

**KINETISCHE UNTERSUCHUNG DER REAKTION DER MANDELSÄURE MIT DEM TRIS(DIHYDROGENDIPHOSPHATO)MANGAN(III)-ION\***

J. BAREK und A. BERKA

*Institut für analytische Chemie,  
Karlsuniversität, 128 40 Prag 2*

Eingegangen am 7. Dezember 1973

Es wurde die Kinetik der Mandelsäureoxydation mit dem Tris(dihydrogendiphosphato)mangan(III)-ion untersucht, wobei ein Mechanismus vorgeschlagen wurde, der eine reversible Bildung des cyclischen Komplexes der Mandelsäure mit dem Oxydationsmittel voraussetzt; der Komplex zerfällt in einem die Geschwindigkeit bestimmenden Reaktionsschritt unter Bildung des freien Radikals, das sofort zu Benzaldehyd oxydiert wird.

Der Diphosphatkomplex des dreiwertigen Mangans gehört zu den stabilsten und analytisch meistverwendeten Verbindungen des dreiwertigen Mangans<sup>1</sup>. Bei der Einwirkung dieses Reagens auf verschiedene Typen organischer Substanzen kann eine bestimmte Selektivität beobachtet werden<sup>2</sup>. Hinsichtlich der Kinetik der bisher untersuchten Reaktionen existieren kollektive Abhandlungen<sup>3-5</sup>. Da vorausgesetzt wird, daß die Verbindungen des dreiwertigen Mangans auch bei der Oxydation einer Reihe organischer Substanzen mit höheren Manganvalenzformen eine bedeutsame Rolle spielen, kommt von diesem Gesichtspunkt aus der Untersuchung der Oxydation organischer Substanzen mit diesem Reagensmittel große Bedeutung zu.

Wie in der vorhergehenden Mitteilung<sup>6</sup> nachgewiesen wurde, verläuft die Oxydation der Mandelsäure mit dem Tris(dihydrogendiphosphato)mangan(III)-ion unter Bildung von Benzaldehyd, Kohlendioxid, Bis(dihydrogendiphosphato)mangan(II)-ionen und Tetrahydrogendiphosphorsäure, wobei diese Reaktion analytisch gut verwendbar ist. In der vorliegenden Arbeit wurde die Kinetik untersucht und der Mechanismus dieser Reaktion vorgeschlagen.

**EXPERIMENTELLER TEIL****Reagentien**

0,1N-KMnO<sub>4</sub> (val = mol/5) wurde auf übliche Weise<sup>7</sup> hergestellt und sein Faktor wurde mit Bezug auf Oxalsäure bestimmt. 0,5M- und 0,25M-MnSO<sub>4</sub> wurden durch Lösen einer gewogenen

\* III. Mitteilung in der Reihe Oxydation organischer Substanzen mit Verbindungen des dreiwertigen Mangans; II. Mitteilung: *Talanta* 21, 887 (1974).

Substanzmenge in Wasser hergestellt und sein Faktor wurde durch Titration mit Permanganat bestimmt<sup>8</sup>. Die 0,02M Lösungen des Diphosphatkomplexes in verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen wurden knapp vor jeder Messung auf die Weise bereit, daß einer genau abgewogenen Menge von Natriumdiphosphat die berechnete Schwefelsäuremenge von erforderlicher Molarität zugegeben wurde; desweiteren wurde eine solche Menge ca. 1N-KMnO<sub>4</sub>, entsprechend 5,00 ml Lösung von präziser Normalität und eine solche Menge ca. 0,25M-MnSO<sub>4</sub>, entsprechend 1,60 ml Lösung von präziser Molarität, zugesetzt. Danach wurde die Lösung mit Wasser auf 25 ml aufgefüllt. 0,05M bis 0,25M Mandelsäurelösung in Schwefelsäure von verschiedener Molarität wurden durch Lösen einer präzise abgewogenen Menge reiner Substanz (Berlin Chemie) in Wasser und nach Zugabe der erforderlichen Menge Schwefelsäure durch Auffüllen auf 100 ml hergestellt. Bei den übrigen verwendeten Chemikalien handelte es sich um analysenreine Präparate (Lachema, Brno).

