

- [41] Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1967, p. 249.
 [42] R. Barner, Dissertation Zürich 1962, p. 58.
 [43] L. Palfray & S. Sabetay, Bull. Soc. chim. France 1937, 950.
 [44] A. N. Dey, J. chem. Soc. 1937, 1057.
 [45] G. Wittig & U. Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 (1954).
 [46] G. Eglinton & M. C. Whiting, J. chem. Soc. 1950, 3650.
 [47] H. Suhr, «Anwendung der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie», Springer-Verlag 1965, p. 146–147.
 [48] F. E. King, T. J. King & L. C. Manning, J. chem. Soc. 1957, 563.

33. Zur Thermodynamik der Metallcarbonate

4. Mitteilung [1]

Potentiometrische Untersuchungen am System Mn^{2+} – CO_2 – H_2O

von H. Gamsjäger, W. Kraft und P. Schindler

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

(30. IX. 69)

Summary. The solubility and the complex equilibria in the system Mn^{2+} – CO_2 – H_2O have been investigated at 25°C in solutions of the constant ionic strength 3M (Na)ClO₄. From experimental data the following values for equilibrium constants and Gibbs free energies of formation are deduced:

$$\text{MnCO}_3(\text{ppt.}): \log[\text{Mn}^{2+}] \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot [\text{H}^+]^{-2} = 7,97 \pm 0,04 \quad (I = 3\text{M})$$

$$\Delta G_f^0_{298,2} = -194,11 \pm 0,034 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{MnHCO}_3^+: \log[\text{MnHCO}_3^+] [\text{Mn}^{2+}]^{-1} [\text{HCO}_3^-]^{-1} = 0,45 \pm 0,05 \quad (I = 3\text{M})$$

A predominance area diagram for the system Mn^{2+} – H_2O – $\text{CO}_2(\text{g})$ – $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ including $\text{MnCO}_3(\text{ppt.})$, α - MnS and Mn^{2+} is given.

1. Einleitung. – Die homogenen und heterogenen Gleichgewichte im System Mn^{2+} – CO_2 – H_2O spielen in der Geochemie und Lagerstättenkunde des Mangans eine wichtige Rolle. MnCO_3 (Rhodochrosit) kommt in verhältnismässig reiner Form als hydrothermale oder marin-sedimentäre Bildung in der Natur vor [2]. Viele oxidische Manganerze entstanden aus MnCO_3 -haltigem Ausgangsgestein [3]. Bei der Verwitterung wird Mangan aus Gesteinen und Mineralien wohl in erster Linie durch kohlen-säurehaltige Wässer gelöst und transportiert. Man vermutet neuerdings, dass Mangan einen verhältnismässig stabilen Hydrogencarbonato-Komplex MnHCO_3^+ bildet, der erheblich zur Löslichkeit beiträgt [2] [4]. Diese Ansicht stützt sich auf einen Hinweis von Näsänen [5], wonach der Einfluss des Carbonates bei der Titration von Carbonat-haltiger Alkalilauge mit MnCl_2 -Lösung erklärt werden kann, wenn man voraussetzt, dass MnHCO_3^+ entsteht.

Ein einwandfreier Nachweis für die Existenz und eine zuverlässige Bestimmung der Stabilität von MnHCO_3^+ scheint aber bisher nicht vorzuliegen¹⁾. So wurde auch

¹⁾ Die kürzlich von Hem [6] publizierten Angaben über die Stabilität von MnHCO_3^+ beruhen u. E. auf einem Irrtum. Beim Vergleich eigener Löslichkeitsmessungen mit Literaturwerten [7] ist es Hem entgangen, dass diese nach genau derselben Methode ermittelt wurden wie seine eigene Messung. Die festgestellte kleine Differenz ($\Delta\text{pH} \approx 0,01$) kann deshalb keinesfalls als Beweis für die Bildung von MnHCO_3^+ gelten.

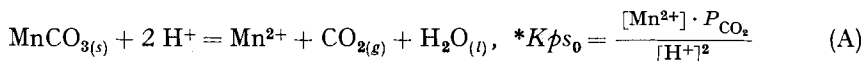
bei der Untersuchung der Löslichkeit von $MnCO_3$ [7–10] stets angenommen, dass im heterogenen Gleichgewicht neben festem $MnCO_3$ ausschliesslich Mn^{2+} , aber keine nachweisbaren Mengen von Mn^{II} -Hydrogencarbonato-Komplexen auftreten. Die ziemlich stark streuenden Ergebnisse dieser Arbeiten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1. Löslichkeitskonstanten^{a)} von $MnCO_3$, $\log *Kp_{s_0} = \log \frac{[Mn^{2+}] \cdot P_{CO_2}}{[H^+]^2}$

$MnCO_3$ -Präparat, Ref.	gefällt [8]	gefällt [9]	? [10]	gefällt [7]	natürlich [7]
$t^\circ C$	25	18	?	25	25
Medium	verd. Lsgn.	verd. Lsgn.	?	korr. $I = 0$	korr. $I = 0$
$\log *Kp_{s_0}$	8,74	8,78	8,09	7,81	7,07

a) Die zur Umrechnung benötigten Löslichkeits- und Säurekonstanten von CO_2 für Ionenstärke $I = 0$ wurden den Arbeiten von *Harned* [11] entnommen.

