

Analytik des Mangans in verschiedenen Oxidationsstufen mit spektroskopischen Methoden und Ionenchromatographie

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Diplom-Chemiker

Carsten Rüd

aus Aschaffenburg

genehmigt von der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

15.03.2006

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Clausthal in der Zeit von Juli 2003 bis Januar 2006 angefertigt.

Dekan:	Prof. Dr. W. Schade
Referent:	Prof. Dr. G. Schwedt
Koreferent:	Prof. Dr. A. Adam

Ich möchte mich besonders bedanken bei

Herrn Prof. Dr. G. Schwedt für die interessante Themenstellung, die stetige Unterstützung während der Arbeit und die Hilfsbereitschaft bei auftretenden Fragen,

Herrn Prof. Dr. A. Adam für die Übernahme des Koreferats,

allen Mitarbeitern des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie, besonders Frau Petra Lassen, für die Unterstützung bei allen apparativen Fragen und die ausgezeichnete Arbeitsatmosphäre,

Herrn Dr. J. C. Namyslo (Inst. f. Organische Chemie, NMR-Messungen),

Herrn Dr. M. Tsypukov (Inst. f. Mineralogie, Raman-Spektroskopie),

Herrn PD Dr. C. H. Rücher (Inst. f. Mineralogie der Universität Hannover, NIR-Spektroskopie)

und Herrn Dipl.-Chem. U. Polster (Inst. f. Anorganische Chemie der Universität Leipzig, Magnetwaage)

für die Möglichkeit, an ihren Geräten Messungen für die Strukturbestimmung des Formaldoximkomplexes durchführen zu können,

und nicht zuletzt meinen Eltern und meinem Bruder für ihre Unterstützung und Geduld während Studium und Promotion.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorgelegte Arbeit selbständig, ohne unerlaubte Hilfe verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

Inhaltsverzeichnis

A) Einleitung und Themenstellung	1
B) Theoretische Grundlagen	3
1. Vorkommen und Bedeutung des Elementes Mangan	3
2. Oxidationsstufen des Mangans	4
2.1 Vorkommen und Stabilität der Mangan-Oxidationsstufen	4
2.2 Mangan als Mineralstoff – Biochemische Bedeutung von Mn(II) und Mn(III)	5
3. Methoden zur analytischen Bestimmung von Manganspezies	7
3.1 Flammen-AAS	8
3.2 UV/VIS-Spektrometrie	8
C) Experimentelle Parameter	13
1. Geräte und Geräteeinstellungen	13
2. Chemikalien	15
D) Resultate und Interpretation	16
1. Untersuchung von definierten Mangan(III)-Komplexen	16
1.1 Charakterisierung der Struktur von Mangan(III)-Formaldoximat	17
1.1.1 Historische Erkenntnisse	17
1.1.2 Herstellung des oxidierten Formaldoximkomplexes des Mangans	19
1.1.3 NMR-Untersuchungen in wässriger Lösung	20
1.1.4 Bestimmung der Oxidationsstufe des Mangans durch UV/VIS- und Raman-Messungen	23
1.1.5 Bestimmung der Koordinationsstellen durch IR-Spektroskopie	29
1.1.6 Weitere Untersuchungen mit Elementaranalyse, Thermogravimetrie, Magnetochemie und DSC	32
1.1.7 Chemisches Verhalten des Mangan-Formaldoximkomplexes	35
1.1.8 Diskussion der Struktur	36
1.2 Untersuchung weiterer Mangan(III)-Komplexe	38
1.2.1 Mangan-Dithiocarbamate	38
1.2.2 Mangan(III)-EDTA-Komplex	40
1.2.3 Mangan(III)-Phosphatkomplex	42

1.2.4 Mangan(III)-Komplexe in stark saurem Medium	45
2. Analytik von Mangan(IV)-oxid (Braunstein)	49
2.1 Untersuchungen zur Bildung und Löslichkeit von Braunstein mittels AAS	50
2.1.1 Reduktionen	53
2.1.2 Disproportionierungen	54
2.1.3 Komproportionierungen	55
2.1.4 Oxidationen	56
2.2 Quantitative Analyse von Braunstein durch UV/VIS-Spektrometrie	56
2.3 Quantifizierung von Braunstein und Mn^{2+} nebeneinander durch AAS und UV/VIS-Spektrometrie	59
3. Kinetische Untersuchungen zur Stabilität von Mangan-Oxoanionen	61
3.1 pH-Stabilität von Manganat(VI)	61
3.2 Stabilität von Manganat(VI) neben Permanganat	63
3.3 Stabilität von Permanganat neben Mangan(II)	65
4. Trennmethode	70
4.1 Ionenpaarchromatographie von Mn(II)/Mn(III)	72
4.2 Ionenpaarchromatographie von Mangankomplexen niedriger Oxidationsstufe neben Permanganationen	78
5. Praktische Anwendungen der Mangan-Speziesanalytik	83
5.1 Winkler-Versuch zur Sauerstoffbestimmung	83
5.2 Verfügbarkeit von Mangan aus Mineralstoffpräparaten	85
5.2.1 Proben und Durchführungsvorschriften	87
5.2.2 Gesamt-Mangangehalte	90
5.2.3 Resultate der Extraktionen	90
5.2.4 Resultate der Ionentauscherexperimente	93
E) Zusammenfassung und Ausblick	99
Literaturangaben	101
Verzeichnis der Tabellen und Abbildungen	104
Anhang	107

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
F-AAS	Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie
abs.	absolut
BGN	Biguanid
bidest.	bidestilliert
B.M.	Bohrsche Magnetone
5-Br-PADAP	1-(5-Brom-2-pyridylazo)-2,4-diaminobenzol
DCTA	1,2-Diaminocyclohexan-tetraacetat
DDC	Diethyldithiocarbamat
DPP	differentielle Puls-Polarographie
DSC	differential scanning calorimetry
EDTA	Ethylendiamin-tetraacetat
EPR	electron paramagnetic resonance
ESCA	Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse
FD	Formaldoxim
FIR	fernes Infrarot
HBED	N,N'-bis(hydroxybenzyl)ethylendiamin-N,N'-diacetat
HPLC	high performance liquid chromatography
IC	Ionenchromatographie
ICP-MS	inductive coupled plasma - mass spectrometry
ICP-OES	inductive coupled plasma - optical emission spectrometry
i.d.R.	in der Regel
IPC	Ionenpaarchromatographie
IR	Infrarot
NAA	Neutronenaktivierungsanalyse
NMR	nuclear magnetic resonance
COSY-NMR	correlation spectroscopy - nuclear magnetic resonance
Nd-YAG	Neodym - Yttrium Aluminium Granat
n.q.	nicht quantifizierbar
Nr.	Nummer
NTA	Nitrilotriacetat
n.u.	nicht untersucht
p.a.	pro analysi
PAR	4-(2-Pyridylazo)resorcinol
PDCA	Pyridin-2,6-dicarbonsäure
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
SEC	size exclusion chromatography
TBAH	Tetrabutylammoniumhydroxid
TPP	Tetraphenylporphyrin
TU	Technische Universität
UV/VIS	ultraviolet and visible region
vs.	versus

A) Einleitung und Themenstellung

In der chemischen Analytik spielt nicht nur der Gesamtgehalt eines bestimmten Elementes eine Rolle, sondern auch seine Oxidationsstufe und die Art der Bindungspartner. Die Analytik dieser zusätzlichen Parameter wird als Elementspeziesanalytik bezeichnet. Diese ist deshalb notwendig, weil verschiedene Elementspezies nicht die gleichen chemischen Eigenschaften besitzen und deshalb auf Mensch und Umwelt unterschiedliche Auswirkungen besitzen können. Beispielsweise besitzt Chrom in der Oxidationsstufe +6 eine wesentlich höhere Toxizität als in der Oxidationsstufe +3, bei Arsen sind die anorganischen Formen, vor allem als As(III), deutlich toxischer als Arsenozucker.

Auch für die Versorgung des menschlichen Körpers mit Mineralstoffen spielen Elementspezies eine bedeutende Rolle. Entscheidend ist hier, welcher Anteil des zugefügten Mineralstoffes in bioverfügbarer Form vorliegt, also vom Körper aufgenommen werden kann. Bindungen an makromolekulare organische Stoffe oder das Vorhandensein unlöslicher Formen führen oft dazu, dass ein bestimmtes Element wenig bioverfügbar ist. Gelöste freie Ionen können am leichtesten aufgenommen werden, aber auch am leichtesten zu toxischen Wirkungen führen. Auch Pflanzen und Tiere sind auf bioverfügbare Formen der Mineralstoffe angewiesen, so dass auch in der Umweltchemie den unterschiedlichen Elementspezies eine große Bedeutung zukommt. Ebenso kann die Speziesanalytik bei der Charakterisierung von neu synthetisierten anorganischen Verbindungen angewendet werden.

In der Elementspeziesanalytik kommen Verfahren zum Einsatz, die in der Lage sind, entweder selektiv eine Bindungsform quantitativ nachzuweisen oder mehrere Spezies voneinander zu trennen. Deswegen sind hier chromatographischen oder selektiven photometrischen bzw. elektrochemischen Methoden den Vorzug zu geben. Atomspektroskopische Methoden sind für die Speziesanalytik nur in Kombination mit einer zusätzlichen Trennung wie Ionenaustausch geeignet.

Das Element Mangan spielt sowohl für die Umwelt, beispielsweise bei der Sedimentation von Schadstoffen mit Hilfe von Braunstein, als auch bei der

Ernährung, eine besondere Rolle. Mangan wird vielen Mineralstoffpräparaten zugesetzt, da es für den Körper essentiell zum Aufbau mehrerer Enzyme ist. Gerade Mangan kommt in seinen Verbindungen in vielen verschiedenen Oxidationsstufen vor und sowohl in der Natur als auch im menschlichen Körper können jeweils mehrere Formen vorliegen. Aus diesem Grund ist es wichtig, Verfahren für die Analytik von Mangan in verschiedenen Oxidationsstufen zu entwickeln. In der vorliegenden Arbeit wurden Trennmethode für Mn(II) und Mn(III) bzw. Mn(III) und Mn(VII) entwickelt und die in wässriger Lösung von Mineralstoffpräparaten vorkommenden Manganspezies bestimmt. Außerdem wurden der photometrisch genutzte Mangan-Formaloximatokomplex neu charakterisiert und mit Hilfe der UV/VIS-Spektrometrie einzelne Oxidationsstufen des Mangans genauer untersucht. Dazu gehörten die qualitative und quantitative Bestimmung von Mn(III)-Komplexen, die Bestimmung von Braunstein gemeinsam mit Mn^{2+} -Ionen und die kinetische Untersuchung der Stabilität von MnO_4^{2-} - und MnO_4^- -Ionen nebeneinander.

B) Theoretische Grundlagen

1. Vorkommen und Bedeutung des Elementes Mangan

Das Element Mangan kommt in der Erdkruste relativ häufig vor, nach Eisen und Titan ist es das am häufigsten vorkommende Nebengruppenelement. Mangan wird überwiegend in oxidischen Erzen angetroffen, von denen Pyrolusit (Braunstein, MnO_2), Braunit (Mn_2O_3) und Hausmannit (Mn_3O_4) am häufigsten vorkommen und für den Abbau am bedeutendsten sind. Außerdem bestehen die Manganknollen, die weit verbreitet auf dem Grund der Tiefsee vorkommen, zum großen Teil ebenfalls aus Braunstein. Diese werden aber derzeit noch nicht zur Mangangewinnung genutzt. Elementares Mangan wird meist durch Elektrolyse wässriger Manganlösungen gewonnen, allerdings besitzt das metallische Mangan nur wenige Anwendungsmöglichkeiten in der Industrie.

Der größte Teil des Mangans wird zur Stahlerzeugung benutzt. Neben „Ferromangan“, einer Eisenlegierung die etwa 80% Mangan enthalten kann, existieren viele weitere Legierungen mit Mangananteil. Zur Erzeugung des Ferromangans wird Braunstein neben Eisenoxid direkt im Hochofen mit Koks zur Reaktion gebracht. Bei der Herstellung praktisch jeder Stahlsorte wird ein geringer Mangananteil zur Entfernung von Schwefel und Sauerstoff benutzt. Braunstein besitzt außerdem vor allem bei der Batterieproduktion und in der Glasindustrie Bedeutung. In der Alkali-Mangan-Batterie und der Zink-Braunstein-Zelle (auch Leclanché-Element genannt) besteht jeweils die Kathode aus Braunstein. In der Glasindustrie wird Braunstein, das in der Glasschmelze zu Mn^{III} reduziert wird [1], zur Produktion von purpurfarbenem Glas und, in stärkerem Maße, zur Entfärbung eisenhaltiger Gläser benutzt. Da vorhandene Fe^{2+} -Ionen Glas oft grünlich färben, wird durch die Zugabe von Mn^{III} , welches komplementäre Farben absorbiert, wieder ein farbloses Glas erzeugt.

2. Oxidationsstufen des Mangans

2.1 Vorkommen und Stabilität der Mangan-Oxidationsstufen

Mangan besitzt von allen Elementen des Periodensystems die meisten nachgewiesenen Oxidationsstufen, nämlich elf. Es wurden Verbindungen mit den Oxidationszahlen von -III bis +VII hergestellt. Zu den Verbindungen mit niedrigen Oxidationsstufen von -III bis +I gelangt man nur durch Reduktion mit starken Reduktionsmitteln wie Alkalimetallen oder LiAlH_4 . Deswegen sind diese Verbindungen für eine Chemie in wässriger Lösung ungeeignet. Auch das Metall selbst reagiert aufgrund seiner vergleichsweise niedrigen Elektronegativität langsam unter Wasserstoffentwicklung mit Wasser.

In den Oxidationsstufen +II bis +IV kommt Mangan als Oxid vor, wobei auch das Mischoxid Mn_3O_4 (korrekt: $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{O}_4$) gefunden wird. In wässriger Lösung liegen hingegen in der Natur nur Manganionen der Oxidationsstufe +II vor, die aufgrund des halbgefüllten d-Orbitals am stabilsten ist. Die thermodynamisch mögliche Oxidation von Mn(II) zu Braunstein läuft aber anders als beim Eisen in neutraler Lösung durch kinetische Hemmung kaum ab. Auch im Labor sind Mn^{3+} und Mn^{4+} in freier Form in Lösung nicht existent, durch geeignete Liganden können diese Oxidationsstufen aber als Komplexverbindungen stabilisiert werden. Dafür eignen sich für Mn(III) viele O-Donorliganden sowie Fluorid, für Mn(IV) vor allem Fluorid und Cyanid. Im Gegensatz zu seinen höheren Homologen Technetium und Rhenium wirken beim Mangan alle Oxidationsstufen höher als +2 oxidierend. Schon MnO_2 ist in stark saurer Lösung in der Lage, Chlorid zu Chlor zu oxidieren und Mn^{III} oxidiert als Komplexion in Lösung die meisten organischen Liganden.

In den Oxidationsstufen +V bis +VII bildet Mangan Oxoanionen mit der allgemeinen Formel MnO_4^{n-} . Nur das Manganat(VII), das üblicherweise als Permanganat bezeichnet wird, besitzt dabei eine ausgeprägte pH-Stabilität, während das Manganat(V) und das Manganat(VI) nur in stark alkalischer Lösung stabil gegen Disproportionierung sind. Durch Lichteinwirkung zersetzen sich auch Lösungen des Permanganats unter Sauerstoffentwicklung. Alle Oxoanionen wirken stark oxidierend, wobei in saurer Lösung Mn(II) und in alkalischer Lösung MnO_2 gebildet werden. Auch das gasförmige Mangan(VII)-oxid, das sich durch Einwirkung von

konzentrierter Schwefelsäure auf Permanganat-Ionen bildet, ist bekannt, es ist aber sehr instabil und neigt zur Detonation.

Neben der Stabilität der einzelnen definierten Oxidationsstufen ist auch das Verhalten mehrerer Oxidationsstufen nebeneinander von Interesse. Alle in wässrigen Systemen stabilen Spezies (Mn^{II} , Mn^{III} , MnO_2 , MnO_4^{3-} , MnO_4^{2-} und MnO_4^-) sind daher am Ende des Theorieabschnittes in Tabelle 1 zusammengestellt. Es zeigt sich, dass das MnO_4^{3-} -Ion nur einen sehr geringen Stabilitätsbereich in stark alkalischer Lösung besitzt. Da viele Analysenmethoden in diesem Bereich nicht eingesetzt werden können (z.B. Zerstörung von Trennsäulen, Überladung der AAS durch mehrere mol/l Na^+ -Ionen), wurde auf Untersuchungen mit dieser Oxidationsstufe verzichtet. Alle anderen Spezies wurden in dieser Arbeit berücksichtigt.

2.2 Mangan als Mineralstoff - Biochemische Bedeutung von Mn(II) und Mn(III)

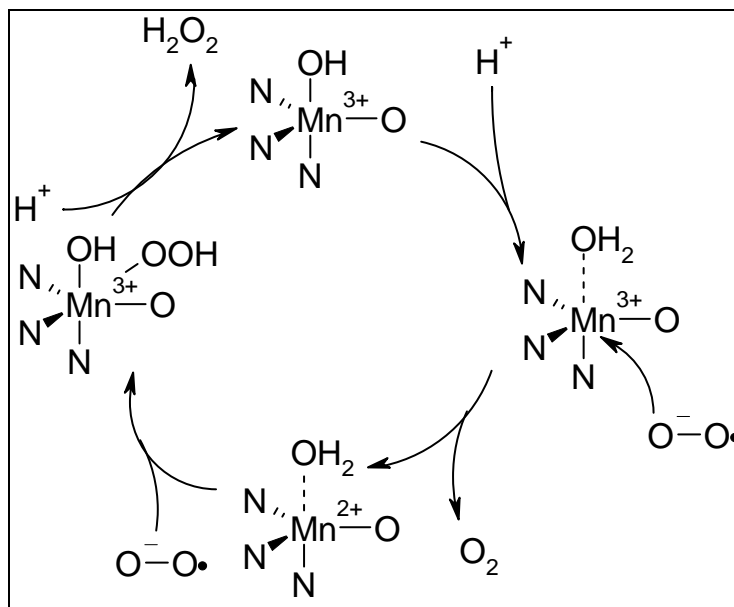


Abb. 1: Katalytischer Zyklus bei der Zersetzung von Superoxidradikalen durch die Superoxid-Dismutase (aus [2], koordinierende Atome aus der Proteinkette vereinfacht dargestellt)

Mangan gilt neben vielen anderen Metallen als Spurenelement und sowohl Pflanzen, als auch Tiere und Menschen müssen Mangan regelmäßig von außen aufnehmen. Der Mensch benötigt etwa 3 - 5 mg Mangan am Tag. Besonders hohe Mangangehalte finden sich in Tee, Getreide und Gemüse. Das Mangan wird zur Erhaltung der

Funktionsfähigkeit mehrerer Enzyme benötigt, in denen es als Mn^{2+} eingebaut wird. Beispielsweise ist Mangan essentieller Bestandteil von Superoxid-Dismutase und Pyruvat-Carboxylase [3]. Mit Hilfe der Superoxid-Dismutase werden in der Atmungskette entstandene Superoxid-Radikale (O_2^-) in H_2O_2 und Sauerstoff gespalten (siehe Abbildung 1), die Pyruvat-Carboxylase erzeugt Oxalacetat aus Pyruvat und CO_2 . Auch bei der Steroidsynthese sind manganhaltige Enzyme beteiligt [4]. Wie in Abbildung 1 zu sehen, entsteht im Reaktionsverlauf der Superoxid-Zersetzung eine Mn(III)-haltige Zwischenstufe. Das Vorhandensein dieser Oxidationsstufe im Körper war vorher schon vermutet worden [5], und es ist inzwischen bestätigt, dass neben Mn(II) auch Mn(III) eine biochemische Bedeutung besitzt [2].

Mangan gehört nicht zu den Metallen, die üblicherweise für toxische Wirkungen bekannt sind. Intoxikationen wurden bislang nur sehr selten beobachtet, meist durch Inhalation von staubförmigen Manganverbindungen. Allerdings kann Mn^{2+} über das Blut ins Gehirn transportiert werden [6], wo es in Nervenleitungen Ca^{2+} ersetzen kann und so zur Blockade der Leitungen führt [7]. Diese Blockade kann Störungen des zentralen Nervensystems bis hin zu parkinsonähnlichen Symptomen hervorrufen.

3. Methoden zur analytischen Bestimmung von Manganspezies

Alle Verfahren, die üblicherweise zur Bestimmung von Nebengruppenmetallen eingesetzt werden, können auch beim Mangan zur Anwendung kommen. Viele instrumentelle Methoden wie AAS, ICP-OES, NAA oder RFA können allerdings nur eine Gesamtbestimmung leisten. In Verbindung mit Trennmethoden können diese aber oft auch zur Speziesanalytik genutzt werden [8]. Selten genutzte Methoden umfassen auch Elektronenspektroskopie (ESCA) sowie EPR-Spektroskopie.

Obwohl zahlreiche mögliche Anwendungsgebiete für die Nutzung elektrochemischer Sensoren zur Mn^{2+} -Bestimmung existieren, hat die Entwicklung von ionenselektiven Elektroden beim Mangan in wesentlich geringerem Maße stattgefunden als etwa für die Elemente Kupfer, Cadmium oder Blei. Es wurden zwar mehrere Berichte über Mangan-ionenselektive Elektroden veröffentlicht [9-11], allerdings ist bis heute keine kommerziell erhältliche Elektrode verfügbar.

Hingegen hat die elektrochemische Bestimmung von Mangan mittels DPP oder Stripping-Voltammetrie inzwischen wegen der geringen Nachweisgrenzen Verbreitung gefunden. Allerdings kann die für viele andere Metalle angewendete anodische Anreicherung nicht mit hinreichendem Erfolg verwendet werden. Es ergeben sich Schwierigkeiten durch das zur Anreicherung als Mn^0 benötigte stark negative Potential und die geringe Löslichkeit von Mangan in Quecksilber. Darum wird heute überwiegend kathodische Anreicherung als MnO_2 betrieben. Da nur freie Mn^{2+} -Ionen und labile Komplexe bestimmt werden, eignet sich die Methode auch zur Speziesanalytik [12, 13].

Im Folgenden wird die Bedeutung der in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Analysemethoden, nämlich F-AAS und UV/VIS-Spektrometrie, für die Mangananalytik dargelegt. Diese Messverfahren wurden themenübergreifend für verschiedene analytische Fragestellungen verwendet. Die entsprechenden Fakten zur ebenso angewendeten Ionenchromatographie finden ihren Platz in der Einleitung zum Kapitel „Trennmethoden“.

3.1 Flammen-AAS

Die wichtigsten Kriterien für die Bestimmung eines Metalls mit AAS-Techniken, nämlich ausreichende Flüchtigkeit der Salze bei hohen Temperaturen, eine geringe Neigung zur Ionisierung und das Vorhandensein von Absorptionslinien im technisch genutzten Bereich, sind beim Element Mangan alle erfüllt. Darum wird, wenn nur der Gesamtgehalt von Interesse ist, Mangan oft mit F-AAS bzw. Graphitrohr-AAS bestimmt.

Mit der F-AAS können nur gelöste Proben untersucht werden, Partikel verstopfen das Leitungssystem. Die Konzentration des Mangans in der untersuchten Probe sollte im Bereich zwischen 0,1 und 2,0 mg/l liegen. Die Nachweisgrenze des verwendeten Gerätes wurde durch die dreifache Standardabweichung von 10 Blindwertmessungen zu 13 µg/l bestimmt. Geringere Konzentrationen kamen in den Versuchen nicht vor, so dass die Verwendung einer AAS mit Graphitrohrtechnik nicht notwendig wurde.

3.2 UV/VIS-Spektrometrie

Die UV/VIS-Spektrometrie dient der Untersuchung von Elektronenübergängen der Valenzelektronen. Bei Übergangsmetallen und ihren Ionen liegen eine große Anzahl von möglichen Energieniveaus vor. Das Vorhandensein von teilweise gefüllten d-Orbitalen ermöglicht für die einzelnen Mangan-Oxidationsstufen vielfältige Elektronenübergänge und damit ausgeprägte Absorptionsspektren.

Auch diese Methode kann deswegen nur für Lösungen angewendet werden, weil Partikel das Licht streuen und somit eine Absorption vortäuschen können. Dies kann man sich allerdings auch bei der Bestimmung partikulärer Stoffe zunutze machen (siehe Kapitel 2.2). Mangan wird photometrisch inzwischen meistens als Formaldoximato-Komplex bei 450 nm bestimmt. Auch hier liegt der bestimmbare Konzentrationsbereich zwischen 0,1 und 2,0 mg/l bei einer Nachweisgrenze (10 Blindwertmessungen) von 8,6 µg/l. Im Gegensatz zur AAS stören aber mehrere Metalle wie Ni²⁺, Cu²⁺ oder Fe³⁺ die Bestimmung. Durch Zugabe von EDTA-Lösung kann die Störung aber stark vermindert werden. Auch andere photometrische Bestimmungsmethoden wie die Messung als Permanganat oder als Komplex mit

Diethyldithiocarbamat werden noch angewendet. Eine Speziesbestimmung ist bei den Messungen als Komplex nur mit zusätzlichen Verfahren zu erreichen, da hier das gesamte lösliche Mangan erfasst wird. Durch Messung bei speziellen Wellenlängen (MnO_4^{2-} bei 606 nm, MnO_4^- bei 525 nm) können aber einzelne Oxidationsstufen selektiv erfasst werden. Hier ist besonders zu bemerken, dass Mn^{2+} in Lösung nur sehr geringe Absorption zeigt, da alle Elektronenübergänge sowohl spin- als auch Laporte-verboten sind. Eine Übersicht über die UV-Spektren der gängigen Mangan-Oxidationsstufen findet sich in den folgenden Abbildungen 2 - 5. Die intensive Farbe der beiden Oxoanionen und die vergleichsweise große Anzahl an im Spektrum erkennbaren Elektronenübergängen rührt nicht von Übergängen der Valenzelektronen, sondern von Charge-Transfer-Banden her, bei denen Elektronendichte von den negativ geladenen Sauerstoffatomen in die freien d-Orbitale des Mangans übertragen werden.

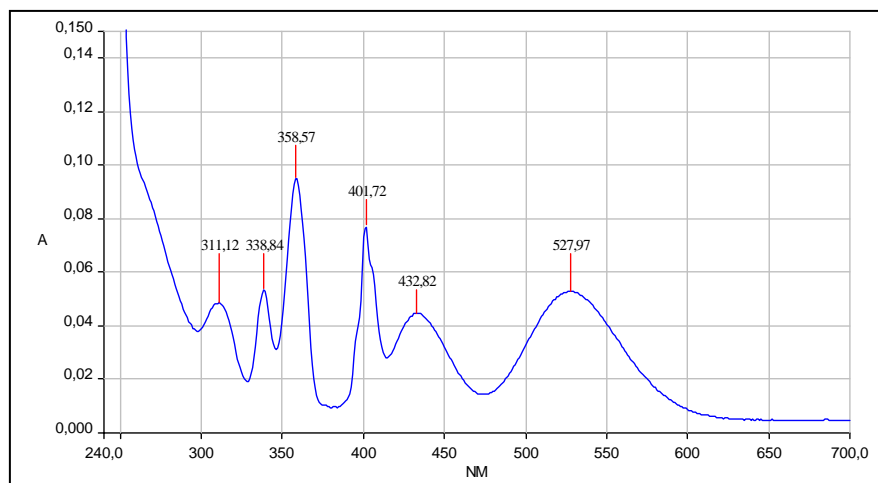


Abb. 2: UV/VIS-Spektrum MnCl_2 3,37 mol/l in Wasser

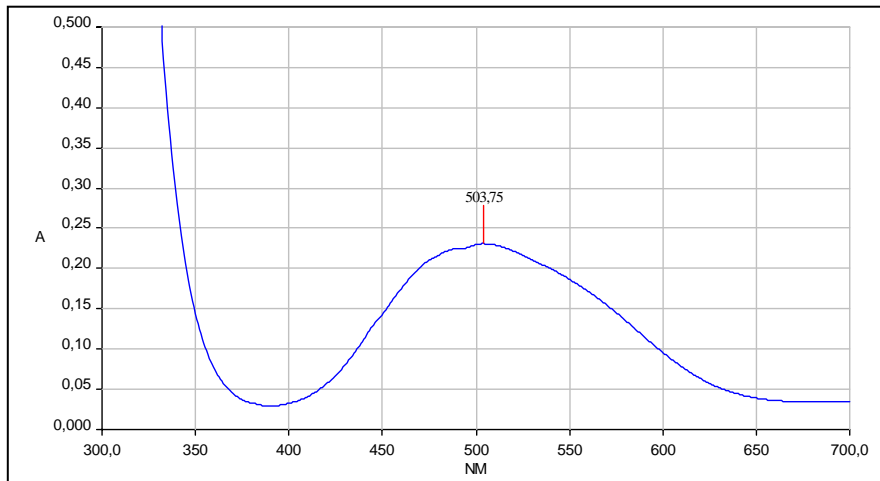


Abb. 3: UV/VIS-Spektrum Mangan(III)-phosphatokomplex
2,70 mmol/l in Wasser

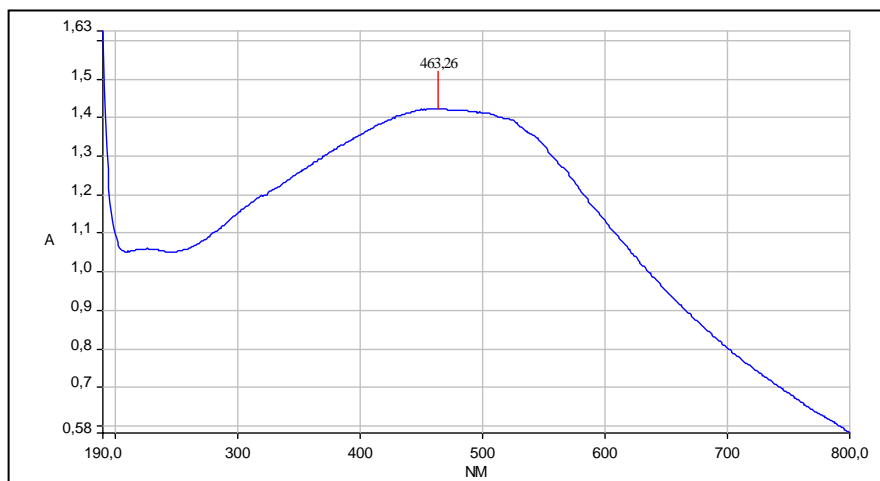


Abb. 4: UV/VIS-Spektrum MnO₂ 42 mg/l in Wasser

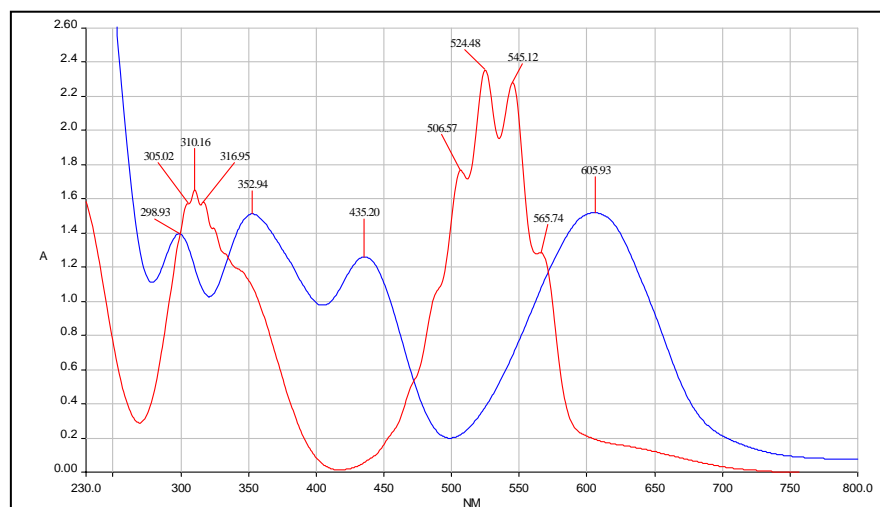


Abb. 5: UV/VIS-Spektren
K₂MnO₄ 1,0 mmol/l in NaOH 0,1 mol/l (blau) und
KMnO₄ 1,0 mmol/l in Wasser (rot)

Tab. 1: Stabilität von Mangan-Oxidationsstufen und mögliche Analyseverfahren

	Mn ²⁺	Mn ³⁺	MnO ₂	MnO ₄ ³⁻	MnO ₄ ²⁻	MnO ₄ ⁻
Mn ²⁺	in Lösung stabil, bei pH > 9 Ausfällung von Mn(OH) ₂ und Oxidation zu Braunstein	in Lösung nebeneinander stabil, Trennung möglich über chromatographische Methoden	nebeneinander stabil als Lösung (Mn ²⁺)/Suspension (MnO ₂), Simultanbestimmung über AAS/Photometrie	nicht nebeneinander stabil, Bildung von MnO ₂	nicht nebeneinander stabil, Bildung von MnO ₂	bedingt nebeneinander stabil, unter normalen Bedingungen Bildung von MnO ₂ , in stark saurer Lösung (pH < 1) stabil, aber nicht trennbar
Mn ³⁺		in Lösung von O-Donorliganden oder F ⁻ stabil, z.T. im sauren Zersetzung, z.T. im alkalischen Oxidation zu MnO ₂	nebeneinander stabil als Lösung (Mn ³⁺)/Suspension (MnO ₂), Trennung möglich über Filtration/AAS/Photometrie	nicht nebeneinander stabil, Bildung von MnO ₂	nicht nebeneinander stabil, Bildung von MnO ₂	bedingt nebeneinander stabil, unter normalen Bedingungen Bildung von MnO ₂ , in stark saurer Lösung (pH = 1) trennbar mit IPC
MnO ₂			in Wasser unlöslich, in Suspension stabil, in stark saurer Lösung leicht reduzierbar	nebeneinander stabil als Lösung (MnO ₄ ³⁻)/Suspension (MnO ₂), Trennung möglich über Filtration/AAS/Photometrie	nebeneinander stabil als Lösung (MnO ₄ ²⁻)/Suspension (MnO ₂), Trennung möglich über Filtration/AAS/Photometrie	nebeneinander stabil als Lösung (MnO ₄ ⁻)/Suspension (MnO ₂), Trennung möglich über Filtration/AAS/Photometrie

Fortsetzung von Tab. 1: Stabilität von Mangan-Oxidationsstufen und mögliche Analyseverfahren

	Mn^{2+}	Mn^{3+}	MnO_2	MnO_4^{3-}	MnO_4^{2-}	MnO_4^-
MnO_4^{3-}				in Wasser Disproportionierung, nur stabil bei pH > 14,6 (4,5 M KOH)	evtl. Gleichgewicht zwischen beiden Formen in ca. 3 M KOH (pH 14,5)	nicht nebeneinander stabil, Komproportionierung zu MnO_4^{2-}
MnO_4^{2-}					in Wasser Disproportionierung, nur stabil bei pH > 12,5 (30 mM NaOH)	Gleichgewicht zwischen beiden Formen bei pH 12,0 bis 12,5 (10 - 30 mM NaOH)
MnO_4^-						stabil in wässriger Lösung unter Lichtausschluss bis ca. pH 12, dann Reduktion zu MnO_4^{2-} , langsame Reaktion an Licht zu MnO_2

Bedingungen	nebeneinander in wässriger Lösung stabile Manganspezies
pH < 1	$\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$ in nicht komplexierenden Säuren; $\text{Mn}^{3+}/\text{MnO}_4^-$ in komplexierenden Säuren oder $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$
pH < 9	$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$
pH zwischen 12,0 und 12,5	$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$
pH ca. 14,5 (ca. 3 M OH ⁻)	$\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_4^{3-}$

C) Experimentelle Parameter

1. Geräte und Geräteeinstellungen

In den verschiedenen Untersuchungen kamen vor allem UV/VIS-Spektrometer und Atomabsorptionsspektrometer (AAS) zum Einsatz. Für die Untersuchung der Mn(III)-Komplexe wurden zusätzlich NMR-, IR- und Ramanspektrometer, thermoanalytische Methoden (Thermogravimetrie und differentielle Scanning-Kalorimetrie) und die Magnetwaage eingesetzt. Des Weiteren wurden bei der Untersuchung von Braunstein und der angewandten Speziesanalytik Membranfiltration, Ionenaustausch und automatische Schüttler verwendet. Zur Trennung der Oxidationsstufen wurde außerdem die Ionenchromatographie benutzt.