### Apparatur

Die Absorbanzabhängigkeit von der Zeit wurde mit Hilfe des Spektrophotometers „Unicam SP 800“ (Unicam Instruments Ltd, England) unter Verwendung des Externschreibers EZ 2 (Laboratorní přístroje, Prag) untersucht. Es gelangten 1 cm dicke, thermostatisierte Quarzküvetten zur Anwendung. Zur Aufrechterhaltung der konstanten Temperatur diente der Ultra-Thermostat U 10 (Mechanik Prüfgeräte, Medingen).

### Arbeitsgang

Die Kinetik wurde durch Messen der Abhängigkeit der Absorbanz der Reaktionslösung von der Zeit bei 510 nm ( $\lambda_{\max}$  des Tris(dihydrogendiphosphato)mangan(III)-ions) beobachtet. Wie sich zeigte, gilt bei dieser Wellenlänge im Bereich von 0,001 bis 0,01M  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3]^{3-}$  das Lambert-Beersche Gesetz. Es wurde so vorgegangen, daß 5,00 ml 0,02M Lösung des Diphosphatkomplexes zugesetzt wurden, die im Verlauf von 30 Minuten auf die gewünschte Temperatur temperiert wurde, worauf 5,00 ml Mandelsäurelösung der erforderlichen Molarität zugegeben wurden. Die Mandelsäurelösung wurde gleichfalls vorher auf die gewünschte Temperatur temperiert und enthielt die gleiche Schwefelsäurekonzentration wie die Lösung des Diphosphatkomplexes.

## ERGEBNISSE

### *Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit von der Konzentration des Tris(dihydrogendiphosphato)mangan(III)-ions*

Es wurde die Absorbanzabhängigkeit der Reaktionslösung von der Zeit bei folgenden Anfangskonzentrationen der Lösungskomponenten gemessen  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3]^{3-}]_c = 0,01\text{M}$ ,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOOH}]_c = 0,1\text{M}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_c = 2\text{M}$ ,  $[\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7]_c = 0,2\text{M}$ , wo  $c$  die Gesamtkonzentration bedeutet. Unter diesen Bedingungen kann vorausgesetzt werden, daß die Konzentration aller Lösungskomponenten mit Ausnahme der des Diphosphatkomplexes während der Reaktion praktisch konstant bleibt. Die Abhängigkeit  $1 + \log A_t$  gegen die Zeit ( $A_t$  ist die Lösungsabsorbanz in der Zeit  $t$ ) zeigt linearen Verlauf, wodurch der Nachweis erbracht ist, daß es sich bei der untersuchten Reaktion mit Rücksicht auf die Konzentration des Tris(dihydrogendiphosphato)man-

gan (III)-ions um eine Reaktion erster Ordnung handelt. Aus dem Richtungskoeffizienten der Geraden wurde für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion pseudoerster Ordnung der Wert  $0,0205 \text{ min}^{-1}$  berechnet.

*Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit von der Konzentration der Mandelsäure*

Auf gleiche Weise wie im vorhergehenden Fall wurde die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion pseudoerster Ordnung bei 5 bis 25fachem Mandelsäureüberschuß gemessen. Ein größerer Überschuß der zu oxydierenden Substanz konnte mit Rücksicht auf ihre beschränkte Löslichkeit nicht herangezogen werden. Die Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit von der Mandelsäurekonzentration weist linearen Charakter auf. Die berechneten Werte der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion pseudoerster Ordnung in Abhängigkeit von der Mandelsäurekonzentration sind in Tabelle I angeführt. Die in dieser sowie in allen folgenden Tabellen angeführten Angaben bezeichnen stets den Mittelwert von drei Messungen, deren Ergebnisse sich um nicht mehr als um  $\pm 5\%$  von einander unterscheiden. Mit Rücksicht darauf, daß die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion pseudoerster Ordnung der Mandelsäurekonzentration nicht direkt proportional ist, wurde der reziproke Wert dieser Geschwindigkeitskonstanten gegen den reziproken Wert der Mandelsäurekonzentration aufgetragen. Das Diagramm dieser Abhängigkeit stellt eine Gerade vor, die auf der Achse  $1/k'$  den Abschnitt  $a = 10$  ausschneidet und deren Richtungskoeffizient  $\text{tg } \alpha = 3,85 \text{ min mol}^{-1}$  beträgt.

*Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit von der Natriumdiphosphatkonzentration*

In starksauren Lösungen kann vorausgesetzt werden, daß das Natriumdiphosphat in die nichtdissoziierte Diphosphorsäure  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  übergeht und die Schwefelsäure nur in die erste Stufe dissoziiert, während der Diphosphatkomplex auch in starksauren Lösungen in der Form  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3]^{3-}$  existiert<sup>9</sup>. Unter diesen Voraussetzungen kann für die Konzentration der freien Wasserstoffionen die Beziehung

$$[\text{H}^+]_v = [\text{H}_2\text{SO}_4]_c - 4[\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7]_c + 6[\text{Mn(III)}] \quad (1)$$

und für die Konzentration der freien Diphosphorsäure die Beziehung

$$[\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7]_v = [\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7]_c - 3[\text{Mn(III)}] \quad (2)$$

geschrieben werden, wo  $v$  die Konzentration der freien Substanz bezeichnet.

Mit Rücksicht darauf, daß die Oxydationsgeschwindigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig ist, mußte proportional mit der wachsenden Natrium-

TABELLE I

Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion pseudoerster Ordnung von der Konzentration der Mandelsäure

$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3^{3-}]_{t=0} = 0,01\text{M}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_c = 2\text{M}$ ,  $[\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7]_c = 0,2\text{M}$ ; Temperatur  $20^\circ\text{C}$ .  
Konzentration der Mandelsäure.

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOOH}]_c$ , $\text{mol l}^{-1}$	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125
$k'$ , $(\text{min}^{-1})$	0,0061	0,0115	0,0161	0,0205	0,0245
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOOH}]_c^{-1}$ , $\text{mol l}^{-1}$	40	20	13,33	10	8
$1/k'$ , (min)	164	87	62	49	41

TABELLE II

Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion pseudoerster Ordnung von der Natriumdiphosphatkonzentration

$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3^{3-}]_{t=0} = 0,01\text{M}$ ,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOOH}]_c = 0,05\text{M}$ ,  $[\text{H}^+]_v = 1,26\text{M}$ , Temperatur  $20^\circ\text{C}$ .

$[\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7]_c$ , $\text{mol l}^{-1}$	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35
$[\text{H}_2\text{SO}_4]_c$ , $\text{mol l}^{-1}$	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6
$[\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7]_v$ , $\text{mol l}^{-1}$	0,12	0,17	0,22	0,27	0,32
$[\text{H}^+]_v$ , $\text{mol l}^{-1}$	1,26	1,26	1,26	1,26	1,26
$k'$ , $\text{min}^{-1}$	0,0139	0,0115	0,0084	0,0067	0,0060
$1/k'$ , min	72	87	120	149	167

TABELLE III

Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion pseudoerster Ordnung von der Schwefelsäurekonzentration

$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3^{3-}]_{t=0} = 0,01\text{M}$ ,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOOH}]_c = 0,05\text{M}$ ,  $[\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7]_c = 0,2\text{M}$ , Temperatur  $20^\circ\text{C}$ .

$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ , $\text{mol l}^{-1}$	$[\text{H}^+]_v$ , $\text{mol l}^{-1}$	$k'$ , $\text{min}^{-1}$
1,0	0,26	0,0033
1,5	0,76	0,0074
2,0	1,26	0,0115
2,5	1,76	0,0175
3,0	2,26	0,0233
3,5	2,76	0,0305
4,0	3,26	0,0418

diphosphatgesamtkonzentration auch die Schwefelsäuregesamtkonzentration so erhöht werden, daß die Konzentration der freien Wasserstoffionen konstant blieb. Bei der gegebenen Natriumdiphosphatgesamtkonzentration, die in Grenzen von 0,15 bis 0,35 mol l<sup>-1</sup> geändert wurde, wurde dann auf die gleiche Weise wie in den vorhergehenden Fällen die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion pseudoerster Ordnung gemessen. In Tabelle II sind die Natriumdiphosphat- und Schwefelsäuregesamtkonzentrationen, desweiteren die berechneten Konzentrationen der freien Wasserstoffionen sowie die freie Diphosphorsäure und die ermittelten Werte der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion pseudoerster Ordnung angeführt. Durch Auftragen des reziproken Wertes dieser Geschwindigkeitskonstanten gegen die Konzentration der freien Diphosphorsäure entsteht eine Gerade, die auf der Achse 1/k' den Abschnitt  $a = 10$  min ausschneidet, wobei ihr Richtungskoeffizient  $\text{tg } \alpha = 500 \text{ min mol}^{-1}$  beträgt.

