

OXYDATION VON ZITRONENSÄURE MIT HEXAAQUAMANGAN(III)-IONEN IM NICHTKOMPLEXEN PERCHLORSÄUREMEDIUM*

Jiří BAREK, Antonín BERKA und Alena POKORNÁ

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

Eingegangen am 6. Juli 1978

Wie festgestellt wurde, wird Zitronensäure mittels Hexaaquamangan(III)-ionen unter Austausch von 14 Elektronen zu Ameisensäure und Kohlendioxid oxydiert, es wird die Kinetik dieser Reaktion untersucht und ihr Mechanismus vorgeschlagen. Auf Grund dieser Erkenntnisse wurde dann der Optimalvorgang für die Mikrobestimmung von Zitronensäure vorgeschlagen, die auf ihrer Oxydation mit einem Überschuß an Hexaaquamangan(III)-ionen und auf ihrer potentiometrischen Rücktitration des nichtumgesetzten Reagens mit Eisen(II)-sulfat beruht.

In der vorhergehenden Mitteilung dieser Serie¹ wurde unsere Aufmerksamkeit auf die Reaktion der Zitronensäure mit Mangan(III)-sulfat gerichtet, wobei die geeigneten Bedingungen für die Verwendung dieser Reaktion zur Zitronensäurebestimmung gefunden wurden. Der Versuch, diese Reaktion im Mikromaßstab zu verwerten, war jedoch nicht erfolgreich, und zwar mit Rücksicht auf das markante Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Verringerung der Anfangskonzentration der Reaktanten².

Mit Rücksicht darauf, daß die Oxydationsgeschwindigkeit organischer Substanzen in Gegenwart von mit dreiwertigem Mangan stabile Komplexe bildenden Verbindungen erheblich vermindert ist³, wurde unsere Aufmerksamkeit in der vorliegenden Arbeit auf die Reaktion der Zitronensäure mit Hexaaquamangan(III)-ionen im nicht komplexen Perchlorsäuremedium gerichtet.

EXPERIMENTELLER TEIL

Reagentien und Apparatur

Die Maßlösungen von Hexaaquamangan(III)-ionen mit verschiedener Normalität im Medium der erforderlichen Konzentration der Perchlorsäure und des Mangan(II)-perchlorats wurden

* XII. Mitteilung in der Reihe Oxydation organischer Substanzen mit Verbindungen des dreiwertigen Mangans; XI. Mitteilung: diese Zeitschrift 44, 1134 (1979).

mittels früher beschriebenen Verfahrens hergestellt⁴. Der 0,1N- und 0,01N-Titer des Eisen(II)-sulfats wurde täglich mit Hilfe von Dichromat ermittelt. Die Zitronensäurelösung von verschiedener Normalität ($\text{val} = \text{mol}/14$) wurde durch Lösen einer präzise abgewogenen Substanzmenge in destilliertem Wasser und Auffüllen auf 1 Liter hergestellt. Ihr Titer wurde permanganometrisch kontrolliert⁵.

Die potentiometrischen Titrations wurden mit Hilfe des Elektronenmillivoltmeters „Acidimetr“ (Druopta, Prag) unter Verwendung einer Platinelektrode als Indikator- und einer gesättigten Kalomelektrode als Bezugslektrode durchgeführt. Die polarographischen Messungen wurden mittels „Polarograph LP 7 (Laboratorní přístroje, Prag) im temperierten Ganzglasgefäß vorgenommen. Es wurde eine Quecksilbertropfelektrode als Indikator- und eine gesättigte Kalomelektrode als Bezugslektrode herangezogen. Die Lösungen wurden mittels Stickstoffs von Luftsauerstoff befreit. Zur Aufrechterhaltung der konstanten Temperatur diente der „Ultra Thermostat U 10“ (Mechanik Prüfgeräte, Medingen DDR).