Das UV/VIS-Spektrometer Lambda 40 stammt von Perkin-Elmer (Überlingen). Alle Messungen wurden zwischen 800 nm und 190 nm nach Blindwertbestimmung in Quarzglasküvetten durchgeführt. Bei kinetischen Untersuchungen erfolgte die Messfolge automatisch und zur Vermeidung von Zersetzungseffekten während der Messung in der höchsten verfügbaren Geschwindigkeit (2880 nm min⁻¹). Die Steuerung und Auswertung der Messungen erfolgte über einen PC mit der Software UVWinLab.

Für die Messungen mit der AAS wurde das PU 9200 atomic absorption spectrophotometer (Philips, Kassel) mit D₂-Untergrundkorrektur verwendet. Als Hohlkathodenlampe kam eine Manganlampe von Bachofer (Reutlingen) zum Einsatz. Folgende Messparameter wurden gewählt: Wellenlänge: 279,5 nm; Spaltbreite 0,5 nm; Lampenstrom: 10,5 mA; Gas: Luft/Acetylen stöchiometrisch 1,0 l min⁻¹; 3 Messungen mit jeweils 3 s Messzeit; Kalibration mit 0,20/0,50/1,00/2,00 mg l⁻¹ Mn.

Für die IR-Messungen wurde das IR-Spektrometer Bruker IFS 66v von Bruker Optics (Bremen) verwendet, die NMR-Messungen wurden im Institut für Organische Chemie an einem „Avance 400“ 400 MHz-NMR-Spektrometer von Bruker Biospin (Rheinstetten) aufgenommen. Die Messung des Ramanspektrums erfolgte im Institut für Mineralogie an einem Dilor LabRam-Ramanspektrometer (Horiba Jobin Yvon GmbH, Bensheim) mit grünem Nd-YAG-Laser mit der Wellenlänge 532 nm und

einer Anregungsintensität von 100 mW. Der aufgenommene Bereich lag zwischen den Wellenzahlen 12000 cm^{-1} (Wellenlänge 833 nm) und 100 cm^{-1} (Wellenlänge 100 μm). Für die thermoanalytischen Messungen wurden ein 951 Thermogravimetric Analyzer (Thermogravimetrie) sowie ein 2920 Modulated DSC (differentielle Scanning-Kalorimetrie), beide von TA Instruments (Alzenau) verwendet. Die Bestimmung der magnetischen Momente erfolgte am Institut für Anorganische Chemie der Universität Leipzig an einer Magnetwaage MK I von Johnson Matthey (West Chester, Pennsylvania, USA).

Für die Membranfiltration wurden Cellulosenitratfilter mit Porenweiten von 0,2 μm oder 0,45 μm von Sartorius (Göttingen) eingesetzt. Die Filtrationen erfolgten an einer Vakuumpumpe von ABM Greiffenberger Antriebstechnik (Marktredwitz). Für die Ionenaustauschreaktionen wurden Säulen des Typs Bakerbond spe von Mallinckrodt Baker B.V., Deventer (NL) mit einem Volumen von 3 mL und 500 mg Austauschermaterial verwendet. Die Experimente wurden an der Extraktionsstation Bakerbond spe 12 G von Mallinckrodt Baker durchgeführt. Als automatische Schüttler für die Extraktionen wurden ein HS 250 basic von IKA Labortechnik, Staufen (Extraktionen bei Raumtemperatur) und ein SW-20 C von Julabo Labortechnik, Seelbach (Extraktionen bei 37°C) benutzt.

Für die Ionenchromatographie waren ein Ionenchromatograph L-6000 mit UV-Detektor L-4200 und Chromato-Integrator D-2000 von Merck Hitachi (Tokio, Japan) im Einsatz.

2. Chemikalien

Als Stammlösungen für die Gesamtbestimmungen wurden Lösungen der Mn(II)-Salze in bidest. Wasser ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) und käufliche Atomspektroskopie-Standards ($c = 1.000 \text{ mg/l}$) verwendet. Die einzelnen Mangan-Standardlösungen wurden durch Verdünnen mit bidest. Wasser zur geeigneten Konzentration gewonnen. Als Stammlösung für Mn(VII) wurde eine Lösung von Kaliumpermanganat ($c = 0,01 \text{ mol/l}$) in bidest. Wasser verwendet, die in dunkler Flasche im Kühlschrank aufbewahrt wurde. Alle Mn(III)-Lösungen wurden ebenfalls im Kühlschrank aufbewahrt und regelmäßig neu angesetzt.

Als Ausgangschemikalien wurden verwendet: Mangan(II)-chlorid-Tetrahydrat p.a., Mangan(II)-nitrat-Tetrahydrat p.a., Mangan(II)-sulfat-Monohydrat p.a. und Atomspektroskopie-Standard Mangan 1.000 mg/l in Salpetersäure $0,5 \text{ mol/l}$ (alle von Merck, Darmstadt), Maneb (Pestanal Analytical Standard, Riedel-de Haën, Seelze), Mangan(III)-acetat-Dihydrat (zur Synthese, Merck Schuchardt, Hohenbrunn) sowie Kaliumpermanganat (p.a., Fluka, Buchs, Schweiz). Alle weiteren verwendeten Chemikalien waren von analytischer Reinheit (p.a.) und von Merck, Darmstadt oder Fluka, Buchs, Schweiz. Das in allen Experimenten benutzte Wasser (Widerstand $> 17,5 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) wurde an einer Nanopure II-Anlage von Sybron Barnstead (Boston, USA) gewonnen. Obwohl diese Anlage das Wasser durch Adsorption und Ionenaustausch reinigt, wird dem allgemeinen Sprachgebrauch folgend das entstehende Wasser im Text als „bidestilliert“ bezeichnet.

D) Resultate und Interpretation

1. Untersuchung von definierten Mn(III)-Komplexen

Die Oxidationsstufe +3, die einer d^4 -Elektronenkonfiguration entspricht, ist beim Mangan generell möglich, aber nicht sehr stabil. Die beständigsten Mn(III)-Verbindungen sind die festen Oxide Mn_2O_3 und Mn_3O_4 , letzteres stellt sogar das thermodynamisch stabilste aller Manganoxide dar. Freies Mn^{3+} ist in Lösung nicht existent, in Feststoffen wie MnF_3 wirkt das Ion reaktiv und stark oxidierend ($E_0 = + 1,51$ V). Mangan(III)-Komplexe in Lösung hingegen sind schon seit langem bekannt. Vor allem Komplexe mit einfachen anorganischen Liganden wie Chlorid neigen aber zur Disproportionierung in die entsprechenden Mn(II)-Komplexe und MnO_2 . Der Komplex $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ wurde bisher nur im Caesium-Mangan(III)sulfat-dodecahydrat $CsMn(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ aufgefunden. Die Oxidationsstufe wird aber durch O-Donorliganden oder Fluorid (als $[MnF_6]^{3-}$) stabilisiert. Allerdings sind auch von diesen Komplexen nur wenige so beständig, dass sie im Chemikalienhandel bestellt und lange Zeit gelagert werden können (z.B. Mn(III)-acetat).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere Mangan(III)-Komplexe synthetisiert und auf ihre Reaktivität und Stabilität hin untersucht. Neben den für die Photometrie genutzten Komplexen mit Formaldehydoxim (Formaldoxim) und Diethyldithiocarbamat, die durch Luftoxidation der entsprechenden Mangan(II)-Komplexe erhalten werden können, betraf dies in erster Linie den Komplex von Mangan(III) mit Ethylendiamintetraacetat (EDTA). Weiterhin wurde auch das Auftreten von Mangan(III)-phosphatkomplexen bei der Sauerstoffbestimmungsmethode nach Winkler spektroskopisch verfolgt. In stark saurer Lösung wurden außerdem mehrere weitere Mangan(III)-Komplexe photometrisch untersucht. Alle diese Komplexe weisen eine große Ähnlichkeit im UV/VIS-Spektrum auf, so dass durch diese analytische Methode die Existenz von Mn(III) leicht nachgewiesen werden kann. Unter anderem mit Hilfe der UV/VIS-Spektrometrie ist es sogar möglich, neue Erkenntnisse bezüglich der Oxidationsstufe des Mangans im Mangan-Formaldoximatokomplex zu erlangen. Aus diesem Grund wurden mit dem letztgenannten Komplex die ausführlichsten Untersuchungen durchgeführt.

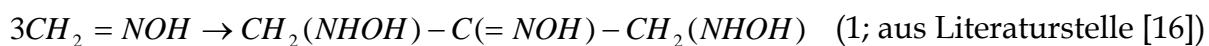
1.1 Charakterisierung der Struktur von Mn(III)-Formaloximat

1.1.1 Historische Erkenntnisse

Der in Lösung weinrote Formaloximatokomplex des Mangans ist seit über 90 Jahren bekannt [14] und wird schon seit den 30er Jahren zur quantitativen analytischen Manganbestimmung genutzt (erste Anwendung in [15]). Die Entdecker des Komplexes führten eine Elementarbestimmung des Mangan- und Stickstoffanteils des Komplexes durch und ermittelten die Sauerstoffmenge, die durch die Oxidation des Mangans verbraucht wird. Daraus leiteten sie die Formel $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CNO})_3]$ ab.

An der Universität Brno beschäftigten sich Okáč und Bartušek Anfang der 60er Jahre sehr intensiv mit Formaloximatokomplexen und fertigten mehrere Veröffentlichungen an [16-20]. Sie fanden kein Mn^{3+} als Zentralion und erwähnten zum ersten Mal das Vorhandensein von Mn^{4+} [16]. In den weiteren Arbeiten finden sich die Begründungen hierzu: In [17] wurde durch die Untersuchung der polarographischen Reduktion des Mangankomplexes bei variierender Formaloximkonzentration das Verhältnis Mangan : Ligand = 1 : 6 im Komplex bestimmt. Außerdem wurde die zur Oxidation des Mangans benötigte Menge Hypoiodid gemessen, dabei wurde die Oxidationsstufe des Mangans im Komplex zu (+IV) bestimmt. Dies steht allerdings im Widerspruch zu den Ergebnissen von Hofmann und Ehrhardt [14], die mit einer sehr ähnlichen Methode die Oxidationsstufe (+III) fanden. Außerdem ist unter den beschriebenen Versuchsbedingungen auch ein Mehrverbrauch an Hypoiodid durch Oxidation von Formaloxim möglich (siehe eigene experimentelle Befunde auf S. 35). In [18] wurde zum ersten Mal eine Anleitung zur Herstellung des Komplexes als Festsubstanz gegeben. Die Oxidationsstufe des Mangans wurde in der gleichen Arbeit durch potentiometrische Titration bestätigt, wobei die Ergebnisse zumindest teilweise eine Mitoxidation des Liganden vermuten lassen. Die magnetochemische Messung liefert aber ein eindeutiges Ergebnis zugunsten der Oxidationsstufe (+IV). In den weiteren Arbeiten wurden Papierelektrophoresen und konduktometrische Titrations durchgeführt und daraus eine zweifach negative Ladung des gesamten Komplexions gefolgert, die sich ebenfalls am besten mit einer Mangan-Oxidationsstufe (+IV) in Einklang bringen lässt. Weiterhin wurde vermutet, dass das

Formaldoxim als Ligand in wässriger Lösung trimer vorliegt (siehe Gleichung (1)), während im Komplex teilweise die Schreibweise als Trimer und teilweise als Monomer bevorzugt wird. Die Koordination ans Mangan soll hierbei über den Stickstoff erfolgen.



Ein Jahrzehnt später fertigten Bečka und Jokl ebenfalls in Brno zwei weitere Publikationen zu Formaldoximatokomplexen an [21,22]. Mit Hilfe der Papier-elektrophorese wurde eine große Anzahl von Formaldoximatokomplexen verschiedener Metalle untersucht. Die Strukturformel des Mangankomplexes von Okáč und Bartušek wird bestätigt, im pH-Bereich unter pH 8, wo sich der Komplex entfärbt, wurde ein Mangan(II)-Formaldoximatokomplex nachgewiesen. Im Gegensatz zu Okáč und Bartušek waren diese Autoren aber überzeugt, dass die Koordination des Formaldoxims an das Mangan über den Sauerstoff erfolgt.

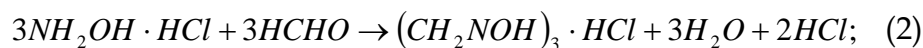
Im Lehrbuch „Photometrische Analyse“ von Lange und Vejdelek [23] wurde 1980 die Struktur wieder, wie 1913 formuliert, mit $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CNO})_3]$ angegeben. Die zur Bestätigung angegebenen Literaturhinweise sind aber älter als die erste Veröffentlichung von Okáč und Bartušek zum Vorhandensein von Mn^{IV} [24,25] bzw. beschreiben gar keine Struktur des Komplexes [26]. In einem Lehrbuch von 1985 wird allerdings wieder die Mn^{IV} -haltige Struktur favorisiert [27], genauso wie in der Sammlung des Gmelin [28]. Im Internet sind heute Strukturen sowohl mit Mn^{III} [29] als auch mit Mn^{IV} [30] verfügbar.

Trotz der sehr ausführlichen Charakterisierung des Mangan-Formaldoximato-komplexes hat sich der Strukturvorschlag von Okáč und Bartušek offenbar nicht allgemein durchgesetzt. Eine Diskussion des UV/VIS-Spektrums fehlt in der Literatur bisher noch, genauso wie andere geeignete Charakterisierungsmöglichkeiten. Im Folgenden soll gezeigt werden, dass ausgehend vom UV/VIS-Spektrum auch viele Gründe gegen das Vorhandensein von Mn^{IV} im Formaldoximatokomplex sprechen. Nach der Vorstellung der neuen Ergebnisse werden diese in einer Gegenüberstellung mit den Resultaten aus den 1960er Jahren verglichen.

1.1.2 Herstellung des oxidierten Formaldoximatokomplexes des Mangans

Die Herstellung des Mangan-Formaldoximatokomplexes in wässriger Lösung zur analytischen Anwendung wurde [23] entnommen. Die Herstellung des Komplexreagenzes erfolgte aus Hydroxylammoniumchlorid und wässriger Formaldehydlösung. Falls Eisenionen in der Probe vorhanden sind, sollte im Gegensatz zur Empfehlung in [23] die Maskierung ausschließlich mit EDTA (Ethylendiamin-tetraacetat) erfolgen, also ohne Zugabe von Hydroxylammoniumchloridlösung. Dabei wurde nämlich eine deutliche Verminderung der Absorption beobachtet, das Maskieren des Eisens ohne diese Lösung hatte hingegen keine negativen Auswirkungen; maximal die 15fache Konzentration an Eisen im Vergleich zu Mangan kann noch maskiert werden. Die Oxidation der farblosen Lösung zum weinroten Komplex erfolgt sofort und vollständig durch Luftsauerstoff.

Zur Herstellung des Komplexes als Feststoff wurde zunächst das Trimere des Liganden in fester Form benötigt. Seine Herstellung wurde in leicht abgewandelter Form nach der Vorschrift von Marczenko [31] durchgeführt, die Gleichung (2) gibt den Reaktionsablauf an.

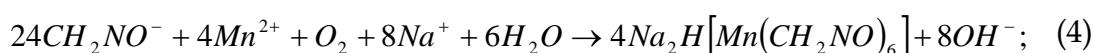
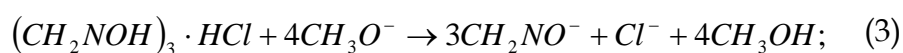


Experimentelles:

Unter Erwärmen auf 30°C wurden 10,5 g Hydroxylammoniumchlorid in 11,0 ml Wasser gelöst. Anschließend wurden 4,50 g Paraformaldehyd zugegeben und bei 40°C gerührt, bis die Lösung vollkommen klar war. Nach Zugabe von 10 ml abs. Ethanol wurde die Substanz zum Auskristallisieren in ein Eisbad gestellt und 24 h stehen gelassen. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit abs. Ethanol gewaschen. Das Trocknen erfolgte im Exsikkator über P₂O₅. Anschließend wurde der Ligand aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 6,56 g (32,4 % der Theorie)

Aussehen: feine weiße Nadeln



Für die Herstellung des Mangankomplexes gemäß den Gleichungen (3) und (4) wurde die Originalvorschrift von Bartušek und Okáč [18], ebenfalls in leicht abgewandelter Form, verwendet.

Experimentelles:

Es wurde aus 179 mg Natrium und 21,6 ml Methanol eine 0,36molare Natriummethanolatlösung hergestellt. In dieser wurden 200 mg des Liganden gelöst und dann eine Lösung von 146 mg Mangan(II)chlorid-Tetrahydrat in 4,0 ml Wasser zugefügt. Anschließend wurde die tiefrote Lösung mit 320 ml Methanol versetzt. Diese Lösung wurde abgedeckt 24 h stehen gelassen. Dabei erfolgte die Kristallisation des braunen Mangankomplexes. Der Niederschlag wurde über eine Fritte abgesaugt und im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet.

Ausbeute: 469,1 mg in vier Syntheseansätzen (43,4 % der Theorie)

Aussehen: dunkelbraunes Pulver mit unregelmäßiger Kornform

Das Zustandekommen der oben genannten Formel wird im folgenden Kapitel erläutert. Die folgenden Betrachtungen sollen allein auf den hier beschriebenen Fakten beruhen. Die Erkenntnisse früherer Untersuchungen zum Aufbau des Komplexes werden zunächst nicht berücksichtigt, in der Diskussion am Ende des Kapitels werden jedoch diese noch einmal mit den aktuellen Ergebnissen verglichen.

1.1.3 NMR-Untersuchungen in wässriger Lösung

Im Gegensatz zur Struktur des Formaldoxims in wässriger Lösung ist die Struktur in fester Form schon sehr lange bekannt. Das Formaldehydoxim oligomerisiert dort zu einer trimeren Kettenform (siehe Abbildung 6), wobei zusätzlich das Hydrochlorid gebildet wird. Die Herstellung des trimeren Liganden gelang bereits 1898 durch Dunstan und Bossi [32].

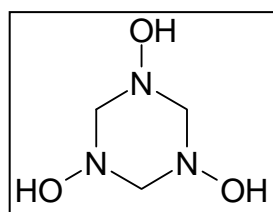


Abb. 6:
ringförmige Struktur des
Formaldehydoxims im
festen Zustand

Die Untersuchungen von Okáč und Bartušek führten 1960 zum Ergebnis, dass in wässriger Lösung eine aktive und eine nicht-aktive Form von Formaldoxim vorliegen. Die aktive Form soll der in Gleichung (1) verdeutlichten Kettenform entsprechen, während die nicht-aktive Form das Monomer $\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ darstellt [16]. Seither wurde diese unbewiesene Behauptung in zahlreiche weitere Publikationen übernommen. Marczenko [33] konnte 1964 das Verhältnis zwischen aktiver und nicht-aktiver Form bestimmen: In 4molarer Formaldoximlösung sind demnach 77% aktive Form enthalten, in 0,2molarer Lösung 20% und in 0,1molarer Lösung nur 5%. Hingegen fanden Andersen und Jensen 1982 [34] durch Röntgenstrukturanalyse einen Nickelkomplex, der als Ligand den unveränderten trimeren Ring aus Abbildung 6 enthält. Daraus kann gefolgert werden, dass der Ring auch die aktive Form des Formaldoxims in wässriger Lösung darstellt. Diese Vermutung wurde durch $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -COSY-NMR-Aufnahmen bestätigt, wie in Abbildung 7 zu sehen ist.

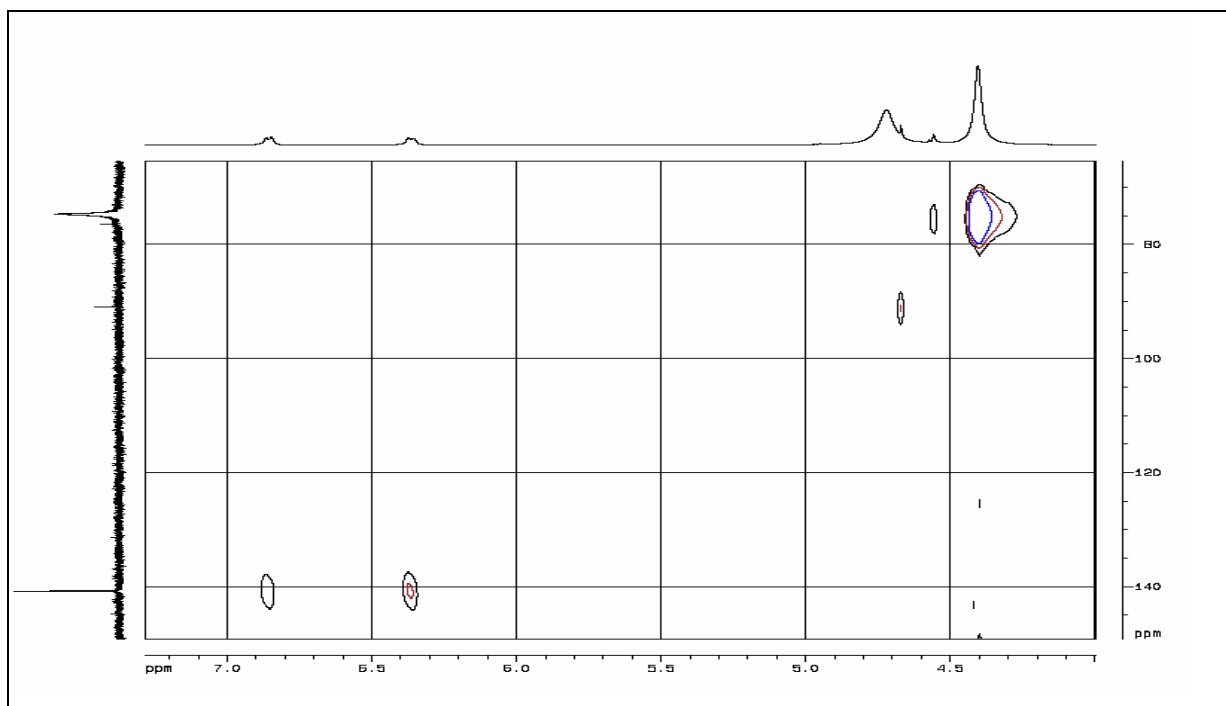


Abb. 7: $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -COSY-NMR-Spektrum von Formaldoxim in D_2O

Tab. 2: Ergebnisse der ^1H - und ^{13}C -NMR-Untersuchungen von Formaldoxim in wässriger Lösung (D_2O)

^1H		
4,40 ppm	Singulett (1,000)	6 Protonen trimerer Formaldoximring
4,52 ppm	Singulett	Verunreinigung (evtl. Paraformaldehyd)
4,62 ppm	Singulett	Verunreinigung (evtl. Paraformaldehyd)
4,72 ppm	Singulett (0,8728)	HOD aus Lösungsmittel D_2O
6,36 ppm	Dublett (0,0898)	Methylenproton Formaldoxim monomer (trans zur Hydroxylgruppe)
6,86 ppm	Dublett (0,0903)	Methylenproton Formaldoxim monomer (cis zur Hydroxylgruppe)
^{13}C (mit Protonen-Rauschentkopplung)		
74,6 ppm		Trimerer Formaldoximring
76,5 ppm		Verunreinigung (evtl. Paraformaldehyd)
90,9 ppm		Verunreinigung (evtl. Paraformaldehyd)
140,8 ppm		Formaldoxim monomer

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Aufnahmen wurden mit 98,9 mg festem Formaldoximtrimer aufgelöst in 0,70 ml D_2O durchgeführt ($c = 1,05 \text{ mol/l}$). Die vorhergesagten ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen stimmen sehr gut mit den gemessenen Verschiebungen überein, außerdem zeigt sich im COSY-Spektrum genau der erwartete Zusammenhang zwischen den Kernen im Monomer bzw. im Trimer. Sogar die Kopplung der Kerne der Verunreinigung ist offensichtlich. Wie erwartet ist beim Lösungsmittelsignal des HOD keine Kopplung zu einem ^{13}C -Kern ersichtlich.

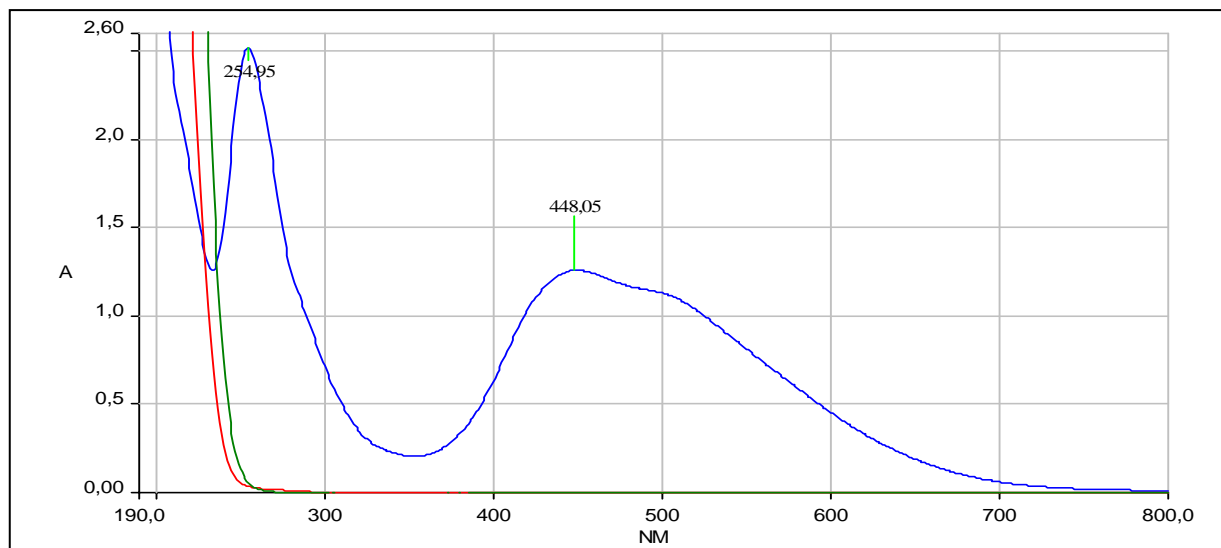
Eine trimere Kettenstruktur wie in Gleichung (1) würde ^{13}C -Verschiebungen von 33 ppm bzw. 190 ppm erwarten lassen. Diese sind bei keinem der durchgeführten NMR-Experimente aufgefunden worden, so dass die Vermutung hiermit bestätigt werden kann, dass, wie beim Nickelkomplex auch, die aktive Form des Formaldoxims in wässriger Lösung nicht das kettenförmige, sondern das cyclische Trimer ist. Außerdem liegt auch das Monomer in wässriger Lösung vor.

Aus den Signalintensitäten lässt sich nun ein Verhältnis Trimer zu Monomer von 1,85 : 1 bestimmen, d.h. 35,1 % des Formaldoxims liegen bei dieser Konzentration als Monomer und 64,9 % als cyclisches Trimer vor. Bei einer weiteren Messreihe mit gleicher Konzentration, aber bei 8°C Messtemperatur, wurde ein Verhältnis Trimer zu Monomer von 2,81 : 1 aufgefunden, d.h. bei geringerer Temperatur liegt das

Gleichgewicht stärker auf Seiten des Trimers. Dadurch wird auch deutlich, dass die Bildung des Formaldoxim-Monomers eine endotherme Reaktion darstellt.

1.1.4 Bestimmung der Oxidationsstufe des Mangans durch UV/VIS- und Raman-Messungen

Das UV/VIS-Spektrum des Mangan-Formaldoximatokomplexes in wässriger Lösung wurde schon von Okáč und Bartušek [19] veröffentlicht. Diese Messung war aber so ungenau, dass die als Flanke zu sehende zweite Absorptionsbande nicht erkannt wurde. Diese ist zum ersten Mal im Artikel von Goto [26] zu sehen. Allerdings wird auch dort keine Erläuterung zum Aussehen des UV/VIS-Spektrums gegeben.



*Abb. 8: Mangan-Formaldoximatokomplex an Luft (blau) bzw. unter Inertbedingungen (rot) hergestellt: In der Stickstoffatmosphäre findet keine Oxidation des Mn(II) statt
In Grün das Spektrum von Formaldoximlösung ohne Mangan*

Zu Beginn kann das Zustandekommen des UV/VIS-Spektrums durch einen farbigen Mn(II)-Komplex ausgeschlossen werden. Bei einer Synthese des Komplexes in Stickstoffatmosphäre konnten weder eine Färbung noch ein entsprechendes UV/VIS-Spektrum beobachtet werden (siehe Abbildung 8), also ist eine Oxidation des Mangans durch Luftsauerstoff zur Bildung des Komplexes zwingend nötig. Außerdem sind d^5 -high-Spin-Systeme grundsätzlich kaum gefärbt, da sämtliche Elektronenübergänge sowohl spin- als auch Laporte-verboden sind. Die Bildung eines d^5 -low-Spin-Systems tritt beim Mangan nur äußerst selten auf und ist durch die zu geringe Ligandenstärke des Formaldoximliganden hier generell nicht möglich.

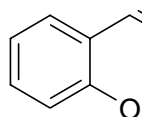
Da außerdem Formaldoxim nur als einzähniger Ligand wirken kann (bzw. das Trimer als dreizähniger Ligand) [18,22] und von Manganionen aller Oxidationsstufen kein nur dreifach koordinierter Komplex bekannt ist [1, S. 1341-67], kann die Vorstellung eines Komplexes mit der Formel $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{CH}_2\text{NO})_3]$ [14,23] ebenfalls nicht richtig sein. Diese Hypothese wird weiterhin unterstützt durch die Tatsache, dass der Komplex nicht wie beim analog aufgebauten Komplex mit dem zweizähnigen Liganden Diethyldithiocarbamat mit Chloroform extrahierbar ist. Außerdem wird in der Ionenpaarchromatographie mit einem Tetraalkylammoniumsalz als Paarreagenz für Anionen ein diskretes Signal für den Komplex mit einer Aufenthaltsdauer in der stationären Phase $\gg 0$ vorgefunden, also muss dieser zwingend anionisch vorliegen. Das Aussehen des UV/VIS-Spektrums spricht aber auch gegen einen Mn(IV)-Komplex, wie ihn Okáč und Bartušek formuliert haben (siehe Tabelle 3): Alle Mangan(IV)-Komplexe besitzen mindestens drei Elektronenübergänge, wie es auch von einer d^3 -Konfiguration zu erwarten ist. Der 1. Übergang (i.d.R. zum ${}^4\text{T}_{2g}$ -Zustand) findet zwischen 620 nm und 660 nm statt. Dieser ist oft deutlich vom Übergang mit nächsthöherer Energie getrennt (über 150 nm Differenz). Der 3. Übergang (i.d.R. zum ${}^2\text{T}_{1g}$ -Zustand) liegt oberhalb von 300 nm außerhalb des Bereiches der Charge-Transfer-Banden. Beim Mangan-Formaldoximatokomplex liegen die beiden Banden bei 491 nm/448 nm zu dicht zusammen, um getrennte Übergänge darstellen zu können. Die Bande bei 255 nm liegt schon weit im Charge-Transfer-Bereich. Deshalb kann aus dem UV/VIS-Spektrum nicht auf einen Mn(IV)-Komplex geschlossen werden, es liegt vielmehr ein Mangan(III)-Komplex vor.