Um aus Löslichkeitsmessungen an $MnCO_3$ die Gleichgewichtskonstanten der beiden Reaktionen (A) und (B) berechnen zu können, muss in einem möglichst grossen



pH-Bereich gearbeitet werden. Da dies bisher anscheinend nicht gemacht wurde [7–10], bestimmten wir die Löslichkeit verschiedener $MnCO_3$ -Präparate bei 25°C und Ionenstärke $I = 3 M$ $(Na)ClO_4$ nach der früher [12] beschriebenen Methode. Dabei zeigte sich, dass der Anteil des $MnHCO_3^+$ -Komplexes an der Gesamtlöslichkeit innerhalb der Versuchsfehler ($\pm 2\%$ rel.) liegt.

Daher wurde zur Untersuchung der homogenen Reaktion (B) ein wesentlich empfindlicheres Verfahren ausgearbeitet. Lösungen bekannter totaler Mn^{II} -Konzentration B wurden bei vorgegebenem CO_2 -Partialdruck coulometrisch alkalisiert. Nach jedem Alkalisierungsschritt bestimmte man die Konzentration der freien Wasserstoffionen h potentiometrisch und berechnete $[HCO_3^-]_{tot} = A$ sowie $[HCO_3^-]_{frei} = a$. Aus diesen Daten ergibt sich Z , die mittlere Anzahl von HCO_3^- -Gruppen pro Mangan-Ion nach Gl. (1).

$$Z = \frac{A - a}{B} = \frac{\sum_q \sum_p^q [Mn_p(HCO_3)_q^{(2p-q)+}]}{[Mn^{2+}] + \sum_q \sum_p^q [Mn_p(HCO_3)_q^{(2p-q)+}]} \quad (1)$$

Durch Auswertung der Funktion $Z = Z(\log a)_B$ konnte $MnHCO_3^+$ eindeutig nachgewiesen und K_1 für die gewählten Bedingungen (25°C, $I = 3 M$ $(Na)ClO_4$) ermittelt werden.

2. Untersuchung der Löslichkeit von $MnCO_3$

2.1. *Präparate, Reagenzien.* – 2.1.1. $MnCO_3$: Präp. 1 («Mangancarbonat für Analyse» Fa. *Riedel de Haen*) war röntgenographisch identisch mit $MnCO_3$ nach ASTM 7-268. Es enthielt rund 1% oxydierte Anteile (als MnO_2 gerechnet) und ca. 9% H_2O . Bei Versuchen einer Trocknung wurde übereinstimmend mit Literaturangaben eine teilweise Zersetzung festgestellt [13]. Spezifische Oberfläche nach B.E.T. 19,8 m^2/g .

Präp. 2 wurde durch Fällung einer $Mn(ClO_4)_2$ -Lösung mit $NaHCO_3$ hergestellt und mindestens 14 Tage unter CO_2 gealtert. Das *Rönigen*-Diagramm war wieder identisch mit dem von ASTM 7-268. Wassergehalt: ca. 7%. Spezifische Oberfläche nach B.E.T. 62,4 m^2/g .

2.1.2. *Mn(ClO₄)₂-Stammlösung*: MnCO₃ wurde mit der berechneten Menge HClO₄-Stammlösung umgesetzt. Der Mn²⁺-Gehalt wurde nach dem Verkothen des CO₂ gravimetrisch als Mn₂P₂O₇ und komplexometrisch bestimmt.

2.1.3. *NaClO₄-, HClO₄- und NaHCO₃-Stammlösungen* wurden wie früher [14] hergestellt und analysiert. CO₂-N₂-Mischungen wurden in Stahlflaschen bezogen; der CO₂-Gehalt wurde gasvolumetrisch überprüft.

2.2. *Auflösungsversuche*. Die festen Phasen wurden mit Lösungen der Zusammensetzung [H⁺] = *H* M, [Na⁺] = (3,00 - *H*) M, [ClO₄⁻] = 3,00 M und CO₂-N₂-Mischungen bekannten CO₂-Partialdruckes äquilibriert. In den Gleichgewichtslösungen wurde die Konzentration der freien Wasserstoffionen *h* aus EMK.-Messungen ermittelt [15]. Die Auflösung benötigte bei Präp. 1 und 2 18 bis 24 Std. Wenn *h* über 10 bis 12 Std. konstant war, wurde [Mn²⁺]_{total} komplexometrisch bestimmt.

Hydrothermal synthetisiertes MnCO₃ [16] und natürlicher Rhodochrosit (B.E.T.-Oberfläche 0,6 m²/g) kamen bei 25° nicht ins Gleichgewicht mit der wässrigen Phase. Aus fraktionierten Auflösungsversuchen erhaltene Werte von **Kps*₀ streuten über eine Zehnerpotenz und auch bei mehrwöchiger Versuchsdauer war keine Annäherung an einen Endwert abzusehen. Es wurden daher nur die Löslichkeitsmessungen an Präp. 1 und 2 ausgewertet.

