

Zu den elektrolytischen Reaktionen von Mangan(II)- -Ionen in Anwesenheit von Sauerstoff

M. HEYROVSKÝ

*Polarographisches Institut, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften,
Praha*

Es wurden die elektrolytischen Reaktionen von sauerstoffhaltigen Mangan(II)-Lösungen mit Hilfe der oszillographischen Polarographie und anderen polarographischen Methoden verfolgt. Die Reaktionen wurden durch die Bildung von Manganhydroxid auf der Elektrodenoberfläche erklärt, das der Reduktion zum Metall oder der Oxydation zu Mangan(III)-hydroxid mit nachfolgender Rückreduktion unterliegt.

Als einer der Vorteile der oszillographischen Polarographie mit Wechselstrom gegenüber der klassischen Polarographie wird oft die Tatsache betrachtet, daß der Sauerstoff keinen Einfluß auf die Messungen ausübt. Es sind aber doch einige Beispiele bekannt, bei denen die Gestalt der Polarisationskurven durch die Sauerstoffreduktion beträchtlich beeinflußt wird. Sehr deutlich ist dieser Effekt im Falle der Reduktion des zweiwertigen Mangans in neutralen ungepufferten Lösungen zu beobachten. Das oszillographische Verhalten der Mangan(II)-Ionen in sauerstoffhaltigen Lösungen ist schon seit langem bekannt [1, 2], bisher fehlt aber eine befriedigende Erklärung der beteiligten Prozesse. Die vorliegende Arbeit stellt einen Versuch dar, eine derartige Erklärung zu bringen.

Experimenteller Teil

Alle oszillopolarographischen Messungen wurden mit einem polarographischen Oszilloskop P-4F (Konstruktion nach Dr. Vogel) durchgeführt teilweise unter Anwendung eines Adapteurs für spannungsbedingte Polarisation. Der hängende Tropfen nach Vogel wurde in Verbindung mit dem Polarecord Metrohm benutzt. Zur Registrierung der Kurven mit Umschaltung des Potentials diente ein Polarograph V 301, der mit einem elektronischen Umschalter nach Novák und Rálek gekoppelt war.

Die Lösungen wurden in einer einfachen elektrolytischen Zelle mit Bodenquecksilber als Bezugs elektrode und in dem Gefäß nach Kalousek mit gesonderter gesättigter Kalomelelektrode untersucht. Alle benutzten Chemikalien (LiCl , KCl , MnCl_2 , K_2SO_4 , Na_2SO_4 , MnSO_4 , NH_4Cl , HCl) waren vom Reinheitsgrad pro analysi.

Der Sauerstoff wurde durch Durchleiten von Stickstoff aus den Lösungen vertrieben.

Ergebnisse und Diskussion

In der oszillographischen Polarographie mit Wechselstrom gibt zweiwertiges Mangan, wie schon früher beschrieben wurde, in verdünnten, nicht-

entlüfteten Lösungen von Alkalimetallsalzen eine charakteristische Kurve deren Form stark von dem angewandten Potentialbereich abhängt. Wird die Quecksilbertropfelektrode bis zu den beiden extremen Grenzpotentialen polarisiert, so entstehen auf der $dE/dt = f(E)$ Kurve zwei kathodische Einschnitte von Q^* 0,78 und 0,88 (in 1 M-LiCl), die sich mit steigender Mangankonzentration vertiefen (Abb. 1a). Ist die Mangankonzentration kleiner als die des Sauerstoffes, so erscheint nur der negativere Einschnitt (Abb. 2).

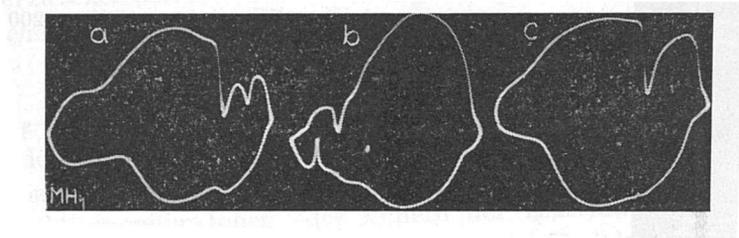


Abb. 1. $2 \cdot 10^{-3}$ M-MnCl₂ in 0,5 M-LiCl bei Luftzutritt; $i = 0,2$ mA.

a) Elektrode auf die beiden extremen Grenzpotentiale polarisiert; b) das negative Grenzpotential erreicht nicht den Wert des zweiten negativen Einschnittes; c) das positive Grenzpotential wird negativer als 0,3 V (auf das Bodenquecksilber bezogen).