Auch wenn das Spektrum sich durch das Auftreten zweier übereinander liegender Maxima deutlich vom Spektrum anderer Mn(III)-Verbindungen unterscheidet (siehe Abbildung 9), ist die Übereinstimmung mit diesen wesentlich größer als mit den Spektren der Mangan(IV)-Verbindungen, der Unterschied wird im Folgenden erläutert.

Tab. 3: UV/VIS-Banden literaturbekannter Mn(IV)-Komplexe im Vergleich mit dem Mangan-Formaloximatokomplex; vom Regelfall abweichende Termsymbole sind in Klammern hinter der Wellenlänge angefügt

Komplex	1. Übergang	2. Übergang	3. Übergang	weitere	Quelle
	$^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$	$^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$	$^4A_{2g} \rightarrow ^2E_g$		[35]
$[Mn^{IV}Cl_6]^{2-}$	649 nm	365 nm	300 nm	----	[36]
$[Mn^{IV}R_2^aCl_2]$	621 nm	426 nm	316 nm	----	[37]
$[Mn^{IV}(TPP)^bO_2]$	638 nm	472 nm	400 nm	820 nm, 542 nm	[38]
$[Mn^{IV}(BGN)_2^c(OH)_2]$	628 nm	560 nm (2E_g)	520 nm ($^4T_{1g}$)	----	[39]
$[Mn^{IV}(DDC)_2^dBr_2]$	625 nm (2E_g)	460 nm ($^4T_{2g}$)	410 nm ($^4T_{1g}$)	----	[28a,40]
$[Mn_2^{IV}(O_2)(C_2O_4)_4]^{4-}$	667 nm (2E_g)	510 nm ($^2T_{2g}$)	385 nm ($^4T_{2g}$)	730 nm ($^2T_{1g}$)	[41]
	$^5E_g \rightarrow ^5T_{2g}$	CT-Bande			
$[Mn^{III}(H_2CNO)_6]^{3-}$	491 nm/ 448 nm	255 nm			

a: R =



b: TPP = Tetra-

phenylporphyrin

c: BGN =

Biguanid

d: DDC =

Diethyldithio-
carbamat

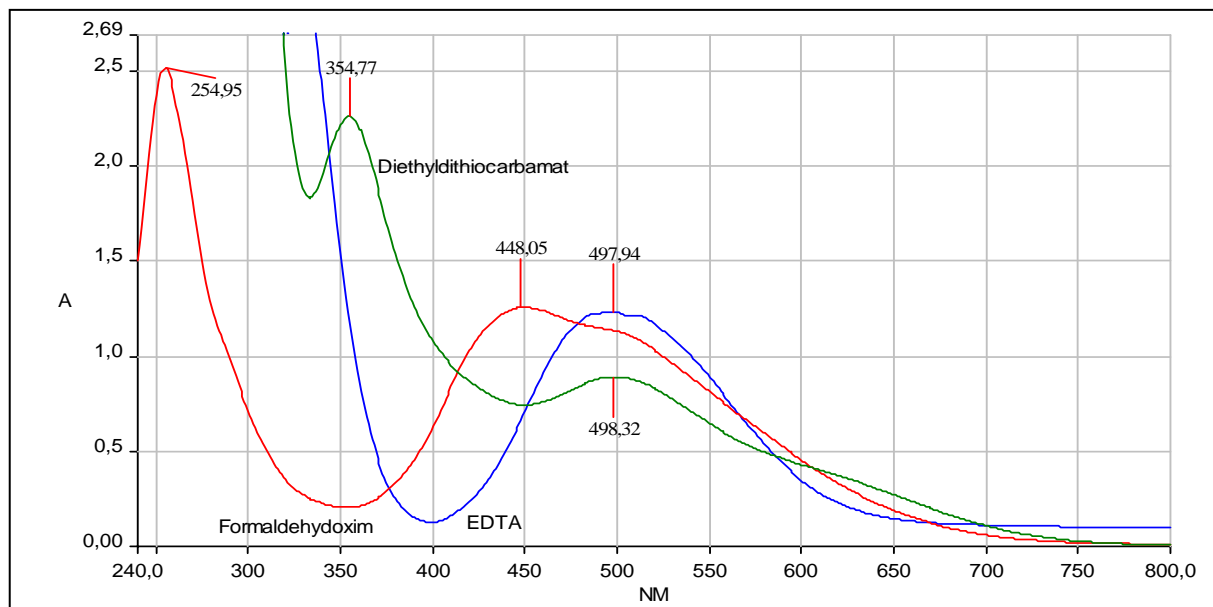


Abb. 9: UV/VIS-Spektren der Mangan(III)-Komplexe mit EDTA und Diethyldithiocarbamat sowie dem Mangan-Formaloximatokomplex

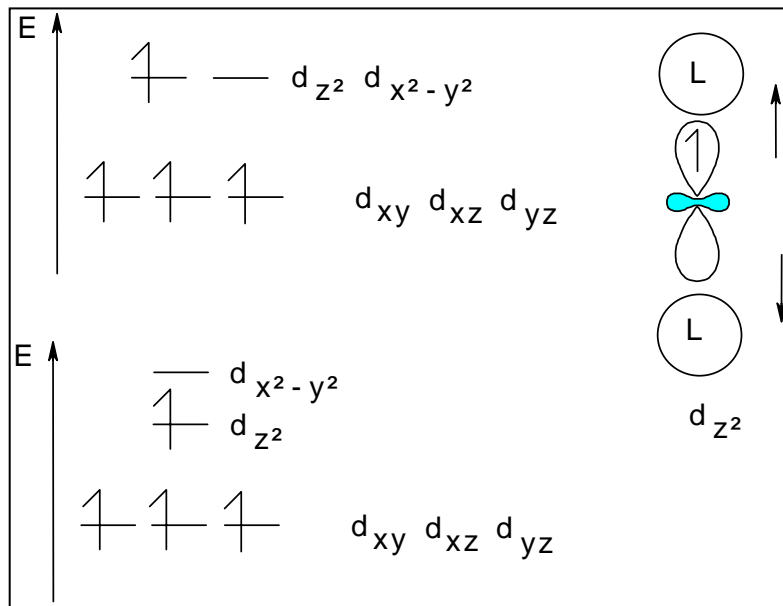


Abb. 10: Veränderung der Kristallfeldaufspaltung in einem d^4 -System durch den Jahn-Teller-Effekt

Das Auftreten des Doppelpeaks bei 448 nm und 491 nm kann durch den Jahn-Teller-Effekt erklärt werden (siehe auch Abbildung 10): Durch die d^4 -high-Spin-Konfiguration wird nur eines der beiden energetisch hochliegenden Orbitale ($d_{x^2-y^2}$ oder d_{z^2}) besetzt. Es kommt zu einer erhöhten Abstoßung zwischen dem besetzten Orbital und des in seiner Richtung liegenden Liganden. Da sich nicht alle Liganden gleich weit an das Zentralatom annähern können, entsteht ein verzerrtes Oktaeder. Durch die unterschiedliche Entfernung der Liganden zu den Orbitalen wird die Entartung der $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} aufgehoben und es ergeben sich zwei Zustände von etwas unterschiedlicher Energie. Durch UV-Licht kann ein Elektron in beide Zustände angeregt werden, so dass auch zwei Signale im Spektrum zu sehen sind. Auch Übergänge zwischen den beiden energiereichen E_g -Zuständen sind möglich. Wegen der geringen Energiedifferenz zwischen diesen beiden Zuständen kann dieser Übergang allerdings nicht mehr mit der UV/VIS-Spektrometrie untersucht werden. Um aber das Vorhandensein eines solchen Übergangs zu überprüfen, wurde ein Ramanspektrum angefertigt, das auch den nahen Infrarotbereich abdeckt. Auf das Spektrum wird im Folgenden näher eingegangen.

Werden allerdings mehrzählige Liganden verwendet, ist eine Verzerrung durch die im Liganden vorgegebenen Winkel zwischen den Koordinationsstellen stark erschwert. Deshalb kann bei diesen Liganden die Aufspaltung der $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} nicht

so stark erfolgen, so dass im UV/VIS-Spektrum eine wesentlich geringere Differenz zwischen den beiden Übergängen beobachtet wird; manchmal kann sogar nur ein einziges Signal wahrgenommen werden. Die Differenz beträgt bei Formaldoxim 43 nm, bei Phosphat 13 nm, bei EDTA 12 nm und bei Diethyldithiocarbamat wird nur ein einziges Signal abgebildet.

Sämtliche Banden, die in den UV/VIS-Spektren in Abbildung 9 bei Wellenlängen kleiner als 400 nm beobachtet werden können, sind auf Charge-Transfer-Wechselwirkungen zurückzuführen. Deshalb unterscheiden sich diese bei den unterschiedlichen Liganden; sie können nicht zur Aufklärung der Oxidationsstufe des Mangans beitragen.

Das Ramanspektrum wurde im Institut für Mineralogie der TU Clausthal aufgenommen (siehe Abbildung 11), wobei als Technik die Raman-Mikroskopie zur Anwendung kam. Dabei wurde ein Ramanspektrometer mit grünem Nd-YAG-Laser mit der Wellenlänge 532 nm zur Anregung genutzt.

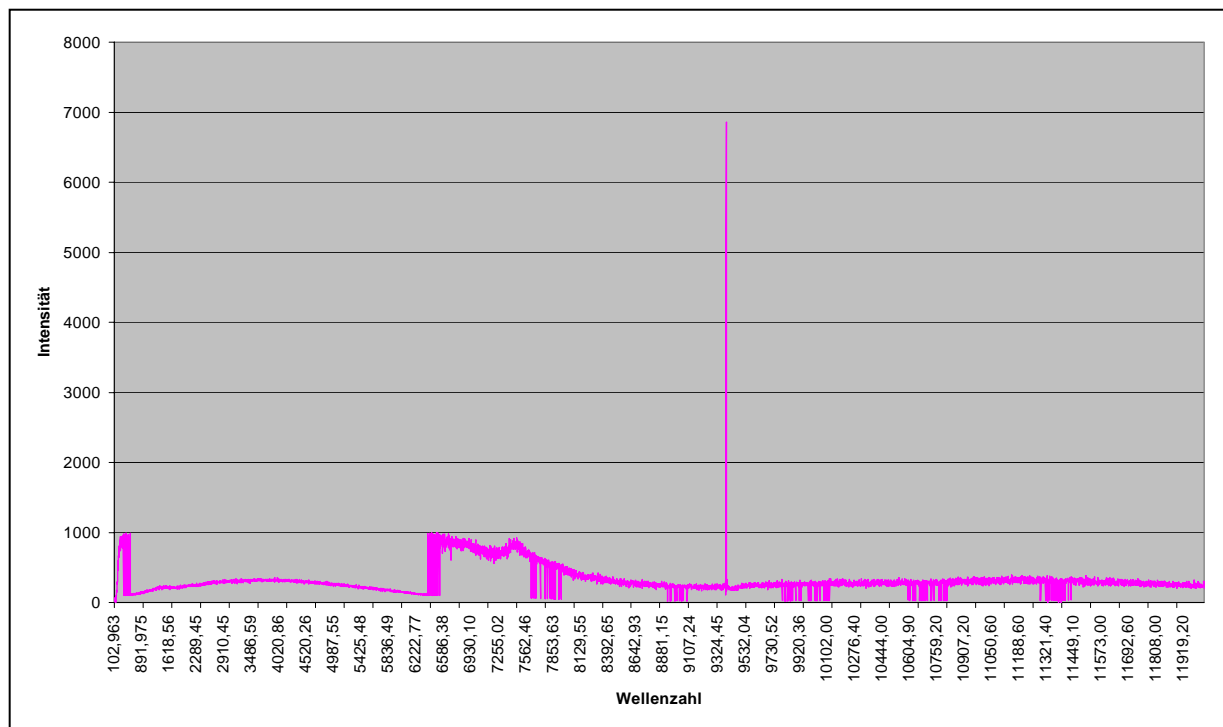


Abb. 11: Ramanspektrum des Komplexes $\text{Na}_2\text{H}[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{NO})_6]$ mit grünem Nd-YAG-Laser (532 nm)

Das IFS 66v - Ramanspektrometer des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie von Bruker arbeitet mit einem He-Ne-Laser bei 633 nm. Hier wird bei

dunklen Proben die Strahlung größtenteils absorbiert und in IR-Wärmestrahlung umgewandelt. Das sich ergebende Ramanspektrum ist deshalb von schlechter Qualität und kann keine neuen Erkenntnisse liefern, so dass die Messung mit dem Nd-YAG-Laser notwendig geworden war.

Im abgebildeten Ramanspektrum wird oberhalb des Rauschens nur ein Peak gezeigt. Dieses sehr intensive Signal liegt im nahen Infrarot und besitzt sein Maximum bei einer Wellenzahl von 9391 cm^{-1} (Wellenlänge $1064,8\text{ nm}$). Dieser Wert liegt genau in dem Energiebereich, in dem üblicherweise Elektronenübergänge zwischen zwei durch den Jahn-Teller-Effekt aufgespaltenen E_g -Energieniveaus stattfinden [42]. Damit kann das Ramansignal dem bisher fehlenden dritten Elektronenübergang zugeordnet werden. Außerdem kann hier kein Oberton einer regulären IR-Schwingung vorliegen, denn es zeigen sich keine Signale bei der Hälfte, einem Drittel oder einem Viertel der Energie des oben gezeigten Signals. Auch ein im Institut für Mineralogie der Universität Hannover aufgenommenes Spektrum des nahen Infrarotbereiches (inklusive UV/VIS von $40000\text{ cm}^{-1}/250\text{ nm}$ bis $2000\text{ cm}^{-1}/5000\text{ nm}$) bestätigt das Vorhandensein eines starken Signals in der Nähe von 1000 nm . Leider besitzt dieses Spektrum ein extrem starkes Untergrundrauschen und kann nicht zur Analyse der genauen Signallage genutzt werden. Es liegt damit ein weiterer Beweis für das Vorhandensein von Mn^{3+} im untersuchten Komplex vor, denn Systeme mit Mn^{4+} zeigen keine Jahn-Teller-Aufspaltung und somit keinen Elektronenübergang im nahen Infrarot.

Nimmt man allerdings an, dass der Energiebetrag, der für den Elektronenübergang vom T_{2g} zum energiereicheren E_g nötig ist, additiv aus den Einzelbeiträgen zusammengesetzt werden kann, wird, wie in Gleichung (5) zu sehen, eine andere Lage des dritten Elektronenüberganges erwartet:

$$E_{2/3} = E_{1/3} - E_{1/2} = E_{448\text{nm}} - E_{491\text{nm}} = 22321\text{ cm}^{-1} - 20367\text{ cm}^{-1} = 1954\text{ cm}^{-1} (5118\text{ nm}) \quad (5)$$

1: T_{2g} -Energieniveau, 2: energieärmeres E_g -Niveau, 3: energiereicheres E_g -Niveau

Diese rechnerische Bestimmung widerspricht aber sowohl den praktischen Erfahrungen als auch theoretischen Spektrenberechnungen [42]. Die Wellenzahl 1954 cm^{-1} liegt im mittleren Infrarot-Bereich, in dem nur Molekülschwingungen beobachtet werden können. Als Erklärung könnte man anfügen, dass bei einem Elektronenübergang zwischen den beiden E_g -Zuständen wegen des Jahn-Teller-

Effektes auch die Verzerrung des oktaedrischen Ligandenfeldes umgekehrt wird. Bei einem Elektronenübergang $1 \rightarrow 3$ hingegen wird die Jahn-Teller-Verzerrung nur aufgehoben. Eine zusätzliche Bewegung der Liganden bedarf aber zusätzlicher Energie, so dass eine einfache Subtraktion der Energien hier nicht gerechtfertigt ist.

1.1.5 Bestimmung der Koordinationsstellen durch IR-Spektroskopie

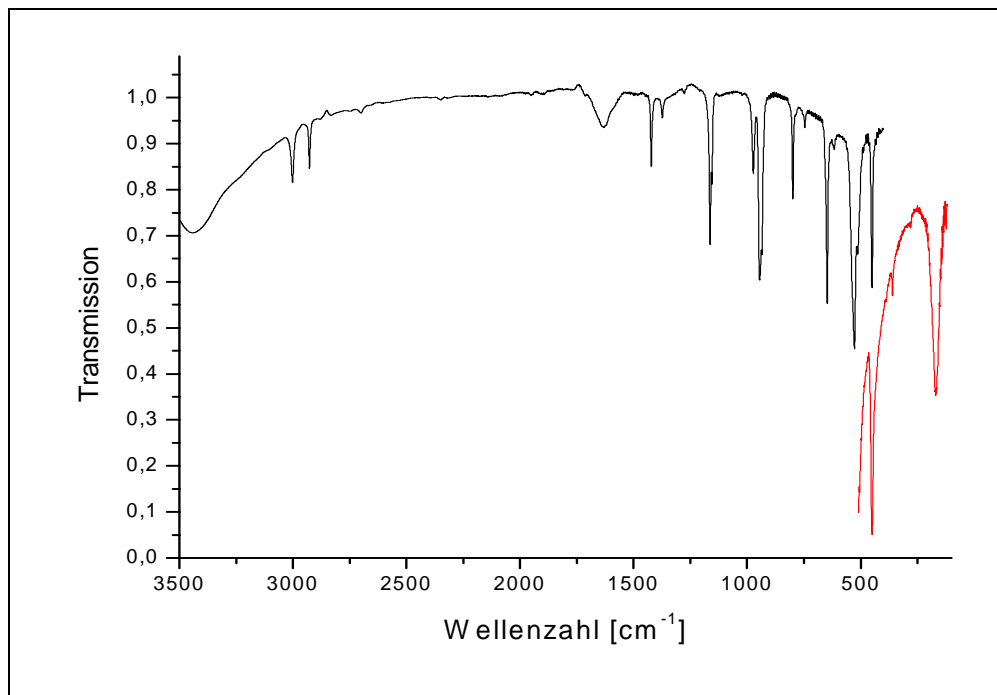


Abb. 12: IR-Spektrum von $\text{Na}_2\text{H}[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{NO})_6]$ als KBr-Pressling (schwarz), ergänzend dazu das Spektrum im fernen Infrarot als Pressling mit Polyethylen (rot)

Die Frage der Koordinationsstelle am Liganden lässt sich durch die IR-Spektroskopie beantworten. Im Spektrum des Liganden zeigt sich ein breites Absorptionsmaximum bei 3277 cm^{-1} , das von der Schwingung der OH-Gruppe im Oxim herrührt. Im Komplex tritt diese Bande nicht auf, so dass die Hydroxylgruppe deprotoniert vorliegen muss. Eine alkoholähnliche Gruppierung dürfte aber erheblich nucleophiler als ein Stickstoffatom sein, so dass die Koordination, wie von Bečka und Jokl formuliert, über den Sauerstoff zustande kommen sollte. Auch für den Mangankomplex des Butyraldehydoxims wird die Koordination über den Sauerstoff formuliert.

Tab. 4: Banden im IR-Spektrum von $\text{Na}_2\text{H}[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{NO})_6]$,
Literatur in [28,34]

Bande [cm ⁻¹]	Stärke	Schwingung
3438	m, breit	O-H (Kristallwasser)
3002	m	C-H (Streckschwingung)
2927	m	C-H (Streckschwingung)
1632	m, breit	O-H (Kristallwasser)
1422	m	C-H (Deformationsschwingung)
1374	w	O-H (Kristallwasser)
1163	s	N-O (Streckschwingung)
1155	s, Schulter	N-O (Streckschwingung)
973	m	C-H (Kippschwingung)
945	s	C-H (Nickschwingung)
799	m	C=N-O (Deformationsschwingung)
746	w	C=N-O (Nickschwingung)
647	s	C=N-O (Nickschwingung)
527	s	Mn-O
450	s	C=N-O (Kippschwingung)
360	w	
169	s	oktaedrische Gerüstschwingung

Außerdem kann die IR-Bande bei 527 cm⁻¹ einer Mn(III)-O-Schwingung zugeordnet werden, so formulieren es jedenfalls Yoshino und Mitarbeiter [41] für das IR-Spektrum von $\text{K}_3[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Nach diesem Artikel sollen IR-Schwingungen des Mn³⁺ mit Sauerstoff im Bereich um 520 cm⁻¹ erwartet werden, während Mn⁴⁺ Schwingungen bei höherer Wellenzahl (550 cm⁻¹) und Mn²⁺ bei niedrigerer Wellenzahl (490 cm⁻¹) verursacht. Auch Mangan(III)acetat-Dihydrat besitzt eine IR-Bande im gleichen Bereich, die weder im Spektrum von Essigsäure noch in dem von Wasser zu finden ist, so dass sie nicht von Ligand oder Kristallwasser herrühren kann. Eine Vielzahl weiterer über Sauerstoff koordinierter Komplexe stimmen damit überein. Also findet sich auch hier neben der Beantwortung der Frage zur Koordinationsstelle ein weiterer Beweis für das Vorhandensein von Mn³⁺.

Analog dazu gibt es in der Literatur nur sehr wenige über den Stickstoff koordinierte Mangankomplexe, die eine IR-Bande im fraglichen Bereich besitzen. Mangan-Stickstoff-Schwingungen werden normalerweise zwischen 250 cm⁻¹ und 200 cm⁻¹ beobachtet. Trotzdem wird in der Originalliteratur im Mangan-Formaldoximato-

komplex eine Mn-N-Schwingung vermutet [28,34]. In der letztgenannten Literaturstelle findet man aber auch das interessante Detail, dass der Nickel(IV)-Formaldoximatokomplex eine Metall-Ligand-Streckschwingung bei einer Wellenzahl von 552 cm^{-1} aufweist. Die Aussagen von Yoshino und Mitarbeiter über den Zusammenhang zwischen Oxidationsstufe des Zentralatoms und der Lage der zugehörigen IR-Schwingungsbande scheinen also nicht nur für Mangankomplexe zu gelten, sondern auch auf ähnliche Systeme übertragbar zu sein.

Die im fernen Infrarot (FIR) zusätzlich sichtbare starke Absorptionsbande bei 169 cm^{-1} ($59,0\text{ }\mu\text{m}$ Wellenlänge) rührt von einer Gerüstschwingung her, bei der die gesamte molekulare Umgebung des Manganatoms eingebunden wird. Dabei deutet eine stark strukturierte Schwingung mit vielen Nebenmaxima (siehe Abbildung 13) auf eine oktaedrische Umgebung des Zentralatoms hin, so wie es in jedem Fall für einen Mangankomplex erwartet werden kann. Natürlich können auch unerwünschte experimentelle Parameter zu einem solchen Spektrum beitragen, wobei die Struktur dann als Untergrundrauschen zu interpretieren wäre. Das unten abgebildete Spektrum hat sich jedoch bei mehreren Messwiederholungen als identisch erwiesen.

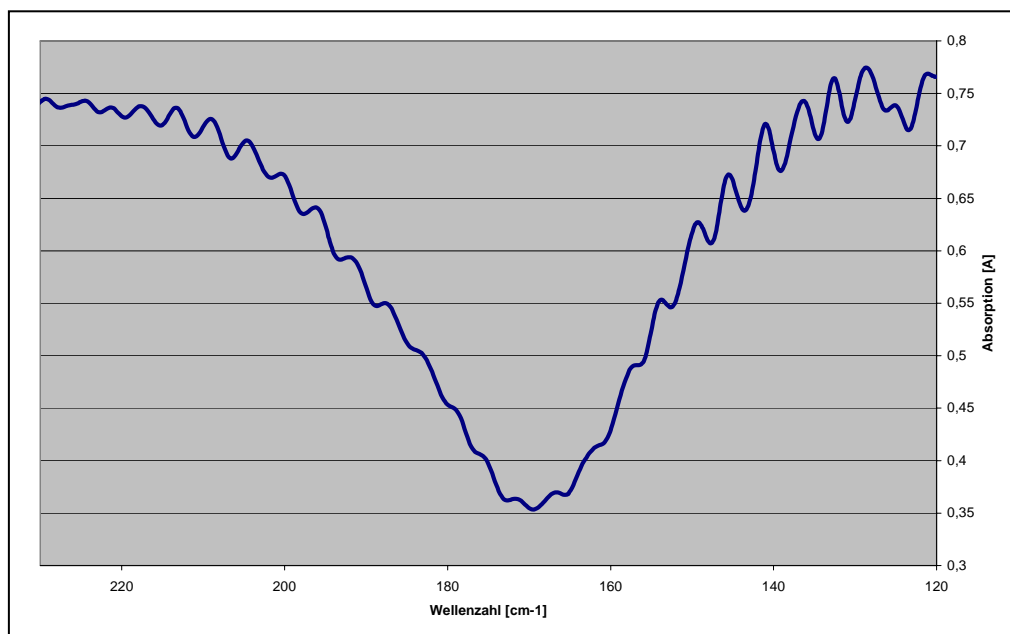


Abb. 13: Vergrößerter Ausschnitt aus dem FIR-Spektrum des Formaldoximato-komplexes: eine stark gegliederte Gerüstschwingungsstruktur deutet auf einen oktaedrischen Komplex hin

1.1.6 Weitere Untersuchungen mit Elementaranalyse, Thermogravimetrie, Magnetochemie und DSC

Zur Bestimmung des Massenanteils von Mangan bzw. Natrium wurde eine Elementaranalyse mittels Flammen-AAS durchgeführt:

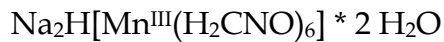
Für die Manganbestimmung wurde eine Lösung des Komplexes mit der Konzentration 7,064 mg/l in 0,001 M NaOH hergestellt. Die AAS-Messung erfolgte bei 279,5 nm mit der Luft/Acetylenflamme, insgesamt wurden 12 Messwerte gebildet. Die Mangankonzentration in der Lösung betrug $1,076 \pm 0,014$ mg/l, d.h. der Komplex enthält $15,23 \pm 0,20$ % Mangan. Als Vergleich wurde die Prozedur mit einer Lösung von Mangan(III)acetat-Dihydrat wiederholt. Der Anteil wurde hier experimentell zu $20,94 \pm 0,78$ % ermittelt, in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Mangangehalt von 20,49 %.

Für die Bestimmung des Natriumanteils wurde eine Lösung des Komplexes mit der Konzentration 2,814 mg/l in bidest. Wasser mit 1,0 g/l KCl als Ionisationspuffer vorbereitet. Die AAS-Messung erfolgte hier bei 589,0 nm, ebenfalls mit der Luft/Acetylenflamme, es wurden sechs Messungen durchgeführt. Der Messwert lautete hier $0,348 \pm 0,0049$ mg/l Na, d.h. der Komplex enthält demnach $12,36 \pm 0,17$ % Natrium.

Aus diesen Daten lässt sich für das Verhältnis Na/Mn der Wert 1,94 bestimmen, pro Manganatom liegen im Komplex also zwei Natriumatome vor. Damit kann die Formel des Komplexes nicht $\text{Na}_3[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CNO})_6]$ sein. Nach Sichtung aller gesammelten Daten und Argumente kommt man zum Schluss, dass die vorläufige Formel des oxidierten Formaldoximatokomplexes $\text{Na}_2\text{H}[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CNO})_6]$ lauten müsste. Hierbei ist lediglich der Anteil des Kristallwassers noch nicht klar.

Zur Bestimmung dieses Kristallwassergehaltes wurde eine thermogravimetrische Messung vorgenommen. Dabei wurde eine genau definierte Menge des Komplexes unter Schutzgas mit konstanter Rate aufgeheizt und der Gewichtsunterschied beobachtet. Es zeigte sich ein Gewichtsverlust von 8,5 % bei Temperaturen $< 140^\circ\text{C}$, bevor sich der Komplex zwischen 250°C und 285°C zersetzte, was sich durch einen weiteren Massenverlust von 35% bemerkbar machte.

Wenn nun ohne Berücksichtigung des Kristallwassers die Formel $\text{Na}_2\text{H}[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CNO})_6]$ für den Komplex angenommen werden kann (Molmasse = 366,12 g/mol), ergibt sich für die vorher verlorenen 8,5 % Masse eine Molmasse von 34,0 g/mol, d.h. es liegen 1,9 Moleküle Wasser im Komplex vor. Die korrekte Gesamtformel des Komplexes muss also lauten:



Die magnetochemische Messung von 1961 [18] stellt das deutlichste Argument für einen Mn(IV)-Komplex dar. Um dieses Argument zu überprüfen, wurde ebenfalls eine Messung mit der Magnetwaage vorgenommen. Dabei wurden Mangan(III)-acetat-Dihydrat sowie der Mangan-Formaldoximatokomplex untersucht.

Die molare Suszeptibilität berechnet sich gemäß

$$X_{\text{mol}} = [C \cdot h \cdot (R - R_0) \cdot M \cdot 10^{-9}] / m,$$

wobei X_{mol} = molare Suszeptibilität, C = Gerätekonstante, h = Füllhöhe des Röhrchens und R_0 bzw. R = magnetisches Gewicht vor und nach der Befüllung

Mit $C = 1,187$, $h = 1,70$ cm, $R = 206$, $R_0 = -51$, $M = 268,102$ g/mol und $m = 14,7$ mg ergibt sich für Mangan(III)-acetat $X_{\text{mol}} = 9,46 \cdot 10^{-3}$ cm³/mol. Nach Berücksichtigung der diamagnetischen Korrekturen erhält man $X_{\text{mol,korr}} = 9,65 \cdot 10^{-3}$ cm³/mol. Das effektive magnetische Moment $\mu_{\text{eff}} = 2,84 \cdot \sqrt{X_{\text{mol,korr}} \cdot T}$ erhält man mit der Messtemperatur von 293 K = 20°C zu $\mu_{\text{eff}} = 4,78$ B.M., was zum theoretischen Wert für eine Mangan(III)-Verbindung (d⁴-Konfiguration) von 4,90 B.M. in guter Übereinstimmung liegt.

Aus den Werten $h = 1,75$ cm, $R = 77$, $M = 402,153$ g/mol (für die erwartete Formel $\text{Na}_2\text{H}[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{CNO})_6] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) und $m = 19,5$ mg (C und R_0 = konstant) berechnet man für den Formaldoximatokomplex $X_{\text{mol}} = 5,48 \cdot 10^{-3}$ cm³/mol sowie mit den diamagnetischen Korrekturen $X_{\text{mol,korr}} = 5,71 \cdot 10^{-3}$ cm³/mol. Das effektive magnetische Moment ergibt sich damit zu $\mu_{\text{eff}} = 3,67$ B.M. (Theoriewert für Mangan(IV) bzw. d³-Konfiguration 3,88 B.M.). Die Messung mit der Magnetwaage liegt damit in Übereinstimmung mit der Magnetwaagenmessung von 1961 (Wert: 3,82 B.M.), aber im Gegensatz zu allen vorherigen Argumenten für Mn^{III}.

Es ist allerdings nichts Ungewöhnliches, wenn bei Mn(III)-Komplexen zu niedrige magnetische Momente gemessen werden. Dies ist dann am wahrscheinlichsten,

wenn die tatsächliche Struktur aus einem mehrkernigen Komplex besteht. Allerdings wurden auch bei isolierten Mn(III)-Komplexen schon zu niedrige magnetische Momente beschrieben. Dieses ungewöhnliche magnetische Verhalten wird in der Literatur mit einer antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den Manganatomen erklärt [41]. Yoshino und Mitarbeiter bestimmten dort das effektive magnetische Moment eines Mangan(IV)-Komplexes, der theoretisch einen spin-only-Wert von 3,87 B.M. besitzen müsste, mit der Magnetwaage zu 2,48 B.M. Es wird auch ein Mangan(III)-Komplex mit dem magnetischen Moment von 3,87 B.M. erwähnt, was relativ genau dem Theoriewert für einen Mangan(IV)-Komplex entspricht. Weitere Beispiele für diesen Fall finden sich in [37] (isolierter Mn^{III}-Komplex) oder [43] (mehrkerniger Komplex). Es ist also theoretisch möglich, dass diese antiferromagnetische Störung auch bei der Messung des Formaldoximatokomplexes eine Rolle gespielt hat und deswegen die magnetischen Momente sowohl 1961 als auch bei der hier durchgeführten Messreihe als zu niedrig bestimmt wurden.

Auch eine Messung mit der differentiellen Scanning-Kalorimetrie wurde mit dem Mangan-Formaldoximatokomplex durchgeführt. Dabei wurden 5,450 mg Substanz eingesetzt, die unter Argon mit einer Heizrate von 5°C/min von 20°C bis 400°C erhitzt wurden. Dadurch wurden zwar keine neuen Erkenntnisse zur Struktur des Komplexes erlangt, doch konnte man dabei neue Daten zu den schon in der Thermogravimetrie untersuchten Vorgängen beim Erhitzen des Komplexes gewinnen.

Wie in Abbildung 14 ersichtlich, finden beim Aufheizen des Komplexes zwei Prozesse statt, wobei der erstere endotherm und der zweite exotherm verläuft. Beide Prozesse liegen in dem Temperaturbereich, in dem bei der Thermogravimetrie Gewichtsverluste zu verzeichnen waren. Damit kann der endotherme Prozess (maximale Wärmeaufnahme bei 39,3°C) als Abgabe von Kristallwasser verstanden werden, während das exotherme Signal von der Zersetzung des Komplexes herrührt (maximale Wärmeabgabe bei 265,8°C). Durch Integration der Signale erhält man eine Wärmeaufnahme von 196,5 J/g bzw. 79,02 kJ/mol für die Abspaltung der beiden Kristallwassermoleküle. Für die überraschend stark exotherme Zersetzung wird eine Wärmeabgabe von 916,0 J/g bzw. 368,4 kJ/mol errechnet.