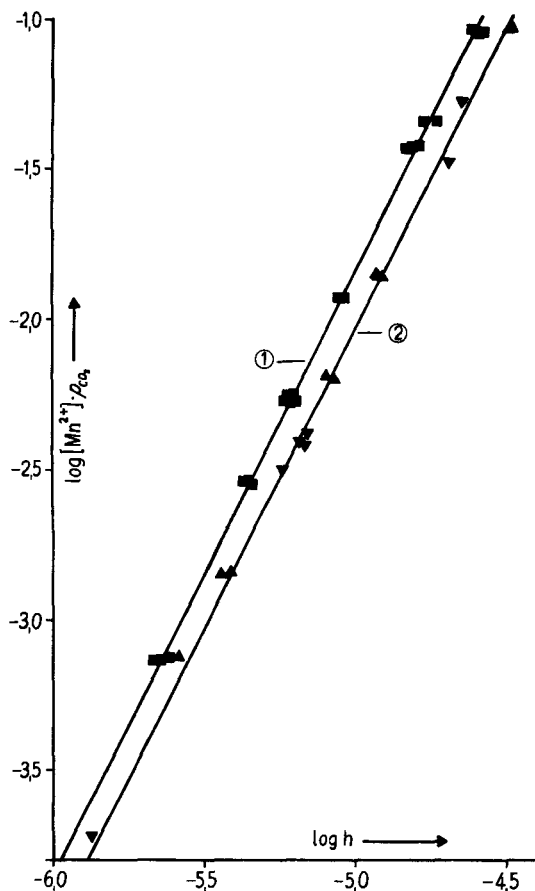
2.3. *Fällungsversuche*. Durch Mischen von NaClO₄-, Mn(ClO₄)₂- und NaHCO₃-Stammlösungen hergestellte MnCO₃-haltige Suspensionen der analytischen Zusammensetzung [HCO₃⁻]_{total} = *A* M, [Mn²⁺]_{total} + [MnCO_{3(s)}] = *B'* M, [Na⁺] = (3,00 + *A* - 2 *B'*) M, [ClO₄⁻] = 3,00 M wurden 7 bis 21 Tage unter ständigem Durchleiten von CO₂ bzw. CO₂-N₂-Mischungen gealtert. Schliesslich wurde *h* gemessen, der Bodenkörper abfiltriert und [Mn²⁺]_{total} im Filtrat bestimmt.

Tabelle 2. *Auflösungsversuche*
H, [Mn²⁺]_{total} und [Mn²⁺] in M, *P*_{CO₂} in atm

Präp.	<i>H</i>	<i>P</i> _{CO₂}	-log <i>h</i>	[Mn ²⁺] _{total}	[Mn ²⁺] (Gl. 4)	log * <i>Kps</i> ₀
1	0,2000	0,914	4,581	0,0998	0,1005	8,12
1	0,2000	0,908	4,586	0,1000	0,1003	8,13
1	0,0100	0,916	5,212	0,0058 ₈	0,0055 ₈	8,15
1	0,0100	0,918	5,223	0,0058 ₀	0,0056 ₈	8,17
1	0,1000	0,112	5,201	0,0500	0,0502	8,15
1	0,1000	0,112	5,208	0,0497	0,0504	8,16
2	0,2000	0,920	4,490	0,0995	0,1007	7,94
2	0,2000	0,925	4,481	0,1000	0,1002	7,93
2	0,0130	0,925	5,095	0,0069 ₂	0,0071 ₇	8,00
2	0,0130	0,918	5,066	0,0068 ₆	0,0071 ₅	7,93
2	0,0250	0,113	5,412	0,0127	0,0126	7,98
2	0,0250	0,112	5,443	0,0126	0,0127	8,03

Tabelle 3. *Fällungsversuche*
B', *A*, [Mn²⁺]_{total} und [Mn²⁺] in M, *P*_{CO₂} in atm

<i>B'</i>	<i>A</i>	<i>P</i> _{CO₂}	-log <i>h</i>	[Mn ²⁺] _{total}	[Mn ²⁺] (Gl. 5)	log * <i>Kps</i> ₀
0,0768 ₅	0,0378 ₈	0,916	4,645	0,0579 ₄	0,0582 ₀	8,02
0,0499 ₈	0,0521 ₀	0,916	4,686	0,0356 ₅	0,0358 ₈	7,89
0,0069 ₀	0,0067 ₃	0,923	5,188	0,0042 ₁	0,0042 ₁	7,96
0,0060 ₁	0,0065 ₇	0,910	5,242	0,0034 ₈	0,0035 ₀	7,98
0,0590 ₃	0,0521 ₀	0,112	5,167	0,0339 ₄	0,0326 ₇	7,91
0,0454 ₇	0,0172 ₄	0,112	5,154	0,0369 ₈	0,0368 ₇	7,93


 Fig. 1. Löslichkeit von $MnCO_3$

Die eingezeichneten Geraden entsprechen

 1: $\log^* Kps_0 = 8,15$ (3M $NaClO_4$, 25°),

■ Präp. 1 Auflösungsversuche

 2: $\log^* Kps_0 = 7,97$ (3M $NaClO_4$, 25°),

▲ Präp. 2 Auflösungsversuche,

▼ Fällungsversuche

2.4. Ergebnisse. Zur Auswertung der experimentellen Daten (h , H , A , B' , $[Mn^{2+}]_{tot}$) wurde zunächst angenommen, dass sich die Reaktionen (A) und (B) am Auflösungs- bzw. Fällungsvorgang beteiligen. Für die Auflösungsversuche ergibt sich aus Massen- und Ladungsbilanzen, da $[CO_3^{2-}]$ und $[OH^-]$ unter den gewählten Bedingungen vernachlässigt werden können:

$$[Mn^{2+}]_{tot} = [Mn^{2+}] + [MnHCO_3^+] \quad (2)$$

und

$$H - h = 2[Mn^{2+}] + [MnHCO_3^+] - [HCO_3^-] \quad (3)$$

bzw.

$$[Mn^{2+}] = H - h + Kpa_1 P_{CO_2} h^{-1} - [Mn^{2+}]_{tot}, \quad (4)$$

wo

$$Kpa_1 = \frac{h [HCO_3^-]}{P_{CO_2}} = 10^{-8,02} \quad (I = 3,0 \text{ M}, 25^\circ \text{ C}) \quad [17].$$