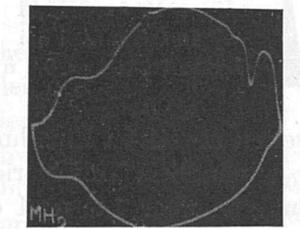


Abb. 2. $5 \cdot 10^{-4}$ M-MnCl₂ in 0,5 M-LiCl bei Luftzutritt; $i = 0,2$ mA. Die Elektrode im vollen Potentialbereich polarisiert.

Wenn das negative Grenzpotential der Kurve nicht den Wert des zweiten kathodischen Einschnittes erreicht, entwickeln sich bei positiven Potentialen zwei einander gegenüber liegende Einschnitte (Abb. 1b), ein anodischer (Q 0,12) und ein kathodischer (Q 0,17, auf die vollentwickelte Kurve in 1 M-LiCl bezogen). Wird dagegen das positive Grenzpotential der Kurve negativer als etwa Q 0,1, so verschwindet der zweite negative kathodische Einschnitt und auf der Kurve verbleibt nur der von Q 0,78 (Abb. 1c). Völlig analog sind die oszillographischen Stromspannungskurven derselben Lösungen, wenn die Elektrode durch vorgegebene dreieckförmige Kippspannung polarisiert wird (Abb. 3a—c).

Nach Entfernung des Sauerstoffes aus der Lösung verschwinden die beiden positiven Einschnitte und der zweite negative kathodische. Einen gleichen

* Q bezeichnet hier die relative Lage der Spitze des Einschnittes auf der Potentialachse [10].

Effekt hat die Zugabe kleiner Mengen von Säuren oder Ammoniumsalzen (Abb. 4). Auch in Pufferlösungen erscheint auf der oszillographischen Kurve nur der erste negative kathodische Einschnitt. Die drei Einschnitte fehlen auf der Kurve, auch wenn die Lösung mit der Quecksilberstrahlelektrode elektrolysiert wird.

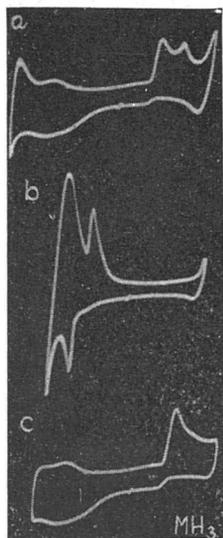


Abb. 3. $2 \cdot 10^{-3}$ M-MnCl₂ in 0,5 M-LiCl bei Luftzutritt. Stromspannungskurven, Elektrode mit dreieckförmiger Kippspannung polarisiert, Frequenz 50 Hz, $dE/dt = 200$ V/s; a, b, c — wie bei Abb. 1.

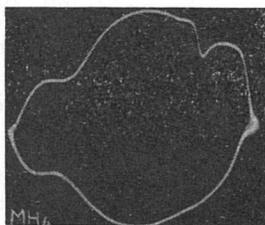
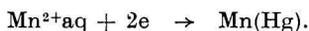


Abb. 4.
 $5 \cdot 10^{-4}$ M-MnCl₂ +
 $+ 10^{-3}$ M-NH₄Cl
 in 0,5 M-LiCl bei
 Luftzutritt; $i = 0,2$ mA.

Die Tiefe der beiden positiven und des zweiten negativen Einschnittes ist gegenüber der Ionenstärke der Grundlösung empfindlich. In Chloriden von höheren Konzentrationen als 2 M und in Sulfaten über 1 M sind die drei Einschnitte nicht mehr zu beobachten. Bei Sulfatkonzentration von rund 0,5 M entsteht bei positiven Potentialen nur der anodische Einschnitt; der gegenüberliegende kathodische erscheint erst nach dem Verdünnen. Auch die Zugabe kleiner Mengen von zwei- und dreiwertigen Kationen vermindert die drei Einschnitte.

