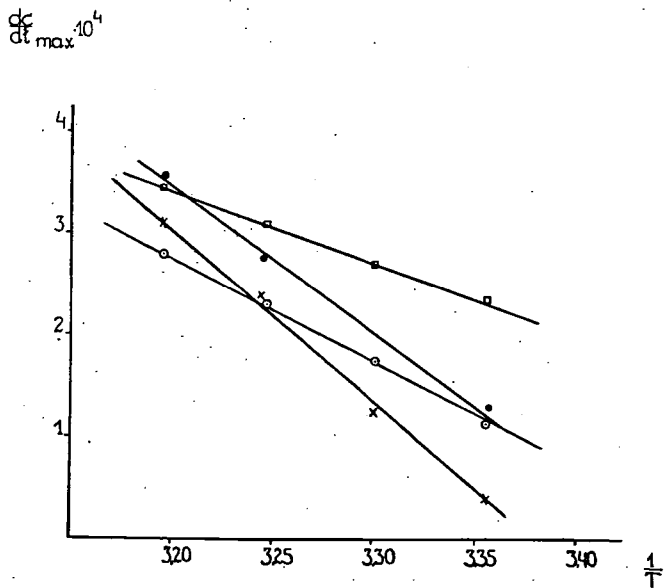


Fig. 4. • KMnO₄; × NaMnO₄; □ NH₄MnO₄; ○ AgMnO₄

Es wurde gefunden, daß die Reaktionszeit, die zum Erreichen der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit benötigt wird, in der Kationenreihe K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ag^+ bei jeder Temperatur abnimmt.

Auch das Maß des Temperatureinflusses nimmt in der oberen Kationenreihe ab. Nach den Daten der Fig. 3 ist zu erwarten, daß bei etwa $43^\circ C$ dieser Unterschied der Kationenwirkung verschwinden wird.

Obwohl eine einheitliche Reaktionsordnung nicht zu erhalten war, ist die $dc/dt_{\max} - 1/T$ Korrelation bei allen Kationen in guter Übereinstimmung linear (Fig. 4).

Wegen der Unsicherheit der Reaktionsordnung, und wegen des bestimmten Ganges der Reaktionskonstanten fanden wir es unbegründet, Aktivierungsenergien und andere thermodynamische Konstanten auszurechnen.

* * *

Die Verfasser sind Herrn Professor F. MÁRTA, Direktor des Instituts für Allgemeine und Physikalische Chemie der Attila-József-Universität, Szeged, für sein lebhaftes Interesse an der Arbeit zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Literatur

- [1] Gupta, Y. K., Ghosh, S.: Z. phys. Chem. (Leipzig) **208**, 368 (1958); **209**, 310 (1958); **210**, 1 (1959).
[2] Brauer, G.: Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie (Stuttgart, 1954) S. 1091.

О РЕАКЦИИ ПЕРМАНГАНАТА С ОКСАЛАТОМ

Э. Хорват и М. Гечег

Исследовалась реакция $KMnO_4$, $NaMnO_4$, NH_4MnO_4 , $AgMnO_4$ с оксалатом, при различных температурах в растворе с переменным P_H . Хотя порядок реакции, получившийся на основе графического изображения оказался приблизительно равным единице, используя уравнение скорости первого порядка, мы не получили приемлемых констант скорости. Было установлено что скорость реакции в значительной мере зависит от P_H среды, от температуры, а также от примененного катиона.