Bei den Fällungsversuchen folgt aus analogen Erwägungen

$$[Mn^{2+}] = 2B' - A - h + Kpa_1 \cdot P_{CO_2} h^{-1} - [Mn^{2+}]_{tot}. \quad (5)$$

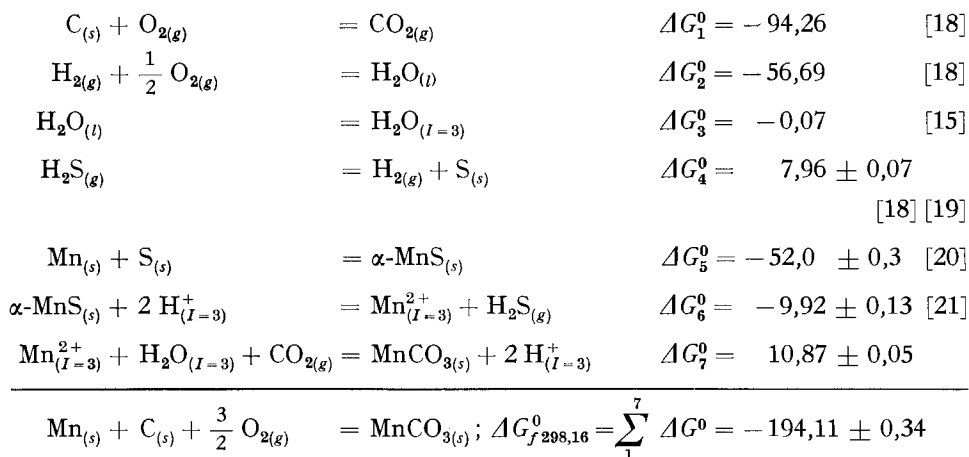
Repräsentative Versuchsreihen sind in Tab. 2 und 3 zusammengestellt; Fig. 1 enthält sämtliche Ergebnisse.

Der Quotient $([\text{Mn}^{2+}]_{tot} - [\text{Mn}^{2+}])/[\text{Mn}^{2+}]_{tot}$ war bei den insgesamt 41 Auflösungs- und Fällungsversuchen 15mal positiv und 26mal negativ, mit einem durchschnittlichen Wert von 0,02. Die Genauigkeit der Löslichkeitsmessungen reicht also nicht aus, um die Bildung von MnHCO_3^+ nachzuweisen. Zur Berechnung von $*K_{ps_0} = [\text{Mn}^{2+}] \times P_{\text{CO}_2} \cdot h^{-2}$ wurde daher $[\text{Mn}^{2+}]_{tot} = [\text{Mn}^{2+}]$ gesetzt. Die Löslichkeit von MnCO_3 hängt offenbar von der Vorgeschichte des Präparates ab. Das leicht anoxydierte Präparat 1 war merklich löslicher als das unter Luftabschluss hergestellte und aufbewahrte Präparat 2. Für die Löslichkeitskonstanten von gefälltem MnCO_3 ergaben sich aus den Auflösungsversuchen an Präparat 2 und den Fällungsversuchen direkt bzw. durch Kombination mit den Löslichkeits- und Säurekonstanten der Kohlensäure die Mittelwerte der Tabelle 4.

Tabelle 4. Löslichkeitskonstanten von gefälltem MnCO_3 (25°, $I = 3 \text{ M} (\text{Na})\text{ClO}_4$)

K	$\log K$	K	$\log K$
$[\text{Mn}^{2+}] \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot [\text{H}^+]^{-2}$	$7,97 \pm 0,04$	$[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{CO}_3] \cdot P_{\text{CO}_2}^{-1}$	$-1,62 \pm 0,01$ [17]
$[\text{Mn}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]^2 \cdot P_{\text{CO}_2}^{-1}$	$-8,07 \pm 0,04$	$[\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] \cdot P_{\text{CO}_2}^{-1}$	$-8,02 \pm 0,01$ [17]
$[\text{Mn}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$	$-9,68 \pm 0,05$	$[\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{HCO}_3^-]^{-1}$	$-9,63 \pm 0,02$ [17]

Da das Normalpotential des Mangans im verwendeten Ionenmedium experimentell schwer zugänglich ist, wurde die Freie Bildungsenthalpie von gefälltem MnCO_3 mit Hilfe des folgenden Kreisprozesses berechnet (25°, kcal):



Dieser Wert stimmt gut mit dem von *Latimer* [22] ausgewählten (-194,3) überein.

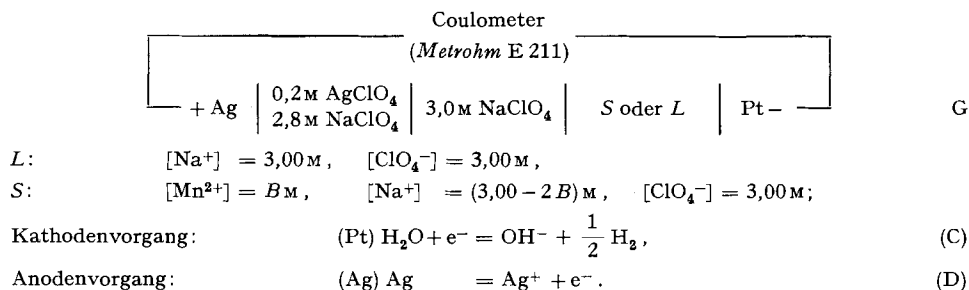
3. Untersuchung der Komplexbildung im System $\text{Mn}^{2+}\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ durch potentiometrische Titrations