Der erste negative kathodische Einschnitt entspricht ohne Zweifel der elektrolitischen Reduktion der freien hydratisierten Mangan(II)-Ionen. Dieser Einschnitt entsteht in allen Lösungen, die Mn²⁺-Ionen enthalten, und sein Potential stimmt mit dem polarographischen Halbstufenpotential der Mn²⁺-Reduktion überein. Für die entsprechende Elektrodenreaktion kann man also schreiben:



Dieser Prozess ist teilweise reversibel, wie aus den Abbildungen 1a, 3a und 3c zu sehen ist. Die Reversibilität der Auflösung des Manganamalgams hängt stark von der Zusammensetzung der Lösung und von den anderen

Versuchsbedingungen ab. Wie W. Kemula und. Z. Galus [3] gezeigt haben, entstehen intermetallische Verbindungen zwischen Mangan und Quecksilber, und zur Auflösung des Mangans aus seinem Amalgam kommt es bei drei verschiedenen Potentialen — bei etwa $-1,5$, $-0,9$ und $-0,4$ V gegen die $0,1$ N Kalomelektrode. Ein Anzeichen der Auflösung bei $-0,9$ V ist auf den oszillographischen Kurven in der Nähe des Kapazitätsmaximums des Grundelektrolyten zu sehen (anodischer Ast der Kurve 1a oder 4 im Vergleich mit 2). Die anodische Auflösung verläuft nach der Gleichung:



Der zweite negative kathodische Einschnitt begleitet immer den Reduktionseinschnitt der Mn^{2+} -Ionen und wird tiefer mit steigender Mangan- und Sauerstoffkonzentration. Die Feststellung, daß nach Zugabe der Lösungen von Säuren, Ammonium-Ionen oder Puffern der Einschnitt verschwindet, führte uns zur Vermutung, daß es sich hier um die Reduktion des auf der Elektrodenoberfläche gebildeten Mangan(II)-hydroxids handelt. Ein analoger Fall wurde bei der Reduktion von Cd^{2+} -Ionen in sauerstoffhaltigen Lösungen festgestellt [4], und es ist sehr wahrscheinlich, daß auch die ähnlichen Effekte bei Zn^{2+} , Pb^{2+} [5], Fe^{2+} [6] und Co^{2+} sowie Ni^{2+} [7] durch die Reduktion der entsprechenden Hydroxide zu erklären sind.

Bei kleinen Mangankonzentrationen werden alle Mangan-Ionen an der Elektrodenoberfläche durch die OH^- -Ionen gefällt und das gebildete Mangan(II)-hydroxid wird bei dem Potential des negativeren Einschnittes reduziert (Abb. 2). Die höhere Konzentration der Grundelektrolyten wirkt entweder durch Komplexierung oder Peptisierung gegen die Fällung des Manganhydroxids auf der Quecksilberoberfläche. In der gleichen Weise erklärte H. A. Laitinen [11] den Einfluß der Konzentration des Grundelektrolyten auf die Bildung von Kobalt(II)-hydroxid an der Tropfelektrode.

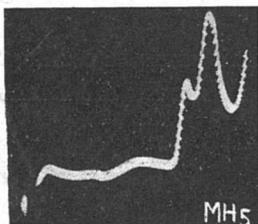


Abb. 5. $2 \cdot 10^{-3}$ M- MnCl_2 in $0,5$ M- LiCl bei Luftzutritt.

Stromspannungskurve, Elektrode mit einem einzelnen linearen Spannungsimpuls polarisiert, von 0 zu -2 V; $dE/dt = 0,7$ V/s.

Die oszillographischen Stromspannungskurven mit einzelnen linearen Spannungsimpulsen (single-sweep) haben gezeigt, daß nach den beiden Sauerstoffreduktionsstufen und nach dem Strommaximum der Mn^{2+} -Reduktion eine zweite Stromspitze erscheint (Abb. 5), die außer durch die oben erwähnten Reagenzien auch durch einen kleinen Gelatinezusatz unterdrückt werden