#### *Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit von der Schwefelsäurekonzentration*

Auf gleiche Weise wie in den vorhergehenden Fällen wurde die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion pseudoerster Ordnung im Medium von 1M- bis 4M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bestimmt. Die angeführte Abhängigkeit zeigt geradlinigen Verlauf. In Tabelle III sind die Schwefelsäuregesamtkonzentrationen, die nach Gleichung (1) berechneten Konzentrationen der freien Wasserstoffionen und die ermittelten Werte der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion pseudoerster Ordnung angeführt. Die graphische Veranschaulichung der Abhängigkeit dieser Geschwindigkeitskonstanten von der Konzentration der freien Wasserstoffionen besteht in einer den Anfang durchlaufenden Geraden, die den Richtungskoeffizienten  $\text{tg } \alpha = 0,0102 \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  aufweist.

#### *Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit von der Konzentration des zweiwertigen Mangans*

Das zweiwertige Mangan wurde der Lösung in Form von Mangan(II)-sulfat zugegeben. Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion pseudoerster Ordnung, welche auf gleiche Weise wie in den vorhergehenden Fällen ermittelt wurden, sind in Abhängigkeit von der Konzentration des zweiwertigen Mangans in Tabelle IV angeführt. Graphisch ist diese Abhängigkeit in Abb. 1 veranschaulicht.

#### DISKUSSION

Auf Grund der festgestellten Reaktionskinetik kann analog mit dem Mechanismus der Weinsäure- und Apfelsäureoxydation<sup>10</sup> für die Oxydation der Mandelsäure mit den Tris(dihydrogendiphosphato)mangan(III)-ionen der Mechanismus vorgeschlagen werden, der die reversible Bildung des cyclischen Komplexes der Mandelsäure mit

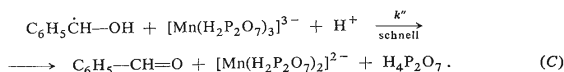
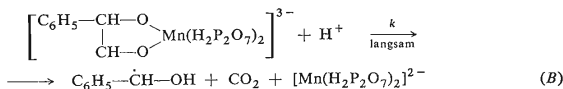
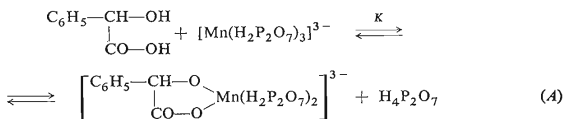
TABELLE IV

Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion pseudoerster Ordnung von der Konzentration des zweiwertigen Mangans

$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3^{3-}]_{t=0} = 0,01\text{M}$ ,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOOH}]_c = 0,05\text{M}$ ,  $[\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7]_c = 0,2\text{M}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_c = 2\text{M}$ , Temperatur  $20^\circ\text{C}$ .

$[\text{Mn}^{2+}]$ , mol l <sup>-1</sup> )	0,00	0,01	0,02	0,03
$k'$ , min <sup>-1</sup> )	0,0115	0,0107	0,0099	0,0091
$[\text{Mn}^{2+}]$ , mol l <sup>-1</sup> )	0,04	0,06	0,08	0,10
$k'$ , min <sup>-1</sup> )	0,0087	0,0083	0,0081	0,0079

einem Oxydationsmittel voraussetzt; der Komplex zersetzt sich in die Geschwindigkeit bestimmenden Reaktionsschritt unter Bildung des freien Radikals, das weiter zu Benzaldehyd oxydiert wird. Ein analoger Mechanismus wurde bei der Mandelsäureoxydation mit dreiwertigem Kobalt<sup>11</sup>, vierwertigem Cer<sup>12</sup> und fünfwertigem Vanadin<sup>13</sup> festgestellt. Der Mechanismus der Mandelsäureoxydation mit dem Diphosphatkomplex ist folgender:



Für die Reaktionsgeschwindigkeit kann die Beziehung

$$d[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3]^{3-}/dt = 2k [\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOCOOMn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{3-} \cdot [\text{H}^+]_v \quad (3)$$

geschrieben werden; hier bezeichnet  $[\text{H}^+]_v$  die Konzentration der freien Wasserstoffionen und  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOCOOMn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{3-}$  die Gleichgewichtskonzentration des cyclischen Komplexes des dreiwertigen Mangans mit Mandelsäure, die aus dem Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante  $K$  der Reaktion (A) berechnet wurde:

$$K = [\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOCOOMn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2^{3-}]_r [\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7]_r : \quad (4)$$

$$: [\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOOH}]_r [\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3^{3-}]_r,$$

wo  $r$  die Gleichgewichtskonzentration der angeführten Substanzen bedeutet.