3.1. Reagenzien und Apparate. – 3.1.1. NaClO_4 -Stammlösung. Wie die Löslichkeitsuntersuchungen zeigten, hat man im System $\text{Mn}^{2+}\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ mit nur wenig beständigen Hydrogencarbonat-Komplexen zu rechnen. Um zuverlässige Informationen über schwache Komplexe mit basischen

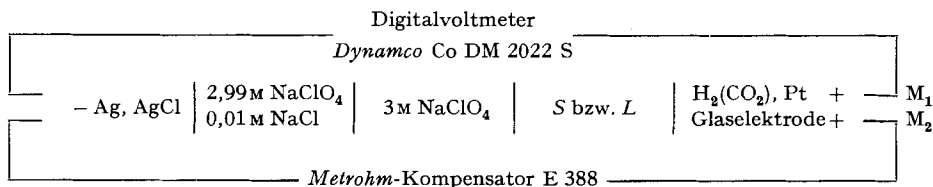
Liganden zu erhalten, muss man ein von protolytischen Verunreinigungen (z. B. SiO₂, Al(OH)₃, Fe(OH)₃, CO₂) möglichst freies Ionenmedium verwenden. Durch eine einfache Modifikation des üblichen Verfahrens zur Herstellung von NaClO₄-Stammlösung [23] konnte der Protolytgehalt deutlich gesenkt werden: Na₂CO₃ (*sicc. p. a. Merck*) wird mit etwas weniger als der berechneten Menge HClO₄ (70-proz. *p. a. Merck*) versetzt und unter Einleiten von N₂ zum Sieden erhitzt. Dabei bildet sich ein schwacher, gelblichweisser Niederschlag von amorphem SiO₂. Man lässt 1–2 Std. absetzen und filtriert nach Zugabe von Filterwatte durch ein doppeltes Faltenfilter. Die klare Lösung wird wieder erhitzt und mit HClO₄ tropfenweise auf pH ≈ 4–5 gebracht; das restliche CO₂ wird mit N₂ ausgetrieben. Die NaClO₄-Stammlösung wurde in Teflonflaschen aufbewahrt.

3.1.2. H₂- und H₂-CO₂-Mischungen wurden in Stahlflaschen bezogen.

3.1.3. Die coulometrische Erzeugung von OH⁻-Ionen erfolgte mittels folgender Anordnung [24] bei einer maximalen Stromstärke von 3 mA:



3.1.4. Die Konzentration *h* der freien Wasserstoff-Ionen wurde aus der EMK. der Ketten M₁ und M₂ mit Metrohm-Glaselektroden (Typ X), H₂(Pt)-Elektroden und Ag, AgCl-Elektroden nach Brown [25] ermittelt. Die H₂(Pt)-Elektroden wurden täglich frisch platiert.



Bei einer Messgenauigkeit von ± 0,1 mV und *h* < 3 · 10⁻³ M kann das Diffusionspotential an der Phasengrenze 3 M NaClO₄ | S bzw. L vernachlässigt werden [26]. Somit gilt für die EMK. der Ketten M₁ und M₂ (25°, mV):

$$M_1: E_H = E_{OH} + 59,16 \log h, \quad (6)$$

$$M_2: E_G = E_{oG} + 59,16 \log h. \quad (7)$$

3.2. Die Titrationen der Lösungen L und S erfolgten in Teflonbechern mit gasdicht schliessendem Glasdeckel, der mit 5 Schliffansätzen versehen war. Durch diese wurden die Elektroden und die Enden der «Wilhelm-Gefässe» [27], in denen sich die Halbzellen Ag | 0,2 M AgClO₄, 2,8 M NaClO₄ | 3 M NaClO₄ und Ag, AgCl | 0,01 M NaCl, 2,99 M NaClO₄ | 3 M NaClO₄ der Ketten G und M befanden, in die Lösungen eingeführt. Während der Messungen wurde ein kräftiger Strom von H₂ bzw. H₂-CO₂-Mischung, der von Spuren saurer Gase befreit (Natronasbest-Turm) und auf den passenden Dampfdruck (3 M NaClO₄) gebracht worden war, durch die Lösungen geleitet.

Zuverlässige Daten Z (log [HCO₃⁻])_B wurden durch je drei Titrationen erhalten. In der ersten Titration wurde der Protolytgehalt P der Lösungen L nach Ciavatta [28] bestimmt.

Bei der zweiten Titration wurden 50 ml der Lösung L in das Titrationsgefäss pipettiert und mit 1 bis 2 Tropfen 1 M HClO₄ angesäuert und darauf bei vorgegebenem CO₂-Partialdruck schrittweise alkalisiert, wobei die EMK. der Ketten M₁ und M₂ gemessen wurde. Solange die Lösung sauer genug ist, um die Deprotonierung der Kohlensäure zu unterdrücken, ist $Y_H = 10^{E_H/59,16}$ bzw.

$Y_G = 10^{E_G/59,16}$ eine lineare Funktion der coulometrisch erzeugten OH^- -Konzentration X . Trägt man Y_H bzw. Y_G gegen X auf (nach *Gran* [29]), so ergibt der Schnittpunkt der beiden Geraden mit der X -Achse die Anfangskonzentration der H^+ -Ionen H_0 und damit auch E_{oH} und E_{oG} nach Gl. (6) und (7). Bei weiterem Alkalisieren setzt die Deprotonierung der Kohlensäure und der protolytischen Verunreinigung ein. Aus den in diesem Teil der Titration erhaltenen experimentellen Daten h , $H_0 - X$ und dem in der ersten Titration bestimmten Wert für $P = [\text{P}^-] + [\text{HP}]$ kann $Kpa_1 \cdot P_{\text{CO}_2} = h[\text{HCO}_3^-]$ berechnet und die scheinbare Säurekonstante $K_P = [\text{P}^-] \cdot h \cdot [\text{HP}]^{-1}$ des Fremdprotolyten abgeschätzt werden.