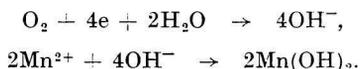
kann. Die Gelatine verhindert offensichtlich die Bildung des Manganhydroxids an der Elektrodenoberfläche. H. A. Laitinen und Mitarbeiter [11] haben denselben Effekt bei Bildung des Filmes von Kobalt(II)-hydroxid auf der Quecksilbertropfenelektrode beobachtet. Das Auftreten dieses zweiten Maximums ist nicht mit dem Erreichen eines bestimmten Potentials verbunden — die Stromspitze wird durch kein elektrolytisches Oxydationsprodukt hervorgehoben. Bei Wiederholung des Impulses auf der Oberfläche des hängenden Tropfens entsteht das zweite Maximum auf der Stromspannungskurve nur dann, wenn die Anfangsspannung kleiner als 0,3 V wird. Bei dem entsprechenden Potential der Quecksilberelektrode geht das metallische Mangan aus dem Amalgam völlig in Lösung und die nachfolgenden Elektrodenprozesse laufen wieder auf der reinen Quecksilberoberfläche ab. Mit höherem Anfangswert der angelegten Spannung sieht man auf der wiederholten Kurve, daß die Sauerstoffreduktion stark vermindert ist. Infolgedessen werden die OH^- -Ionen an der Elektrodenoberfläche nicht in genügend hoher Konzentration zur Bildung von Manganhydroxid erzeugt und alle Mangan-Ionen werden nur in dem positiveren Strommaximum reduziert. Die Unterdrückung der Sauerstoffreduktion an der Oberfläche aus verdünntem Manganamalgam wurde auch durch die mit dem hängenden Tropfen polarographisch registrierten Stromspannungskurven bestätigt; eine Erklärung dafür konnte jedoch nicht gefunden werden.

Einen indirekten Beweis für die Reduzierbarkeit des an der Elektrodenoberfläche sich bildenden Manganhydroxids bietet auch die klassische Polarographie. Die polarographische Reduktionsstufe der Mn^{2+} -Ionen addiert sich genau zu den zwei Stufen der Sauerstoffreduktion, nur ist das Halbstufenpotential dieser Manganstufe um 20 mV zu negativeren Werten gegen die Stufe in sauerstofffreier Lösung verschoben. Es kommt hier also nicht zur Bildung der „latenten Ströme“ [8], was nur dadurch zu erklären ist, daß das in der Diffusionsschicht gefällte Manganhydroxid an der Elektrode völlig reduziert wird.

Dem zweiten, negativen kathodischen Einschnitt auf der oszillographischen Kurve entspricht also aus den oben angeführten Gründen die Reaktion



mit der vorgelagerten Bildung des Manganhydroxids:



Diese Fällung des Hydroxids spielt sich teilweise in der Elektrodendoppelschicht ab, was den Einfluß der Ionenstärke der Grundlösung auf die oszillographische Einschnitte erklärt.

Der anodische Einschnitt erscheint auf der Kurve nur dann, wenn es nicht zur Reduktion des Manganhydroxids kommt; das Hydroxid bleibt also an der Elektrodenoberfläche unzerstört und kann während der anodischen Phase oxydiert werden.

Bei langsamer Polarisation des hängenden Tropfens in polarographischer Anordnung von der Spannung null zum Potential der zweiten Sauerstoffstufe und zurück erscheint auf dem anodischen Ast der Stromspannungskurve eine Stromspitze, deren Potential mit dem des oszillopolarographischen Einschnittes übereinstimmt (Abb. 6). Bei dem zweiten Polarisationszyklus entsteht bereits auch auf dem kathodischen Ast der Kurve ein scharfes Strommaximum bei demselben Potential wie der positive kathodische Einschnitt. Dieser Effekt ist nicht zu beobachten, wenn das Potential der Elektrode nicht die zweite Reduktionsstufe des Sauerstoffes erreicht. Das anodische Maximum ist also der Oxydation des Produktes einer Reaktion zwischen OH^- -Ionen und Mn^{2+} -Ionen, nämlich des Mangan(II)-hydroxids, zuzuschreiben. Dieser Schluß konnte mit Hilfe des Umschalters nach Kalou-

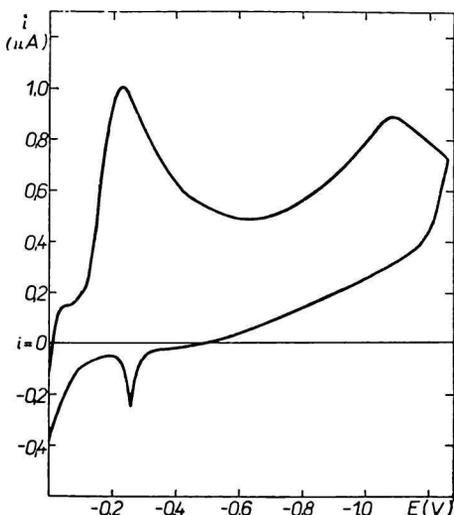


Abb. 6. $2 \cdot 10^{-3}$ M- MnCl_2 in 0,1 M-KCl bei Luftzutritt.

