

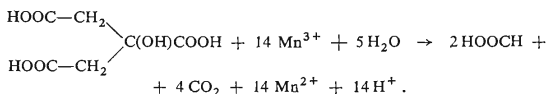
## OXYDATION VON ZITRONENSÄURE MIT MANGAN(III)-SULFAT\*

Jiří BAREK, Antonín BERKA und Alena POKORNÁ

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

Eingegangen am 13. Oktober 1977

Wie nachgewiesen wurde, wird die Zitronensäure mit Mangan(III)-sulfat nach der Gleichung



oxydiert. Es wurde die Kinetik untersucht, der Mechanismus dieser Reaktion vorgeschlagen und die optimalen Bedingungen für die indirekte Zitronensäurebestimmung gefunden, die auf deren Oxydation mit Mangan(III)-sulfat im Überschuß und auf der potentiometrischen Rücktitration des nichtverbrauchten Reagens mit Eisen(II)-sulfat beruht.

Im Rahmen der systematischen Untersuchung der Oxydation organischer Substanzen mit Verbindungen des dreiwertigen Mangans wurde in der vorliegenden Arbeit die Aufmerksamkeit auf die Reaktion der Zitronensäure mit Mangan(III)-sulfat gerichtet. Bisher wurde die Oxydation der Zitronensäure mit dem Phosphatkomplex des dreiwertigen Mangans<sup>1</sup> untersucht, bei der angeblich Essigsäure entstand, die Untersuchung vom analytischen<sup>2</sup> und kinetischen<sup>3</sup> Gesichtspunkt aus wurde unter Verwendung von Mangan(III)-acetat durchgeführt.

### EXPERIMENTELLER TEIL

#### Reagentien und Apparate

Mangan(III)-sulfatlösungen von verschiedener Normalität in Schwefelsäure und in Mangan(II)-sulfat von bestimmter Konzentration enthaltenen Medium wurden auf früher beschriebene Weise<sup>4</sup> hergestellt. Die Titer 0,1N und 0,01N des Eisen(II)-sulfates in 0,25M Schwefelsäure wurden täglich gegen Dichromat bestimmt. Die Zitronensäurelösungen von verschiedener Normalität (val = mol/14) wurden durch Lösen einer präzis abgewogenen Substanzmenge in destilliertem

\* XI. Mitteilung in der Reihe Oxydation organischer Substanzen mit Verbindungen des dreiwertigen Mangans: X. Mitteilung: diese Zeitschrift 43, 2555 (1978).

Wasser und Auffüllen auf 1 Liter hergestellt, wobei ihr Titer permanganometrisch<sup>5</sup> kontrolliert wurde. Die Chromotropsäurelösung wurde durch Lösen von 0,6 g Substanz in 20 ml destilliertem Wasser und sukzessive Zugabe von 180 ml konzentrierter Schwefelsäure unter dauerndem Kühlen hergestellt. Die Ameisensäurelösungen mit einem Gehalt von 5–25 µg Substanz in 0,5 ml Lösung wurden durch präzises Verdünnen der 0,5 mg Ameisensäure in 1 ml enthaltender Lösung, deren Titer permanganometrisch bestimmt wurde<sup>6</sup>, hergestellt. Beim Verdünnen wurde eine solche Schwefelsäuremenge zugegeben, daß ihre Konzentration in der resultierenden Lösung 0,25M betrug.

Die potentiometrische Titration wurde mit Hilfe des Elektronen-Milivoltmeters "Acidimetr AK" (Druopta, Prag) unter Verwendung einer Platinelektrode als Indikator- und einer gesättigten Kalomelelektrode als Bezugslektrode durchgeführt. Die polarographische Messung mittels des Polarographen LP 7 (Laboratorní přístroje, Prag) wurde in einem temperierten Ganzglasgefäß durchgeführt. Es kam eine Quecksilbertropfelektrode als Indikator- und eine gesättigte Kalomelelektrode als Bezugslektrode zur Anwendung. Die Lösungen wurden mittels Stickstoffs von Luftsauerstoff befreit. Die spektrometrische Messung wurde mit Hilfe des Zeiss-Apparates "Specord UV VIS" unter Verwendung einer 1 cm dicken Küvette durchgeführt. Die Menge des entstandenen Kohlendioxids wurde mittels des Warburg-Apparates manometrisch bestimmt.