Die Titration 2 wurde mittels der aus Massen- und Ladungsbilanzen abgeleiteten Gl. (8) ausgewertet:

$$\frac{h - (H_0 - X)}{P} - \frac{Kpa_1 \cdot P_{\text{CO}_2}}{P h} = \frac{1}{1 + h \cdot K_P^{-1}} \quad (8)$$

$[\text{CO}_3^{2-}]$ und $[\text{OH}^-]$ waren im untersuchten Konzentrationsbereich zu vernachlässigen. Die linke Seite von Gl. (8) kann man mit den experimentellen Daten und versuchsweise eingesetzten Werten für $Kpa_1 \cdot P_{\text{CO}_2}$ berechnen. Die so erhaltenen Zahlen wurden gegen $\log h$ aufgetragen und mit der im gleichen Maßstab gezeichneten Modellfunktion $1/1 + R = f(\log R)$ verglichen. $Kpa_1 \cdot P_{\text{CO}_2}$ wurde darauf variiert, bis die berechneten Punkte mit der Modellkurve möglichst gut zur Deckung gebracht werden konnten. K_P ergibt sich dann aus

$$\log R = \log h - \log K_P \quad (9)$$

Die dritte Titration wurde mit Lösungen *S* und der zuvor verwendeten CO_2 - H_2 -Mischung durchgeführt. $H_0 - X$ und h wurden wie bei der zweiten Titration bestimmt. Mit den bereits be-

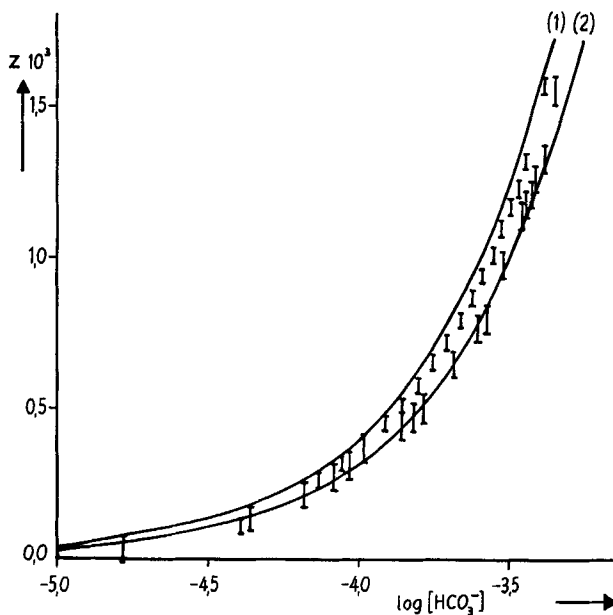


Fig. 2. Komplexbildung im System Mn^{2+} - CO_2 - H_2O

Z , mittlere Anzahl von HCO_3^- -Liganden, gebunden an Mn^{2+} als Zentralion in Abhängigkeit von $\log [\text{HCO}_3^-]$

Experimentelle Daten bei 25° und $I = 3 \text{ M}$ (Na) ClO_4 :

1 $B = 0,200 \text{ M}$ I $B = 0,100 \text{ M}$

Kurve (1) wurde mit $\log K_1 = 0,40$, Kurve (2) mit $\log K_1 = 0,50$ berechnet

kannten Werten für $Kpa_1 \cdot P_{CO_2}$, K_P und P wurden die Kurven $Z = Z(\log[HCO_3^-])_B$ konstruiert. Die Potentiale E_H und E_G wurden bei $Z \leq 1,6 \cdot 10^{-3}$ nach jeder Basezugabe in 15 bis 20 Min. konstant und blieben für mindestens 10 Std. stabil. Bei höheren Z -Werten begann $MnCO_3$ auszufallen. $E_H - E_G$ blieb im ganzen Messbereich innerhalb 0,2 bis 0,3 mV konstant.

Aus den experimentellen Daten (h , $H_0 - X$, B) der Titration 3 erhält man BZ unter Vernachlässigung von $[CO_3^{2-}]$ und $[OH^-]$ nach Gl. (10):

$$BZ = A - a = h - (H_0 - X) - \frac{P}{1 + h K_P^{-1}} - Kpa_1 \cdot P_{CO_2} \cdot h^{-1}. \quad (10)$$

3.3. Ergebnisse (s. Fig. 2 und Tabelle 5)

Tabelle 5. Ergebnisse der Titrations 2 und 3

$$P = (5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} M$$

Titration 2. Daten in der Reihenfolge: $-\log h$, $-(H_0 - X) \cdot 10^4 M$, $K_P \cdot 10^5$ (mit $\log Kpa_1 \cdot P_{CO_2} = -8,396$ nach Gl. (8) berechnet)

3,572 ₂ /-2,48/2,8	5,073 ₂ /4,98/1,3	5,475 ₅ /12,44/3,4	5,931 ₉ /34,83/2,8
4,522 ₁ /1,25/2,2	5,318 ₃ /8,71/1,8	5,761 ₂ /23,64/2,3	

Titration 3. a) $B = 0,200 M$, $\log Kpa_1 \cdot P_{CO_2} = -8,396$. Daten in der Reihenfolge: $-\log[HCO_3^-]$, $Z \cdot 10^3$