Arbeitsgang

Untersuchung der Reaktionsstöchiometrie. Beim Messen des Verbrauchs an Oxydationsreagens von der Zeit unter Sauerstoffzutritt wurden 20,00 ml 0,005N Hexaaquamangan(III)-ionenlösung in 6M Perchlorsäure und 0,4M Mangan(II)-perchlorat mit 5,00 ml 0,01N Zitronensäure ($\text{val} = \text{mol}/14$) versetzt, die Lösung wurde bei Raumtemperatur abstehen gelassen und nach Ablauf einer gewissen Zeit wurde das nichtumgesetzte Reagens mittels potentiometrischer Titration mit 0,01M Eisen(II)-sulfat bestimmt. Gleichzeitig wurde ein Blindversuch durchgeführt, worauf der Reagensverbrauch in Val auf 1 mol Zitronensäure aus dem Unterschied des Verbrauchs beim Blindversuch und der eigentlichen Bestimmung ermittelt wurde. Bei der Oxydation in inerter Atmosphäre wurde analog unter Verwendung der früher beschriebenen Versuchsanordnung vorgegangen⁶.

Untersuchung der Reaktionskinetik. Die Reaktionskinetik wurde durch Messen der Abhängigkeit der Limitdiffusionsströmung des dreiwertigen Mangans von der Zeit beim konstanten Einsetzen einer Spannung von 100 mV untersucht. Wie vorher angedeutet wurde, ist der unter diesen Bedingungen gemessene Strom der Hexaaquamangan(III)-ionenkonzentration direkt proportional.

Der Messungsvorgang war folgender: In das auf 20°C thermostatisierte Gefäß wurden 10,00 ml frisch hergestellte Zitronensäure entsprechender Molarität im Medium einer gewissen Konzentration von Perchlorsäure, Mangan(II)-perchlorat und ggf. vorher auf 20°C temperiertem Natriumperchlorat abgemessen. Die Lösung wurde 15 min mit Stickstoff durchperlt, worauf sie schnell mit 1,00 ml 0,005M Hexaaquamangan(III)-ionen im Medium mit einer bestimmten Konzentration von Perchlorsäure, Mangan(II)-perchlorat und ggf. Natriumperchlorat versetzt wurde. Diese Lösung wurde gleichfalls vorher auf 20°C temperiert und mittels Stickstoffdurchperlens vom Sauerstoff befreit. Gleichzeitig mit der Zugabe des Oxydationsmittels wurde durch Einrücken der Schreiber in Gang gesetzt, worauf das Reaktionsgemisch zwecks gründlicher Durchmischung noch 30 s mit Stickstoff durchperlt wurde. Dann wurde Stickstoff über den Spiegel der zu messenden Lösung geleitet. Die Anfangskonzentrationen der einzelnen Komponenten der Reaktionslösung wurden aus der Konzentration dieser Substanzen in der Lösung der Zitronensäure und der Hexaaquamangan(III)-ionen berechnet.

Analytische Verwertung der Reaktion

Für die indirekte Mikrobestimmung der Zitronensäure mittels der Hexaaquamangan(III)-ionenmaßlösung wurde folgendes Verfahren vorgeschlagen. In einen Erlenmeyerschiffkolben werden

20,00 ml 0,005M Lösung von Hexaaquamangan(III)-ionen im Medium von 6M Perchlorsäure und 0,4M Mangan(II)-perchlorat eingemessen. Diese Lösung wird 15 min mit Stickstoff durchperlt, worauf ihr 5,00 ml 0,3–1,2 mg Zitronensäure enthaltende Lösung zugegeben wird, die ebenfalls vorher mit Stickstoff durchperlt wurde. Nach einer Zeitdauer von 4 Std., während der die inerte Atmosphäre aufrecht erhalten wird, wird der nichtumgesetzte Überschuß an Oxydationsmittel mittels potentiometrischer Titration mit 0,01M Eisen(II)-sulfat bestimmt. Gleichzeitig wird ein Blindversuch durchgeführt, worauf die Zitronensäuremenge in der untersuchten Lösung aus dem Unterschied des Verbrauchs beim Blindversuch und der der eigentlichen Bestimmung berechnet wird. 1 ml 0,01M Eisen(II)-sulfat entspricht 150,10 µg Zitronensäure (Monohydrat).