Aus den gegebenen Versuchsbedingungen, wo in der Lösung ein großer Überschuß an Diphosphor- und Mandelsäure zugegen ist, so daß deren Konzentration sich im Verlauf der Reaktion praktisch nicht ändert, können für diese Gleichgewichtskonzentrationen folgende Beziehungen geschrieben werden:

$$[\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7]_r = [\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7]_v, \quad (5)$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOOH}]_r = [\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOOH}]_v \quad (6)$$

$$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3^{3-}]_r = [\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3^{3-}]_e - [\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOCOOMn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2^{3-}]_r. \quad (7)$$

Durch Einsetzen der Ausdrücke (5) bis (7) in die Beziehung (4) gewinnt man nach Umformung

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOCOOMn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2^{3-}]_r =$$

$$= K[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOOH}]_e [\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3^{3-}]_e / K[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOOH}]_e + [\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7]_v. \quad (8)$$

Durch Einsetzen dieser Beziehung in die Gleichung (3) erhält man für die Reaktionsgeschwindigkeit der untersuchten Reaktion den Endausdruck

$$d[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3^{3-}]/dt =$$

$$= 2kK[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOOH}]_e [\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3^{3-}]_e [\text{H}^+]_v / K[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOOH}]_e +$$

$$+ [\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7]_v. \quad (9)$$

Wie in Übereinstimmung mit der Beziehung (9) festgestellt wurde, handelt es sich bei der untersuchten Reaktion mit Bezug auf die Konzentration des Tris(dihydrogen-diphosphato)mangan(III)-ions um eine Reaktion erster Ordnung.

Bei genügend hoher Konzentration der freien Wasserstoffionen, der freien Diphosphorsäure und der Mandelsäure die sich demnach während der Reaktion praktisch nicht ändert, geht die Beziehung (9) in die Form

$$-d[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3^{3-}]/dt = k'[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3^{3-}] \quad (10)$$

über, wo

$$k' = 2kK[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOOH}]_e [\text{H}^+]_v / K[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOOH}]_e + [\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7]_v. \quad (11)$$

Für die Konstante  $k'$  erhält man durch Umformung die Beziehung

$$1/k' = (1/2k[H^+]_v) + [H_4P_2O_7]_v/2kK[H^+]_v[C_6H_5CHOHCOOH]_c, \quad (12)$$

die in Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten linearen Abhängigkeit  $1/k'$  von  $1/[C_6H_5CHOHCOOH]_c$  steht. Aus dem Richtungskoeffizienten dieser Abhängigkeit und aus dem auf der Achse  $1/k'$  ausgeschnittenen Abschnitt können für die Konstanten  $k$  und  $K$  die Werte  $k = 3,97 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$  und  $K = 0,44$  berechnet werden.

Die Beziehung (12) steht gleichfalls in Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten linearen Abhängigkeit  $1/k'$  von  $[H_4P_2O_7]_v$ . Aus dem Richtungskoeffizienten dieser Abhängigkeit und aus dem auf der Achse  $1/k'$  ausgeschnittenen Abschnitt lassen sich für die Konstanten  $k$  und  $K$  die Werte  $k = 3,97 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$  und  $K = 0,40$  berechnen, die in guter Übereinstimmung mit denen aus der Abhängigkeit  $1/k'$  von  $1/[C_6H_5CHOHCOOH]_c$  stehen.

Die Beziehung (11) stimmt gleichfalls mit der experimentell ermittelten linearen Abhängigkeit  $k'$  von  $[H^+]_v$  überein. Der experimentell ermittelte Richtungskoeffizient dieser Geraden  $0,0102 \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$  steht in guter Übereinstimmung mit dem Wert  $0,0091 \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$ , den man erhält, wenn man die ermittelten Werte  $k$  und  $K$  und die bekannten Werte  $[H_4P_2O_7]_v$  und  $[C_6H_5CHOHCOOH]_c$  in die Beziehung (11) einsetzt. Bei der über  $3 \text{ mol l}^{-1}$  liegenden Schwefelsäurekonzentration erfolgt eine Abweichung von der oben angeführten linearen Abhängigkeit, die damit erklärt werden kann, daß bei höherer Schwefelsäurekonzentration in der Lösung auch die mehr protonisierten Formen des Tris(dihydrogendiphosphato)mangan(III)-ions in Erscheinung treten, von denen die Mandelsäure mit höherer Geschwindigkeit oxidiert wird als von der bei niedrigerer Azidität existierenden Form  $[Mn(H_2P_2O_7)_3]^{3-}$ .