4,392/0,11	3,914/0,45	3,705/0,72	3,556/1,01	3,444/1,32
4,132/0,26	3,853/0,51	3,662/0,79	3,525/1,09	3,380/1,57
4,054/0,32	3,803/0,58	3,623/0,86	3,497/1,17	
3,982/0,38	3,752/0,65	3,590/0,94	3,468/1,23	

Titration 3. b) $B = 0,100 M$, $\log Kpa_1 \cdot P_{CO_2} = -8,396$. Daten in der Reihenfolge: $-\log[HCO_3^-]$, $Z \cdot 10^3$

4,770/0,04	4,083/0,27	3,818/0,47	3,578/0,79	3,426/1,20
4,359/0,14	4,036/0,28	3,784/0,50	3,517/0,97	3,412/1,26
4,185/0,21	3,992/0,34	3,688/0,64	3,460/1,13	3,382/1,33
4,134/0,25	3,855/0,44	3,602/0,76	3,443/1,17	3,343/1,55

Fig. 2 (Z als Funktion von $\log[HCO_3^-]$ dargestellt) zeigt, dass Z unabhängig von B ist, dies beweist die Abwesenheit von polynuclearen Mn^{II} -Hydrogencarbonato-Komplexen. Sämtliche experimentellen Daten sind mit der Annahme vereinbar, dass nur $MnHCO_3^+$ gebildet wird. Gl. (1) vereinfacht sich dann zu

$$Z = \frac{[MnHCO_3^+]}{[Mn^{2+}] + [MnHCO_3^+]} = \frac{K_1 \cdot [HCO_3^-]}{1 + K_1[HCO_3^-]}. \quad (11)$$

Zur Ermittlung der Stabilitätskonstante K_1 wurde die Modellfunktion $u (1 + u)^{-1}$ gegen $\log u = \log K_1[HCO_3^-]$ aufgetragen und mit den gemessenen Werten Z , $\log[HCO_3^-]$ zur Deckung gebracht [30].

Man erhält

$$\begin{aligned} \log K_1 &= \log [MnHCO_3^-] [Mn^{2+}]^{-1} [HCO_3^-]^{-1} \\ &= 0,45 \pm 0,05 \end{aligned}$$

4. Diskussion. – Wie schon auf S. 292 erwähnt, konnte die Löslichkeit von hydrothermal hergestelltem, grobkristallinem $MnCO_3$ und von natürlichem Rhodochrosit bei 25° wegen der zu langsamen Gleichgewichtseinstellung nicht genau bestimmt wer-

den. Aus früheren Untersuchungen über den Einfluss von Teilchengrösse und spezifischer Oberfläche [31] lässt sich abschätzen, dass $*K\phi s_0$ von grobkristallinem MnCO_3 gegenüber gefälltem etwa um einen Faktor 2 reduziert ist, entsprechend einer Verminderung der Freien Bildungsenthalpie um 0,3–0,5 kcal.

Bei der Auflösung von MnCO_3 entsteht im untersuchten Bereich vorwiegend Mn^{2+} . Auch in Lösungen, die den belüfteten natürlichen Gewässern nahekommen ($\log [\text{H}^+] = -8$, $\log P_{\text{CO}_2} = -3,5$) trägt der MnHCO_3^+ -Komplex nur 0,1% zur Gesamtlöslichkeit bei. Mit dem Vorbehalt, dass sich unsere Resultate auf ein Medium der Ionenstärke 3M (NaClO_4) beziehen, ist daraus zu entnehmen, dass MnHCO_3^+ geochemisch keine Bedeutung hat.

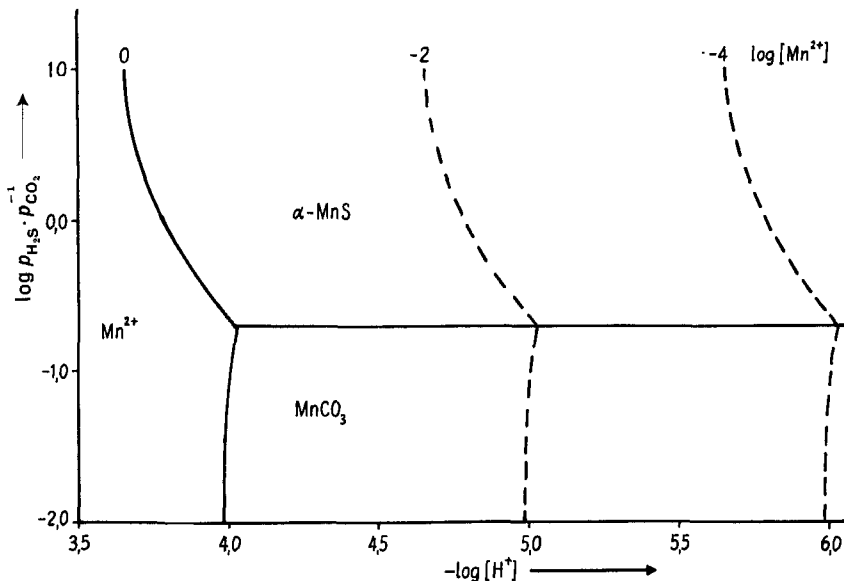


Fig. 3. Prädominanzbereiche von Mn^{2+} , $\alpha\text{-MnS}$ und MnCO_3
(25°, $I = 3\text{M}$ (NaClO_4))

Mit den Löslichkeitskonstanten $*K\phi s_0$ von MnCO_3 und $\alpha\text{-MnS}$ [21] wurden die Prädominanzgebiete von Mn^{2+} , MnCO_3 und $\alpha\text{-MnS}$ im $\log P_{\text{H}_2\text{S}} \cdot P_{\text{CO}_2}^{-1} - \log [\text{H}^+]$ -Diagramm berechnet. Nach Fig. 3 wird $\alpha\text{-MnS}$ (Alabandin) auch unter reduzierenden Bedingungen schon bei $\log P_{\text{H}_2\text{S}} \cdot P_{\text{CO}_2}^{-1} \leq -0,7$ in MnCO_3 umgewandelt. Dies erklärt das seltene Vorkommen von natürlichem $\alpha\text{-MnS}$.