ERGEBNISSE

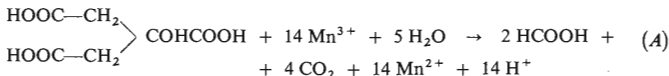
Untersuchung der Reaktionsstöchiometrie

Es wurde folgende Abhängigkeit des Hexaaquamangan(III)-Ionenverbrauchs von der Zeit ermittelt:

Zeit, min	10	30	60	120	240	360
Oxydationsstufe, a)	9,12	10,56	10,86	11,25	10,99	11,30
val/mol b)	12,56	13,33	13,73	14,04	14,00	14·02

a) bei Sauerstoffzufuhr, b) ohne Sauerstoffzufuhr.

Wie aus dieser Abhängigkeit hervorgeht, wird Zitronensäure ohne Sauerstoffzufuhr auf gleiche Weise wie beim Einwirken von Mangan(III)-sulfat¹ unter Austausch von 14 Elektronen quantitativ oxydiert, wobei es sich bei den entstehenden Oxydationsprodukten nicht um im merklichen Maß durch Hexaaquamangan(III)-Ionen weiter oxydierte handelt. Die Stöchiometrie dieser Reaktion kann demnach durch die Gleichung



ausgedrückt werden. Der ungünstige Einfluß des Sauerstoffs auf den Reaktionsverlauf kann auf gleiche Weise wie in den vorhergehenden Mitteilungen^{1,6} mit seiner Reaktion mit den übergangsmäßig entstehenden freien Radikalen erklärt werden, ein Umstand, der einen geringeren Verbrauch des Oxydationsmittels zur Folge hat.

Untersuchung der Reaktionskinetik

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der Hexaaquamangan(III)-Ionen. Es wurde die Abhängigkeit der Limitdiffusionsströmung des dreiwertigen Mangans von der Zeit bei nachfolgenden Anfangskonzentrationen

der Lösungskomponenten gemessen. $C_{Mn(III)} = 0,45 \cdot 10^{-3}M$, $C_{R_2C(OH)COOH} = 4,545 \cdot 10^{-3}M$ ($R = -CH_2COOH$), $[H^+] = 6M$, $[ClO_3^-] = 6,80M$, $C_{Mn(II)} = 0,4M$. Unter diesen Umständen kann vorausgesetzt werden, daß die Konzentrationen aller Lösungskomponenten mit Ausnahme der Konzentration des dreiwertigen Mangans während der Reaktion praktisch konstant bleiben.

Durch Auftragen des Ausdrucks in I_1 , wo es sich bei I_1 um den Wert der Strömung in den Skalateilstrichen in der Zeit t handelt, wurde gegen die Zeit eine Gerade gewonnen, wodurch der Beweis erbracht wird, daß es bei der untersuchten Reaktion, mit Rücksicht auf die Konzentration der Hexaaquamangan(III)-ionen, um eine Reaktion erster Ordnung geht. Für die aus dem Richtungskoeffizienten gewonnenen Geraden ($tg \alpha$) wurden für die Geschwindigkeitskonstanten der pseudoersten Ordnung k' ($k' = -tg \alpha$) der Wert $0,50 \text{ min}^{-1}$ errechnet.