#### Arbeitsgang

*Die Abhängigkeit des Oxidationsmittelerbrauchs von der Zeit.* Bei der Messung unter Sauerstoffzutritt wurde so vorgegangen, daß 20,00 ml 0,05M Mangan(III)-sulfat in 6M Schwefelsäure und 0,1M Mangan(II)-sulfat mit 5,00 ml 0,1N Zitronensäure versetzt wurden, die Lösung wurde bei Raumtemperatur abstehen gelassen und nach Verstreichen einer gewissen Zeit wurde der nichtumgesetzte Reagensüberschuß potentiometrisch durch Titration mit 0,1N Eisen(II)-sulfat bestimmt. Parallel damit wurde ein Blindversuch durchgeführt und der Verbrauch an Oxydationsmittel wurde in val auf 1 mol Zitronensäure berechnet.

Beim Messen bei Nichtzutritt von Sauerstoff wird analog vorgegangen, die Lösungen beider Reaktanten wurden vorher mittels Stickstoffdurchperlens von Sauerstoff befreit, worauf die eigentliche Reaktion in inerter Atmosphäre verlief. Während der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch im Kolben mit Stickstoff durchperlt.

*Die Ameisensäurebestimmung.* 20,00 ml 0,05N Mangan(III)-sulfat in 6M Schwefelsäure und 0,1M Mangan(II)-sulfat wurden mit 5,00 ml 0,1N Zitronensäure versetzt, nach 30 Minuten wurde der Oxydationsmittelüberschuß durch potentiometrische Titration mit 0,1N Eisen(II)-sulfat entfernt, worauf weiter ganz analog wie bei der Bestimmung der entstehenden Ameisensäure in der vorangegangenen Mitteilung vorgegangen wurde<sup>7</sup>.

*Bestimmung des Kohlendioxids.* Mit Hilfe des Warburg-Apparates wurde auf übliche Weise die Kohlendioxidmenge, die durch Oxydation von 1,00 ml 0,025M Zitronensäure entstand, bestimmt und mit der durch Oxydation von 1,00 ml 0,05M Oxalsäure entstandenen Menge verglichen. In beiden Fällen gelangten 10,00 ml 0,05N Mangan(III)-sulfat in 6M Schwefelsäure und 0,1M Mangan(II)-sulfat zur Anwendung.

*Untersuchung der Reaktionskinetik.* 10,00 ml frisch hergestellter Zitronensäure von entsprechender Molarität wurden im Schwefelsäure-, Mangan(II)-sulfat-, ggf. im Perchlorsäure- oder Natriumsulfatmedium mit bestimmter Konzentration im polarographischen Gefäß auf die erforderliche Temperatur temperiert und während einer Dauer von 10 Minuten mittels Stickstoffdurchperlens von Sauerstoff befreit. Diese Lösung wurde schnell mit 1,00 ml 0,01M Mangan(III)-sulfat im Schwefelsäure- und Mangan(II)-sulfatmedium von bestimmter Konzentration ver-

setzt, wobei das Mangan(II)-sulfat gleichfalls vorher austemperiert und von Sauerstoff befreit wurde. Gleichzeitig mit der Oxydationsmittelzugabe wurde der Schreibervorschub in Gang gesetzt, die Lösung noch 30 Sekunden zur Sicherstellung des Durchmischen mit Stickstoff durchperlt, worauf nach Einstellen des Durchperlens der Stickstoff über den Lösungsspiegels geführt wurde. Die Konzentration des dreiwertigen Mangans wurde bei der eingelegten Spannung von 0 V nachgeprüft, bei der auf Grund von Kontrollen der durchfließende Strom der Mangan(III)-sulfatkonzentration direkt proportional ist. Die Anfangskonzentration der Lösungskomponenten wurde aus der Konzentration der einzelnen Substanzen in der Lösung der Zitronensäure und des Mangan(III)-sulfats berechnet.

*Nachweis freier Radikale als Reaktionszwischenprodukte.* Es wurde vollkommen analog wie in der vorhergehenden Mitteilung<sup>7</sup> vorgegangen.