Wir danken den Herren PD Dr. R. Giovanoli und Dr. A. Grütter für anregende Diskussionen. Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung wird für finanzielle Unterstützung gedankt (Projekt 2.68.68).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 3. Mitt. P. Schindler, M. Reinert & H. Gamsjäger, *Helv.* 52, 2327 (1969).
- [2] A. Berger, «Zur Geochemie und Lagerstättenkunde des Mangans», Gebr. Borntraeger, Berlin, Stuttgart 1968.
- [3] O. P. Bricker, *Amer. Mineralogist* 50, 1296 (1965).

- [4] J. D. Hem, US. Geol. Surv. Wat.-Suppl. Pap. 1667-A, Washington (1963).
 [5] R. Näsänen, Z. physik. Chem. 191 A, 54 (1942).
 [6] J. D. Hem, J. chem. Eng. Data 8, 99 (1963).
 [7] R. M. Garrels, M. E. Thompson & R. Siever, Amer. J. Sci. 258, 402 (1960).
 [8] F. Ageno & E. Valla, Atti Accad. naz. Lincei, Rend. Classe Sci. fis. mat. nat. 20, 706 (1911).
 [9] O. Hähnel, J. prakt. Chem. 108, 187 (1924).
 [10] O. Ruff & E. Ascher, Z. anorg. Chem. 185, 369 (1930).
 [11] H. S. Harned & B. B. Owen, "The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions", 3rd ed., p. 692, 758, 762. Reinhold, New York 1958.
 [12] P. Schindler, M. Reinert & H. Gamsjäger, Helv. 51, 1845 (1968).
 [13] A. J. Hegedüs & K. Martin, Mikrochim. Acta 833 (1966).
 [14] G. Biedermann & P. Schindler, Acta chem. scand. 11, 731 (1957).
 [15] H. Gamsjäger, H. U. Stuber & P. Schindler, Helv. 48, 723 (1965).
 [16] W. Biltz, Z. anorg. Chem. 220, 312 (1934).
 [17] G. Nilsson, T. Rengemo & L. G. Sillén, Acta chem. scand. 12, 868 (1958); M. Frydman, G. Nilsson, T. Rengemo & L. G. Sillén, *ibid.* 12, 878 (1958).
 [18] F. Rossini *et al.*, Circ. Bur. Stand. Nr. 500 (1952).
 [19] D. D. Wagman *et al.*, NBS Technical Note 270-1 Washington D.C. 1965.
 [20] L. H. Adami & L. G. King, Bur. Mines Rept. of Inv. 6495 (1964).
 [21] H. Gamsjäger, Mh. Chem. 98, 1803 (1967).
 [22] W. M. Latimer, "Oxidation Potentials", 2nd ed., Prentice Hall Inc. New York 1952.
 [23] G. Biedermann, Arkiv Kemi 9, 277 (1956).
 [24] G. Biedermann & L. Ciavatta, Arkiv Kemi 22, 253 (1964).
 [25] A. S. Brown, J. Amer. chem. Soc. 56, 646 (1934).
 [26] G. Biedermann & L. G. Sillén, Arkiv Kemi 5, 425 (1953).
 [27] W. Forsling, S. Hietanen & L. G. Sillén, Acta chem. scand. 6, 901 (1952).
 [28] L. Ciavatta, Arkiv Kemi 20, 417 (1963).
 [29] G. Gran, Analyst 77, 661 (1952).
 [30] L. G. Sillén, Acta chem. scand. 10, 186 (1956).
 [31] P. Schindler, H. Althaus, F. Hofer & W. Minder, Helv. 48, 1204 (1965).

34. Protonierung von Amino- und Hydroxypyrimidinen NMR-Spektren und Strukturen der Mono- und Dikationen¹⁾

von R. Wagner und W. von Philipsborn

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

(13. I. 70)

Summary. Proton-NMR. spectra of amino- and hydroxypyrimidines including biologically important bases have been measured in four solvents: CF_3COOH , $\text{CF}_3\text{COOH-SO}_2$, FSO_3H and $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5\text{-SO}_2$ at 27° and -55°C. In CF_3COOH mono-cations are formed, whereas in FSO_3H and $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5\text{-SO}_2$ double protonation occurs. In each case the structures of the protonated species are derived from the chemical shifts of CH, NH and OH protons and proton-proton spin coupling constants. A combination of the measurements described leads to a complete assignment of all proton resonances of the protonated pyrimidines. This approach is also recommended for the structural determination of heterocyclic compounds.

In früheren Mitteilungen [1] [2] wurde über Protonenresonanzspektren von Pteridinen, insbesondere Derivaten des 2-Amino-4-oxo-3,4-dihydropteridins berichtet. Die

¹⁾ Protonenresonanzspektren von Pteridinen, VII. Mitteilung VI vgl. [1].