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Zitronensäurekonzentration. Analog wie im vorhergehenden Fall wurde die Reaktionsgeschwindigkeit beim 5–30-fachen molaren Zitronensäureüberschuß mit Bezug auf das dreiwertige Mangan gemessen. Die aus den Geschwindigkeitskonstanten der pseudoersten Ordnung berechneten Werte in Abhängigkeit von der Zitronensäuregesamtzentration betragen:

$C_{R_2C(OH)COOH} \cdot 10^4, \text{ mol/l}$	22,73	45,45	68,18	90,90	113,63	136,36
$k', \text{ min}^{-1}$	0,39	0,50	0,56	0,60	0,64	0,67

Mit Rücksicht auf den Charakter der ermittelten Abhängigkeit wurde der reziproke Wert der Geschwindigkeitskonstanten der pseudoersten Ordnung gegen den reziproken Wert der Zitronensäurekonzentration aufgetragen. Beim Diagramm dieser Abhängigkeit handelt es sich um eine Gerade, die auf der Achse $1/k'$ einen Abschnitt von $1,48 \text{ min}$ ausschneidet und dessen Richtungskoeffizient $0,003 \text{ min/mol l}^{-1}$ beträgt.

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Mn^{2+} -Ionenkonzentration. Auf gleiche Weise wie in den vorhergehenden Fällen wurde die Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedener Konzentration des zweiwertigen Mangans, das der Lösung in Form von Mangan(II)-perchlorat zugegeben wurde, gemessen. Die Ionenstärke wurde auf den konstanten Wert von $7,2M$ durch Zugabe der entsprechenden Menge von Natriumperchlorat gehalten, das, wie festgestellt wurde, keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt.

Die berechneten Werte der Geschwindigkeitskonstanten der pseudoersten Ordnung der Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration des zweiwertigen Mangans betragen:

$C_{Mn(II)}, \text{ mol/l}$:	0,4	0,32	0,24	0,16	0,08
$k', \text{ min}^{-1}$:	0,50	0,61	0,68	0,81	0,93

Mit Rücksicht auf den Charakter der ermittelten Abhängigkeit wurde der reziproke Wert der Geschwindigkeitskonstanten der pseudoersten Ordnung gegen die Mangan(II)-Ionenkonzentration aufgetragen. Beim Diagramm dieser Abhängigkeit handelt es sich um eine Gerade, die auf der Achse $1/k'$ einen Abschnitt von 0,8 min ausschneidet und deren Richtungskoeffizient den Wert von $2,7 \text{ min/mol}^{-1} \text{ l}$ aufweist.

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der H^+ -Konzentration. Auf gleiche Weise wie in den vorhergegangenen Fällen wurde die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der pseudoersten Ordnung von der Wasserstoffionenkonzentration gemessen. Die ClO_4^- -Ionenkonzentration wurde durch Zugabe von Natriumperchlorat auf den konstanten Wert von 6,8M gehalten. Es wurde folgende Abhängigkeit festgestellt:

$[\text{H}_{\text{aq}}^+]$, mol l ⁻¹	2	3	4	5	6
k' , min ⁻¹	0,24	0,31	0,33	0,39	0,50

Der graphische Ausdruck dieser Abhängigkeit ist eine Gerade, die auf der Achse k' einen Abschnitt von $0,24 \text{ min}^{-1}$ ausschneidet und deren Richtungskoeffizient den Wert von $0,06 \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$ aufweist.

Analytische Verwertung der Reaktion

Auf Grund der oben angeführten Erkenntnisse wurde für die indirekte maßanalytische Zitronensäurebestimmung das im experimentellen Teil angeführte Verfahren empfohlen. Die Korrektheit und Reproduzierbarkeit der auf diese Weise durchgeführten Bestimmung ist in Tabelle I angeführt.

TABELLE I

Korrektheit und Reproduzierbarkeit der indirekten Zitronensäurebestimmung mittels einer Maßlösung der Hexaaquamangan(III)-ionen

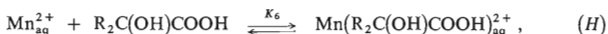
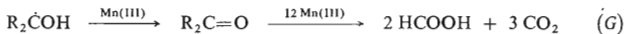
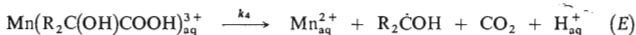
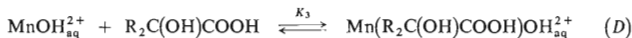
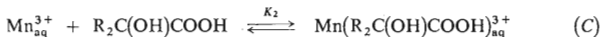
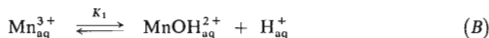
Zitronensäure		Standardabweichung	
Gegeben, μg	gefunden, μg^a	Δ rel, %	μg
375,3	371,4	-1,04	2,7
750,5	752,1	0,21	2,5
1 125,8	1 126,2	+0,04	1,8

^a Die gefundenen Werte stellen den Mittelwert von 7 Bestimmungen vor, aus denen auch die Standardabweichungen berechnet wurden.