#### Indirekte Zitronensäurebestimmung mit Mangan(III)-sulfat

In einen Erlemayerschliffkolben werden 20,00 ml 0,05N Mangan(III)-sulfat in 6M Schwefelsäure und 0,1M Mangan(II)-sulfat eingemessen und die Lösung wird 15 Minuten mit Stickstoff durchperlt. Dann wird sie mit 5,00 ml Probe beschickt, die 3–11 mg Zitronensäure enthält und vorher gleichfalls 15 Minuten mit Stickstoff durchperlt wurde. Das Reaktionsgemisch wird 20 Minuten dauernd mit Stickstoff durchperlt, worauf die nichtumgesetzte Mangan(III)-sulfatmenge mittels potentiometrischer Titration mit 0,1N Eisen(II)-sulfat bestimmt wird. Gleichlaufend wird ein Blindversuch durchgeführt und die Zitronensäuremenge wird aus dem Unterschied des Verbrauches beim Blindversuch und der eigentlichen Bestimmung berechnet (1 ml 0,1N Eisen(II)-sulfat entspricht 1,5010 mg Zitronensäure).

## ERGEBNISSE

### *Untersuchung der Reaktionsstöchiometrie*

Es wurde folgende Abhängigkeit des Oxydationsverbrauchs von der Zeit ermittelt:

Zeit, min	5	10	20	30	60	120	240
Oxydationsstufe a)	12,72	13,61	13,55	13,58	13,73	13,79	13,78
val/mol b)	13,44	13,99	14,03	14,06	14,15	14,03	14,20

a) Sauerstoffzutritt, b) Sauerstoffabwesenheit.

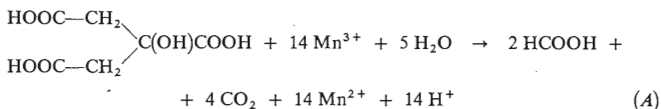
Wie aus ihr hervorgeht, verläuft die Reaktion bei Luftzutritt nicht stöchiometrisch. Dies kann mit der Reaktion von übergangsmäßig entstehenden freien Radikalen mit im Reaktionsgemisch gelöstem Sauerstoff erklärt werden, demzufolge ergibt sich ein niedrigerer Verbrauch an Oxydationsmittel; wie die angeführten Ergebnisse bezeugen, kann dieser Fehler bei Durchführung der Oxydation unter Nichtzutritt von Sauerstoff eliminiert werden.

Zum Nachweis und der Bestimmung der entstandenen Ameisensäure wurde deren Reduktion mit Magnesiumpulver zu Formaldehyd, das durch Farbreaktion mit Chromotropsäure bestimmt wurde<sup>8,9</sup>, herangezogen. Aus den gemessenen Ab-

sorbanzwerten wurde mit Hilfe der Eichkurve berechnet, daß in 0,50 ml Probe 13,8 mg Ameisensäure zugegen sind. Unter der Voraussetzung, daß aus einem Mol Zitronensäure 2 Mol Ameisensäure entstehen, sollten 16,42 mg gefunden werden.

Wie mit Hilfe des Warburg-Apparates festgestellt wurde, entsteht bei der Oxydation von  $25 \cdot 10^{-6}$  mol Zitronensäure und  $50 \cdot 10^{-6}$  mol Oxalsäure mit einer Genauigkeit von  $\pm 5\%$  die gleiche Menge Kohlendioxid.

Wie aus allen oben angeführten Tatsachen hervorgeht, wird die Zitronensäure mit Mangan(III)-sulfat nach der Gleichung



oxydiert, wobei die entwickelten Produkte keiner weiteren Oxydation unterliegen.

#### Untersuchung der Reaktionskinetik

*Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Mangan(III)-sulfatkonzentration.* Es wurde die Abhängigkeit des Diffusionsgrenzstroms von der Zeit bei folgenden Anfangskonzentrationen der Lösungskomponenten gemessen:  $C_{\text{Mn(III)}} = 9,1 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ,  $C_{\text{R}_2\text{C(OH)COOH}} = 455 \cdot 10^{-4} \text{M}$  (wo R HOOC—CH<sub>2</sub>— ist),  $[\text{H}^+] = 3,72 \text{M}$ ,  $[\text{HSO}_4^-] = 4,28 \text{M}$ ,  $C_{\text{Mn(II)}} = 0,281 \text{M}$ . ( $[\text{HSO}_4^-]$  und  $[\text{H}^+]$  wurden aus der gesamten Schwefelsäure- und Mangan(II)-sulfatkonzentration unter Voraussetzung vollständiger Schwefelsäuredissoziation in der ersten Stufen berechnet. Unter diesen Bedingungen kann vorausgesetzt werden, daß die Konzentration sämtlicher Lösungskomponenten mit Ausnahme der Konzentration des dreiwertigen Mangans während der Reaktion praktisch konstant bleibt. Durch Auftragen des Ausdrucks  $\ln I_t$  gegen die Zeit, wo  $I_t$  den Wert des Diffusionsgrenzstroms des dreiwertigen Mangans in der Zeit  $t$  vorstellt, wurde eine Gerade gewonnen, womit der Beweis erbracht wird, daß die untersuchte Reaktion mit Bezug auf die Mangan(III)-sulfatkonzentration eine Reaktion ersten Grades ist. Die aus dem Richtungskoeffizienten gewonnenen Geraden ( $\text{tg } \alpha$ ) wurden für die Geschwindigkeitskonstanten der pseudoersten Ordnung  $k'$  nach der Gleichung  $k' = -\text{tg } \alpha$  die Werte  $0,130 \text{ min}^{-1}$  berechnet.

*Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Zitronensäurekonzentration.* Auf gleiche Weise unter denselben Bedingungen wie im vorhergehenden Fall wurde die Geschwindigkeitskonstante der pseudoersten Ordnung bei 10- bis 50-fachem Zitronensäureüberschuß mit Bezug auf das Mangan(III)-sulfat gemessen. Es wurden folgende Werte gefunden:

$C_{R_2C(OH)COOH} \cdot 10^4, \text{ mol/l}$	91	182	273	364	455
$k', \text{ min}^{-1}$	0,042	0,070	0,093	0,113	0,130

*Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der  $\text{HSO}_4^-$ -Ionenkonzentration.*  
Auf gleiche Weise und unter gleichen Bedingungen wie in den vorhergehenden Fällen wurde die Geschwindigkeitskonstante der pseudoersten Ordnung bei verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen gemessen, wobei die Wasserstoffionenkonzentration auf den konstanten Wert von 3,72M durch wachsende Zugaben von Perchlorsäure aufrecht erhalten wurde. Es wurde folgende Abhängigkeit ermittelt:

$[\text{HSO}_4^-], \text{ mol/l}$	4,28	3,56	2,83	2,10	1,37	0,65
$k', \text{ min}^{-1}$	0,042	0,052	0,066	0,090	0,133	0,215

Mit Rücksicht auf den Charakter der ermittelten Abhängigkeit wurde der reziproke Wert der Geschwindigkeitskonstanten der pseudoersten Ordnung gegen die  $\text{HSO}_4^-$ -Ionenkonzentration aufgetragen. Das Diagramm dieser Abhängigkeit ist eine Gerade, die auf der Achse  $1/k'$  den Abschnitt von 0,47 min ausschneidet und deren Richtungskoeffizient den Wert  $5,35 \text{ min/mol}^{-1} \text{ l}$  aufweist.

*Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration.*  
Auf gleiche Weise wie im vorhergehenden Fall wurde die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der pseudoersten Ordnung in der Wasserstoffionenkonzentration gemessen. Die  $\text{HSO}_4^-$ -Ionenkonzentration wurde durch eine steigende Natriumsulfatzugabe auf den konstanten Wert von 4,28 mol/l gehalten. Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten der pseudoersten Ordnung, die aus den Richtungskoeffizienten der gewonnenen Linearabhängigkeiten  $\ln I_t$  von der Zeit in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration betragen

$[\text{H}^+], \text{ mol/l}$	3,72	2,81	1,90	0,99
$k', \text{ min}^{-1}$	0,042	0,043	0,041	0,042

Wie aus den Tabellen hervorgeht, ist die Geschwindigkeit der untersuchten Reaktion von der Wasserstoffionenkonzentration nicht abhängig.

*Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionenkonzentration.*  
Auf gleiche Weise und unter gleichen Bedingungen wie in den vorhergehenden Fällen wurde die Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Konzentrationen des zweiwertigen Mangans, das der Lösung in Form des Mangan(II)-sulfats zugesetzt wurde, gemessen. Das durch Absinken der  $\text{HSO}_4^-$ -Ionenkonzentration, welches durch die sinkende Mangan(II)-sulfatkonzentration verursacht wurde, wurde durch steigende Zinksulfatzugabe kompensiert; dies hat, wie festgestellt wurde, keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die berechneten Werte der Geschwindigkeitskonstanten

der pseudoersten Ordnung in Abhängigkeit von der Konzentration des zweierwertigen Mangans sind

$C_{\text{Mn(II)}}$ , mol/l	0,281	0,236	0,190	0,145	0,099	0,054
$k'$ , min <sup>-1</sup>	0,042	0,043	0,052	0,057	0,074	0,106

Das Diagramm der Abhängigkeit  $k'^{-1}$  von der Mangan(II)-Ionenkonzentration ist eine Gerade, die auf ihrer Achse  $1/k'$  den Abschnitt 6,88 min ausschneidet und deren Richtungskoeffizient den Wert 65,3 min mol<sup>-1</sup>/l aufweist.