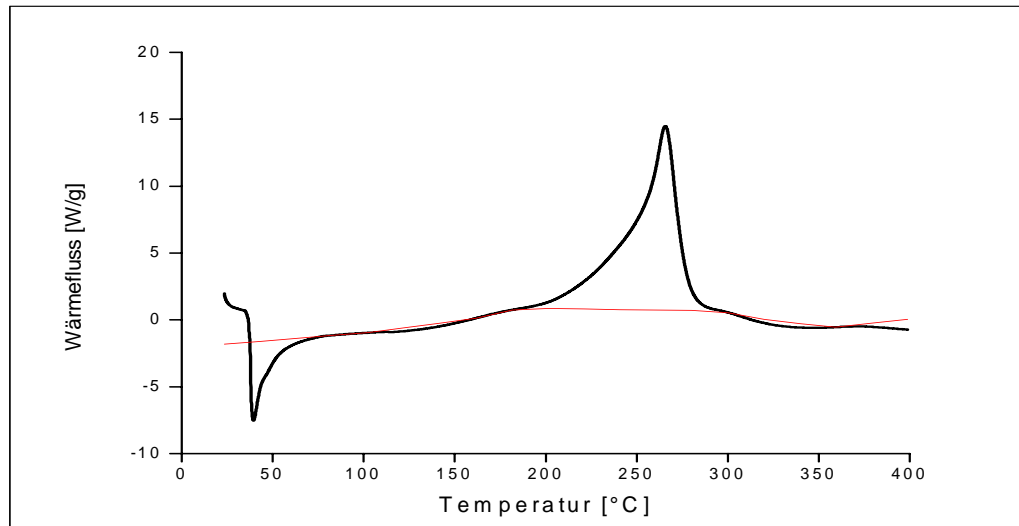


Abb. 14: DSC-Messung des Mangan(III)-Formaloximatokomplexes

1.1.7 Chemisches Verhalten des Mangan-Formaloximatokomplexes

Außer der Zersetzung im Sauren lässt sich durch die außergewöhnlich hohe Stabilität des Komplexes fast keine Reaktion beobachten. Weder eine Disproportionierung noch eine Reduktion des Komplexes (selbst nicht mit elementarem Zink) ist möglich. Eine Oxidation ist nur unter sehr drastischen Bedingungen möglich, beispielsweise mit Hypochlorid oder Hypobromid in alkalischem Medium. Auf solchem Wege entsteht allerdings nicht ausschließlich Braunstein, sondern je nach Hydroxidionenkonzentration auch Permanganat oder Manganat(VI), so dass nicht mehr nachvollzogen werden kann, ob zuvor Mn(III) oder Mn(IV) vorlag. Mit Hypoiodid kann der Komplex selbst zwar nicht oxidiert werden, aber freies Formaldoxim reagiert unter Oxidation. Dieses liegt in der Lösung des Komplexes immer vor, da ein Teil des Formaldoxims in Lösung „inaktiv“, d.h. monomer vorliegt (siehe NMR-Untersuchungen auf S. 22). Deshalb findet auch in Lösungen, in denen Zentralatom und Ligand im passenden Verhältnis von 1 : 6 vorliegen, kein vollständiger Umsatz des Liganden statt. Darauf beruht auch der Mehrverbrauch, den Bartušek und Okáč [18] bei der Bestimmung der Oxidationsäquivalente bei der Oxidation des Mn(II)-Formaloximatokomplexes beobachten mussten. Auch bei der Verwendung von schwach alkalischer Hexacyanoferrat(III)-Lösung wird freies Formaldoxim mitoxidiert, so dass die für

eine Bildung des Mangan(IV)-Formaloxims sehr plausible Ergebnisse auch hier mit Vorsicht zu behandeln sind.

Die besondere Stabilität kommt auch dadurch zum Ausdruck, dass Manganverbindungen aller Oxidationsstufen bei den passenden Bedingungen (ausreichend Formaloxim und $\text{pH} > 9$) zum Komplex reagieren. Sowohl Mn^{2+} als auch Mn(II)-Komplexe, Mn(III)-Komplexe, $\text{MnO}(\text{OH})$, MnO_2 und sogar MnO_4^- gehen diese Reaktion ein. Verbindungen mit einer Mangan-Oxidationsstufe < 3 werden durch Luftsauerstoff oxidiert, während Verbindungen mit einer Oxidationszahl des Mangans > 3 durch überschüssiges Formaloxim reduziert werden.

Eine vergleichbar hohe Stabilität kann von keinem anderen Mn(III)- oder Mn(IV)-Komplex erreicht werden. Auch nach mehreren Wochen sind keine Zersetzungserscheinungen beobachtbar, während andere Komplexe höherer Oxidationsstufen oft nur eine Halbwertszeit von wenigen Stunden besitzen. Durch das chemische Verhalten kann also die Theorie, dass ein Mn(III)-Komplex vorliegt, weder unterstützt noch bestritten werden.

1.1.8 Abschlussdiskussion

Nach Darlegung der gewonnenen Versuchsergebnisse sollen hier noch einmal die Argumente für die beiden vorgeschlagenen Strukturen des Mangan-Formaloxims nebeneinander gestellt und diskutiert werden.

Argumente für die Struktur $\text{Na}_2[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{CNO})_6]$ von Bartušek und Okáč (1960-64):

- 1) potentiometrische Bestimmung der Oxidationsäquivalente mit IO^- bzw. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ liefert zumindest für das Hexacyanoferrat plausible Ergebnisse ([18])
- 2) effektives magnetisches Moment des Komplexes entspricht dem für Mn(IV) erwarteten Wert ([18] und eigene Messungen)
- 3) konduktometrische Titration des Komplexes mit HCl: Verbrauch von 4 OH^- bei Komplextstehung ([19])
- 4) Papierelektrophorese: Ladung des komplexen Ions -2 ([19])

Aktive Form des Liganden: trimere Kette (Vermutung in [16])

Struktur im Komplex: nicht festgelegt

Koordination an Stickstoff (Vermutung in [18])

Argumente gegen die von Bartušek und Okáč favorisierte Struktur:

- zu 1) Mitoxidation von freiem Formaldoxim verfälscht Ergebnis; in [14] mit ähnlicher Methode Mn^{III} gefunden
- zu 2) möglicherweise antiferromagnetische Störung (siehe [41])
- zu 3) und 4) keine, die Ergebnisse beweisen aber nur die Ladung des Komplexions von -2, nicht generell im Widerspruch zu Mn(III)

Argumente für eine Struktur Na₂H[Mn^{III}(H₂CNO)₆] * 2 H₂O:

- 1) UV/VIS-Spektrum sehr gut durch einen Jahn-Teller-verzerrten oktaedrischen Mn(III)-Komplex erklärbar, keine Übereinstimmung des Spektrums mit anderen Mn(IV)-Komplexen
- 2) Übergang zwischen den aufgespaltenen E_g-Niveaus im nahen IR detektiert (bei Mn(IV) nicht vorhanden)
- 3) Lage der Mn-O-Streckschwingung im IR lässt auf Mn^{III} schließen
- 4) Verhältnis Na/Mn = 2 : 1 (würde auch bei Mn(IV) zutreffen)
- 5) Thermogravimetrie: Dihydrat vorhanden

Aktive Form des Liganden: trimerer Ring (NMR-Untersuchungen und [34])

Struktur im Komplex: Formaldoxim monomer gebunden (wurde für den Nickelkomplex bereits in [34] durch Röntgenkristallstrukturanalyse gelöst; für den Mangankomplex ist keine entsprechende Messung zugänglich, da keine Einkristalle zur Verfügung stehen)

Koordination an Sauerstoff (IR und Vergleich mit [41])

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur aktiven Form des Liganden in wässriger Lösung und zur Koordinationsstelle des Mangans sind eindeutig. In diesen Punkten lagen aber aus den 1960er Jahren keine klaren Argumente für andere Strukturen vor, sondern nur Vermutungen, so dass keine konträren Aussagen zu berücksichtigen waren. Diese Punkte dürften als geklärt angesehen werden.

Obwohl schon seit langem viele Hinweise für die Mangan-Oxidationsstufe (+IV) im Formaldoximatokomplex existieren, kann man aufgrund der aufgezeigten Ergebnisse sagen, dass im Komplex mit hoher Wahrscheinlichkeit doch das Mangan

in der Oxidationsstufe +3 vorliegt. Es wurden mehrere Argumente vorgestellt, die diese These untermauern. Außerdem wurden Fehlermöglichkeiten für die Resultate von Bartušek und Okáč vorgestellt. Einzig die Experimente, die eine Ladung des Komplexanions von -2 zum Ergebnis haben, konnten nicht in Frage gestellt werden. Nimmt man allerdings an, dass in der oben vorgeschlagenen Strukturformel das Proton nicht als freies H^+ gebunden ist, sondern eine Stelle im Liganden besetzen kann, würde eine effektive Komplexladung von -2 gewährleistet. Mit dieser Struktur wären auch alle hier aufgefundenen Ergebnisse in Übereinstimmung zu bringen. Auch eine mehrkernige Komplexstruktur kann nicht ausgeschlossen werden. Eine endgültige Strukturaufklärung inklusive der Bestätigung, dass der Ligand im Komplex wirklich wie im entsprechenden Nickelkomplex monomer als $H_2C=N-O$ gebunden ist, kann nur eine Röntgenkristallstrukturanalyse liefern. Dazu müsste aber zuerst ein Verfahren gefunden werden, den Komplex als Einkristall gewinnen zu können.

1.2 Untersuchung weiterer Mangan(III)-Komplexe

1.2.1 Mangan-Dithiocarbamate

Zunächst soll der Mangan(III)-diethyldithiocarbamatokomplex betrachtet werden; die Herstellung des Komplexes stammt wiederum aus [23]. Von Interesse waren in dieser Untersuchung die Betrachtung von Parallelen zum Formaldoximatokomplex bezüglich Reaktivität, Struktur und Anwendung. Der Diethyldithiocarbamatokomplex (hier kurz: DDC-Komplex) ist nach dem Formaldoximatokomplex der am zweithäufigsten zur photometrischen Manganbestimmung verwendete Komplex. Der anwendbare Konzentrationsbereich ist bei beiden Verfahren gleich, die UV/VIS-Absorption des DDC-Komplexes liegt aber um etwa 5% niedriger. Die Formel des Komplexes wird mit $[Mn^{III}(DDC)_3]$ angegeben. Dies ist einleuchtend, da, wie auf Abbildung 9 ersichtlich, die Bande mit Maximum bei 499 nm den Komplex als einen Mangan(III)-Komplex ausweist, während die Bande bei 355 nm von einer Charge-Transfer-Wechselwirkung herrührt. Außerdem entsteht wie beim Formaldoximatokomplex unter Stickstoffatmosphäre der Komplex nicht. Im Gegensatz zu diesem kann nach Luftzutritt die Reaktion aber nachträglich noch ablaufen, da das Diethyldithiocarbamat nicht polymerisiert, wie das Formaldoxim in alkalischer

Lösung. Die Extrahierbarkeit mit organischen Lösungsmitteln spricht für einen ungeladenen Komplex, die oktaedrische Koordination ist durch die Zweizähigkeit des Liganden erfüllt.

Der DDC-Komplex benötigt zu seiner Bildung einen enger definierten pH-Bereich (pH-Wert der Pufferlösung = 5,64), so dass eine hohe Pufferkonzentration nötig ist, und längere Zeit zur Oxidation als der Formaldoximatokomplex. Wenn keine Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel (in der Regel Chloroform) erfolgt, kann die Oxidation überhaupt nur durch ein zusätzliches Oxidationsmittel - wie das Einleiten von reinem Sauerstoff in die Lösung - erfolgen. Auch dann zeigt sich aber eine viel schwächere Färbung als nach der Extraktion, so dass diese zur analytischen Anwendung unbedingt notwendig ist.

In stärker saurer Lösung wird der Ligand durch Oxidationsmittel irreversibel zerstört, unter anderem tritt dabei Bildung von elementarem Schwefel auf. Durch eine Änderung des pH-Wertes ohne Gegenwart von Oxidationsmitteln wird der Ligand wie auch das Formaldoxim nicht zerstört, die Komplexbildung tritt allerdings erst im passenden pH-Bereich auf. Die Bildung des Komplexes kann statt aus Mn^{2+} auch aus MnO_4^- erfolgen, dabei wird ein Teil des überschüssigen Liganden oxidiert. Der gebildete Mangan(III)-DDC-Komplex reagiert allerdings außerhalb des Pufferbereiches mit Permanganat und anderen Oxidationsmitteln weiter unter Bildung von Braunstein. Dieser bildet sich ebenfalls durch Disproportionierung innerhalb des Komplexes in organischer Lösung nach wenigen Tagen Standzeit, auch im Dunkeln und im Kühlschrank. Die Spektren der oxidierten DDC-Komplexe sollten deswegen unmittelbar nach deren Herstellung aufgenommen werden.

Chemisch mit diesem Komplex verwandt, allerdings mit einer völlig anderen Anwendung, ist das polymere Mangan-ethylenbis-(dithiocarbamat), auch „Maneb“ genannt. Dieser Komplex wurde als wirksames Fungizid erkannt und darf in dieser Eigenschaft trotz seiner starken Fischtoxizität in Deutschland generell noch eingesetzt werden. Der Komplex selbst stellt einen Mangan(II)-Komplex dar, der durch seine polymere Form schlecht in Lösung gebracht werden kann. Eine geringe Löslichkeit ist in Chloroform, Alkoholen, Aceton und Wasser zu verzeichnen, während in Essigester und Ether Unlöslichkeit besteht. Hier war von Interesse, ob

dieser Mangan(II)-Komplex leicht oxidiert werden kann, in Analogie zum Diethyldithiocarbamatokomplex.

Durch UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen konnte aber belegt werden, dass das Mn(II) im Maneb nicht zu Mn(III) oxidierbar ist. Es erfolgte keine Reaktion mit reinem Sauerstoff, Peroxodisulfat oder Chlor. Neben verschiedenen Mangan(III)-Komplexen verhielt sich Maneb völlig indifferent, es wurde kein Ligandenaustausch beobachtet. Einzig mit Permanganat war eine Reaktion festzustellen, allerdings erfolgte hier in neutraler Lösung eine Komproportionierung zu Braunstein. In saurer Lösung, wo Braunstein instabiler ist, kann diese Untersuchung nicht durchgeführt werden, da auch Maneb durch Säuren zersetzt wird. Eine Bildung von Mangan(III)-Verbindungen wäre ohnehin nach diesen Ergebnissen nicht zu erwarten.

Eine mögliche Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der beiden Dithiocarbamate wäre die polymere Verknüpfung im Maneb. So ist eine Kettenstruktur vorgegeben, in der das Mangan die für einen Komplex typische oktaedrische Koordination nicht erfüllen kann. Eine Oxidation des Mangans hätte zur Folge, dass die Struktur völlig geändert werden müsste und die Polymerstruktur aufgelöst wird. Dies stellt offensichtlich eine so hohe Energiebarriere dar, dass eine Oxidation nicht erfolgen kann.

1.2.2 Mangan(III)-EDTA-Komplex

Im Gegensatz zu den beiden zuvor genannten Komplexen lässt sich der Mangan(III)-Komplex mit EDTA (= Ethylendiamin-tetraacetat) nicht direkt durch Oxidation des entsprechenden Mangan(II)-Komplexes mit Luft herstellen. Man benötigt stärkere Oxidationsmittel wie Permanganat [44]. Der Komplex lässt sich aber auf vielen weiteren Wegen herstellen: Man kann eine Permanganatlösung in Gegenwart von EDTA mit einer Menge Reduktionsmittel (z.B. SO_3^{2-}) versetzen, die nicht ausreicht, um eine vollständige Reduktion zu Mn^{2+} zu erreichen. Weiterhin reagiert Permanganat mit EDTA-Lösung im Überschuss im schwach sauren [45] oder neutralen pH-Bereich auch langsam zum Mn(III)-Komplex. In stark saurer Lösung erfolgt Reduktion bis zum Mn(II)-EDTA-Komplex, in alkalischer Lösung bildet sich Braunstein. Aus frisch gefälltem $\text{MnO}(\text{OH})$ lässt sich mit EDTA-Lösung ebenfalls mit einem Umsatz von ca. 15 % der Komplex erzeugen. Aus MnO_2 entsteht der Komplex

nicht direkt bei Zugabe von EDTA-Lösung, es muss entweder ein Reduktionsmittel wie Mn^{2+} zugesetzt oder noch schwach angesäuert werden, um die Reduzierbarkeit des Braunsteins zu erhöhen. Wird allerdings zu stark angesäuert, bildet sich direkt der Mn(II) -EDTA-Komplex.

Auch bei diesem Komplex lässt sich durch die intensive Absorption um das Maximum bei 498 nm (siehe Abbildung 9) direkt ableiten, dass ein Mangan(III)-Komplex vorliegt. Der stabilere Mangan(II)-Komplex zeigt im UV-Spektrum keine Absorption oberhalb von 250 nm. Beide Komplexe besitzen durch die Tatsache, dass der Chelatligand EDTA^{4-} sechs Koordinationsstellen besetzt und ein Wassermolekül zusätzlich an Mangan koordiniert wird, eine siebenfach koordinierte, überkappt-trigonal prismatische Struktur.

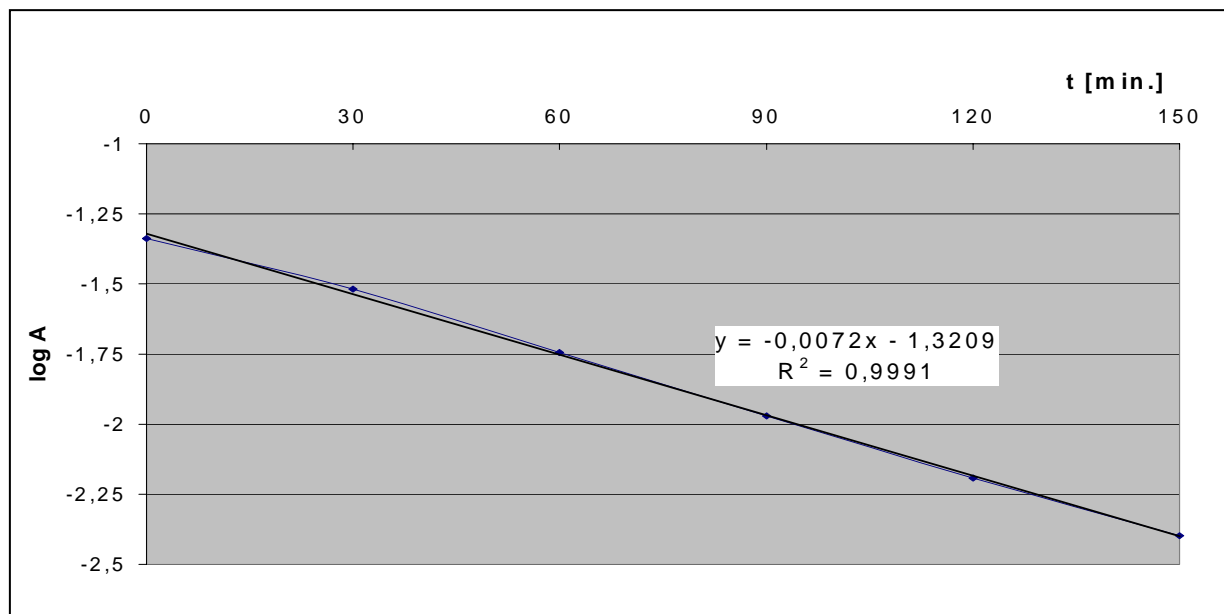


Abb. 15: Kinetische Untersuchung des Zerfalls von $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{EDTA})]^-$ durch zeitaufgelöste UV/VIS-Spektrometrie am Absorptionsmaximum (497,9 nm)

Die Stabilität des Mangan(III)-EDTA-Komplexes ist in Lösung viel geringer als die der beiden oben diskutierten Komplexe. Bei Zimmertemperatur beobachtet man schon nach wenigen Minuten Zersetzungserscheinungen (siehe Abbildung 15), auch im Kühlschrank ist die Haltbarkeit auf nur wenige Stunden begrenzt. Es erfolgt eine Redoxreaktion innerhalb des Moleküls, wobei der Mn(II) -EDTA-Komplex und oxidierte Ligandenbruchstücke (Ethylendiamin-triacetat, CO_2 , Formaldehyd) gebildet werden. Mit Hilfe der zeitaufgelösten UV/VIS-Spektrometrie wurde untersucht, wie sich ständig strahlendes UV-Licht in der Apparatur auf den Zerfall

des Komplexes auswirkt. Unter anderen Bedingungen werden in der Literatur Halbwertszeiten des Komplexes von 142 min. (in 10 cm Entfernung zu einer 60W-Wolframlampe) bzw. 195 min. (im Dunkeln) genannt [28b]. Allein daraus ist schon ersichtlich, dass der Zerfall des Mn(III)-EDTA-Komplexes einer Photokatalyse unterliegt. Demnach wäre zu erwarten, dass bei dauernder Einwirkung von UV-Licht eine kürzere Halbwertszeit messbar ist. Dazu analog kann aus der obigen Messung eine Halbwertszeit bei den beschriebenen Bedingungen von 41,8 min. ermittelt werden (Zerfallskonstante $k = 3,99 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ nach Kinetik 1. Ordnung).

In alkalischer Lösung (auch in NH_3) disproportioniert der Komplex $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$ sofort in Braunstein und $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{EDTA})]^{2-}$, in stark und schwach saurer Lösung hält sich der Komplex ebenso lange wie im neutralen Bereich. Er kann durch kräftige Oxidationsmittel wie $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ oder MnO_4^- im Überschuss zu Braunstein oxidiert werden. Durch starke und mittelstarke Reduktionsmittel wie NO_2^- , Fe^{2+} , I^- oder Formaldehyd wird der Komplex zum $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{EDTA})]^{2-}$ reduziert. Dies steht im Gegensatz zum außergewöhnlich stabilen Mangan-Formaloximatokomplex, der nicht mit gängigen Reduktionsmitteln reagiert.

Trotz der niedrigen Halbwertszeit im Bereich unter einer Stunde ist es möglich, den Komplex ionenpaarchromatographisch (IPC) zu trennen. Dieser Komplex eignet sich dafür sogar mehr als die anderen untersuchten Komplexe. Er liegt nämlich neben dem Mn(II)-EDTA-Komplex stabil vor, es ergeben sich zwei gut voneinander getrennte Signale im Chromatogramm. Näheres hierzu wird im Kapitel 4.1 erläutert.

1.2.3 Mangan(III)-Phosphatokomplex

Bevor zur Bestimmung von im Wasser gelöstem Sauerstoff die direktpotentiometrische Messung eingeführt wurde, diente hierzu die titrimetrische Bestimmung nach Winkler (siehe Kapitel 5.1). Bei dieser Analysenmethode treten als Zwischenprodukte Mangan(III)-phosphatokomplexe auf, die ebenfalls UV/VIS-spektroskopisch untersucht werden können.

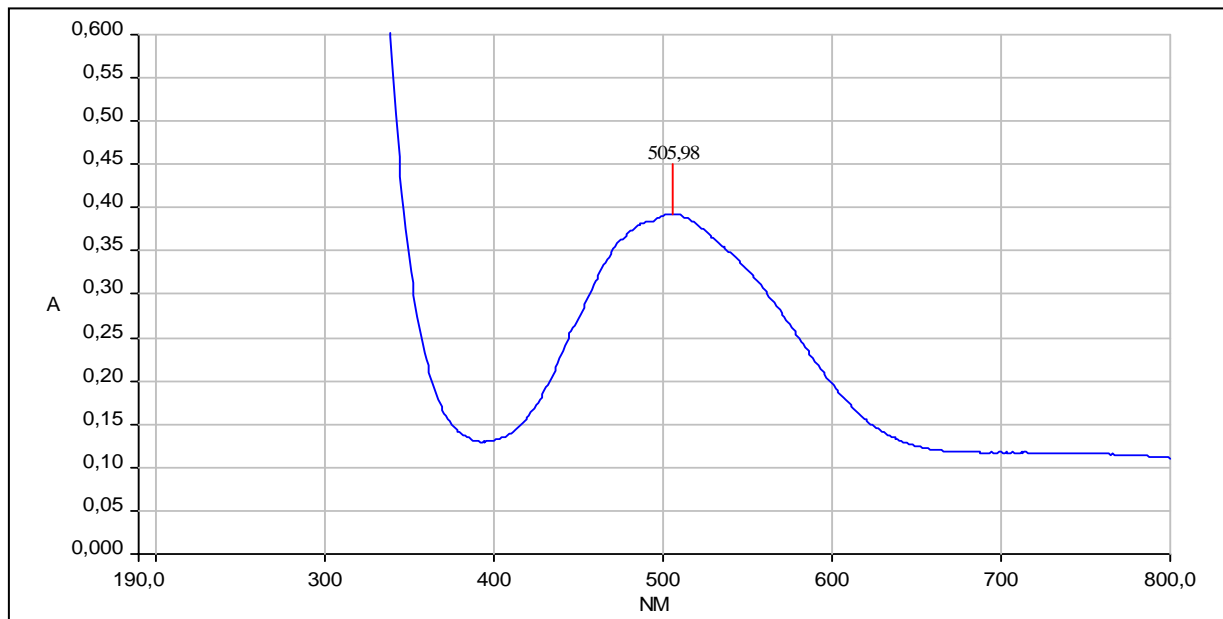


Abb. 16: UV/VIS-Spektrum des bei der Sauerstoffbestimmung nach Winkler gebildeten Mangan(III)-Phosphatkomplexes

Da bei der abschließenden Titration (siehe Kapitel 5.1) 1 ml 0,01 molarer Thiosulfatlösung 5 $\mu\text{mol Mn}^{3+}$ bzw. 0,040 mg Sauerstoff entsprechen, werden bei einer Konzentration von 5 mg O_2/l nur 1,9 % des gesamten Mangans oxidiert. Um die sofortige Reduktion des Mangan(III) zu verhindern und die UV/VIS-Spektren des Komplexes erhalten zu können, wurde der Versuch ohne Iodid im Fällungsreagenz wiederholt. Es entsteht dabei eine kirschrote Lösung, deren Spektrum ein ausgeprägtes Maximum bei 506 nm zeigt, im typischen Bereich für Mangan(III)-Verbindungen (siehe Abbildung 16). Wird dieses Verfahren für ein Wasser mit bekanntem Sauerstoffgehalt angewendet, kann daraus der molare Absorptionskoeffizient des Mangan(III)-Phosphatkomplexes am Absorptionsmaximum bestimmt werden: Eine Wasserprobe vom Volumen 294,58 ml mit einem Sauerstoffmenge von 1,006 mg setzt bei dieser Methode $1,258 \cdot 10^{-4}$ mol Mn(III) frei, es entsteht also eine Mn(III)-Phosphatkomplex-Lösung der Konzentration $4,27 \cdot 10^{-4}$ mmol/l. Das Spektrum dieser Lösung besitzt eine maximale Absorption von 0,0888 Absorptionseinheiten, d.h. der molare Absorptionskoeffizient beträgt $208,0 \frac{\text{A}\cdot\text{l}}{\text{mol}}$, was deutlich geringer ist als bei anderen vergleichbaren Mn(III)-Komplexen (siehe Tabelle 5).

Tab. 5: Absorptionskoeffizienten der untersuchten Mangan(III)-Komplexe

Ligand Mn(III)-Komplex	Wellenlänge	molarer Absorptionskoeffizient
	[nm]	[(A * l) / mol]
Formaloxim	491	8750
Diethyldithiocarbamat	498	8330
EDTA	498	448
Phosphat	506	208

(9560 bei 448 nm)

Auch der hier gebildete Mangan(III)-phosphatokomplex sollte wieder eine oktaedrische Koordination aufweisen, demnach wären im Komplex je nach pH-Wert drei zweizählige Phosphato-, Hydrogenphosphato- oder Dihydrogenphosphato-Liganden gebunden. Auch der Mangan(III)-Phosphatokomplex ist bei Raumtemperatur an Licht und Luft instabil. Bereits nach wenigen Minuten setzt die Disproportionierung unter Bildung von Mangan(II)-Komplexen und Braunstein ein, nach einer Stunde ist der an der Gefäßwand niedergeschlagene Braunstein bereits visuell zu bemerken.

Zur Bildung der Phosphatokomplexe ist die Oxidation des Mn^{2+} ein Schlüsselschritt. Hier erfolgt sie durch Oxidation von $Mn(OH)_2$ durch gelösten Sauerstoff im stark alkalischen Milieu. Da sich aus Mn^{2+} und MnO_4^- erzeugter Braunstein bei Zugabe von Phosphorsäure nicht auflöst, kann gefolgert werden, dass bei der Sauerstoffbestimmung nach Winkler nur $MnO(OH)$ und kein MnO_2 gebildet wurde. Gelöstes Mn^{2+} wird hingegen in phosphorsaurem Medium weder durch Luft noch durch reinen Sauerstoff zu Mn(III) oxidiert. Auch aus dem Formaloximatokomplex lässt sich kein Phosphatokomplex erhalten. Daran erkennt man, dass die Bildung von Mn(III)-Phosphatokomplexen anders als von Formaloximatokomplexen gegenüber Mn^{2+}/O_2 thermodynamisch nicht begünstigt ist.

1.2.4 Mangan(III)-Komplexe in stark saurem Medium

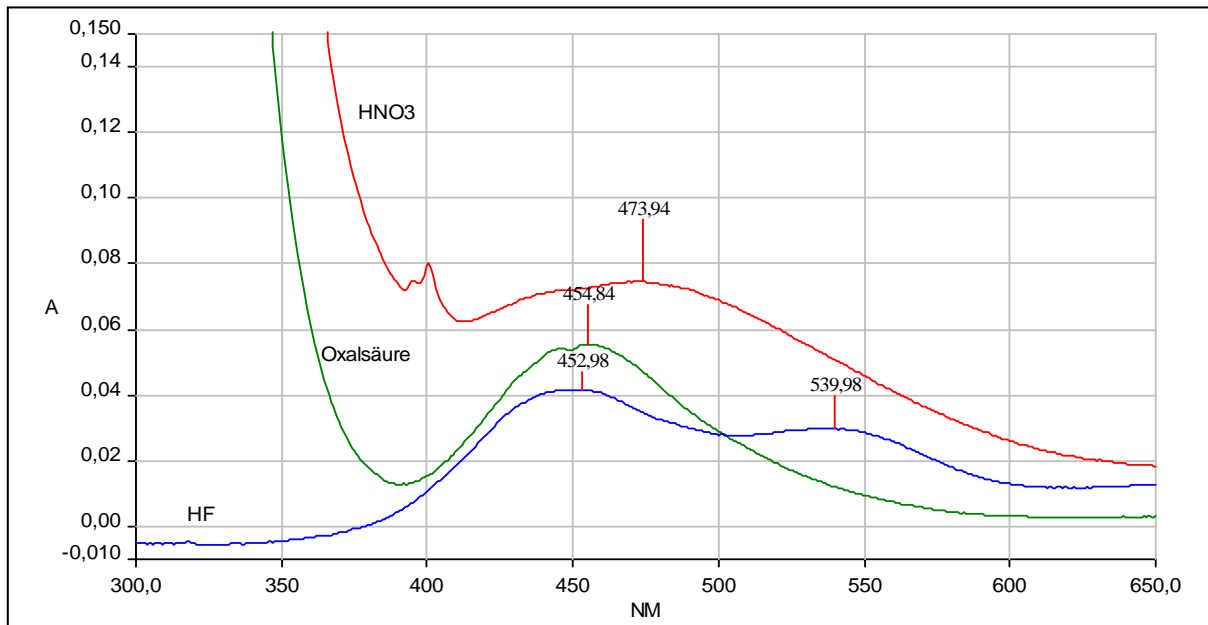


Abb. 17: UV/VIS-Spektren der Mangan(III)-Komplexe mit F^- , Oxalat und NO_3^- in den entsprechenden Säuren, hergestellt durch Komproportionierung von Mn^{2+} und MnO_4^-

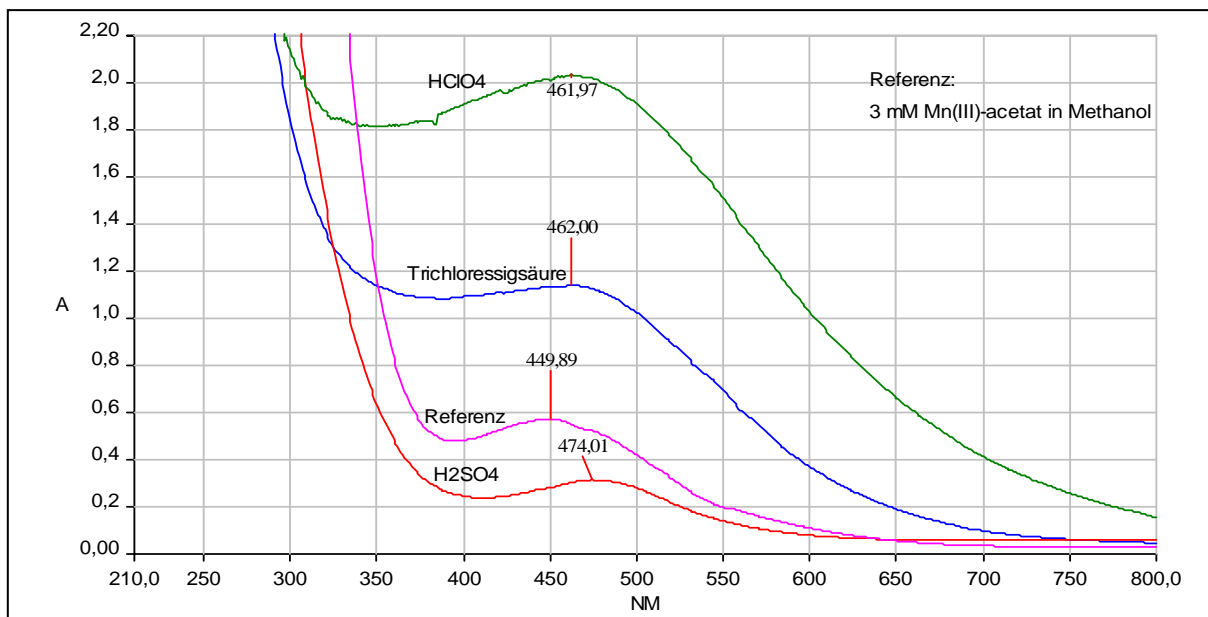


Abb. 18: UV/VIS-Spektren der Mangan(III)-Komplexe mit SO_4^{2-} , Trichloracetat und ClO_4^- in den entsprechenden Säuren

Bei der Suche nach Säuren, die Mn^{2+} und MnO_4^- nebeneinander ohne die Bildung von Braunstein stabilisieren (siehe Kapitel 3.3), zeigte sich manchmal eine Komproportionierung der Komponenten zu Mangan(III)-Komplexen. Die Bildung dieser ungewöhnlichen Komplexe trat genau dann auf, wenn Mangan(III)-Komplexe

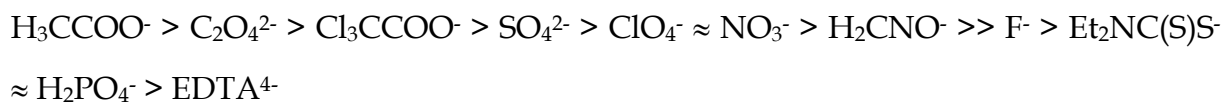
mit Fluoridliganden oder O-Donoratomen möglich waren. Die einzige Ausnahme hiervon war die p-Toluolsulfonsäure; hier wurden keine Mangan(III)-Komplexe beobachtet, offensichtlich weil die Elektronendichte am Bindungssauerstoff zu gering ist. Laut Morrow und Perlman [46] werden bei der Komproportionierung von Mn^{2+} mit MnO_4^- immer Mn(III)-Verbindungen als Zwischenstufe gebildet. Sie können jedoch nur mit geeigneten Liganden abgefangen werden, ansonsten reagieren sie zu MnO_2 weiter. Die Stabilität all dieser Komplexe ist sehr gering, es erfolgte immer eine schnelle Disproportionierung in Mn^{2+} und MnO_2 , teilweise wurde Braunstein schon von Beginn an neben den Mangan(III)-Komplexen gebildet (in HClO_4 und Trichloressigsäure, ersichtlich in Abbildung 18 durch die vergleichsweise hohe „Absorption“, d.h. Streuung und Reflexion, im sichtbaren Bereich). Die Bildung von Mn(III)-Sulfatokomplexen im Säuren wurde bereits ausführlich untersucht [46], während in der gleichen Arbeit in Perchlorsäure im Gegensatz zu dieser Arbeit keine Mn(III)-Komplexe gefunden wurden. Nur in Oxalsäure reagiert der Mn(III)-Komplex durch Oxidation des Liganden unter vollständiger eigener Reduktion zu Mn^{2+} ab. In Abbildung 18 wurde zum Vergleich das Spektrum von käuflichem Mangan(III)acetat in Methanol hinzugefügt.