Durch den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus wird das beobachtete Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsender Mangan(II)-ionenkonzentration nicht erklärt (Abb. 1). Die gleiche Erscheinung wurde bei der Oxydation der Brenz-

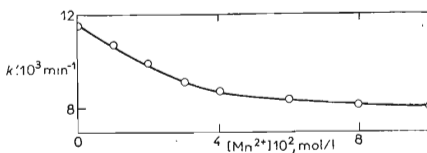


ABB. 1

Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion pseudoerster Ordnung von der Konzentration des zweiwertigen Mangans

$[Mn(H_2P_2O_7)_3^{3-}]_{t=0} = 0,01M$ ;  $[C_6H_5CHOHCOOH]_c = 0,05M$ ;  $[Na_4P_2O_7]_c = 0,2M$ ;  
 $[H_2SO_4]_c = 2M$ ; Temperatur  $20^\circ C$ .



traubensäure<sup>14</sup> mit diesem Reagens beobachtet, die jedoch von den Autoren als anormal und nicht in den Reaktionsmechanismus einbeziehbar betrachtet wird; dies wurde auch bei der Malonsäure festgestellt<sup>15</sup>, wo eine Erklärung in der Beteiligung des vierwertigen Mangans im Reaktionsmechanismus gefunden wurde. Bei der Oxydation der Wein- und Apfelsäure<sup>10</sup>, wo diese Erscheinung ebenfalls beobachtet wurde, wird diese mit der Voraussetzung begründet, daß die oxydierten Substanzen reversibel auch Komplexe mit zweiwertigem Mangan bilden können, wodurch ein Absinken der Konzentration der freien  $\alpha$ -Hydroxysäure herbeigeführt wird. Die Tatsache, daß das Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit bei höherer Konzentration des zweiwertigen Mangans fast zum Stillstand kommt, kann damit erklärt werden, daß das durch Abnahme der freien Mandelsäure verursachte Absinken im erheblichen Maß durch das Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit kompensiert wird, u. zw. zufolge des Absinkens der Konzentration der freien Diphosphorsäure, die durch die Bildung des Bis(dihydrogendiphosphato)mangan(II)-ions abgeschöpft wird.

## LITERATUR

1. Berka A., Vulterin J., Zýka J.: *Novye Redox Metody v Analitičeskoj Chimii*, S. 19. Izd. Chimija, Moskau 1968.
2. Drummond A. Y., Waters W. A.: *J. Chem. Soc.* 1953, 440.
3. Waters W. A.: *Quart. Rev.* 1958, 277.
4. Wiberg K. B.: *Oxidation in Organic Chemistry*, Part A, S. 186. Academic Press, New York 1965.
5. Drummond A. Y., Waters W. A.: *J. Chem. Soc.* 1953, 2836.
6. Barek J., Berka A., Procházková I.: *Talanta* 21, 157 (1974).
7. Tomíček O.: *Kvantitativní analýsa*. Herausgegeben von SZN, Prag 1958.
8. Lingane J. J., Karplus R.: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 18, 191 (1946).
9. Watters J. I., Kolthoff I. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 70, 2455 (1948).
10. Levesley P., Waters W. A.: *J. Chem. Soc.* 1955, 217.
11. Džidži A., Minakši A., Santappa M.: *Kinetika i Kataliz* 10, 740 (1969).
12. Krishna B., Tewari K. C.: *J. Chem. Soc.* 1961, 3097.
13. Jones J. R., Waters W. A., Littler J. S.: *J. Chem. Soc.* 1961, 630.
14. Drummond A. Y., Waters W. A.: *J. Chem. Soc.* 1955, 497.
15. Drummond A. Y., Waters W. A.: *J. Chem. Soc.* 1954, 2456.

Übersetzt von K. Grundfest.