### Analytische Reaktionsverwertung

Auf Grund des festgestellten Einflusses der einzelnen Parameter auf die Geschwindigkeit der Zitronensäureoxydation mit Mangan(III)-sulfat und mit Rücksicht auf die die Beständigkeit des verwendeten Reagens beeinflussenden Faktoren, wurde für die analytische Verwertung der untersuchten Reaktion der im experimentellen Teil angeführte Vorgang empfohlen. Die Korrektheit und Reproduzierbarkeit dieses Verfahrens wird in Tabelle I dokumentiert.

### DISKUSSION

Auf Grund der ermittelten Reaktionskinetik und der Analogie mit der Oxydation der übrigen  $\alpha$ -Hydroxysäuren<sup>10,11</sup> kann für die Zitronensäureoxydation mit Mangan(III)-sulfat ein Mechanismus vorgeschlagen werden, der die reversible Komplexbildung der zu oxydierenden Substanz mit dem Oxydationsmittel voraussetzt, der

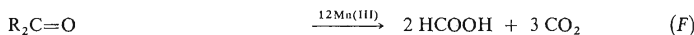
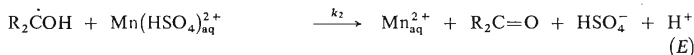
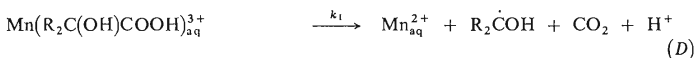
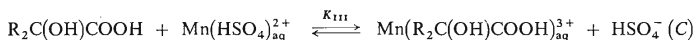
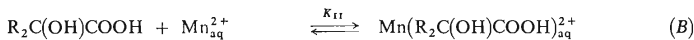
TABELLE I

Korrektheit und Reproduzierbarkeit der indirekten Bestimmung der Zitronensäure mit Mangan(III)-sulfat

Zitronensäure		Standardabweichung mg
gegeben mg	gefunden mg <sup>a</sup>	
3,752	3,743	0,019
7,505	7,511	0,003
11,258	11,287	0,005

<sup>a</sup> Die gefundenen Werte stellen den Mittelwert von 10 Bestimmungen vor, aus denen auch die Standardabweichung berechnet wurde.

in dem die Geschwindigkeit bestimmenden Reaktionsschritt unter Bildung des freien Radikals zerfällt. Dieses Radikal wird sofort wieder zu  $\beta$ -Ketoglutar säure oxydiert; sie unterliegt einer ganzen Reihe Oxydationsfolgereaktionen, durch die sie bis zur Ameisensäure, zu Kohlendioxid und Wasser oxydiert werden. Das beobachtete Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsender Mangan(II)-ionenkonzentration kann mit der reversiblen Komplexbildung der Zitronensäure mit zweiwertigem Mangan erklärt werden, die ein Absinken der freien  $\alpha$ -Hydroxysäure zur Folge hat. Der vorgeschlagene Mechanismus kann mit folgenden Gleichungen beschrieben werden:



(Der Index aq bedeutet, daß die in Betracht gezogenen Ionen in der Lösung hydratisiert sind.) Für die Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{II}}$  und  $K_{\text{III}}$  ergeben sich aus den Gleichungen (B) und (C) die Beziehungen

$$K_{\text{II}} = [\text{Mn}(\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH})_{\text{aq}}^{2+}] / [\text{Mn}_{\text{aq}}^{2+}] [\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}]_f \quad (1)$$

$$K_{\text{III}} = [\text{Mn}(\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH})_{\text{aq}}^{3+}] [\text{HSO}_4^-] / [\text{Mn}(\text{HSO}_4)_{\text{aq}}^{2+}] [\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}]_f \quad (2)$$

Für die Gesamtkonzentration der Zitronensäure, des zwei- und dreiwertigen Mangans können folgende Beziehungen geschrieben:

$$C_{\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}} = [\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}]_f + [\text{Mn}(\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH})_{\text{aq}}^{2+}] + [\text{Mn}(\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH})_{\text{aq}}^{3+}] \quad (3)$$

$$C_{\text{Mn(II)}} = [\text{Mn}_{\text{aq}}^{2+}] + [\text{Mn}(\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH})_{\text{aq}}^{2+}] \quad (4)$$

$$C_{\text{Mn(III)}} = [\text{Mn}(\text{RSO})_{\text{aq}}^{2+}] + [\text{Mn}(\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH})_{\text{aq}}^{3+}] \quad (5)$$

(Der Index  $f$  bedeutet, daß es sich um die Konzentration freier, also in keinem Komplex, weder mit zweiwertigem, noch mit dreiwertigem Mangan gebundener Zitronensäure handelt).