DISKUSSION

Auf Grund der ermittelten Abhängigkeit des Oxydationsmittelverbrauchs von der Zeit wurde festgestellt, daß die Zitronensäure durch Hexaaquamangan(III)-ionen, ähnlich wie durch Mangan(III)-sulfat¹, unter Austausch von 14 Elektronen zu Kohlendioxid und Ameisensäure oxydiert wird, die keiner weiteren Oxydation unterliegt.

Auf Grund der bei der Untersuchung der Zitronensäureoxydation mittels Hexaaquamangan(III)-ionen ermittelten Werte und auf Grund der Analogie mit dem Mechanismus der Zitronensäure mittels Mangan(III)-sulfat¹ wurde für die untersuchte Reaktion ein Mechanismus vorgeschlagen, der die reversible Bildung eines Zitronensäurekomplexes mit dreiwertigen Mangan voraussetzt, wobei sich dieser im die Geschwindigkeit bestimmenden Reaktionsschritt unter Entstehen eines freien Radikals zersetzt. Das Radikal wird dann schnell weiter über die β -Ketoglutar säure, Kohlendioxid und Wasser oxydiert. Die Retardation durch Mangan(II)-ionen kann dann durch die reversible Bildung des Zitronensäurekomplexes mit Mangan(II)-ionen erklärt werden. Dieser Mechanismus kann mit Hilfe nachstehender Gleichungen beschrieben werden.



angenommen werden, wo $\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$ Zitronensäure und $\text{R}_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ ein durch deren Oxydation entstandenes freies Radikal bedeutet.

Unter der Voraussetzung, daß die die Geschwindigkeit bestimmenden Reaktionsschritte von der Gleichung (E) und (F) beschrieben werden, kann für die resultierende Reaktionsgeschwindigkeit die Beziehung

$$-\left(\frac{dC_{\text{Mn(III)}}}{dt}\right) = nk_4[\text{Mn}(\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH})_{\text{aq}}^{3+}] + nk_5[\text{Mn}(\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH})\text{OH}_{\text{aq}}^{2+}] \quad (I)$$

wo die eckigen Klammern bedeuten, daß es sich um die Gleichgewichtskonzentrationen der angeführten Substanz handelt und $n = 14$ die Gesamtzahl der ausgetauschten Elektronen ist.

Aus den Gleichungen (B), (C), (D) und (H) geht hervor, daß für $[\text{Mn}(\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{COOH})_{\text{aq}}^{3+}]$, $[\text{Mn}(\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH})\text{OH}_{\text{aq}}^{2+}]$, $[\text{MnOH}_{\text{aq}}^{2+}]$ und $[\text{Mn}(\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{COOH})_{\text{aq}}]^{3+}$ gelten die Ausdrücke

$$[\text{Mn}(\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH})_{\text{aq}}^{3+}] = K_2[\text{Mn}_{\text{aq}}^{3+}] [\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}] \quad (2)$$

$$[\text{Mn}(\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH})\text{OH}_{\text{aq}}^{2+}] = K_3[\text{MnOH}_{\text{aq}}^{2+}] [\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}] \quad (3)$$

$$[\text{MnOH}_{\text{aq}}^{2+}] = K_1[\text{Mn}_{\text{aq}}^{3+}]/[\text{H}_{\text{aq}}^+] \quad (4)$$

$$[\text{Mn}(\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH})_{\text{aq}}^{2+}] = [K_6[\text{Mn}_{\text{aq}}^{2+}] [\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}] \quad (5)$$