Der hängende Tropfen von null zu negativen Potentialen und zurück polarisiert (gegen Bodenquecksilber); $dE/dt = 0,03$ V/s.

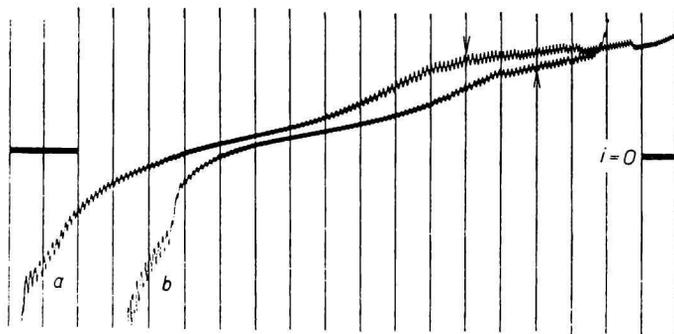
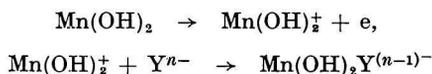


Abb. 7. Polarographische Kurven mit ungeschaltetem Potential nach Kalousek.

a) 0,1 N-KCl bei Luftzutritt; b) $2 \cdot 10^{-3}$ M- MnCl_2 in 0,1 N-KCl bei Luftzutritt, 100 mV/Absz., von 0 V, $S = 1/40$; gegen Bodenquecksilber; Frequenz der Umschaltung 4 Hz, Hilfspotential $-1,3$ V (auf den Kurven bezeichnet). Anfang der Kurve b um zwei Abszissen verschoben. Galvanometer im Stromzweig des veränderlichen Potentials.

sek bestätigt werden. Das bei dem Potential der zweiten Sauerstoffstufe in der Diffusionsschicht entstandene Manganhydroxid gibt bei Umschaltung eine anodische Stufe, die wieder bei dem Potential des anodischen Einschnittes liegt (Abb. 7). Für den mit dem anodischen Einschnitt verbundenen Prozess läßt sich also schreiben:



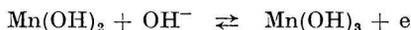
In verdünnten Lösungen steht für Y^{n-} wahrscheinlich wieder OH^- in konzentrierteren Sulfatlösungen werden die Hydroxylionen gegen Sulfat-Ionen vertauscht.

Der positive kathodische Einschnitt gehört, wie aus dem obenangeführten folgt, der Rückreduktion des Mangan(III)-hydroxids zum Mangan(II)-hydroxid. In Sulfatlösungen, in denen die Bildung des Mangan(III)-hydroxids nach der Oxydation verhindert wird, tritt dieser Einschnitt nicht auf.

Bei Wiederholung der einzelnen linearen Spannungsimpulse auf dem hängenden Tropfen erscheint, wenn das Potential der Elektrode nicht den Wert der Manganreduktion erreicht, auf der Stromspannungskurve bei dem Potential des oszillopolarographischen Einschnittes eine Spitze, die offenbar auch dieser Reduktion entspricht. In älteren Lösungen, in denen die Existenz von Hydrolyseprodukten, unter anderem auch des Mangan(III)-hydroxids, anzunehmen ist, entsteht diese Spitze schon auf der ersten Kurve (Abb. 8). Für den positiven kathodischen Einschnitt gilt also die umgekehrte Reaktion wie für den anodischen:

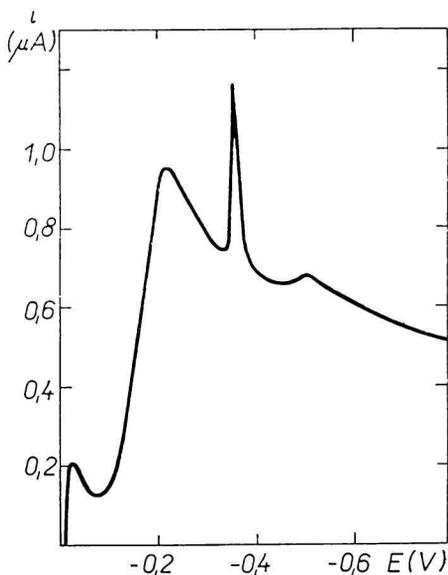


Nach den Berechnungen von W. M. Latimer [9] ist für die Reaktion



das Potential von etwa $-0,23$ V gegen die 0,1 M-KCl-Elektrode zu erwarten.