Unter der Voraussetzung, daß durch den die Geschwindigkeit bestimmenden Reaktionsschritt der Zerfall der oxydierten Substanz mit dem Oxydationsmittel vor sich geht, kann für die Geschwindigkeit der untersuchten Reaktion die Beziehung

$$-dC_{Mn(III)}/dt = nk_1[Mn(R_2C(OH)COOH)_{aq}^{3+}], \quad (6)$$

geschrieben werden wo  $n$  den Verbrauch an dreiwertigem Mangan in val auf 1 mol Zitronensäure, d. i. 14, bedeutet.

Durch Einsetzen der Beziehung (5) in den Begriff (2) erhält man nach entsprechender Umformung für die Gleichgewichtskonzentration des Komplexes von Zitronensäure mit dem Oxydationsmittel die Beziehung

$$[Mn(R_2C(OH)COOH)_{aq}^{3+}] = \frac{K_{III}C_{Mn(III)}[R_2C(OH)COOH]_f}{[HSO_4^-] + K_{III}[R_2C(OH)COOH]_f}, \quad (7)$$

durch dessen Einsetzen in die Gleichung (6) man den Ausdruck

$$[-dC_{Mn(III)}]/dt = \frac{nk_1K_{III}C_{Mn(III)}[R_2C(OH)COOH]_f}{[HSO_4^-] + K_{III}[R_2C(OH)COOH]_f} \quad (8)$$

erhält.

Mit Rücksicht darauf, daß bei allen Messungen mit Bezug auf die Konzentration des dreiwertigen Mangans ein Zitronensäureüberschuß herangezogen wurde, kann in der Gleichung (3) die Konzentration des Komplexes der Zitronensäure mit dreiwertigem Mangan vernachlässigt werden, wodurch der Ausdruck

$$C_{R_2C(OH)COOH} = [R_2C(OH)COOH]_f + [Mn(R_2C(OH)COOH)_{aq}^{2+}] \quad (9)$$

erhalten wird.

Durch die Lösung des Systems der Gleichungen (1), (4) und (7) erhält man für die Konzentration der freien Zitronensäure die quadratische Gleichung

$$K_{II}[R_2C(OH)COOH]_f^2 + (1 + K_{II}C_{Mn(II)} - K_{II}C_{R_2C(OH)COOH}) \cdot [R_2C(OH)COOH]_f - C_{R_2C(OH)COOH} = 0 \quad (10)$$

durch die ermöglicht wird, die Konzentration der freien Zitronensäure aus der bekannten Gesamtkonzentration dieser Substanz und aus der Gesamtkonzentration



des zweiwertigen Mangans unter der Voraussetzung zu berechnen, daß die Gleichgewichtskonstante  $K_{II}$  der Reaktion (B) bekannt ist.

Mit Rücksicht darauf, daß mit der Ausnahme der Bestimmung der Reaktionsordnung mit Bezug auf die Zitronensäurekonzentration stets der ordnungsmäßige Überschuß des zweiwertigen Mangans mit Bezug auf die Zitronensäurekonzentration zur Anwendung gelangte, kann in der Beziehung (I)  $[Mn_{aq}^{2+}]$  mit der Gesamtkonzentration des zweiwertigen Mangans  $C_{Mn(II)}$  identifiziert werden, so daß diese Beziehung in die Form

$$K_{II} = [MnR_2C(OH)COOH]_{aq}^{2+} / C_{Mn(II)} [R_2C(OH)COOH]_f \quad (11)$$

übergeht.