Für die Gesamtkonzentration der Zitronensäure kann die Beziehung

$$C_{\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}} = [\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}] + [\text{Mn}(\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH})_{\text{aq}}^{2+}] + \\ + [\text{Mn}(\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH})_{\text{aq}}^{3+}] + [\text{Mn}(\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH})\text{OH}_{\text{aq}}^{2+}] \quad (6)$$

geschrieben werden. Unter den gegebenen Bedingungen, bei denen sich die Zitronensäure im stellenmäßigen Molüberschuß mit Bezug auf das dreiwertige Mangan befindet, kann in der Gleichung (6) $[\text{Mn}(\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH})_{\text{aq}}^{3+}]$ und $[\text{Mn}(\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{COOH})\text{OH}_{\text{aq}}^{2+}]$ vernachlässigt werden, so daß der Ausdruck (7)

$$C_{\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}} = [\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}] + [\text{Mn}(\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH})_{\text{aq}}^{2+}] \quad (7)$$

erhalten wird, durch dessen Einsetzen in die Gleichung (5) sich die Beziehung

$$[\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}] = C_{\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}}/1 + K_6 C_{\text{Mn(II)}} \quad (8)$$

ergibt, da $[\text{Mn}_{\text{aq}}^{2+}]$ unter den gegebenen Bedingungen mit $C_{\text{Mn(II)}}$ identifiziert werden kann.

Für die Gesamtkonzentration des dreiwertigen Mangans kann die Beziehung

$$C_{\text{Mn(III)}} = [\text{Mn}_{\text{aq}}^{3+}] + [\text{MnOH}_{\text{aq}}^{2+}] + [\text{Mn}(\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH})_{\text{aq}}^{3+}] + \\ + [\text{Mn}(\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH})\text{OH}_{\text{aq}}^{2+}] \quad (9)$$

geschrieben werden, die nach der Verwendung der Gleichung (2), (3) und (4) nach

Umformung in die Form

$$[\text{Mn}_{\text{aq}}^{3+}] = C_{\text{Mn(III)}} [\text{H}_{\text{aq}}^+]/[\text{H}_{\text{aq}}^+] + K_1 + K_2[\text{H}_{\text{aq}}^+] [\text{R}_2\text{C(OH)COOH}] + K_1K_3[\text{R}_2\text{C(OH)COOH}] \quad (10)$$

überführt werden kann.

Für die Geschwindigkeit der untersuchten Reaktion erhält man bei der Benützung der Gleichung (8) und (10) folgende Gleichung:

$$-(dC_{\text{Mn(III)}}/dt) = \{(nk_4K_2[\text{H}_{\text{aq}}^+] + nk_5K_3K_1) \cdot C_{\text{Mn(III)}} \cdot C_{\text{R}_2\text{C(OH)COOH}}\} : \{(1 + K_6 C_{\text{Mn(III)}}) (K_1 + [\text{H}_{\text{aq}}^+]) + (K_2[\text{H}_{\text{aq}}^+] + K_1K_3) \cdot C_{\text{R}_2\text{C(OH)COOH}}\} \quad (11)$$

Unter der Voraussetzung, daß die Konzentration der Zitronensäure, der Wasserstoffionen und des zweiwertigen Mangans stellenmäßig höher ist als die Konzentration des dreiwertigen Mangans, kann angenommen werden, daß sie sich im Verlauf der Reaktion nicht ändert, so daß die Gleichung (11) in Form (12)

$$-dC_{\text{Mn(III)}}/dt = k' C_{\text{Mn(III)}} \quad (12)$$

übergeht, wo

$$k' = \{(nk_4K_2[\text{H}_{\text{aq}}^+] + nk_5K_3K_1) C_{\text{R}_2\text{C(OH)COOH}}\} / \{(1 + K_6 C_{\text{Mn(III)}}) \cdot (K_1 + [\text{H}_{\text{aq}}^+]) + (K_2[\text{H}_{\text{aq}}^+] + K_1K_3) \cdot C_{\text{R}_2\text{C(OH)COOH}}\}, \quad (13)$$

wobei es sich bei k' um die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion einer pseudoersten Ordnung handelt.