Abb. 8. $2 \cdot 10^{-3}$ M- MnCl_2 0,1 M-KCl, hydrolysierte Lösung, bei Luftzutritt. Kurve mit dem hängenden Tropfen aufgenommen, Potentiale gegen Bodenquecksilber; $dE/dt = 0,03$ V/s.



Ein genauer Vergleich dieses Wertes mit dem experimentell gemessenen setzt eine eingehendere Studie der Elektrodenreaktion des Manganhydroxids voraus, die den Rahmen dieser qualitativen Mitteilung überschreitet.

PRÍSPEVOK K ELEKTROLYTICKÝM REAKCIÁM IÓNOV Mn^{2+}
ZA PRÍTOMNOSTI KYSLÍKA

M. Heyrovský

Polarografický ústav, Československá akadémia vied,
Praha

Oscilografickou polarografiou, ako aj inými polarografickými metódami sa sledovali elektrolytické reakcie iónov Mn^{2+} v roztokoch obsahujúcich kyslík. Reakcie sa objasnili tvorbou hydroxidu mangánateho na povrchu elektródy. Vzniknutý hydroxid podlieha redukcii na kov alebo oxydácii na hydroxid manganitý.

К ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ РЕАКЦИЯМ ИОНОВ МАРГАНЦА(II)
В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА

M. Гейровски

Полярографический институт, Чехословацкая академия наук,
Прага

Методом осциллографической полярграфии и другими полярографическими методами исследовались электролитические реакции двухвалентного марганца в растворах, содержащих кислород. Реакции были объяснены образованием на поверхности электрода гидроокиси марганца(II), подвергающейся восстановлению до металла или окислению до гидроокиси марганца(III).

Preložil I. Smoler

LITERATUR

1. Bieber R., Trümpler G., *Helv. Chim. Acta* **30**, 971 (1947).
2. Heyrovský J., Forejt J., *Oscilografická polarografie*, 111. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1953.
3. Kemula W., Galus Z., *Roczniki Chem.* **36**, 1223 (1962).
4. Kaufman D. C., Loveland J. W., Elving P. J., *J. Phys. Chem.* **63**, 217 (1959).
5. Behr B., Chodkowski J., *Roczniki Chem.* **26**, 650 (1952).
6. Heyrovský J., *Anal. Chim. Acta* **8**, 283 (1953).
7. Kemula W., Kublik Z., *Roczniki Chem.* **30**, 1259 (1956).
8. Kemula W., *Sprawozd. Tow. Nauk. Warz.*, Wyd. III. **40**, 3 (1947).
9. Latimer W. M., *Oxidation Potentials*, 2nd ed., 237. Prentice-Hall, New York 1952.
10. Heyrovský J., Kalvoda R., *Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom*, 88. Akademie-Verlag, Berlin 1960.
11. Laitinen H. A., Frank A. J., Kivalo P., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2865 (1953).

Eingegangen am 16. September 1963

Diskussionsbeiträge

R. Kalvoda bemerkt, daß der Einfluß des Sauerstoffes auch bei einigen organischen Verbindungen wie zweiwertige Fenole beobachtet wurde. Bei der Reduktion des Sauerstoffes in neutraler Lösung wird die Elektrodenoberfläche alkalisch. In diesem alkalischen Milieu werden die zweiwertigen Fenole oxydiert; diese werden dann bei dem folgenden kathodischen Vorgang elektrolytisch reduziert.

M. Schulz macht aufmerksam auf den Einfluß von H_2O_2 auf Mn, Fe sowie auch zweiwertige Fenole.

M. Heyrovský antwortet, daß er keinen bedeutendsten Einfluß von H_2O_2 auf die beschriebenen Erscheinungen beobachtet hat.