Durch Lösen des Systems der Gleichung (9) und (11) erhält man für die Zitronensäurekonzentration die Beziehung

$$[R_2C(OH)COOH]_f = C_{R_2C(OH)COOH} / (1 + K_{II} C_{Mn(II)}), \quad (12)$$

durch deren Einsetzen in den Ausdruck (8) für die Geschwindigkeit der untersuchten Reaktion der Ausdruck

$$-(dC_{Mn(III)})/dt = \frac{nk_1 K_{III} C_{R_2C(OH)COOH} C_{Mn(III)}}{[HSO_4^-] (1 + K_{II} C_{Mn(II)}) + K_{III} C_{R_2C(OH)COOH}}, \quad (13)$$

erhalten wird, der, wie bereits angeführt, unter der Voraussetzung des ordnungsgemäßen Überschusses des zweiwertigen Mangans mit Bezug auf die Zitronensäure gilt. Da die Stabilität des Reagens die Gegenwart eines großen Mangan(II)-ionenüberschusses erfordert<sup>4</sup>, kann konstatiert werden, daß diese Bedingungen bei der analytischen Verwertung der untersuchten Reaktion stets erfüllt werden.

Wie in Übereinstimmung mit der Beziehung (13) festgestellt wurde, ist die untersuchte Reaktion unter den gegebenen Bedingungen mit Bezug auf die Konzentration des dreiwertigen Mangans eine Reaktion erster Ordnung.

Da sich die Gesamtkonzentration der Zitronensäure, des zweiwertigen Mangans, sowie der  $H^+$  und  $HSO_4^-$ -Ionen unter diesen Bedingungen im Reaktionsverlauf praktisch nicht ändert, geht die Gleichung (13) in die Form

$$-(dC_{Mn(III)})/dt = k' C_{Mn(III)}, \quad (14)$$

wo

$$k' = \frac{nk_1 K_{III} C_{R_2C(OH)COOH}}{[HSO_4^-] (1 + K_{II} C_{Mn(II)}) + K_{III} C_{R_2C(OH)COOH}}, \quad (15)$$

über.

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

$$1/k' = \frac{[\text{HSO}_4^-]}{\bar{n}k_1 K_{\text{III}} C_{\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}}} + \frac{K_{\text{II}} [\text{HSO}_4^-] C_{\text{Mn(II)}}}{nk_1 K_{\text{III}} C_{\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}}} + 1/nk_1, \quad (16)$$

die in Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten Abhängigkeit folgendermaßen lautet:

$$1/k' = 0,47 + 5,35[\text{HSO}_4^-]. \quad (17)$$

Durch Vergleichen der Beziehung (16) und (17) erhält man die Ausdrücke

$$0,47 = 1/nk_1 \quad (18)$$

und

$$5,35 = 1 + K_{\text{II}} C_{\text{Mn(II)}} / nk_1 K_{\text{III}} C_{\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}}, \quad (19)$$

so daß man für den Ausdruck  $nk_1$  den Wert  $2,13 \text{ min}^{-1}$  erhält, aus dem sich ergibt, daß  $k_1 = 0,152 \text{ min}^{-1}$ .

Die Beziehung (16) steht in Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten Tatsache, daß die Geschwindigkeit der untersuchten Reaktion mit der Wasserstoffionenkonzentration nicht in Zusammenhang steht und der experimentell ermittelten Abhängigkeit

$$1/k' = 6,88 + 65,3 C_{\text{Mn(II)}}. \quad (20)$$

entspricht.

Durch Vergleichen der Beziehungen (16) und (20) erhält man die Beziehungen

$$6,88 = [\text{HSO}_4^-] / nk_1 K_{\text{III}} \cdot C_{\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}} + 1/nk_1 \quad (21)$$

$$65,3 = K_{\text{II}} [\text{HSO}_4^-] / nk_1 K_{\text{III}} \cdot C_{\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}}. \quad (22)$$

Durch Einsetzen der Werte  $nk_1 = 2,13 \text{ min}^{-1}$ ,  $[\text{HSO}_4^-] = 4,28 \text{ M}$  und  $C_{\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}} = 91,10^{-4} \text{ M}$  in die Gleichung (21) und (22) und durch Lösen dieses Systems der Gleichungen mit Bezug auf die Unbekannten  $K_{\text{II}}$  und  $K_{\text{III}}$  erhält man für  $K_{\text{II}} = 10,2 \text{ mol}^{-1}$  und  $K_{\text{III}} = 34,5$ .

Berechnet man nun die rechte Seite des Ausdruckes (19) mit Hilfe von  $K_{\text{II}}$ ,  $K_{\text{III}}$  und des Wertes  $C_{\text{Mn(II)}} = 0,281 \text{ M}$ , erhält man den Wert  $5,78 \text{ min mol}^{-1}$ , der mit dem experimentell ermittelten Wert  $5,35 \text{ min mol}^{-1}$  in guter Übereinstimmung steht.