In Übereinstimmung mit der Beziehung (12) wurde festgestellt, daß es sich bei der untersuchten Reaktion mit Bezug auf die Konzentration des dreiwertigen Mangans um eine Reaktion erster Ordnung handelt.

Unter der Voraussetzung der konstanten Konzentration des zweiwertigen Mangans und der Wasserstoffionen geht die Gleichung (13) in die folgende Form über

$$k' = a_1 \cdot C_{\text{R}_2\text{C(OH)COOH}} / (b_1 + c_1 C_{\text{R}_2\text{C(OH)COOH}}), \quad (14)$$

wo a_1 , b_1 , c_1 Konstante sind, bzw. nach Umformung in die Form

$$1/k' = (c_1/a_1) + (b_1/a_1) \cdot C_{\text{R}_2\text{C(OH)COOH}} \quad (15)$$

übergeht, die in Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten linearen Abhängigkeit $1/k'$ von $1/C_{\text{R}_2\text{C(OH)COOH}}$ steht.

Unter der Voraussetzung der konstanten Konzentration der Zitronensäure und der Wasserstoffionen geht die Gleichung (13) in die Form

$$k' = a_2 / (1 + K_6 C_{\text{Mn(II)}}) \cdot b_2 + c_2 \quad (16)$$

über wo a_2 , b_2 und c_2 Konstante sind, bzw. geht nach Umformung in die Form

$$1/k' = (c_2/a_2) + (b_2/a_2) + (b_2/a_2) K_6 C_{\text{Mn(II)}} \quad (17)$$

über, die in Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten linearen Abhängigkeit $1/k'$ von $C_{\text{Mn(II)}}$ steht.

Unter der Voraussetzung der konstanten Konzentration der Zitronensäure und der Mangan(II)-ionen geht die Gleichung (13) in die Form

$$k' = (a_3 [\text{H}_{\text{aq}}^+] + b_3) / (c_3 [\text{H}_{\text{aq}}^+] + 1) \quad (18)$$

über, wo a_3 , b_3 und c_3 Konstante sind. Für $c_3 [\text{H}_{\text{aq}}^+] \ll 1$ geht diese Beziehung in die Form $k' = a_3 [\text{H}_{\text{aq}}^+] + b_3$ über, die in Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten linearen Abhängigkeit k' von $[\text{H}_{\text{aq}}^+]$ steht.

Durch den vorgeschlagenen Mechanismus der Zitronensäureoxydation mit Hexa-aquamangan(III)-ionen ist die Möglichkeit gegeben, Optimalbedingungen für die analytische Verwertung dieser Reaktion vorzuschlagen. Zum Unterschied von der Oxydation mit Mangan(III)-sulfat¹ ist hier ein komplexbildendes Reagens nicht zugegen, das beim Entstehen des Komplexes der Zitronensäure mit dreiwertigem Mangan verdrängt werden muß. Dies hat beim Vergleich mit Mangan(III)-sulfat eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit bei der Oxydation zur Folge und ermöglicht die Anwendung der untersuchten Reaktion auch im Mikromaßstab.

LITERATUR

1. Barek J., Berka A., Pokorná A.: diese Zeitschrift 44, 1134 (1979).
2. Pokorná A.: *Dissertation*. Karlsuniversität, Prag 1976.
3. Barek J., Berka A.: Chem. Listy 69, 1056 (1975).
4. Barek J., Berka A., Korečková J.: Chem. Anal. (Warsaw) 20, 749 (1975).
5. Berka A., Hilgard S.: Mikrochim. Acta 174 (1966).
6. Barek J., Beneš P., Berka A.: diese Zeitschrift 43, 2555 (1978).

Übersetzt von K. Grundfest.