Die Energie, die für den Übergang eines Elektrons aus dem T_{2g} ins E_g nötig ist, lässt sich direkt aus den UV/VIS-Spektren ablesen. Dadurch lassen sich auch Informationen zur Ligandenstärke erhalten, denn je mehr Energie für den Elektronenübergang aufgewendet werden muss, also je größer der Unterschied zwischen den Zuständen T_{2g} und E_g ist, desto stärker wird das d-Orbitalsystem durch die Liganden beeinflusst. Allerdings muss bei den durch den Jahn-Teller-Effekt aufgespaltenen Systemen der Mittelwert aus der Übergangsenergie in die beiden E_g -Zustände gebildet werden, denn der Betrag der Energieabsenkung des einen d-Orbitals entspricht genau der Energieanhebung des anderen. Bei den abgebildeten Beispielen für weitere Mangan(III)-Komplexe liegen diese Mittelwerte außer für das Fluorid alle bei einer Wellenlänge zwischen 439 und 463 nm für den Elektronenübergang, also bei höherer Energie als bei den zuvor behandelten Komplexen (siehe Tabelle 6). Folglich erzeugen diese größtenteils anorganischen Liganden eine höhere Energiedifferenz zwischen dem T_{2g} - und dem E_g -Zustand, sie werden in der spektrochemischen Reihe als „stärkere Liganden“ eingestuft.

Tab. 6: Zusammenstellung der Elektronenanregungsenergien $T_{2g} \rightarrow E_g$ bei verschiedenen Mn(III)-Komplexen zur Bestimmung der Ligandenstärke

Ligand	energiereicherer e- Übergang	energieärmerer e- Übergang	ΔE	Mittelwert e- Übergang
EDTA ⁴⁻	20080 cm ⁻¹	19610 cm ⁻¹	470 cm ⁻¹	19845 cm ⁻¹
H ₂ PO ₄ ⁻	20284 cm ⁻¹	19764 cm ⁻¹	520 cm ⁻¹	20024 cm ⁻¹
Et ₂ NC(S)S ⁻	20067 cm ⁻¹	---	0 cm ⁻¹	20067 cm ⁻¹
F ⁻	22075 cm ⁻¹	18519 cm ⁻¹	3556 cm ⁻¹	20297 cm ⁻¹
H ₂ CNO ⁻	22319 cm ⁻¹	20375 cm ⁻¹	1944 cm ⁻¹	21347 cm ⁻¹
NO ₃ ⁻	22124 cm ⁻¹	21100 cm ⁻¹	1024 cm ⁻¹	21612 cm ⁻¹
ClO ₄ ⁻	21646 cm ⁻¹	---	0 cm ⁻¹	21646 cm ⁻¹
SO ₄ ²⁻	22422 cm ⁻¹	21097 cm ⁻¹	1325 cm ⁻¹	21760 cm ⁻¹
Cl ₃ CCOO ⁻	22272 cm ⁻¹	21645 cm ⁻¹	627 cm ⁻¹	21959 cm ⁻¹
C ₂ O ₄ ²⁻	22472 cm ⁻¹	21986 cm ⁻¹	486 cm ⁻¹	22229 cm ⁻¹
H ₃ CCOO ⁻	23256 cm ⁻¹	22228 cm ⁻¹	1028 cm ⁻¹	22742 cm ⁻¹

Die Reihenfolge aller hier untersuchten Liganden in der spektrochemischen Reihe für Mn(III)-Komplexe müsste demnach lauten:



Auffällig ist außerdem noch die starke Jahn-Teller-Aufspaltung im Fluorokomplex von 87 nm Differenz zwischen den beiden Absorptionsmaxima. Im Vergleich zum Formaldoxim besitzt Fluorid als Ligand eine viel geringere Größe, dadurch treten weniger Abstoßungskräfte zwischen den Liganden auf und die Annäherung an das Zentralatom kann besser erfolgen. Deshalb wirken sich die Abstoßungskräfte zwischen den d-Orbitalen und den Liganden noch mehr aus, die Verzerrung der oktaedrischen Struktur wird stärker und der Unterschied der beiden Energieniveaus größer.

Alle anderen in diesem Kapitel dargestellten Komplexe besitzen eine deutlich kleinere Jahn-Teller-Aufspaltung, die von 28 nm beim Sulfat bis 10 nm beim Oxalat reicht, beim Perchloratliganden konnte gar keine Jahn-Teller-Aufspaltung beobachtet werden (Nitrat 22 nm, Acetat 20 nm, Trichloracetat 13 nm). Diese Liganden sollten alle als zweizählige Liganden wirken, demnach nimmt die Flexibilität der Winkel in den Liganden bei kleiner werdender Jahn-Teller-Aufspaltung vom Sulfat zum Perchlorat hin ab und die oktaedrische Struktur wird weniger verzerrt.

Die Jahn-Teller-Aufspaltungen wurden durch Markieren der separaten Maxima mit Cursor in den vergrößerten Spektrendarstellungen gewonnen. Da bei sehr kleinen Jahn-Teller-Aufspaltungen die Maxima nicht immer getrennt aufgelöst werden konnten, ergibt sich durch die Ungenauigkeit, die beim Festlegen der Maxima entsteht, eine deutliche Unsicherheit der Angaben für die Jahn-Teller-Aufspaltung.

2. Analytik von Mangan(IV)-oxid (Braunstein)

Obwohl das Mangan(IV)oxid nicht das thermodynamisch stabilste aller Manganoxide ist, spielt es doch von ihnen die bedeutendste Rolle in der Manganchemie. Als häufigstes aller Manganerze findet man β - MnO_2 (Pyrolusit), der auch in den Manganknollen der Tiefsee vorkommt. Außerdem besitzt MnO_2 zahlreiche technische Verwendungen (siehe Theorieteil). Auch in der Umwelt besitzt Braunstein eine besonders wichtige Funktion: Durch die große innere Oberfläche von Braunstein-Kolloiden werden bei ihrer Entstehung wie auch bei den Eisenoxiden andere Kationen, wie z.B. Schwermetalle, adsorbiert und durch Mitfällung aus der wässrigen Phase in das Sediment überführt. Dadurch wird ein Beitrag zur Selbstreinigung von Gewässern geleistet und die Wirkung von Schwermetallen auf Wasserorganismen verringert. In den aquatischen Systemen kommt Braunstein oft neben freien (d.h. hydratisierten) Mn^{2+} -Ionen vor, da die Oxidation von Mn(II) zu Mn(IV) nur in alkalischer Lösung schnell vonstatten geht, während sie in annähernd neutraler Lösung nur sehr langsam voranschreitet [47]. Der in Gewässern vorhandene Braunstein wird dabei nicht nur durch diese Oxidation erzeugt, sondern auch durch Auswaschen aus Böden oder Gesteinen ins Wasser eingetragen.

Außer im Pyrolusit weist Braunstein immer eine nicht stöchiometrische Zusammensetzung auf. Es liegen andere Kationen adsorbiert vor, teilweise besitzen Mangan-Kationen niedrigere Oxidationsstufen oder es liegen statt Oxid- auch Hydroxidationen vor. Außerdem können unterschiedliche Mengen an Kristallwasser gebunden werden. Alle diese unterschiedlichen Erscheinungsformen werden aber allgemein unter den Begriffen „Braunstein“ bzw. „Mangan(IV)-oxid“ zusammengefasst und so wird auch in dieser Arbeit der gemeinschaftliche Begriff verwendet.

Die hier durchgeführte Analytik des Mangan(IV)-oxids hatte mehrere Fragestellungen zum Thema. Zunächst wurde untersucht, wie sich durch die Herstellungsbedingungen die Löslichkeit von Braunstein verändert. Dieser kann im gleichen Konzentrationsbereich (um 1 mmol/l) je nach Ausgangsbedingungen als kolloidale, sogar ultrafiltrierbare gelb bis braun gefärbte Lösung, als feine Partikel oder als bis millimetergroße schwarzbraune Körnchen entstehen. Die Löslichkeit in

Wasser (definiert über den Anteil des bei 0,20 μm ultrafiltrierbaren Mangans) kann dabei fast den gesamten Konzentrationsbereich von 0 bis 100 % abdecken. Es wurden insgesamt 89 verschiedene Fällungen von Braunstein durchgeführt und der lösliche Anteil durch Ultrafiltration und Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt. Die Ergebnisse wurden in Gruppen zusammengefasst und die gefundenen Trends formuliert.

Alle Formen von Braunstein zeichnen sich dadurch aus, dass sie in wässriger Suspension oder kolloidaler Lösung starke Wechselwirkungen mit UV-Licht durch Streuung und Reflexion ausbilden. Wie bei der UV-Absorption sind auch diese Effekte konzentrationsabhängig, so dass bei Kenntnis der Löslichkeitsgruppe eine quantitative Analytik des Braunsteins durch UV/VIS-Spektrometrie möglich ist. Die zugehörigen Untersuchungen werden ebenfalls dargelegt. Mit Hilfe dieses Verfahrens ist sogar eine parallele Analytik von Braunstein und Mangan(II)-Kationen ohne Filtrationsschritte möglich, eine Fragestellung, die oft in der Umweltanalytik auftaucht. Dabei wird für Braunstein eine Nachweisgrenze erreicht, die Analysen in natürlichen Gewässern ermöglicht.

2.1 Untersuchungen zur Bildung und Löslichkeit von Braunstein mittels AAS

Während der Experimente über die Eigenschaften des Mangan(III)-EDTA-Komplexes zeigte sich, dass die Bildung von Mn^{III} durch einfache Reduktion von Permanganat im Normalfall nicht möglich ist, sondern dass stattdessen Braunstein entsteht. Diese Versuche wurden als Ausgangsbasis verwendet, um die Löslichkeit von Braunstein in einer Versuchsreihe näher zu untersuchen. Ergänzt wurde die Reihe durch Experimente, die zur Untersuchung der Stabilität von anderen Mangan(III)-Komplexen, Manganat(VI) und Permanganat durchgeführt wurden und ebenfalls zu Braunsteinbildung führten. Im Vorfeld der Arbeiten zur chromatographischen Trennung von $\text{Mn}(\text{II})$ und Permanganat wurden Stabilitätsuntersuchungen dieser beiden Oxidationsstufen nebeneinander durchgeführt, bei denen oftmals gemäß der Guyard-Reaktion (siehe Seite 65) ebenfalls Braunstein entstand. Zuletzt wurden auch Beispiele aufgenommen, bei denen Braunstein durch Oxidation von Mn^{II} und Mn^{III} entsteht, da dies ein natürlicher Bildungsweg für

Mangan(IV)oxid ist. Insgesamt wurden so 89 Wege der Entstehung von Braunstein zusammengestellt.

Nach der Entstehung des Braunsteins wurde sofort oder bei zeitlich langsam ablaufenden Bildungsreaktionen nach bis zu zwei Stunden Wartezeit eine Membranfiltration mit 0,20 μm Porenweite über Spritzenfilter oder Cellulosenitrat-Filter unter Vakuum vorgenommen. Die resultierenden Lösungen wurden nach eventueller Verdünnung und externer Kalibration mit der Flammen-AAS auf ihren Mangangehalt untersucht. Die Herkunft der einzelnen Proben, ihr pH-Wert, die Wartezeit zwischen Reaktionsbeginn und Ultrafiltration, die Konzentration an gesamtem Braunstein und der prozentuale Anteil des ultrafiltrierbaren Mangans kann im Anhang für alle 89 Proben in Tabelle A 1 nachgelesen werden.

Bei den meisten der untersuchten Reaktionsarten lassen sich folgende Trends aus den Experimenten ablesen: Wenn die Lösung, in der der Braunstein gebildet wurde, stark alkalisch ist, wird der Braunstein tendenziell langsamer gebildet. Auch die thermodynamische Triebkraft für die Bildung nimmt ab, wie man beispielsweise anhand der Nernst-Potentiale des Redox-Paares $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ ($E_0 = 1,67 \text{ V}$) folgern kann: bei $\text{pH} = 11$ ergibt sich $E = +0,80 \text{ V}$, während bei $\text{pH} = 14$ daraus $E = +0,57 \text{ V}$ folgt. Dies liegt daran, dass bei der Bildung meistens Hydroxidionen freigesetzt werden, wie auch in den Gleichungen (5) bis (7) ersichtlich wird. Deswegen mussten bei höheren pH-Werten auch größere Wartezeiten bis zur Analyse eingehalten werden (siehe Abbildung 19). Bei langsamerer Bildung können größere Partikel entstehen, da nur wenige Kondensationskeime vorhanden sind. Je langsamer der Braunstein gebildet wurde, also je stärker alkalisch die Lösung war, desto weniger lösliches Mangan wurde gefunden. Außerdem ist Braunstein dafür bekannt, Kationen adsorbieren zu können, darunter auch H^+ . Wenn aber bei niedrigem pH-Wert eine starke Adsorption von H^+ erfolgt, so laden sich die Braunsteinpartikel positiv auf, was zu einer elektrostatischen Abstoßung führt. Bei höheren pH-Werten wird dieser Effekt vermindert. Dies ist ein weiterer Grund dafür, dass MnO_2 bei niedrigen pH-Werten einfacher kolloidal in Lösung gehalten werden kann als im alkalischen Bereich. Diesen Zusammenhang erkennt man in Abbildung 20, vor allem oberhalb von $\text{pH} 10$. Eine Abhängigkeit der Löslichkeit des Braunsteins von der

Konzentration der Edukte konnte im untersuchten Konzentrationsbereich nicht festgestellt werden.

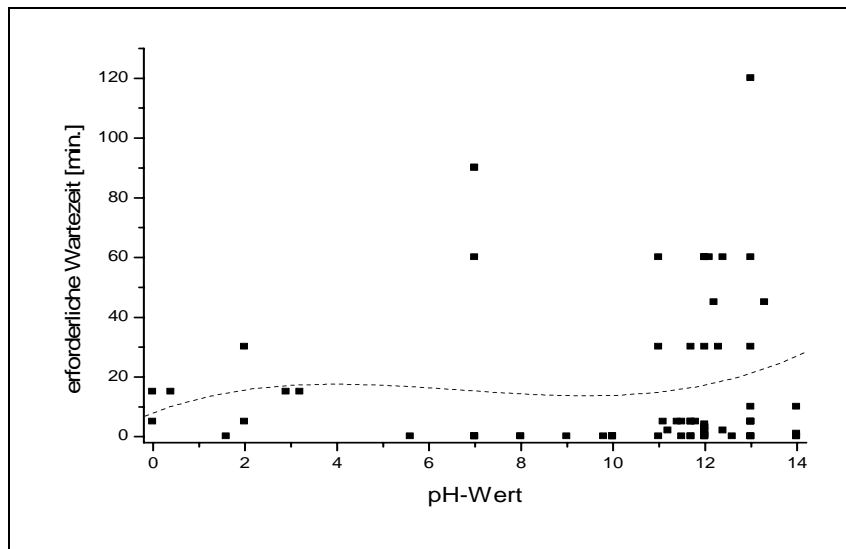


Abb. 19: Zusammenhang zwischen pH-Wert der Probe und Wartezeit zur vollständigen Bildung von Braunstein

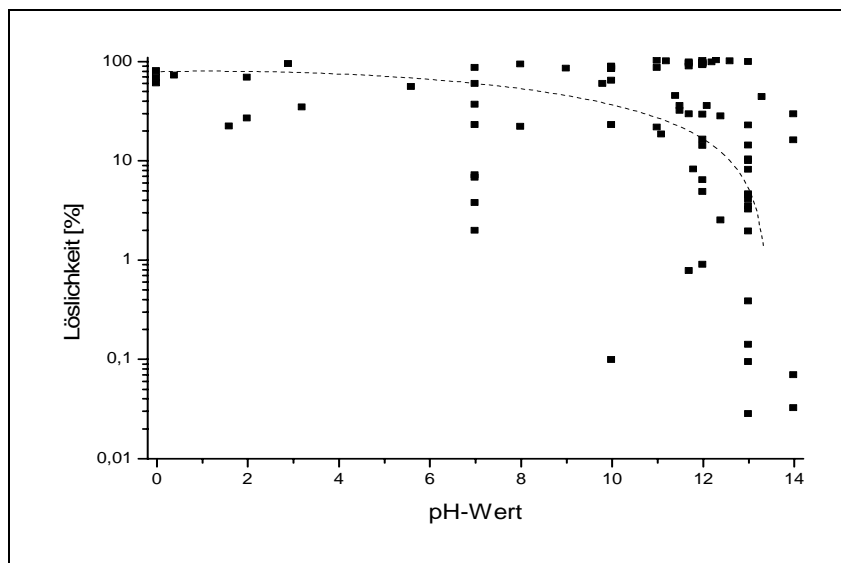
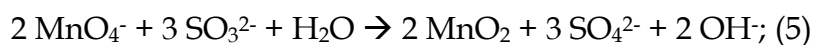


Abb. 20: Zusammenhang zwischen pH-Wert der Probe und Löslichkeit des gebildeten Braunsteins

Beispiele zur Bildung von Braunstein, es werden Hydroxidionen freigesetzt:



2.1.1 Reduktionen

Bei den Reduktionen von Permanganat wurde bei pH-Werten kleiner als 13 immer mehr als 50% des Braunsteins in Lösung vorgefunden, bei 81% der Messungen war sogar mehr als 85% des Braunsteins (kolloidal) gelöst. Lag hingegen der pH-Wert bei 13,0 oder höher, erfolgten die Reduktionen über Manganat(VI) als Zwischenstufe (Annäherung des Nernst-Potentials der Reduktion $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ an das pH-unabhängige Potential von $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$ von $E_0 = +0,59 \text{ V}$) und es wurden weniger als 20% des Braunsteins in Lösung vorgefunden. Obwohl bei der gemeinsamen Reduktion mit Sulfid und EDTA die Sulfid-Konzentration keinen Einfluss auf die Löslichkeit des Braunsteins hatte (Versuche 13.01. A-D), führte eine Erhöhung der EDTA-Konzentration zu exponentiell geringerer Löslichkeit (Versuche 08.01 G und 09.01. P-R, Abbildung 21). Beim Versuch 09.01. S lag wegen der hohen EDTA-Konzentration von 50 mM kein $\text{pH} \geq 13$ mehr vor. Eine pH-unabhängige Löslichkeit von 20 – 30% des Braunsteins zeigte sich bei den Versuchen 13.01. in Anwesenheit von Fluorid. Hier bilden sich wahrscheinlich intermediär Mn(IV)-Fluorokomplexe, deren vom pH-Wert unabhängiger Zerfall die Kondensationskeime für die Braunsteinbildung liefert. Ein ähnliches Phänomen zeigte sich beim Versuch 05.05. C, wo die Bildung von Schwefel aus der Oxidation des Carbamats die Löslichkeit des Braunsteins trotz pH 7 auf 37% herabsetzte.

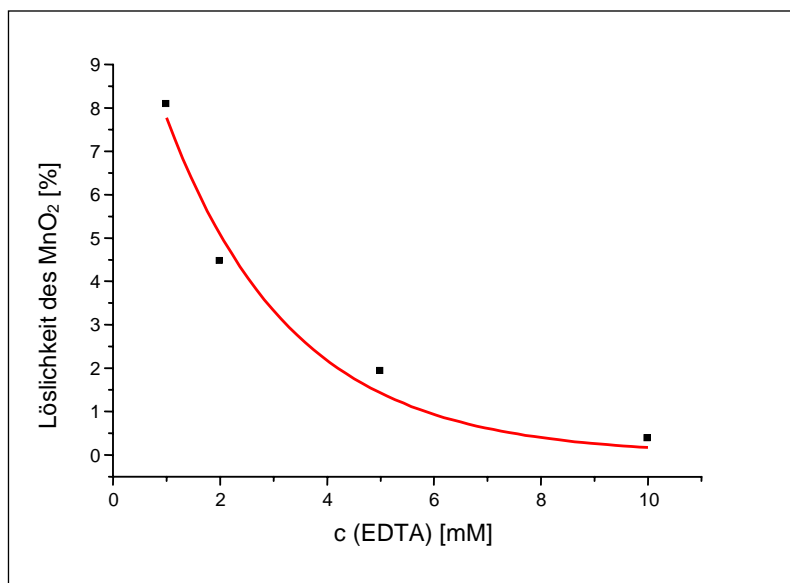


Abb. 21: Exponentieller Zusammenhang zwischen der Konzentration der zur Reduktion verwendeten EDTA-Lösung und der Löslichkeit des entstandenen Braunsteins

Auch bei den Reduktionen von Kaliummanganat(VI) sind die gleichen Phänomene zu beobachten. Da aber das Manganat-Ion bei steigendem pH-Wert an Stabilität gewinnt und bei der Reduktion von Manganat pro Molekül doppelt so viele Hydroxidionen gebildet werden wie beim Permanganat, beeinflusst eine pH-Wert-Änderung die Löslichkeit des entstandenen Braunsteins noch stärker als bei der Reduktion von Permanganat ($\Delta E = -0,118 \text{ V/pH}$ vs. $-0,079 \text{ V}$ bei Permanganat).

2.1.2 Disproportionierungen

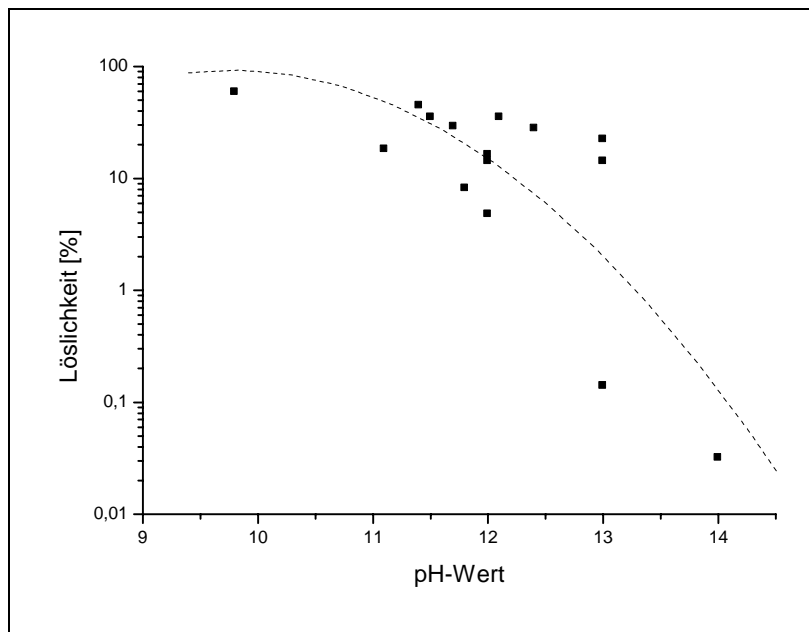


Abb. 22: Zusammenhang zwischen pH-Wert und Löslichkeit des Braunsteins bei der Disproportionierung von Kaliummanganat

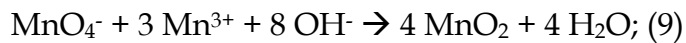
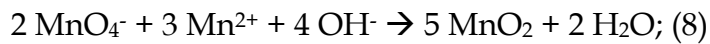
Die Disproportionierung von Manganat(VI) läuft, wie in Gleichung (7) ersichtlich, ebenfalls unter Entstehung von Hydroxidionen. Deswegen kann auch hier eine gute Übereinstimmung zwischen steigenden pH-Werten und verminderter Löslichkeit des entstandenen Braunsteins beobachtet werden (siehe Abbildung 22). Allerdings fällt ein Wert (Versuch 08.03. D) deutlich heraus, wo bei pH 7 nur 7% (kolloidal) lösliches Manganoxid gefunden wurde. Dies kann durch einen zweiten Effekt erklärt werden, der sich mit der pH-Abhängigkeit der Löslichkeit überlagert. Da zur Disproportionierung von Manganat Wasser nötig ist, spielt auch dessen Konzentration eine Rolle. Die in Abbildung 22 zu sehenden Versuche wurden alle in verdünnten wässrigen Lösungen durchgeführt, so dass immer Wasser im

Überschuss vorhanden war. Der von den Trends abweichende Versuch wurde hingegen in Acetonitril/Wasser = 5:1 durchgeführt. Durch die Hydratation der Acetonitril-Moleküle stand hier nur wenig Wasser für die Reaktion zur Verfügung, so dass die Reaktion sehr viel langsamer ablief und dadurch Braunstein mit geringerer Löslichkeit entstand.

Bei den Versuchen zur Disproportionierung des Mangan(III)-EDTA-Komplexes zeigt sich nun eine andere Tendenz. Diese Reaktionsart zeigt eine Erhöhung der Löslichkeit bei steigendem pH-Wert. Nach Aufstellung der Reaktionsgleichung zeigt sich aber, dass hier Hydroxidionen verbraucht werden. Außerdem sinkt mit steigendem pH-Wert die Stabilität des Komplexes, wie auch an den Potentialen für das Redoxpaar $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{3+}$ abgelesen werden kann. Das Potential eines Mn(III)-Komplexes ist zwar nicht mit dem des freien Mn^{3+} identisch, aber es kann trotzdem eine Tendenz aufgezeigt werden: Für $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{3+}$ beträgt $E(\text{pH } 7) = -0,62 \text{ V}$ und $E(\text{pH } 12) = -1,80 \text{ V}$.

2.1.3 Komproportionierungen

Durch die hier vorgebrachten Erklärungen lässt sich das Verhalten der Komproportionierungsreaktionen von MnO_4^- und Mn^{II} nicht hinreichend erklären. Da gemäß Reaktionsgleichung (8) bei dieser Reaktionsart Hydroxidionen verbraucht werden, sollte die Löslichkeit proportional zum pH-Wert steigen. Trotzdem wurde experimentell die umgekehrte Relation beobachtet. Da pro entstandenes Molekül Braunstein aber nur 0,8 Hydroxidionen benötigt werden, wäre eine eher schwache Korrelation zu erwarten gewesen. Eventuell wird durch die elektrostatische Abstoßung der MnO_2 -Partikel, die dem Effekt der verbrauchten Hydroxidionen entgegenwirkt, die Korrelation umgekehrt. Außerdem wurde diese Messreihe mit Mn(II)-chlorid, den Mn(II)-Chelatkomplexen mit EDTA, DCTA und NTA sowie dem Carbamatokomplex Maneb durchgeführt. Unabhängig davon, dass diese Verbindungen schlecht miteinander verglichen werden können, können hier auch Nebenreaktionen unter Beteiligung der Komplexligenanden ablaufen. Deswegen sind diese Ergebnisse schwer zu interpretieren.



Bei den Komproportionierungen von Mn(III)-Komplexen mit Permanganat sollte laut Gleichung (9) mit dem pH-Wert die Löslichkeit des Braunsteins steigen, und zwar wegen des Verbrauchs von zwei Hydroxidionen pro entstandenem Molekül Braunstein stärker als bei der Komproportionierung von Mn(II) mit Permanganat und schwächer als bei der Disproportionierung von Mn(III)-Komplexen (vier Hydroxidionen pro Molekül Braunstein). Genau dieses Verhalten kann bei den Versuchen 11.05. mit identischem Liganden Diethyldithiocarbamat beobachtet werden. Eine gute Vergleichbarkeit zum Versuch 16.04. A mit dem Mn(III)-EDTA-Komplex kann durch die schon angesprochene bei Carbamatliganden auftretende Schwefelbildung nicht erreicht werden.

2.1.4 Oxidationen

Da die unter der Rubrik „Oxidationen“ durchgeführten Reaktionen nicht im Zusammenhang einer Messreihe standen, lassen sie sich nicht untereinander vergleichen. Es wurden jeweils unterschiedliche Reagenzien und pH-Werte eingesetzt. Die Ergebnisse zeigen eine deutlich höhere Löslichkeit des Braunsteins, wenn man von Mn(III) ausgeht und eine Erniedrigung der Löslichkeit bei Verwendung von Maneb statt Mn^{2+} .

2.2 Quantitative Analyse von Braunstein durch UV/VIS-Spektrometrie

Zur photometrischen Braunsteinbestimmung muss zunächst eine geeignete Detektionswellenlänge ermittelt werden. Da Braunstein die eingestrahlte UV-Strahlung vor allem durch Streuung vermindert, die über einen sehr breiten Wellenlängenbereich erfolgt, kann die optimale Wellenlänge so festgesetzt werden, dass andere Mangan-Oxidationsstufen dort möglichst geringe Absorption zeigen. Weil die Absorption des Mn^{2+} -Ions vernachlässigbar klein ist, wenn nicht bei extrem hohen Konzentrationen gearbeitet wird, wird hier vor allem auf Permanganat und Manganat(VI) geachtet. Durch Bildung der Differenz der UV-Spektren (Spektrum Braunstein - [Spektrum Permanganat + Spektrum Manganat]), jeweils auf gleiche

maximale Absorption normiert, erhält man als eine sehr gut geeignete Detektionswellenlänge für die photometrische Braunsteinanalytik 276,8 nm (siehe Abbildung 23). Wie in den Spektren der einzelnen Ionen zu sehen, besitzen sowohl Permanganat als auch Manganat(VI) nahe dieser Wellenlänge ein Absorptionsminimum. Um für eine umweltchemische Anwendung eine Unterscheidung zwischen Braunstein und Huminstoffen zu ermöglichen, wird vorgeschlagen, dort auf eine höhere Wellenlänge um 400 nm auszuweichen, da bei dieser Anwendung die Differenzierung zu Permanganat und Manganat keine Rolle spielt. Alternativ bietet sich an, die Differenz der Absorptionswerte vor und nach einer Reduktion des Braunsteins zu verwenden.