Durch Einsetzen von  $K_{\text{II}} = 10,2$  und  $C_{\text{Mn(II)}} = 0,281 \text{ M}$  in die Gleichung (10) und Lösen dieser quadratischen Gleichung erhält man für die Konzentration der

freien Zitronensäure in Abhängigkeit von der gesamten Zitronensäure folgende Werte:

$C_{R_2C(OH)COOH} \cdot 10^{-4}$ (mol/l):	91	182	273	364	455
$[R_2C(OH)COOH]_f \cdot 10^4$ (mol/l):	24	49	74	101	129

In Abb. 1 ist dann die Abhängigkeit des reziproken Wertes der Geschwindigkeitskonstanten der pseudoersten Ordnung von der Konzentration der freien Zitronensäure veranschaulicht. Die Kreise stellen die experimentell ermittelten Werte vor, während die Gerade die durch Einsetzen von  $K_{III} = 34,5$  und  $[HSO_4^-] = 4,28M$  in die Beziehung

$$1/k' = [HSO_4^-]/nk_1K_{III} \cdot 1/[R_2C(OH)COOH]_f + nk_1 \quad (23)$$

die Punkte verbindet, die man nach Umformung aus der Beziehung (8) erhält, wenn vorausgesetzt wird, daß im Reaktionsverlauf lediglich die Konzentration des dreiwertigen Mangans sich ändert. Die gute Übereinstimmung der experimentellen Punkte mit den theoretisch berechneten Werten ist als weiterer Beweis für die Korrektheit des vorgeschlagenen Mechanismus anzusehen.

Auf Grund des vorgeschlagenen Mechanismus kann der ungünstige Sauerstoffeinfluß auf den Verlauf dieser Reaktion damit erklärt werden, daß übergangsweise die freien Radikale nicht nur mit dem verwendeten Oxydationsmittel, sondern auch mit dem in der Lösung gelösten Sauerstoff reagieren. Diese Nebenreaktion hat dann einen niedrigeren Verbrauch an dreiwertigem Mangan im Vergleich mit dem theoretisch erwarteten zur Folge.

Wie also aus den oben angeführten Bemerkungen hervorgeht, kann der nichtstöchiometrische Oxydationsverlauf einer Reihe organischer Substanzen, die die

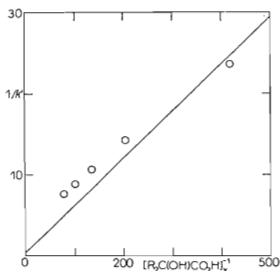


ABB. 1

Abhängigkeit des reziproken Wertes der Geschwindigkeitskonstanten (in min) der pseudoersten Ordnung von dem reziproken Wert der Konzentration der freien Zitronensäure (in mol<sup>-1</sup> l)

Notwendigkeit der Verwendung empirischer Oxydationsäquivalente erfordern, dadurch beseitigt werden, daß die Oxydation unter Nichtzutritt von Sauerstoff durchgeführt wird.

## LITERATUR

1. Tanino K.: *Rika Gaku Kenkyusko Hokoku* 38, 662 (1962); *Chem. Abstr.* 61, 2482c (1964).
2. Wadhwa M. K., Bose S.: *Proc. Nat. Acad. Sci., India, Sect. A*, 52, 160 (1972); *Chem. Abstr.* 80, 66515e (1974).
3. Prasad G.: *Bull. Chem. Soc. Jap.* 38, 882 (1965). *Chem. Abstr.* 63, 6370 g (1965).
4. Berek J., Berka A., Korečková J.: *Chem. Anal. (Warsaw)* 20, 749 (1975).
5. Berka A., Hilgard S.: *Microchem. Acta* 174 (1966).
6. Berka A., Konopásek J.: *Microchem. Acta* 405 (1968).
7. Berek J., Beneš P., Berka A.: *diese Zeitschrift* 43, 2555 (1978).
8. Bricker C. E., Johnson H. R.: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 17, 400 (1945).
9. Grant W. A.: *Anal. Chem.* 20, 267 (1948).
10. Kemp T. J., Waters W. A.: *J. Chem. Soc.* 1192 (1964).
11. Srivastava T. N.: *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* 211, 251 (1959).

Übersetzt von K. Grundfest.