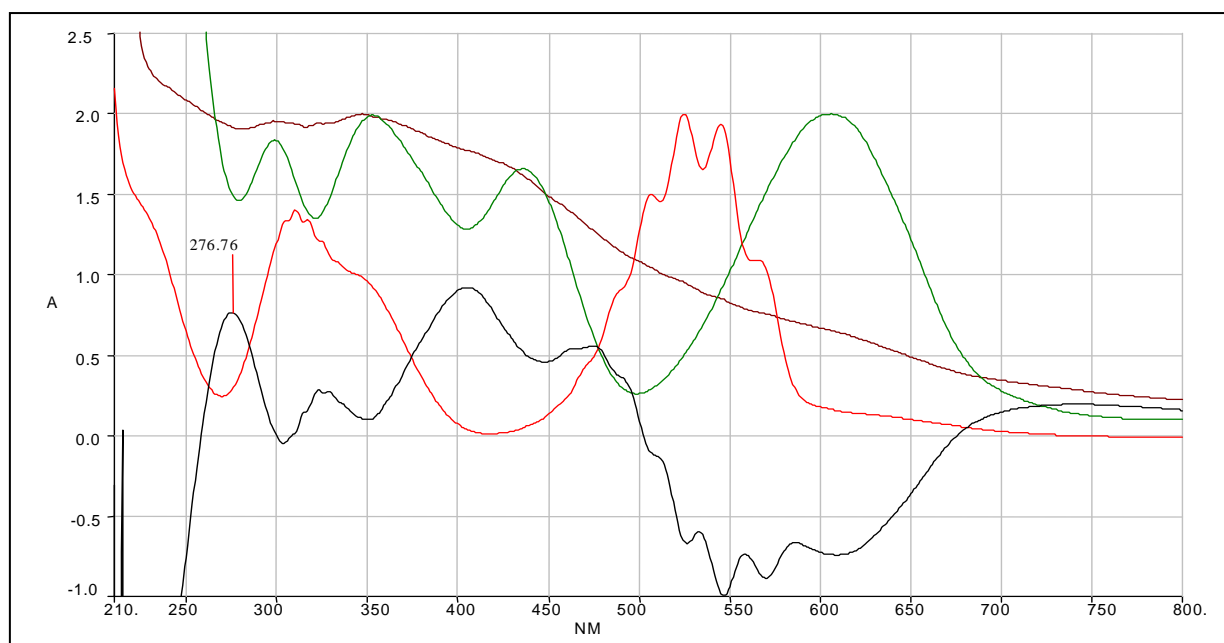


Abb. 23: UV-Spektren von MnO_4^- (rot), MnO_4^{2-} (grün) und MnO_2 (braun); resultierende Differenz der Spektren (Spektrum MnO_2 - [Spektrum MnO_4^- + Spektrum MnO_4^{2-}]) in schwarz

Natürlich hat die Größe der suspendierten Braunstein-Partikel einen Einfluss auf die Lichtstreuung und damit auf die Empfindlichkeit der photometrischen Messung. Im Bereich zwischen 1 % und 30 % kolloidal löslichem Braunstein ($< 0,20 \mu\text{m}$) zeigte sich aber kein Unterschied in der Empfindlichkeit (Vergleich 1 % mit 10 % kolloidal löslichem MnO_2 in Abbildung 25), während bei höheren und niedrigeren Gehalten an kolloidal löslichem Braunstein eine etwas höhere Empfindlichkeit festgestellt werden konnte (Abbildungen 24 und 26). Dies könnte daran liegen, dass der Streueffekt bei Kolloiden stärker wirkt als bei der gleichen Konzentration Braunstein

in größeren Partikeln, während umgekehrt die Reflexion mit steigender Partikelgröße zunimmt. Dadurch würde sich ein Minimum der Effekte bei mittleren Partikelgrößen ergeben. Auf jeden Fall ist es zweckdienlich, die ungefähre Löslichkeit des Braunsteins vor seiner photometrischen Bestimmung zu ermitteln. Die Bestimmung selbst innerhalb des vorgegebenen Löslichkeitsbereiches erfolgt dann für Konzentrationen zwischen 0,5 und 50 mg/l MnO_2 mit sehr guter Korrelation (meist $R > 0,999$). Verwendet wurde für alle Beispiele die Wellenlänge 276,8 nm.

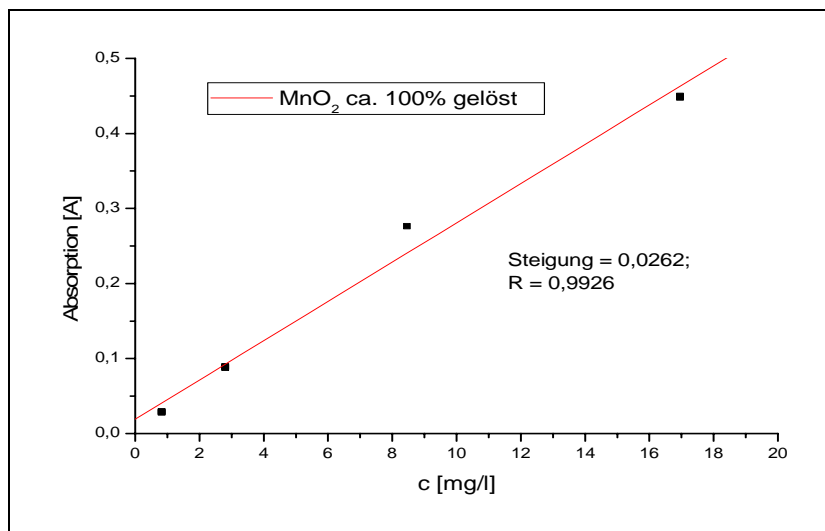


Abb. 24: Kalibration für die photometrische Bestimmung von MnO_2 hoher Löslichkeit

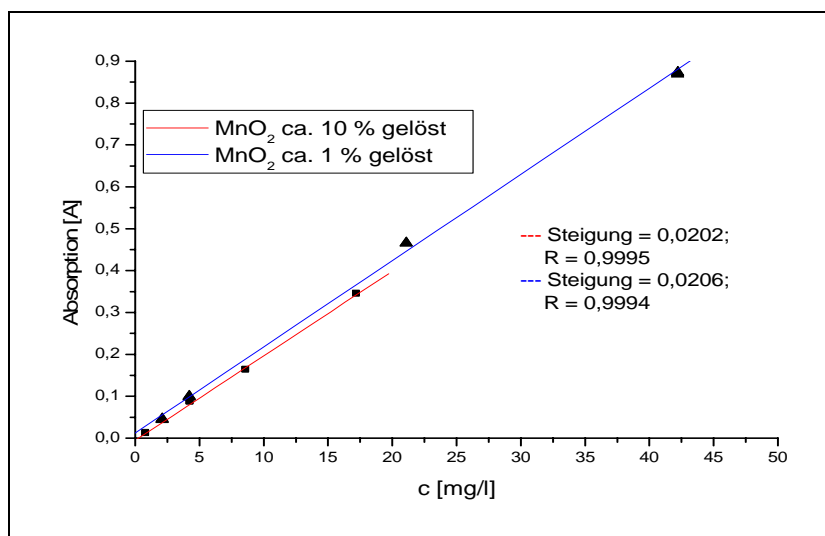


Abb. 25: Kalibration für die photometrische Bestimmung von MnO_2 mittlerer Löslichkeit: Empfindlichkeit für 1 % kolloidal gelöstes MnO_2 bzw. 10 % gelöstes MnO_2 nahezu identisch

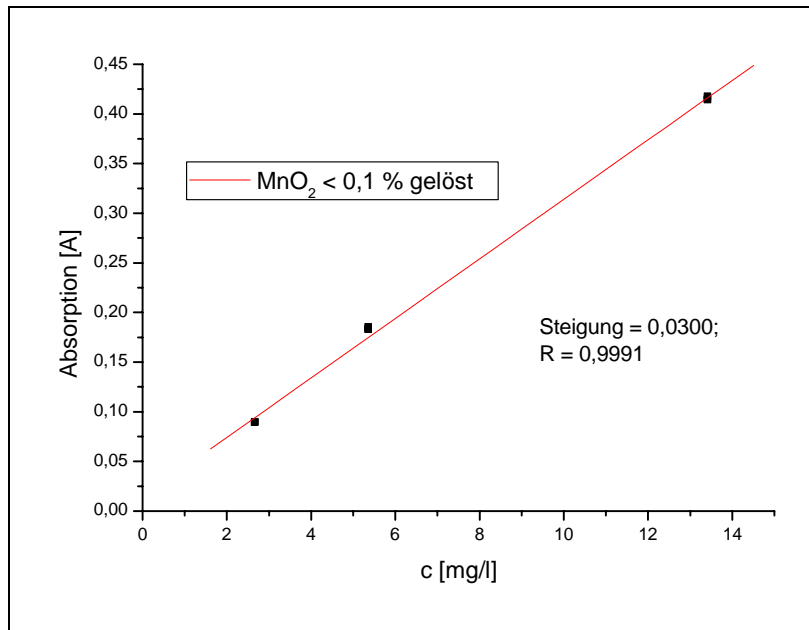


Abb. 26: Kalibration für die photometrische Bestimmung von MnO_2 geringer Löslichkeit

2.3 Quantifizierung von Braunstein und Mn^{2+} nebeneinander durch AAS und UV/VIS-Spektrometrie

Wenn Mn^{2+} und MnO_2 in schneller und einfacher Form nebeneinander quantitativ bestimmt werden sollen, würde dieses Problem sicher oft durch eine Trennung mittels Filtration zu lösen versucht werden. Wie oben bereits gezeigt, liegt bei niedrigen Konzentrationen oft ein erheblicher Teil des Mangandioxids kolloidal in nicht filtrierbarer Form vor. Auch ist der Zeitaufwand für eine Trennung der Verbindungen mittels Filtration relativ hoch, hinzu kommen Adsorptionsverluste am Filter. Aus diesen Gründen wird mit Hilfe der im vorigen Kapitel beschriebenen photometrischen Braunsteinbestimmung eine Bestimmung für MnO_2 und Mn^{2+} nebeneinander vorgeschlagen, die ohne Filtrationsschritte auskommt.

Vor Beginn der vereinfachten Analysenmethode muss allerdings wieder der Löslichkeitsbereich ermittelt werden. Hier genügt allerdings eine einmalige Bestimmung für Proben aus ähnlicher Herkunft. In Anwesenheit von Mn^{2+} kann dafür beispielsweise der Anteil des ultrafiltrierbaren Mangans gemessen und die Menge des gesamten Braunsteins über eine redoxchemische Titration ermittelt werden. Die Vorgehensweise für die Analysenmethode selbst wird im Experimentalteil auf der nächsten Seite beschrieben.

Experimentelles:

Die Mn^{2+} und MnO_2 enthaltende Lösung bzw. Suspension kann nach Abschätzung der Löslichkeit des Braunsteins (s.o.) direkt durch UV/VIS-Spektrometrie auf die enthaltene Konzentration an Braunstein analysiert werden. Anschließend erfolgt eine Gesamtanganbestimmung mit der AAS. Dazu wird die Probe mit der gleichen Menge 0,5 mol/l Oxalsäure (oder bei hohen Konzentrationen entsprechend mehr) versetzt, die Reduktion des Braunsteins erfolgt sofort. Mit angepassten oxalsäurehaltigen Kalibrationsstandards erfolgt die AAS-Messung.

Tab. 7: Beispiele zur parallelen Analyse von Mn^{2+} und MnO_2

	Mn^{2+}		MnO_2		
	Soll	Analyse	Soll	Analyse	
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	Löslichkeitsbereich
Probe 1	0,5	$0,64 \pm 0,01$	5,0	$5,21 \pm 0,02$	10%
Probe 2	2,0	$1,45 \pm 0,01$	2,0	$2,25 \pm 0,02$	10%
Probe 3	5,0	$4,32 \pm 0,05$	0,8	$0,66 \pm 0,02$	0,1%

Anhand dieser Ergebnisse kann man erkennen, dass dieses Verfahren zwar keine sehr genauen Ergebnisse liefert, für eine angenäherte Bestimmung der Konzentrationen an Mn^{2+} und MnO_2 reichen diese aber aus. Durch die enorme Schnelligkeit der Methode – sowohl mit der Photometrie als auch mit der AAS lassen sich im Routinebetrieb mehr als 60 Proben pro Stunde bearbeiten – kann das Verfahren aber ohne weiteres mit ähnlichen Methoden konkurrieren. Die Nachweisgrenze der photometrischen Methode liegt bei 0,2 mg/l MnO_2 , die der AAS-Bestimmung bei 25 $\mu\text{g/l}$ Gesamt-Mn.

3. Kinetische Untersuchungen zur Stabilität von Mangan-Oxoanionen

Sowohl eine Trennung der Mangan-Oxidationsstufen +2 und +7 als auch der Oxidationsstufen +6 und +7 wurde bisher mit der Ionenchromatographie noch nicht realisiert. Um zu ermitteln, ob eine solche Trennung überhaupt möglich ist und welche Bedingungen dafür nötig wären, wurde eine detaillierte Untersuchung der Stabilitäten der Oxo-Anionen des Mangans in wässriger Lösung vorgenommen. Dabei wurden zunächst die Grenzen der pH-Stabilität des Manganats(VI) ermittelt, bevor Gemische von Manganat- und Permanganat-Ionen untersucht wurden. Anschließend wurde versucht, Permanganat- und Mn^{2+} -Ionen nebeneinander für eine ionenchromatographische Trennung zu stabilisieren. Alle Messungen wurden mit der UV/VIS-Spektrometrie im kinetischen Modus durchgeführt, d.h. es wurden automatisch alle 5 min. Scans über den gesamten Messbereich aufgenommen und die Spektren nach verschiedenen Reaktionszeiten verglichen.

3.1 pH-Stabilität von Manganat(VI)

Kaliummanganat(VI) K_2MnO_4 , das nach Brauer [48] durch Reduktion von Kaliumpermanganat mit Hydroxidionen in stark alkalischer Lösung dargestellt werden kann, ist in wässriger Lösung nur bei sehr hohen pH-Werten stabil. In Wasser und schwach saurer Lösung erfolgt eine Disproportionierung in Braunstein (MnO_2) und Permanganat, während in stark saurer Lösung Mn^{2+} und Permanganat entstehen. Um das Manganat(VI)-Anion analytisch untersuchen zu können, muss dessen pH-Stabilität zuvor bestimmt werden. Dazu bietet sich die UV/VIS-Spektrometrie besonders an. Eine Manganat(VI)-haltige Lösung besitzt folgende Absorptionsmaxima (Spektrum siehe Seite 10):

Tab. 8: Absorptionsmaxima von MnO_4^{2-} in Lösung

Wellenlänge λ [nm]	298,9	352,9	435,2	605,9
Molarer Absorptionskoeffizient ϵ	1396	1514	1260	1518

Die Disproportionierung von Manganat kann am einfachsten durch die Abnahme der Absorption am Maximum bei 605,9 nm mit der Reaktionsdauer verfolgt werden. Der erzeugte Braunstein verursacht eine stetige Zunahme der Absorption bei kleineren Wellenlängen (siehe Abbildung 27). Die Signale des Permanganatanions werden nur zwischen 450 und 600 nm aufgelöst (Doppelmaximum bei 525/545 nm).

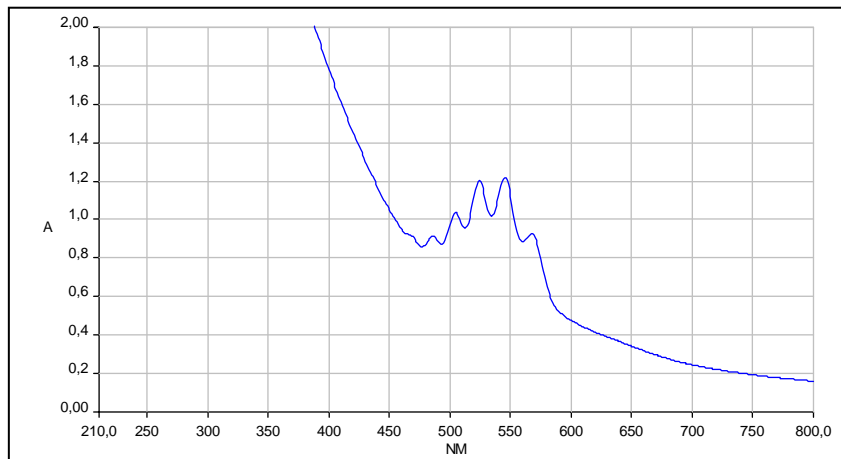
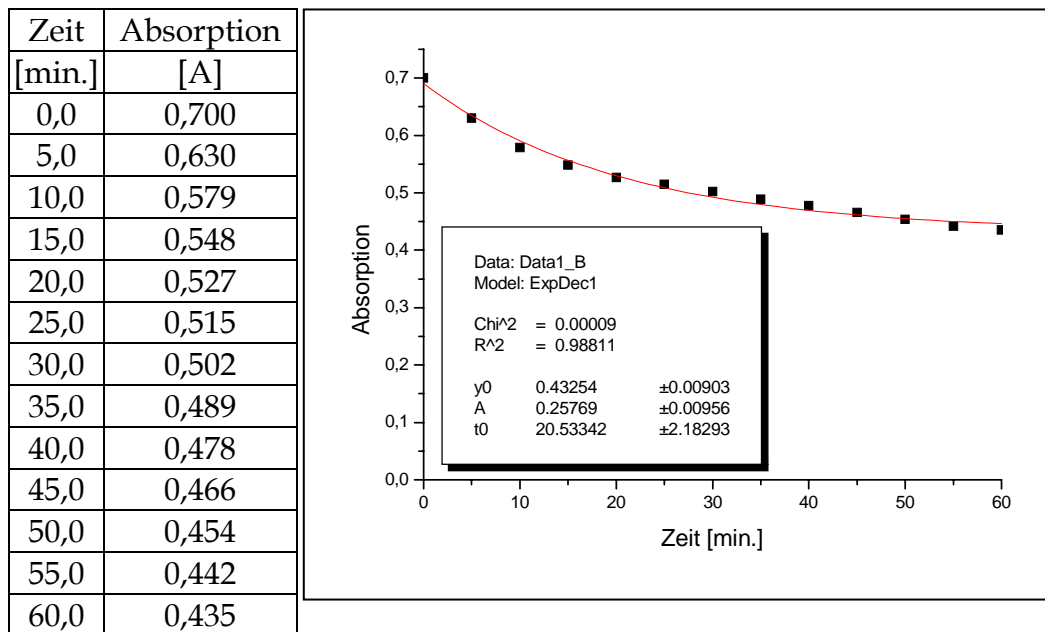


Abb. 27: UV/VIS-Spektrum einer vollständig in MnO_2 und MnO_4^- disproportionierten Manganatlösung

Experimentelles:

Für die Untersuchungen wurden ca. 2,5 mg nach obiger Methode hergestellten Kaliummanganats(VI) in 20 ml Lösung mit passendem pH-Wert aufgelöst und sofort sowie über einen Zeitraum von 60 Minuten alle 5 Minuten ein UV/VIS-Spektrum aufgenommen.

In Abwesenheit von Reduktionsmitteln ist Kaliummanganat bei pH 13,0 im Untersuchungszeitraum stabil. Bei pH 12,0 erfolgt eine langsame Disproportionierung mit einer Kinetik pseudo-erster Ordnung, die Wasserkonzentration ändert sich während der Reaktion nicht wesentlich und kann deshalb als konstant angenommen werden (siehe Abbildung 28 und Reaktionsgleichung (1)). Nach 60 Minuten ist das Absorptionssignal bei 606 nm um 38 % verringert (siehe Tabelle 9). Wenn allerdings reduzierende Stoffe zugegen sind (Glycin/NaOH-Puffer), erfolgt bei pH 12,0 schon in 30 Minuten eine vollständige Reduktion zu Braunstein.



Tab. 9 und Abb. 28: Exponentielle Abnahme der Absorption einer Lösung von MnO_4^{2-} in $NaOH$ 10 mmol/l bei 606 nm durch Disproportionierung; Aufnahme alle 5 min. von $t = 0$ min. bis $t = 60$ min.

Durch eine weitere Untersuchung sollte die Stabilität von Permanganat und Manganat nebeneinander bestimmt werden. Da eine chromatographische Trennung bei pH 13,0 aufgrund der geringen Stabilität der Säulen nicht möglich ist, wurde außerdem versucht, durch Erhöhung der Ionenstärke eine Stabilisierung bei niedrigeren pH-Werten zu erreichen. Dies ist deshalb möglich, weil für die Disproportionierung von Manganat gemäß Gleichung (10) Wasser nötig ist. Durch Zugabe von Salzen entsteht eine Konkurrenz um das Wasser zwischen der Hydrathülle der Ionen und der Reaktion.



3.2 Stabilität von Manganat(VI) neben Permanganat

Liegen Manganat und Permanganat nebeneinander vor, erfolgt je nach pH-Wert eine Reduktion des MnO_4^- zum MnO_4^{2-} (unter Oxidation von OH^-) oder die teilweise Disproportionierung von Manganat. Nur die erste der beiden Reaktionen kann kinetisch untersucht werden, während die zweite Reaktion hier sofort abläuft. Es kann aber durch Vergleich der Peakintensitäten vor und nach der Reaktion ein Gesamtumsatz bestimmt werden.

Bei pH-Werten größer als 12,5 ist die Reduktion von MnO_4^- dominant (75 % Umsatz in 60 min. bei pH 12,8), während bei pH-Werten kleiner 12,5 Disproportionierung auftritt (45 % Umsatz bei pH 12,2). Bei pH 12,5 konnte beobachtet werden, dass rund 10 % des MnO_4^{2-} sofort disproportionierte, während in 60 min. rund 20 % des MnO_4^- reduziert wurden (siehe Abbildung 29).

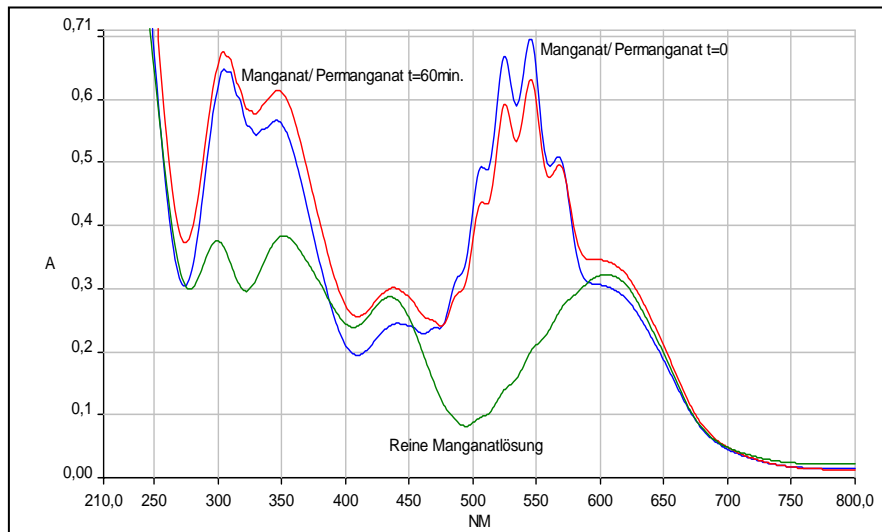


Abb. 29: UV/VIS-Spektrum einer manganat- und permanganathaltigen Lösung bei pH 12,5

Nach der Zugabe von 0,5 mol/l NaCl konnte eine deutliche Stabilisierung des Systems erreicht werden. Im pH-Bereich von 12,0 bis 12,5 konnte in 60 min. keine der oben genannten Reaktionen beobachtet werden, bei höheren pH-Werten lief wiederum die Reduktion von Permanganat, bei niedrigeren die Disproportionierung von Manganat ab. Auch in alkalischer 0,25 molarer Kaliumcarbonatlösung ist Manganat bei pH-Werten ab 12,4 und höher stabil gegen Disproportionierung. Durch die Ionenpaarbildner Tetrabutylammoniumhydroxid bzw. Hexadecyltrimethylammoniumhydroxid konnte keine zusätzliche Stabilisierung des Systems erreicht werden. In wässrig-methanolischer Lösung ist Manganat nicht stabil, da Methanol sofort oxidiert wird. Mit Acetonitril erfolgt keine Reaktion.

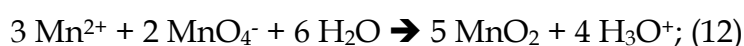
Trotz aller dieser Erkenntnisse konnte eine chromatographische Trennung von Manganat und Permanganat nicht erreicht werden, da die zur Verfügung stehenden Säulen nicht gleichzeitig eine notwendig hohe Oxidations- und pH-Stabilität aufwiesen. Säulen auf Styrol-Divinylbenzol-Copolymerbasis können zwar in extrem alkalischem Milieu betrieben werden, sie werden aber gleichzeitig stark durch

oxidierende Substanzen angegriffen. Genau umgekehrt verhält es sich bei den Säulen auf Silicagel-Basis: Oxidierende Stoffe stellen hier kein Problem dar, doch werden die Ionentauscher über pH 8 vom Silicagel-Grundgerüst gelöst und damit die Säule zerstört.

3.3 Stabilität von Permanganat neben Mangan(II)

Im Permanganat-Anion liegt Mangan in seiner höchstmöglichen Oxidationsstufe +7 vor, dadurch wirkt das Ion stark oxidierend mit einem Standardreduktionspotential von +1,52 V in saurer Lösung für das Redoxpaar $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ und +1,67 V in alkalischer Lösung für $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ [49]. Deshalb findet Permanganat in der organischen Chemie mannigfaltige Anwendung, beispielsweise zur Oxidation von funktionellen Gruppen wie Alkoholen oder C-C-Doppelbindungen sowie zur Spaltung von Doppelbindungen und aromatischen Seitenketten. Es ist also nicht verwunderlich, dass Permanganatlösung gegen Reduktionsmittel nicht stabil gehalten werden kann. Auch photochemisch besitzt Permanganat eine deutliche Reaktivität: Unter Lichteinfluss wird Sauerstoff abgespalten, aus dem intermediären MnO_2^- wird durch Komproportionierung mit Permanganat Braunstein erzeugt. Deshalb überzieht sich eine an der Luft stehen gelassene Lösung von Permanganat im Laufe der Zeit an der Gefäßinnenwand mit Braunstein.

Dagegen ist die pH-Stabilität einer reinen Kaliumpermanganatlösung sehr groß. Im pH-Bereich zwischen 0 und 13,5 zeigt sich nach 24 h keine Veränderung im UV/VIS-Spektrum. In stark saurer Lösung, beispielsweise in 10 M Schwefelsäure, wird aus Permanganat durch Entwässerung das explosive Gas Mangan(VII)oxid Mn_2O_7 freigesetzt, während in stark alkalischer Lösung Hydroxidionen gemäß Gleichung (11) als Reduktionsmittel gegenüber Permanganat wirken, so dass Manganat(VI) entsteht:



Auch Mangan(II)-Ionen können in einer Komproportionierungsreaktion gegenüber Permanganat als Reduktionsmittel auftreten. Dabei entsteht Braunstein (siehe Gleichung (12)). Diese Reaktion ist nach ihrem Entdecker als die „Guyard-Reaktion“

bekannt [50]. Aus dieser Thematik könnte geschlussfolgert werden, dass Mangan(II) und Permanganat nicht nebeneinander stabil gehalten werden könnten und somit auch eine chromatographische Trennung dieser beiden Ionen, der beiden in Lösung stabilsten Oxidationsstufen von Mangan, nicht möglich sei.

Trotzdem kann man experimentell versuchen, eine Stabilisierung von Mangan(II) und Permanganat nebeneinander zu erreichen. Dies ist prinzipiell auf zwei Wegen denkbar: Die Stabilisierung des Eduktes der Komproportionierung Mangan(II) durch Einbau in einen stabilen Komplex oder die Destabilisierung des Produktes Braunstein. Dieser wirkt in saurer Lösung selbst als Oxidationsmittel unter Reduktion zum Mangan(II), so dass sich ein Arbeiten in genügend saurer Lösung ebenfalls anbietet. Beide Wege wurden experimentell bestritten und durch UV/VIS-Messungen verfolgt.

Mangan(II)-Ionen bilden im Vergleich zu anderen Schwermetallkationen relativ schwache Komplexe. Deshalb wurden ausschließlich zur Chelatbildung befähigte Komplexe sowie Reagenzien, die einen stabileren, durch Luft oxidierten, Mangan(III)-Komplex bilden, verwendet (Formeln der Mangankomplexe siehe unten).

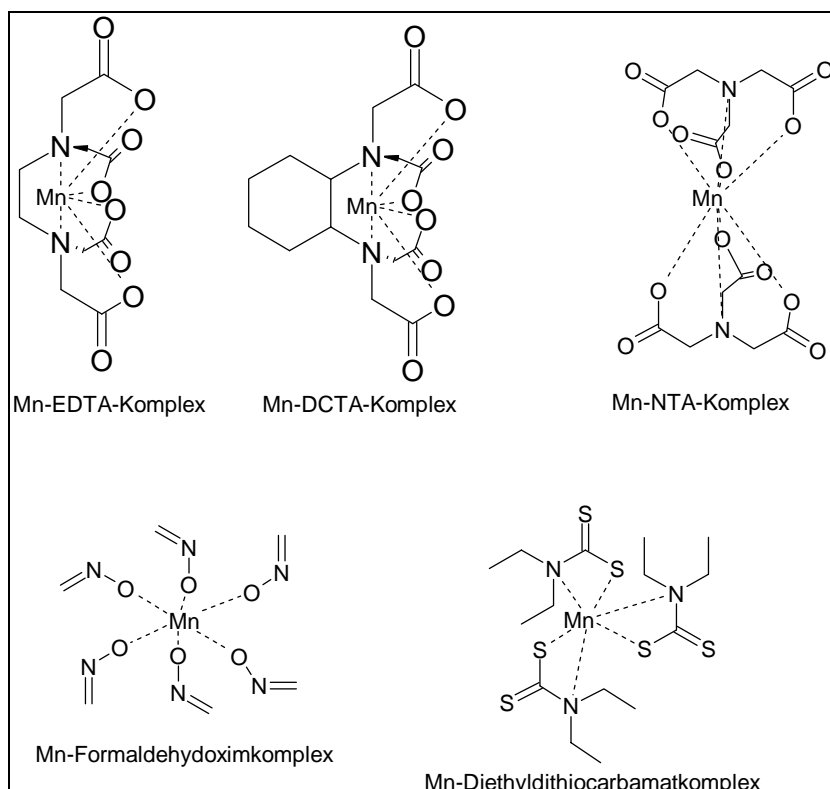


Abb. 30: Formeln der auf Stabilität gegen Permanganat untersuchten Mangankomplexe

Die Komplexe EDTA (Ethyldiamin-tetraacetat), DCTA (1,2-Diaminocyclohexan-tetraacetat) und NTA (Nitrilotriacetat) bilden mit Mangan(II)-ionen zunächst Mangan(II)-Komplexe: Die mit sechs Koordinationsstellen ausgestatteten Verbindungen EDTA und DCTA erzeugen die siebenfach koordinierten 1:1-Komplexe $[\text{Mn}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ sowie $[\text{Mn}(\text{DCTA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ und NTA mit vier Koordinationsstellen bildet einen 2:1-Komplex mit Mn^{2+} , der die Formel $[\text{Mn}(\text{NTA})_2]^{2-}$ besitzt (Abb. 31).

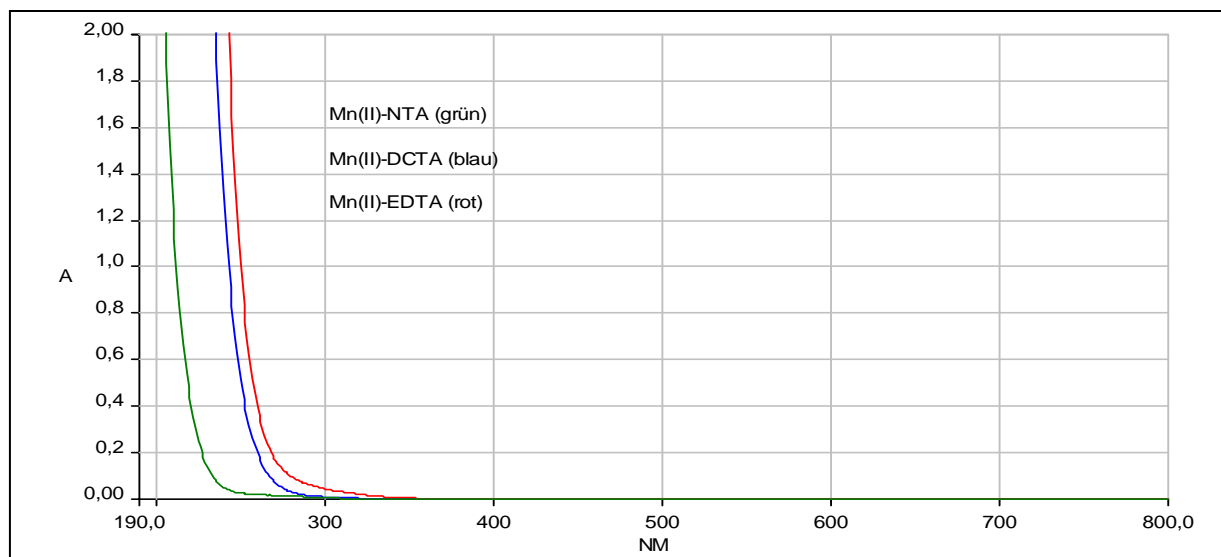


Abb. 31: UV/VIS-Spektren der Mn(II)-Chelatkomplexe mit NTA, DCTA und EDTA

Wird nun der Komplex $[\text{Mn}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ mit Permanganat versetzt, bildet sich in jedem pH-Bereich sofort der zugehörige Mangan(III)-Komplex $[\text{Mn}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^{-}$ (siehe Kapitel 1.2.2). Bei der Reaktion von $[\text{Mn}(\text{NTA})_2]^{2-}$ bzw. $[\text{Mn}(\text{DCTA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ mit Permanganat entsteht kein Mn(III)-Komplex. In stark saurer Lösung wird das Permanganat durch den Komplexliganden reduziert und es entsteht ausschließlich $[\text{Mn}(\text{NTA})_2]^{2-}$ bzw. $[\text{Mn}(\text{DCTA})]^{2-}$ und oxidiertes Ligand. In allen anderen pH-Bereichen hingegen fällt Braunstein aus. Mit Chelatliganden lassen sich also Mn(II)-Komplexe nicht neben Permanganat stabilisieren.

Durch oxidierbare Komplexe wird das Problem der Stabilisierung von $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$ auf das System $\text{Mn}^{3+}/\text{MnO}_4^-$ verlagert. Dazu geeignete Komplexbildner sind die zur photometrischen Mn^{2+} -Bestimmung bekannten Verbindungen Formaldehydoxim (FD) und Diethyldithiocarbamat (DDC) (siehe auch Abbildung 33). Der FD-Komplex von Mn^{3+} $[\text{Mn}(\text{FD})_6]^{3-}$ bildet sich durch Luftoxidation in ammoniakalischer Lösung in

Bruchteilen einer Sekunde. Im Gegensatz dazu muss der neutrale Carbamatokomplex $[\text{Mn}(\text{DDC})_3]$, der in acetatgepufferter Lösung entsteht, zunächst mit Chloroform extrahiert werden. Die vollständige Bildung des roten Komplexes benötigt hierbei mehrere Minuten. Allerdings reagieren auch diese Mn(III)-Komplexe sofort mit Permanganat. Mit dem FD-Komplex entsteht durch Oxidation des Liganden weiterer Mn(III)-Komplex, während Permanganat aus dem Carbamatokomplex im gesamten pH-Bereich Braunstein ausfällt. Demnach sind auch oxidierbare Komplexe zur Stabilisierung von Mn(II)/ MnO_4^- nicht geeignet.

Der zweite mögliche Ansatz ging von einer Destabilisierung des Reaktionsproduktes Braunstein im sauren Milieu aus. Anlass dazu gaben Literaturstellen, nach denen in stark schwefelsaurer Lösung aus Mn^{2+} und Permanganat keine Bildung von Braunstein beobachtet wurde, sondern eine Komproportionierung zum Mangan(III), das durch die Bildung von Sulfatokomplexen stabilisiert werden konnte [46,51]. Wenn nun auch noch die Bildung des Mangan(III)-Komplexes durch Auswahl einer Säure mit nicht komplexierendem Anion unterdrückt werden kann, müsste eine Stabilisierung von Mn^{2+} und Permanganat nebeneinander möglich sein.

Dazu wurden insgesamt elf starke Säuren auf ihre Wirkung getestet, im Allgemeinen in einer Konzentration von 1 mol/l. Bei sechs dieser elf Säuren konnte beobachtet werden, dass 5 mmol/l Mn^{2+} und 1 mmol/l MnO_4^- nebeneinander stabil waren (siehe Tabelle 10). Bei Erhöhung der Mn^{2+} -Konzentration auf 100 mmol/l trat allerdings in jeder Matrix eine Reaktion mit dem Permanganat ein.

Eine Stabilisierung von 1 mmol/l MnO_4^- und 1 mmol/l $[\text{Mn}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ nebeneinander, was für eine chromatographische Trennung sehr interessant wäre (beide direkt im UV detektierbar), kann unter diesen Bedingungen nicht erreicht werden: Im stark sauren Milieu dissoziiert der Mangan-EDTA-Komplex und der freie EDTA-Ligand stellt ein passendes Reduktionsmittel für das Permanganat dar. Allerdings wurde in 1 M HF beobachtet, dass MnO_4^- und $[\text{Mn}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ sehr kurzzeitig nebeneinander stabil vorliegen. Offensichtlich erschwert das Fluorid einen Angriff des Permanganats auf den EDTA-Liganden, in jeder anderen Säure trat diese Reaktion sofort ein. Hieraus bietet sich allerdings keine Möglichkeit einer chromatographischen Anwendung. Deswegen wurden für eine chromatographische Trennung sowohl die Systeme mit freiem $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$ als auch mit Mn(III)-

Komplexen/ MnO_4^- verstärkt bearbeitet, wobei bei ersterem aber eine simultane direkte und indirekte UV-Detektion nötig ist (siehe Kapitel 4.2).

Tab. 10: Reaktion von Permanganat mit Mn(II)-Verbindungen in verschiedenen Säuren

Säure	c [mol/l]	Reaktionsprodukt mit Permanganat, c = 1 mmol/l		
		Mn ²⁺ , c = 5 mmol/l	Mn ²⁺ , c = 100 mmol/l	[Mn(EDTA)(H ₂ O)] ²⁻ , c = 1 mmol/l
HNO ₃	1	stabil	Mn(III)-Komplexe	Mn ²⁺ , Oxidation des Liganden
H ₂ SO ₄	1	stabil	Mn(III)-Komplexe	Mn ²⁺ , Oxidation des Liganden
HCl	1	stabil	MnO ₂	Mn ²⁺ , Oxidation des Liganden
p-Toluol-sulfonsäure	0,28	stabil	MnO ₂	Mn ²⁺ , Oxidation des Liganden
HClO ₄	1	stabil	MnO ₂ + kleine Menge Mn(III)-Komplexe	Mn ²⁺ , Oxidation des Liganden
Trichlor-essigsäure Cl ₃ CCOOH	0,32	stabil	MnO ₂ + kleine Menge Mn(III)-Komplexe	Mn ²⁺ , Oxidation des Liganden (sehr langsame Reaktion)
HF	1	Mn(III)-Komplexe	n. u. *	langsam Mn(III)-Komplexe, dann Mn ²⁺ , Oxidation des Liganden
H ₃ PO ₄	1	Mn(III)-Komplexe	n. u. *	zunächst Mn(III)-Komplexe, dann Mn ²⁺ , Oxidation des Liganden
Oxalsäure H ₂ C ₂ O ₄	0,5	Mn(III)-Komplexe	n. u. *	zunächst Mn(III)-Komplexe, dann Mn ²⁺ , Oxidation des Liganden
HBr	1	Permanganat oxidiert HBr zu Br ₂		
HI	1	Permanganat oxidiert HI zu I ₂		

* n. u. = nicht untersucht, da schon 5 mmol/l Mn²⁺ in diesen Säuren nicht neben Permanganat stabil sind.

4. Trennmethoden

Die Ionenchromatographie wird inzwischen nicht nur zur Bestimmung von Anionen, Erdalkali- und Alkaliionen, sondern auch in immer stärkerem Maß zur simultanen Analytik von Schwermetallionen eingesetzt. Dabei können auch Trennungen von Gemischen, die ebenfalls Alkali- und Erdalkali-Ionen enthalten, realisiert werden. Die Trennung von Ionen eines einzigen Elementes in mehreren Oxidationsstufen wird allerdings selten beschrieben.

Zur ionenchromatographischen Trennung von Schwermetallionen können Anionenaustauscher mit komplexierenden Eluenten oder verschiedene Kationenaustauscher Verwendung finden. In der Ionenpaarchromatographie werden reversed-phase-Säulen gemeinsam mit Ionenpaarreagentien und einem Eluenten mit organischem Anteil benutzt. Bei allen Techniken bietet sich eine UV-Detektion an, entweder direkt aus dem Eluat oder nach Zuführung eines gesonderten Reagenzes wie 4-(2-Pyridylazo)resorcinol (PAR) oder 1-(5-Brom-2-pyridylazo)-2,4-diaminobenzol (5-Br-PADAP).

Das Mn^{2+} -Ion wurde schon vielfach neben anderen Schwermetallionen in der Ionenaustauschchromatographie untersucht. Beispielsweise trennten Dash und Mitarbeiter [52] Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} und Mn^{2+} als Komplexe mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure (PDCA) auf einem Anionenaustauscher. Auch Oxalsäure kam für ein ähnliches System zum Einsatz [53], während mit Oxalsäure und Ethylendiamin sogar eine Trennung mit den Ionen Ca^{2+} und Mg^{2+} auf einem Anionenaustauscher gelang [54]. Auf Kationenaustauschersäulen wurden Trennungen beispielsweise mit Pyrophosphorsäure, Milchsäure sowie Zitronensäure/PDCA als Eluenten durchgeführt [55-57]. Auch Eluenten aus einfachen Salzlösungen sind möglich, wenn modifizierte Säulen, beispielsweise mit Itaconsäure, verwendet werden [58].

Hingegen sind nur sehr wenige Anwendungen bekannt, in denen Mangan in anderen Oxidationsstufen mit der Ionenaustauschchromatographie bestimmt wird. Auf einer Anionenaustauschersäule konnte der Mn(III)-Komplex des N,N'-bis(hydroxybenzyl)ethylendiamin-N,N'-diacetats (HBED) von den Komplexen sechs anderer Schwermetalle und des Aluminiums getrennt werden [59], für die Trennung

von Permanganat von anderen Anionen wird ebenfalls eine Methode beschrieben [60].

Aufgrund des großen Radius der Übergangsmetallkomplexe, ihrer hohen Polarisierbarkeit und ihrer oftmals hohen Ladung stellt die Ionenaustauschchromatographie allerdings nicht das optimale Trennsystem für diese Ionen dar. In gängigen Systemen liegt die Retentionszeit dadurch vergleichsweise hoch. Als Alternative kann deswegen auch die Ionenpaarchromatographie verwendet werden. Hierbei wird die Selektivität der Trennung nach dem Modell von Horvath [61] dadurch bestimmt, wie hoch die Tendenz des Ions zur Bildung von Ionenpaaren in der mobilen Phase ist und wie stark die Wechselwirkungen sind, die das Ionenpaar mit der hydrophoben stationären Phase eingeht.

Viele der bisherigen Arbeiten über Manganverbindungen in der Ionenpaarchromatographie beschäftigen sich mit der dynamischen Sulfonierung von reversed-phase-Säulen und demzufolge der Trennung von Schwermetallionen in kationischer Form, beispielsweise mit Weinsäure als Eluent und einer Nachsäulenderivatisierung mit PAR [62] analog zu den Methoden der Ionenaustauschchromatographie. Marina, Diez-Masa und Dabrio [63] konnten aber bereits 1986 zeigen, dass die Komplexe von sechs Schwermetallen inklusive des Mn(II) mit EDTA auch in anionischer Form in der Ionenpaarchromatographie trennbar sind, sie verwendeten dafür einen Eluenten mit 10% Methanol und 20 mmol/l Tetrabutylammoniumbromid sowie direkte UV-Detektion. Gerade Komplexe wie EDTA und DCTA eignen sich hervorragend für die Ionenpaarchromatographie von Schwermetallen, da sie stabile, inerte Komplexe bilden, die im UV-Bereich ausreichend stark für eine direkte Detektion absorbieren. Diese Tatsache wurde auch zur Trennung der Komplexe untereinander mit Hilfe von Fe³⁺ genutzt [64].

Die Trennung von Mn²⁺ und Mn³⁺-Ionen wurde in der Literatur bisher ebenfalls schon beschrieben, allerdings ist noch kein Verfahren mit der Ionenchromatographie entwickelt worden. Hoffmann und Schwedt [65] konnten beide Ionen unter HPLC-Bedingungen trennen, dazu wurden sie auf der Säule zum Oxinatkomplex derivatisiert. Andere Komplexe des Mangans wurden nicht untersucht, außerdem mussten beide Komplexe bei unterschiedlicher UV-Wellenlänge detektiert werden. Krokhn, Kuzina et al. [66] erzielten eine Trennung der Mn²⁺ und Mn³⁺-Ionen mit

Hilfe des oben erwähnten Liganden HBED und der elektrokinetischen Chromatographie. In der vorliegenden Arbeit sollte eine Methode der Ionenpaarchromatographie für die Trennung von Komplexen der Ionen Mn^{2+} und Mn^{3+} entwickelt werden. Außerdem sollte versucht werden, eine Trennung des Systems Mn^{2+}/MnO_4^- bzw. Mn^{3+}/MnO_4^- zu erforschen, die bisher noch nicht in der Literatur beschrieben ist. Das Hauptproblem hier stellt die hohe Neigung des Systems zur Komproportionierung dar.

4.1 Ionenpaarchromatographie von Mn(II)/Mn(III)

Experimentelles:

Ionenchromatograph: siehe Geräteteil (S. 14)

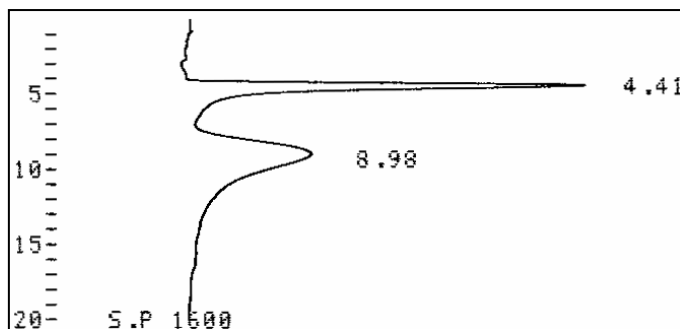
Säule: Nucleosil 120-5 C18 von Macherey-Nagel (Düren)

Eluent: Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung (TBAH) 6,50 mmol/l in 10%iger wässriger Acetonitril-Lösung, pH 7,32 (eingestellt mit Schwefelsäure) (außer in der Legende zum Chromatogramm explizit anders angegeben)

Nachdem sich reversed-phase-Säulen auf der Basis von Styrol/Divinylbenzol-Copolymeren als nicht oxidationsstabil genug für die angestrebten Trennungen erwiesen, wurde auf die Nucleosil 120-5 C18 von Macherey-Nagel zurückgegriffen. Diese reversed-phase-Säule auf Silicagelbasis mit C18-Modifizierung zeichnet sich durch sehr hohe Oxidationsstabilität aus, besitzt aber einen im Vergleich zu den Säulen auf Copolymerbasis kleinen pH-Stabilitätsbereich zwischen pH 1 und pH 9. Aufgrund dieser unterschiedlichen Stabilitäten war es nicht möglich, auch die bisher nicht realisierte Trennung von Permanganat und Manganat(VI) zu untersuchen. Für dieses System wäre eine zugleich sehr hohe Oxidationsstabilität und pH-Stabilität (pH des Eluenten 12,5 und höher) notwendig, diese können die handelsüblichen reversed-phase-Säulen nicht erfüllen.

Ein zunächst eingesetzter carbonathaltiger Eluent zeigte sich zwar für die Trennung von Permanganat von anderen Anionen geeignet, mit ihm konnte aber kein Signal für einen Mn(III)-Komplex registriert werden. Wenn der Eluent ausschließlich TBAH, Acetonitril, Schwefelsäure und Wasser enthält, erfolgt nicht nur ein Signal für den Mn(III)-EDTA-Komplex $[Mn(EDTA)(H_2O)]^-$, sondern es ist auch eine Trennung

vom entsprechenden Komplex des Mn(II) durchführbar (siehe Chromatogramm 1). Das Permanganat-Anion wird bei höheren TBAH-Konzentrationen, wie sie zur quantitativen Trennung der Mn(II)- und Mn(III)-Komplexe vonnöten sind, erst sehr spät eluiert, da Permanganat eine sehr hohe Tendenz zur Ionenpaarbildung mit TBAH besitzt (bei den Bedingungen des Chromatogramms 1 wird MnO_4^- beispielsweise erst nach 38,4 min. detektiert). Komplexe des EDTA wurden deshalb gewählt, weil der EDTA-Komplex des Mn(III) nicht merklich innerhalb des Untersuchungszeitraums (mehrere Stunden bei Lagerung im Kühlschrank) zerfällt und er zugleich durch die geeignete Wahl der Detektionswellenlänge entweder zusammen mit dem EDTA-Komplex des Mn(II) (210-260 nm) oder von ihm getrennt (um 500 nm) detektiert werden kann. Für die direkte UV-Detektion konnte die Detektionswellenlänge oberhalb von 200 nm frei gewählt werden, da der Eluent in diesem gesamten Bereich nicht absorbiert.



Chromatogramm 1:

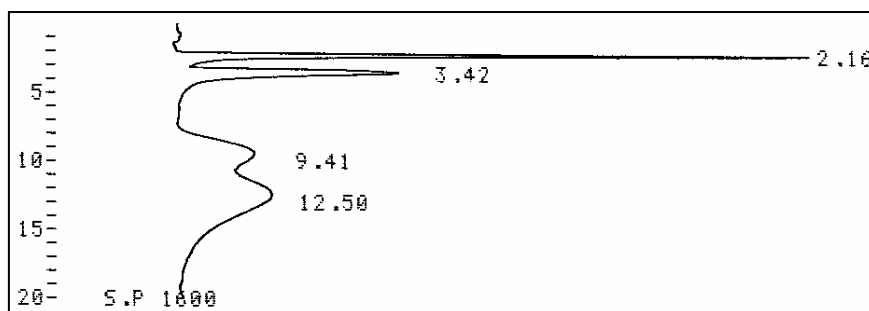
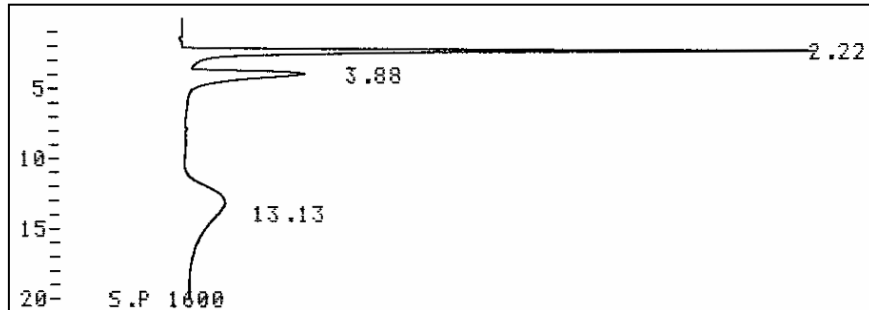
Eluent: 7,50 mmol/l TBAH, pH = 7,78 (H_2SO_4) in 10% Acetonitril, Fluss $0,5 \text{ ml min}^{-1}$
UV-Detektion bei 230 nm, Empfindlichkeit 0,5

4,41 min. $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 1,98 mmol/l

8,98 min. $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$ 0,62 mmol/l

Mit dem im Abschnitt „Experimentelles“ erwähnten verdünnteren Eluenten lässt sich sogar eine noch bessere Trennung der beiden Manganionen erreichen. Dies führt dazu, dass auch andere UV-aktive Anionen mitgetrennt und detektiert werden können (Chromatogramm 2). Auch die Signallage der EDTA-Komplexe anderer Schwermetalle wurde untersucht. Neben den Komplexen des Mn(II) und Mn(III) eignet sich beispielsweise auch der des Fe(III) gut zur Trennung in diesem System. Da die Signale allerdings schon bei 8 min. Retentionszeit breit werden, lässt sich keine vollständige Trennung von Fe(III) und Mn(III) erreichen. Die Trennung gelingt

aber ausreichend gut, um beide Signale noch quantifizieren zu können (Chromatogramm 3). Die Komplexe des Ni(II) und des Pb(II) sind vom Mn(II)-Komplex nicht ausreichend separierbar.



Chromatogramme 2 (oben) und 3 (unten):

Eluent: wie im Experimenterteil, Fluss 1,0 ml min⁻¹

UV-Detektion bei 230 nm, Empfindlichkeit 0,5

Chromatogramm 2:

2,22 min. Nitrat 1,0 mmol/l

3,88 min. [Mn^{II}(EDTA)(H₂O)]²⁻ 1,65 mmol/l

13,13 min. [Mn^{III}(EDTA)(H₂O)]⁻ 0,18 mmol/l

Chromatogramm 3:

2,16 min. Nitrat 0,94 mmol/l

3,42 min. [Mn^{II}(EDTA)(H₂O)]²⁻ 2,51 mmol/l

9,41 min. [Fe^{III}(EDTA)]⁻ 0,23 mmol/l

12,50 min. [Mn^{III}(EDTA)(H₂O)]⁻ 0,38 mmol/l

Auch andere Komplexe des Mn(III) können mit dem hier vorgestellten System untersucht werden. Zum weiteren Studium boten sich besonders Dithiocarbamato-Komplexe an, die in der Literatur schon zur Trennung von Metallionen Verwendung fanden. Arain, Khuhawar und Bhangar [67] stellten eine Methode zur Trennung von Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel und Kupfer durch HPLC in einem reversed-phase-System mit einem Methanol/Wasser-Gemisch als Eluent vor. Hierbei wurden

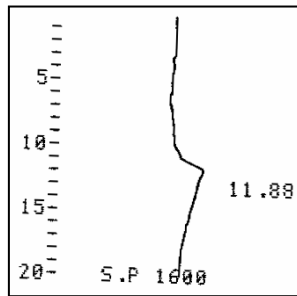
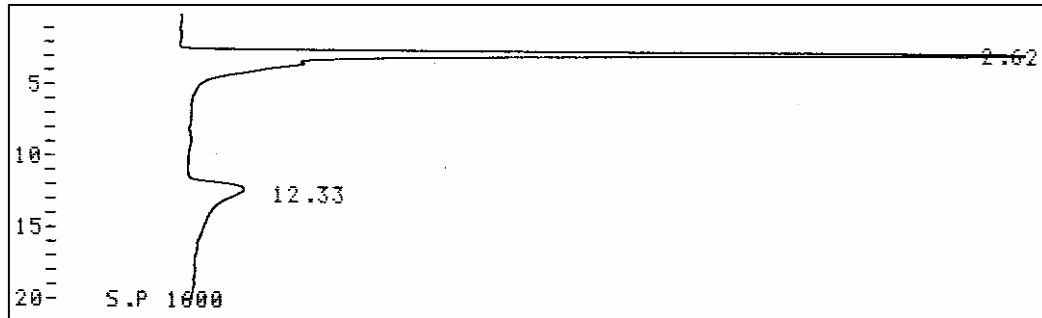
vor der Trennung die Pentamethylen-dithiocarbamatokomplexe hergestellt und als Lösung in Chloroform injiziert. Edward-Inatimi [68] trennte verschiedene Schwermetalle als ungeladene Komplexe mit Diethyldithiocarbamat durch Normalphasen-Chromatographie mit Benzol als Eluent. Auch hier wurde die Lösung der Komplexe in Chloroform verwendet. Für eine Trennung mit der Ionenpaarchromatographie bietet sich ein organisches Lösungsmittel wegen des geringen organischen Anteils im Eluenten nicht an. Da aber der Diethyldithiocarbamatokomplex des Mn(III) ungeladen und durch die oktaedrische Struktur auch unpolar ist, besitzt er in wässriger Lösung keine hohe Stabilität. Trotzdem konnte der Komplex mit der Ionenpaarchromatographie aus der wässrigen Lösung detektiert werden, während eine Lösung in Chloroform unter den gewählten Bedingungen ein schlecht auswertbares Signal mit starkem Tailing ergab (Chromatogramme 4 und 5). Eine Trennung vom EDTA-Komplex des Mn(III) konnte aber nicht erfolgen, da der Mn(III)-EDTA-Komplex von immer vorhandenem freien Diethyldithiocarbamat reduziert wird.

Experimentelles:

Der Mn(III)-Diethyldithiocarbamato-Komplex wird folgendermaßen hergestellt [23]: 20 ml einer Mn(II)-Lösung der passenden Konzentration werden mit 10 ml 0,1%iger Natrium-diethyldithiocarbamatlösung und 5 ml Puffer (250 g/l Ammoniumacetat, 100 g/l Natriumacetat, 6,0 g/l Essigsäure) gemischt. Anschließend erfolgt eine Extraktion mit 10 ml Chloroform, dabei wird das Mangan durch den Luftsauerstoff oxidiert.

Bei der Herstellung in wässriger Lösung wurde die Oxidation durch Einleiten von reinem Sauerstoff in die Lösung während 5 min. Reaktionszeit erreicht.

Instabile Mn(III)-Komplexe mit anorganischen Liganden wie Sulfat oder Perchlorat ergeben zwar ein Signal, genau wie auch der Mn(III)-Formaldoximatokomplex, sie werden aber nicht retardiert und gelangen in der Totzeit zur Detektion. Bei diesen Komplexen liegt eine zu geringe Neigung zur Bildung von Ionenpaaren vor und die Lipophilie ist hier zu gering, um eine anderweitige Wechselwirkung mit der Säule zu erlauben.



Chromatogramme 4 (oben) und 5 (unten):

Eluent: wie im Experimenterteil, Fluss $0,5 \text{ ml min}^{-1}$

UV-Detektion bei 230 nm, Empfindlichkeit 0,5

Chromatogramm 4:

2,62 min. Acetat aus der Pufferlösung

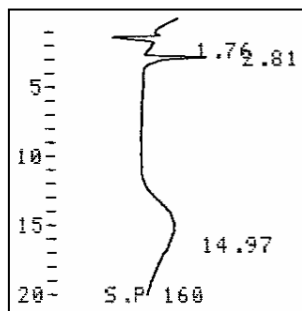
12,33 min. $[\text{Mn}^{\text{III}}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(\text{S})\text{S})_3]$ 0,57 mmol/l (wässrige Lösung)

Chromatogramm 5:

11,88 min. $[\text{Mn}^{\text{III}}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(\text{S})\text{S})_3]$ 1,33 mmol/l (Lösung in Chloroform)

Nach den qualitativen Messungen von Mn(II)- und Mn(III)-Komplexen stellte sich die Frage, ob auch eine quantitative Auswertung der Messungen, wie sie für Anwendungen unbedingt nötig ist, vorgenommen werden kann. Dazu wurde zunächst die Bestimmungsgrenze für die Komplexe mit EDTA ermittelt. Durch Vergrößerung der Empfindlichkeit des Detektors lassen sich auch bei geringeren Probekonzentrationen noch Signale erzeugen. Allerdings nimmt hierbei auch die Tendenz zu Störungen, z.B. durch Untergrundrauschen oder Peakdeformationen zu. Dies ist auch bei den hier durchgeführten Trennungen die begrenzende Größe und nicht das Verschwinden der Signale. Während 1,0 mg/l Mn(III) und 3,0 mg/l Mn(II) bei einer Detektorempfindlichkeit von 0,05 noch gut auswertbare Signale lieferten (Chromatogramm 6), konnten 0,50 mg/l Mn(III) und 1,0 mg/l Mn(II) in dieser Empfindlichkeit nicht mehr ausgewertet werden. Eine Erhöhung der

Detektorempfindlichkeit auf 0,02 führte zu einem Doppelpeak des Mn(II) und zu einer sehr unruhigen Grundlinie, wodurch beide Komplexe nur noch qualitativ bestimmbar waren. Die Detektorempfindlichkeit 0,05 wurde anschließend erfolgreich für eine Kalibrierreihe mit Konzentrationen an Mn(III) von 1,0 bis 30 mg/l sowie Mn(II) von 3,0 bis 100 mg/l eingesetzt (siehe Abbildung 32). Eine quantitative Auswertung der Trennung der Mn(II)- und Mn(III)-Komplexe ist demnach problemlos möglich.



Chromatogramm 6:

Eluent: wie im Experimenterteil, Fluss 1,0 ml min⁻¹

UV-Detektion bei 230 nm, Empfindlichkeit 0,05

2,81 min. [Mn^{II}(EDTA)(H₂O)]²⁻ aus 3,0 mg/l Mn^{II} (c(Komplex) = 55 μmol/l)

14,97 min. [Mn^{III}(EDTA)(H₂O)]⁻ aus 1,0 mg/l Mn^{II} (c(Komplex) = 18 μmol/l)

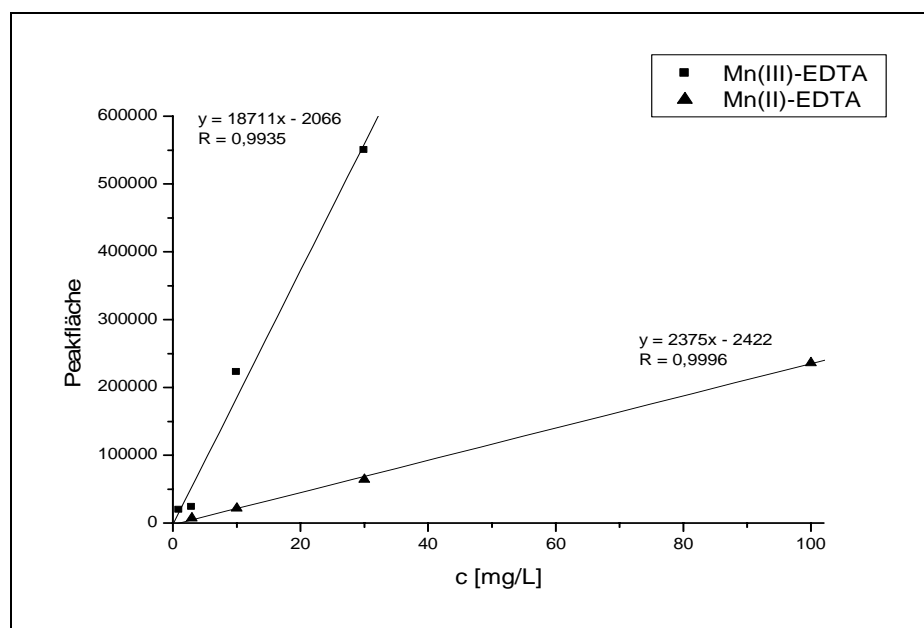


Abb. 32: Kalibrierreihe der Mn(II)- und Mn(III)-EDTA-Komplexe mit der Ionenpaarchromatographie im Bereich 1,0 bis 100 mg/l, Eluent: wie im Experimenterteil, Fluss 1,0 ml min⁻¹ UV-Detektion bei 230 nm, Empfindlichkeit 0,05

4.2 Ionenpaarchromatographie von Mangan-Komplexen niedriger Oxidationsstufe neben Permanganationen

Experimentelles:

Ionenchromatograph: siehe Geräteteil (S. 14)

Säule: Nucleosil 120-5 C18 von Macherey-Nagel (Düren, BRD)

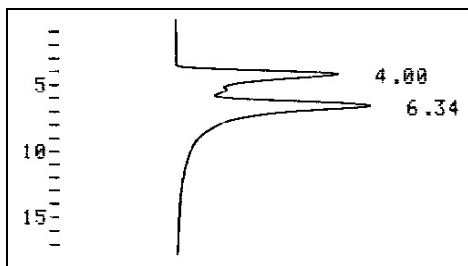
Eluent: Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung (TBAH) 1,50 mmol/l und 0,112 mol/l Trichloressigsäure in Acetonitril/Wasser-Gemisch 15 : 85

Wie im Kapitel 3.3 bereits dargelegt, tritt nicht im gesamten pH-Bereich die Komproportionierung von Mn^{2+} - und Permanganat-Ionen gemäß der Guyard-Reaktion auf. In stark saurer Lösung können diese Oxidationsstufen nebeneinander stabil vorliegen, trotzdem wurde bisher noch keine chromatographische Trennung der beiden Ionen veröffentlicht. Aus diesem Grund wurde eine Trennung von Mn^{2+} - und Permanganat-Ionen mit stark sauren Eluenten unter Ionenpaarbedingungen untersucht.

Aus den Säuren, die Mn^{2+} - und MnO_4^- -Ionen nebeneinander ohne schnelle Bildung von Mn(III)-Komplexen stabil halten konnten, boten sich zur näheren Untersuchung Perchlorsäure, Salzsäure, Trichloressigsäure und p-Toluolsulfonsäure an. Hierbei zeigte Trichloressigsäure den größten Stabilisierungseffekt. Um keinesfalls einen Eluenten-pH unter 1,0 zu erhalten, da die verwendete Trennsäule dann Schaden nehmen würde, wurde die Konzentration an Trichloressigsäure im Eluenten unter Berücksichtigung der entsprechenden Säurekonstante auf maximal 0,112 mol/l festgelegt. Auch bei dieser Säurekonzentration sind spezielle Vorsichtsmaßnahmen unumgänglich. So wurden die Analysenzeiten so kurz wie möglich gehalten und nach Ende der letzten Analyse eines Tages das gesamte Trennsystem mit 10% Acetonitril in Wasser gespült, bis der pH-Wert des Eluenten am Ausgang des Detektors pH 4 überschritt. Der Anteil an Acetonitril im Eluenten musste hier im Vergleich zur Mn(II)/Mn(III)-Trennung erhöht werden, da bei einem Anteil von 10% Acetonitril im Eluenten unlösliches Tetrabutylammoniumtrichloracetat ausfallen kann.

Da Trichloressigsäure in der gegebenen Konzentration selbst eine starke UV-Absorption im Bereich unter 300 nm besitzt, kann in diesem Bereich keine direkte

Detektion der untersuchten Ionen erfolgen. Das Permanganat-Anion zeigte allerdings auch bei höheren Detektionswellenlängen (z.B. 505 nm) ein empfindliches Signal. Eine einfache indirekte Detektion von Mn^{2+} als Komplex oder als freies Ion war aber nicht möglich. In der stark sauren Lösung dissoziieren die Mangan-Komplexe und freies Mn^{2+} zeigte erst in sehr hoher Konzentration (30 mmol/l) ein auswertbares Negativsignal. In diesem Konzentrationsbereich tritt im Eluenten aber eine Komproportionierung mit den Permanganat-Ionen auf. Wurde allerdings Mn^{2+} vor der Trennung in Mn^{3+} (in Form eines Phosphato-Komplexes, in stark saurer Lösung wahrscheinlich $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]$) überführt, so war eine Trennung beider Ionen mit direkter UV-Detektion bei 505 nm möglich (siehe Chromatogramm 7). Die Flussrate liegt dabei mit $0,3 \text{ ml min}^{-1}$ sehr niedrig, da der Eluent zur Stabilisierung der Oxidationsstufen nebeneinander eine hohe Konzentration und damit auch eine hohe Elutionskraft besitzt.



Chromatogramm 7:

Eluent: wie im Experimenterteil, Fluss $0,3 \text{ ml min}^{-1}$

UV-Detektion bei 505 nm, Empfindlichkeit 1,0

4,00 min. $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]$ 3,0 mmol/l

6,34 min. MnO_4^- 1,0 mmol/l

Um trotzdem eine Methode für die Trennung von $\text{Mn}(\text{II})$ - und Permanganat-Ionen erhalten zu können, wurde eine Methode zur selektiven Oxidation von $\text{Mn}(\text{II})$ zum genannten $\text{Mn}(\text{III})$ -Phosphatokomplex entwickelt. Wie in Tabelle 11 zu sehen ist, zeigte sich Blei(IV)oxid als das geeignetste Oxidationsmittel. Durch fünfminütiges Rühren bei Raumtemperatur wurden in 10%iger Phosphorsäure Konzentrationen kleiner als 4,0 mmol/l $\text{Mn}(\text{II})$ quantitativ in den $\text{Mn}(\text{III})$ -Komplex überführt. Dies konnte durch parallele UV/VIS-Messungen bestätigt werden.

Tab. 11: Entwicklung einer selektiven Oxidation von Mn(II) zu Mn(III) in 10%iger Phosphorsäure

Oxidationsmittel	Resultat
KBrO ₃	keine Reaktion
KIO ₃	keine Reaktion
K ₂ S ₂ O ₈	keine Reaktion
NaClO ₃	keine Reaktion
H ₂ O ₂ 30%	keine Reaktion
Na ₂ O ₂	keine Reaktion
Na ₂ CO ₃ * H ₂ O ₂	keine Reaktion
NaBO ₃ * 4 H ₂ O	keine Reaktion
KMnO ₄ 0,01M	Bildung von Mn ^{III} , aber keine vollständige Reaktion
PbO ₂	vollständige Reaktion zu Mn ^{III}
NaBiO ₃	Oxidation zu MnO ₄ ⁻

Wenn die richtige Reihenfolge der Reagenzien eingehalten wird, läuft die Oxidation von Mn(II) zu Mn(III) sogar in Anwesenheit von Permanganat und ohne Störung durch dieses Ion ab, so dass eine Mn(II)- und permanganathaltige Probe so direkt für eine ionenchromatographische Bestimmung vorbereitet werden kann. Essentiell ist dabei vor allem, dass die Phosphorsäure erst zuletzt zugegeben wird, da Mn(II) und Permanganat in Anwesenheit von Phosphorsäure ohne PbO₂ sofort komproportionieren, die Information über den Gehalt an Permanganat geht damit verloren. Wie in Abbildung 33 zu sehen ist, lässt sich mit dieser Methode eine gute Quantifizierung der beiden Ionen erreichen. Werden dagegen vorher separat präparierte Mn(III)- und Permanganatlösungen gemischt und injiziert, ergibt sich für die Permanganat-Ionen eine präzisere, für die Mn(III)-Ionen aber eine wesentlich unpräzisere Bestimmung (Abbildung 34).

Experimentelles:

Optimierte Probenvorbereitung für die ionenchromatographische Bestimmung von Mn²⁺ und Permanganat:

1200 µl der Mn²⁺ und MnO₄⁻-Ionen enthaltenden Probe werden zunächst mit 2000 µl Eluentkonzentrat (doppelte Konzentration wie im Eluenten) versetzt und eine Spatelspitze PbO₂ zugegeben. Anschließend versetzt man mit 800 µl 50%iger Phosphorsäure und lässt 5 min. bei Raumtemperatur rühren.

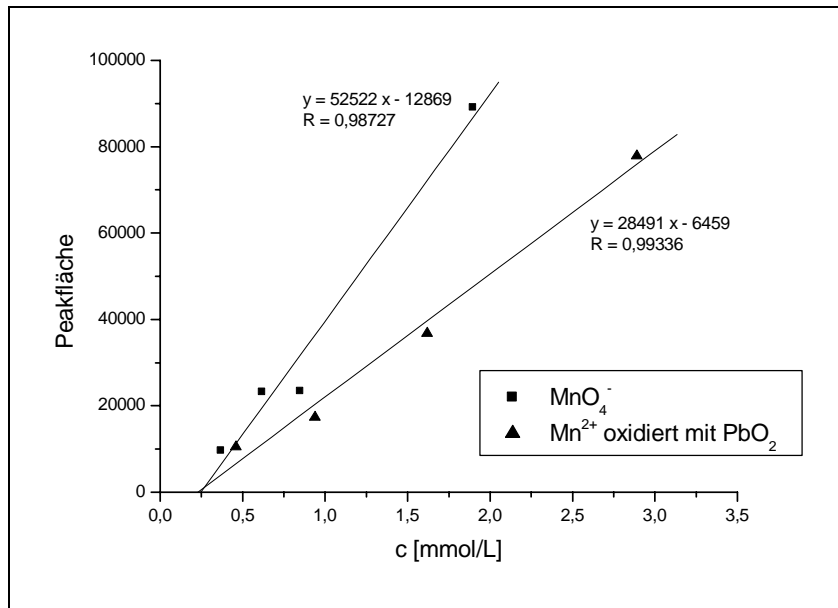


Abb. 33: Trennung von Mn(II) und MnO₄⁻ durch Oxidation des Mn(II) zum Mn(III)-Phosphatokomplex mit PbO₂
 Eluent: wie im Experimentaltel, Fluss 0,3 ml min⁻¹
 UV-Detektion bei 505 nm, Empfindlichkeit 0,5

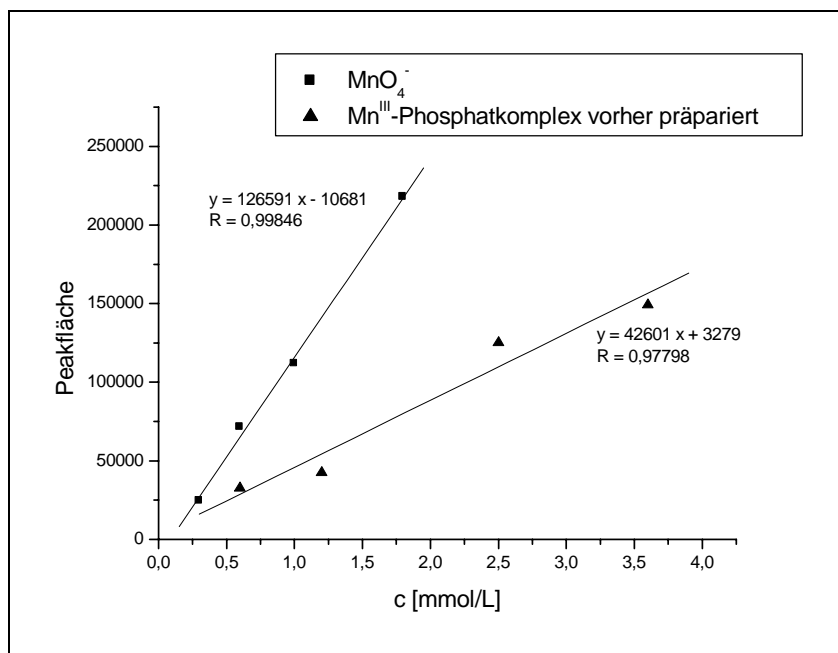
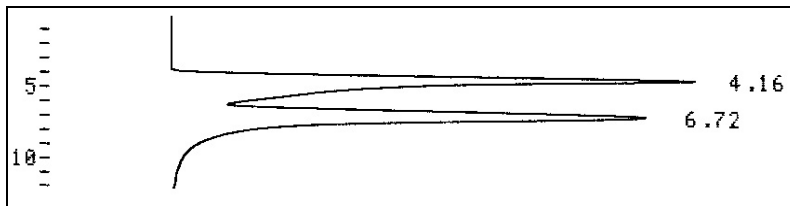


Abb. 34: Trennung von separat hergestelltem Mn(III)-Phosphatkomplex und MnO₄⁻
 Bedingungen: siehe Abb. 33

Diese durch den stark sauren Eluenten ungewöhnliche Trennmethode lässt sich nicht nur für die Trennung von Permanganationen von anderen Manganionen verwenden, obgleich der Eluent auf dieses spezielle Trennproblem hin optimiert wurde. Auch bei der Trennung von Permanganat von anderen Kationen (Chromatogramm 8) bzw.

anderen Anionen (Chromatogramm 9) wurden gute Erfolge erzielt. Auch diese Art von Trennungen wurde mit der Ionenpaarchromatographie bisher noch nicht beschrieben. Im unten genannten Beispiel der Trennung mit Fe^{3+} wurde keine Phosphorsäure zugegeben, so dass wahrscheinlich ein anionischer Komplex mit Trichloracetat gebildet wurde. Durch die täglichen Spülschritte zur Absenkung des pH-Wertes in der Säule über Nacht zeigte die verwendete reversed-phase-Säule auch nach einem mehrwöchigen Betrieb mit stark sauren Eluenten noch keinerlei Schäden, so dass die Methode auch für länger andauernden Betrieb empfohlen werden kann.



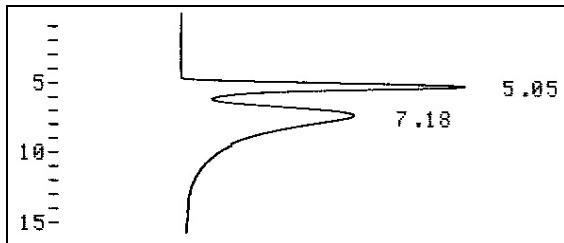
Chromatogramm 8:

Eluent: wie im Experimenterteil, Fluss $0,3 \text{ ml min}^{-1}$

UV-Detektion bei 350 nm , Empfindlichkeit $0,5$

$4,16 \text{ min. Fe}^{3+} 4,0 \text{ mmol/l}$

$6,72 \text{ min. MnO}_4^- 1,0 \text{ mmol/l}$



Chromatogramm 9:

Eluent: wie im Experimenterteil, Fluss $0,4 \text{ ml min}^{-1}$

UV-Detektion bei 350 nm , Empfindlichkeit $1,0$

$5,05 \text{ min. MnO}_4^- 1,0 \text{ mmol/l}$

$7,18 \text{ min. Cr}_2\text{O}_7^{2-} 0,50 \text{ mmol/l}$

5. Praktische Anwendungen der Mangan-Speziesanalytik

Nach diesen grundlegenden Untersuchungen stellt sich natürlich die Frage, ob bei der Mangan-Speziesanalytik auch praktische Anwendungen vorstellbar sind. Bei immer mehr Fragestellungen sind inzwischen nicht mehr nur der Gesamtgehalt eines Metalles, sondern auch die vorkommenden Spezies von Interesse. Für die Umweltanalytik spielt besonders die oben beschriebene simultane Analytik von Mn^{2+} und MnO_2 eine Rolle, während in der medizinischen Analytik die Unterscheidung von Mn^{2+} und Mn^{3+} künftig interessant werden könnte. Inzwischen wird nämlich davon ausgegangen, dass Mn^{3+} eine gewisse biologische Wirkung besitzt [5]. Wie bereits in den einleitenden Worten erwähnt, sind im intrazellulären katalytischen Zyklus bei der Zersetzung von Superoxid-Radikalen mit Hilfe der Mangan-Superoxiddismutase Zwischenstufen mit komplex gebundenem Mn^{3+} bereits bestätigt [2]. Allerdings sind bei den geringen Konzentrationen *in vivo* bei der Speziesanalytik von Mangan aus biologischen Bestandteilen leistungsfähigere Detektionsmechanismen notwendig, als für diese Arbeiten zur Verfügung standen. Denkbar wäre dafür beispielsweise eine IC-ICP-MS-Kopplung. Heute bereits vielfach benutzt für die Untersuchung der Bindung einer Mangan-Oxidationsstufe an verschiedene organische Bestandteile ist die Größenausschlusschromatographie (SEC) mit ICP-MS-Detektion. Darüber hinaus bieten sich auch noch die im Folgenden diskutierten zusätzlichen Anwendungsmöglichkeiten an.

5.1 Winkler-Versuch zur Sauerstoffbestimmung

Die quantitative photometrische Analyse von Mn(III)-Komplexen kann zur indirekten Ermittlung des Sauerstoffgehaltes von Wasserproben angewendet werden. Neben der heute hauptsächlich durchgeführten Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes durch direktpotentiometrische Messung mit der Sauerstoffzelle nach Clark findet auch das vorher entwickelte nasschemische Verfahren nach Winkler noch Anwendung.

Experimentelles zur Sauerstoffbestimmung nach Winkler (siehe auch [69]):

Die Wasserprobe wird bis zum Überlaufen in eine ca. 300 ml fassende Glasflasche mit passendem Schliffstopfen gefüllt, es dürfen keine Gasbläschen in der Flasche zurückbleiben. Anschließend füllt man mit einer Eppendorf-Pipette 2,5 ml Mn(II)-chlorid-Lösung (10,0 g in 15 ml Wasser) möglichst tief in die Flasche, so dass nur Wasser überläuft. Genauso wird mit 2,5 ml Fällungsreagenz (7,0 g Natriumhydroxid, 6,0 g Kaliumiodid und 0,20 g Natriumazid in 17,0 ml Wasser) verfahren. Nach kräftigem Schütteln lässt man den Niederschlag 10 min. absetzen. Es werden 12,5 ml 50% Phosphorsäure zugesetzt und der Niederschlag durch Schütteln gelöst. Die Lösung überführt man in einen Erlenmeyerkolben und titriert das Iod gegen Stärke mit 0,01 M Natriumthiosulfatlösung.

Die bei dieser Bestimmung ablaufenden chemischen Reaktionen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Durch Zugabe von Mn^{2+} -Lösung und Fällungsreagenz in die Wasserprobe wird das Mangan als $Mn(OH)_2$ gefällt. Dieses wird vom gelösten Sauerstoff teilweise zu $MnO(OH)$ oxidiert, welches durch die Phosphorsäure als Mn(III)-Komplex wieder in Lösung gebracht wird. Das restliche $Mn(OH)_2$ bildet entsprechend Mn(II)-Phosphatokomplexe. Es entsteht kein Mn^{IV} , da eine Oxidation von $Mn(OH)_2$ zu MnO_2 im Gegensatz zu einer Oxidation zu $MnO(OH)$ mit einer Aufweitung des Ionengitters verbunden ist, so dass beide Oxidationsschritte hintereinander ablaufen [70]. Ausschließlich der Anteil des Mangans, der als Mn(III) vorliegt, vermag Iodid zu Iod zu oxidieren. Das gebildete Iod wird schließlich bei einer Titration mit Thiosulfat unter Bildung von Tetrathionat zum Iodid reduziert. 1 ml 0,01 molare Thiosulfatlösung entsprechen hierbei 5 μmol Mn^{3+} bzw. 0,040 mg Sauerstoff (ausführlichere Hintergründe in [69]).

Mit Hilfe des im Abschnitt 1.2.3 (S. 44) bestimmten Absorptionskoeffizienten lässt sich vergleichen, ob die Thiosulfattitration bei der Sauerstoffbestimmung durch die UV/VIS-spektroskopische Bestimmung des Mangan(III)-Phosphatokomplexes ersetzt werden kann. Dazu wurden zwei Wässer mit unbekanntem Sauerstoffgehalt einerseits nach der herkömmlichen Methode behandelt und andererseits UV/VIS-spektroskopisch untersucht. Im zweiten Fall wurde die Manganfällung ohne Iodid im Fällungsmittel durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tab. 12: Vergleich der Sauerstoffgehalte für zwei Wässer nach der herkömmlichen bzw. abgewandelten Bestimmungsmethode nach Winkler

Probe	Ergebnis nach Titration	Ergebnis UV/VIS	Abweichung
Leitungswasser Labor 308	3,95 mg/l O ₂	3,65 mg/l O ₂	- 7,6 %
Leitungswasser Praktikumssaal	1,22 mg/l O ₂	1,38 mg/l O ₂	+ 11,6 %

Anhand dieser Beispiele kann gezeigt werden, dass die Bestimmung des Mn(III) durch UV/VIS-Spektrometrie eine Methode darstellt, die zur Titration mit Thiosulfat konkurrenzfähig ist. Ein großer Vorteil der abgewandelten Methode mit UV/VIS-Untersuchung des Mangan(III)-Komplexes besteht in der Zeitersparnis zur herkömmlichen Methode, da hierbei keine Titration mit langwieriger Titerbestimmung eingesetzt werden muss.

5.2 Verfügbarkeit von Mangan aus Mineralstoffpräparaten

Wie oben bereits erwähnt, wurden in den letzten Jahren zahlreiche Arbeiten zur Bindung von Mangan (in der Regel als Mn²⁺) an verschiedene organische Stoffe durchgeführt. Wurde die Bindung an Makromoleküle untersucht, kam oft eine Größenausschlusschromatographie mit spektroskopischer Detektion zum Einsatz. Dieses Verfahren wurde vor allem zur Untersuchung der Bindung von Mangan in Lebensmitteln und pflanzlichen Produkten verwendet. Durch SEC mit ICP-MS-Detektion wurde die Assoziation von Mangan an Proteine in Sojamehl [71] bzw. in Nüssen [72] aufgeklärt. Auch für die Speziesanalytik von Humanproben kam diese Methode zum Einsatz [6]. Mit der off-line-AAS- und der amperometrischen Detektion nach SEC-Trennung konnten Weber und Koniecznyński [73] die Bindung von Mangan an Oligosaccharide in medizinisch genutzten Pflanzen nachweisen. Auch in Haferflocken und Roggenmehl ist Mangan an Kohlenhydrate gebunden, während in Reis offenbar keine Bindung zu Lebensmittelinhaltsstoffen besteht. Dies wurde mit Hilfe von enzymunterstützter Extraktion und Bestimmung mit AAS von Schwedt und Neumann [74] festgestellt. Wenn eine Bindung des Mangans an sehr kleine Moleküle vermutet wird, kann durch die Verwendung von Ionenaustauschern eine Einteilung der vorkommenden Spezies durchgeführt werden. Dies führten

beispielsweise Svendsen und Lund [75] für die Speziesanalytik von Mangan, Kupfer und Eisen in Bier durch.

Eng verknüpft mit der Frage, in welcher Bindungsform ein Spurenelement in Lebensmitteln vorliegt, ist die Frage, ob eine hohe Bioverfügbarkeit des Elementes erreicht wird. Dies ist insbesondere dann oft gegeben, wenn das Element an ein niedrigmolekulares organisches Molekül komplex gebunden vorkommt. Tee ist beispielsweise ein hervorragender Lieferant für Manganionen. Durch die Bindung an im Tee vorkommende makromolekulare Polyphenole kommen aber ca. 60% des Mangans in für den menschlichen Körper nicht bioverfügbarer Form vor [76].

Besonders viele Spurenelemente, Vitamine und andere Nährstoffe sind in Multivitaminpräparaten enthalten. Dadurch werden zahlreiche Reaktionen der Inhaltsstoffe miteinander möglich. Durch den Wunsch der Verbraucher nach einer umfangreichen Zusatzversorgung möglichst aus einem einzigen Präparat werden auch Stoffe miteinander kombiniert, die auf unvorteilhafte Weise miteinander reagieren. Dadurch kann wiederum die Bioverfügbarkeit der zugesetzten Stoffe vermindert werden. Ein besonders deutliches Beispiel ist die Verringerung der Bioverfügbarkeit von Se(IV) von 95% auf 10% durch Reduktion zum Element, wenn dem selenhaltigen Präparat Ascorbinsäure zugesetzt ist [77].

Um die in wässriger Lösung von mehreren Nahrungsergänzungsmitteln vorkommenden Manganspezies zu bestimmen, wurden verschiedene Ionenaustauschersäulen eingesetzt. Zum Vergleich wurden auch mehrere Düngemittel, bei denen die genaue Zusammensetzung nicht bekannt ist, nach der gleichen Methodik untersucht. Durch mehrere Extraktionsschritte wurde die Veränderung der Extrahierbarkeit und damit auch der Bioverfügbarkeit des Mangans aus den Präparaten dokumentiert. Auch die Gesamtgehalte, die auf den Verpackungen bereits vermerkt sind, wurden überprüft. Die verwendeten Präparate sind in Tabelle 13 aufgeführt. Eine ausführlichere Tabelle, die auch die Inhaltsstoffe der einzelnen Präparate und die herstellenden Firmen mit einschließt, findet sich im Anhang.

5.2.1 Proben und Durchführungsvorschriften

Tab. 13: Untersuchte manganhaltige Nahrungsergänzungsmittel und Düngemittel

Präparat/Düngemittel	Mangangehalt (laut Hersteller)
1) AboPharma Brausetabletten	2,0 mg/Tablette = 444 ppm als Mn(II)gluconat
2) Abtei Mineralkapseln	0,27 mg/Kapsel = 328 ppm als Mn(II)sulfat
3) Abtei Mineraltabletten	0,25 mg/Tablette = 448 ppm als Eiweißkomplex
4) Biovit A - Z Mineraltabletten	1,2 mg/Tablette = 808 ppm als Mn(II)sulfat
5) Dr. Pandalis Bärlauch-Mangan-Kapseln	1 mg/Kapsel = 2450 ppm "pflanzlich gebunden"
6) Etisso Langzeitdünger	500 ppm als Mn(II)sulfat
7) Fleurette Düngestäbchen	310 ppm

Tab. 14: Probenvorbereitung und durchgeführte Filtrationsschritte

Probe	Probenvorbereitung	Filtrationsschritte
AboPharma Brausetabletten	Tablette mörsern	Schwarzband (20 µm) + Membranfilter (0,45 µm)
Abtei Mineralkapseln	Kapsel mit Skalpell öffnen und flüssigen Inhalt ausdrücken	Schwarzband (20 µm) + Membranfilter (0,45 µm)
Abtei Mineraltabletten	Tablette mörsern	Schwarzband (20 µm) + Membranfilter (0,45 µm)
Biovit A - Z Mineraltabletten	Tablette mit Skalpell zerkleinern, anschließend mörsern	Schwarzband (20 µm) + Membranfilter (0,45 µm)
Dr. Pandalis Bärlauch-Mangan-Kapseln	Kapsel öffnen, Inhalt mörsern und Kapselhülle werfen	Zentrifugation (3 min. bei 3000 U min ⁻¹) + Membranfilter (0,45 µm)
Etisso Langzeitdünger	Granulat mörsern	Membranfilter (0,45 µm)
Fleurette Düngestäbchen	Stäbchen mörsern	Membranfilter (0,45 µm)

Extraktion mit Wasser:

Die für die einzelnen Proben notwendigen Probenvorbereitungen sind aus Tabelle 14 ersichtlich. Bei allen Proben wurden für die Wasserextraktion zwischen 1,5 g und 2,0 g der Substanz auf 0,1 mg genau abgewogen und pro Gramm Substanz mit exakt 10 mL bidestilliertem Wasser versetzt. Anschließend wurden die Suspensionen 4 Stunden bei 200 Umdrehungen pro Minute geschüttelt. Es erfolgte eine Filtration mit einem 0,45 µm-Membranfilter, einige Proben mussten zuvor grob filtriert werden (siehe Tabelle 14). In den resultierenden Lösungen wurde der pH-Wert gemessen, die Lösung entsprechend verdünnt und mit der AAS der Mangengehalt bestimmt.

Weitere Extraktionen:

Proben, die in wässriger Lösung einen besonders hohen pH-Wert aufwiesen, wurden separat mit pH-Wert 4 extrahiert. Dazu wurde die Suspension nach Versetzen mit bidestilliertem Wasser mit 0,01 M Salzsäure auf pH = 4,0 eingestellt und 2 Stunden geschüttelt. Nach erneuter pH-Wert-Einstellung und Schütteln erfolgte die Analyse wie oben.

Alle Proben außer Nr. 4 „Biovit Mineraltabelle“, die nicht mehr im Handel erhältlich war, wurden in salzsaurer Lösung extrahiert. Dazu wurde die Probe pro Gramm Substanz mit exakt 10 mL 0,05 M Salzsäure versetzt. Anschließend wurden die Suspensionen 2 Stunden bei 200 Umdrehungen pro Minute geschüttelt und wie oben bereits beschrieben weiter behandelt.

Die Nahrungsergänzungsmittel wurden außerdem noch mit künstlichem Magensaft extrahiert. Der Magensaft wurde hergestellt, indem 750 mg Natriumchlorid, 175 mg Kaliumchlorid, 67,5 mg Kaliumdihydrogenphosphat, 25,370 ml 1 M Salzsäure, 250 mg Pepsin und 750 mg Mucin so in bidest. Wasser gelöst wurden, dass ein Gesamtvolumen von 250 ml entstand. Pro Gramm Substanz wurden 10 mL künstlicher Magensaft zugesetzt. Das Schütteln bei 100 Umdrehungen pro Minute erfolgte 2 Stunden lang in einem auf 37°C temperierten Wasserbad, um die Verdauung so gut wie möglich zu simulieren. Die übrige Verfahrensweise schließt sich den oben genannten Extraktionsschritten an.

Um die in wässriger Lösung vorkommenden Manganspezies einzuteilen, wurden mehrere Ionenaustauschexperimente vorgenommen. Dazu wurden jeweils ein starker Kationentauscher, ein schwacher Kationentauscher und ein starker Anionentauscher verwendet. Bei allen Ionentauschersäulen wurde die Durchbruchskapazität bestimmt, um sicherzugehen, dass keine Ergebnisverfälschungen durch Überladung der Säule auftreten. Dazu wurde bei den Kationentauschern eine 0,1 molare Mn^{2+} -Lösung tropfenweise auf die Säule gegeben und das Auftreten nicht mehr retardierter Manganionen in einer alkalischen Formaldoxim-Lösung, die unterhalb der Säule platziert war, verfolgt (Rotfärbung). Beim Anionentauscher wurde für die entsprechende Bestimmung eine Mischung von 18 g/l Natriumcitrat und 18 mg/l Mn(II)-Citratokomplex verwendet. Sowohl der Komplex als auch das Citration werden vom Anionentauscher bei freier Kapazität vollständig festgehalten. Die Detektion des Mangans erfolgte wie bei den Kationentauschern (Ergebnisse in Tabelle 15).

Tab. 15: Charakteristika der verwendeten Ionentauschersäulen

Säule	Art	Durchbruchskapazität [mol Substanz/Säule]
starker Kationentauscher	Aromatic Sulfonic Acid	$1,5 \cdot 10^{-4}$ (Mn^{2+})
schwacher Kationentauscher	Carboxylic Acid	$3,0 \cdot 10^{-5}$ (Mn^{2+})
starker Anionentauscher	Quarternary Amine	$4,6 \cdot 10^{-5}$ (Citrat + Mn(II)-Citratokomplex)

Durchführung des Ionenaustausches:

Alle Ionentauscherexperimente wurden an der Bakerbond-Extraktionsstation durchgeführt. Die Säulen wurden mit 2 x 3 ml Wasser und 2 x 3 ml 1 M Salzsäure (Kationentauscher) bzw. 2 x 3 ml 1 M Natronlauge (Anionentauscher) konditioniert. Anschließend wurde mit 2 x 3 ml Wasser gespült und die Probe aufgetragen (2 x 3 ml). Nach einem weiteren Spülschritt wurden die gebundenen Bestandteile mit 2 x 3 ml Salzsäure bzw. Natronlauge eluiert. Der Mangangehalt in den resultierenden Lösungen wurde ebenfalls mit der AAS bestimmt.

5.2.2 Gesamt-Mangangehalte

Bei der Überprüfung der Gesamt-Mangangehalte wurde die Probe mit einer Mischung aus 20 ml konzentrierter Salzsäure, 20 ml konzentrierter Salpetersäure und 20 ml Wasser gekocht und die resultierende Lösung durch einen 0,20 µm-Membranfilter filtriert. Nur bei der Brausetablette von AboPharma wurde der Gesamtgehalt durch Lösen der Tablette in kalter 0,5 M Salzsäure und entsprechender Membranfiltration festgestellt. Die Analyse erfolgte mit der AAS. In allen Proben bis auf Nr. 7 „Fleurelle Düngestäbchen“ konnte der vom Hersteller beschriebene Wert bestätigt werden, die Wiederfindung betrug 93 - 110 %. In Probe 7 betrug die Wiederfindung 418 %, weil anscheinend nur die zugesetzte Manganmenge 310 ppm betrug, so dass im organisch-mineralischen Düngeranteil schon vorher vorhandenes Mangan nicht berücksichtigt wurde. Als Gesamtgehalt an Mangan für Probe 7 wurden deshalb die im Aufschluss gefundenen 1296 ppm zur Grundlage weiterer Untersuchungen festgelegt.

5.2.3 Resultate der Extraktionen

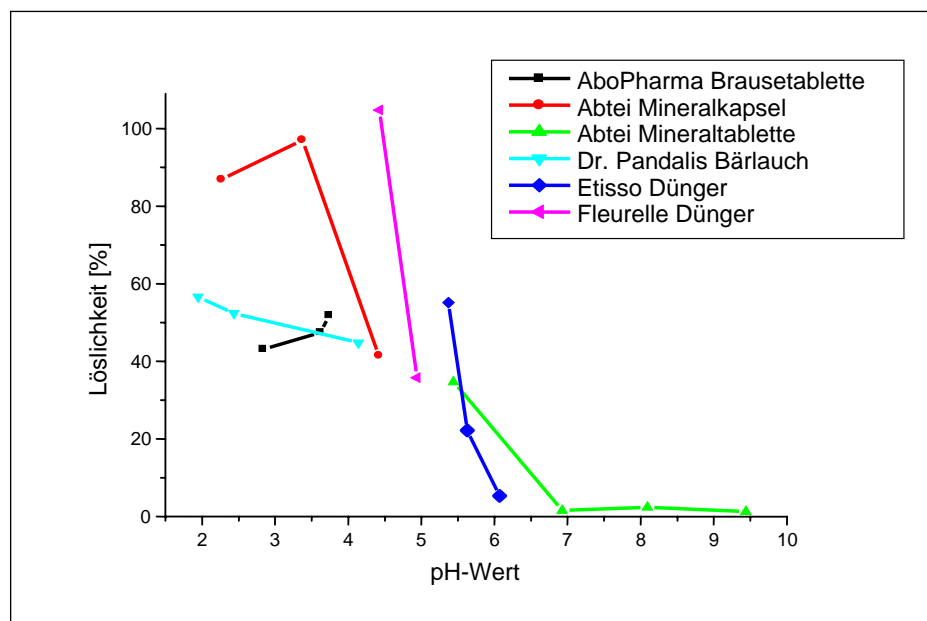


Abb. 35: Abhängigkeit der Löslichkeit von Mangan aus den untersuchten Präparaten vom pH-Wert der Lösung

Tab. 16: Ergebnisse der Extraktionen von Mangan aus verschiedenen Vitaminpräparaten und Düngemitteln

Präparat	pH der wässrigen Lösung	hier lösliches Mn [%]	pH nach Extraktion bei pH 4	hier lösliches Mn [%]	pH nach Extraktion mit 0,05 M HCl	hier lösliches Mn [%]	pH nach Extraktion mit Magensaft	hier lösliches Mn [%]
AboPharma Brausetabletten	3,74	51,8 ± 0,1	n.u.	n.u.	3,62	47,4 ± 0,7	2,84	43,1 ± 0,2
Abtei Mineralkapseln	4,42	41,5 ± 1,8	n.u.	n.u.	3,37	97,1 ± 3,2	2,27	86,9 ± 2,9
Abtei Mineraltabletten	9,44	1,27 ± 0,09	6,93	1,52 ± 0,05	8,09	2,38 ± 0,02	5,44	34,7 ± 1,3
Biovit A - Z Mineraltabletten	7,80	28,1 ± 0,8	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.
Dr. Pandalis Bärlauch-Mangan-Kapseln	4,14	44,8 ± 0,4	n.u.	n.u.	2,44	52,4 ± 0,3	1,95	56,6 ± 0,6
Etisso Langzeitdünger	6,07	5,32 ± 0,19	5,37	55,1 ± 2,4	5,63	22,2 ± 0,8	n.u.	n.u.
Fleurelle Düngestäbchen	4,94	35,8 ± 0,9	n.u.	n.u.	4,43	104,8 ± 2,0	n.u.	n.u.

n.u. = nicht untersucht; pH-Wert des reinen künstlichen Magensaftes: 1,14

Die Ergebnisse der Extraktionsversuche sind in der Tabelle 16 aufgeführt. Zunächst zeigt sich beim Betrachten der Werte eine Abhängigkeit des extrahierbaren und damit bioverfügbaren Mangananteils vom vorliegenden pH-Wert (siehe Abbildung 35). Besonders im Bereich um pH 5 führt eine Erniedrigung des pH-Wertes zu einer deutlichen Erhöhung der Löslichkeit. Der niedrigste pH-Wert in wässriger Lösung und damit die höchste Bioverfügbarkeit des Mangans wird in der Lösung der Brausetablette erreicht, die zu 47% aus Zitronensäure besteht. Eine weitere Ansäuerung hat hier keinen Einfluss auf die Löslichkeit des Mangans. Am geringsten bioverfügbar ist das Mangan aus den Abtei-Tabletten (Hauptbestandteil Dolomit) und den Biovit-Tabletten (Calciumhydrogenphosphat, Magnesiumoxid).

Die Extraktion mit pH-Wert 4 erhöht beim Etisso Dünger die Bioverfügbarkeit von 5% auf 55%. Dieser pH-Wert kann auch in den Exudaten von Pflanzen erreicht werden, so dass diese die Nährstoffe des Düngers gut aufnehmen können. In den Abtei-Tabletten reicht die Extraktion bei pH 4 nicht aus, um die Carbonat-Ionen zu neutralisieren, so dass der finale pH-Wert hoch und die Bioverfügbarkeit des Mangans niedrig bleiben, wahrscheinlich liegt das Mangan hier als MnCO_3 vor.

Die Extraktion mit 0,05 M Salzsäure führt bei den Abtei-Kapseln und dem Fleurette-Dünger zu einer deutlichen Erniedrigung des resultierenden pH-Wertes und zum vollständigen Lösen des Mangans. Der pH-Wert 4,43, der beim Fleurette-Dünger zur vollständigen Manganextraktion genügt, zeigt, dass das Mangan auch aus diesem Dünger leicht pflanzenverfügbar ist. Bei den Bärlauchkapseln zeigt sich trotz deutlicher pH-Wert-Verminderung nur eine geringe Erhöhung der Manganlöslichkeit.

Die Extraktion mit Magensaft, die nur für die Nahrungsergänzungsmittel vorgenommen wurde, zeigt ausschließlich bei den Abtei-Tabletten eine deutliche Löslichkeitserhöhung des Mangans. Hier wurde auch mit pH 5,44 der deutlich niedrigste pH-Wert aller Extraktionen dieses Produkts erreicht. Trotzdem werden auch nach 1 Stunde Extraktion im Magensaft nur 34,7 % des Mangans gelöst und damit bioverfügbar gemacht. Da durch die hohe Dolomitmenge in diesen Mineraltabletten in der Lösung hohe pH-Werte und hohe Carbonatkonzentrationen entstehen, wird nicht nur die Aufnahme des Mangans sondern auch die mehrerer anderer Spurenelemente (beispielsweise Zink, Eisen oder Chrom) stark behindert.

Aus den Bärlauchkapseln erhöht sich bei diesem Extraktionsschritt die Menge des gelösten Mangans nur leicht. Dies lässt darauf schließen, dass wesentliche Teile des Mangans fest an pflanzliche Makromoleküle gebunden oder adsorbiert sind, so dass die Bindung nur durch Temperaturerhöhung in Anwesenheit starker Säuren bei der Gesamtanganbestimmung aufgebrochen werden konnte. Ähnliches könnte auch für die Brausetabletten gelten, wo ebenfalls Stärkebestandteile vorhanden sind. Die Bioverfügbarkeit des Mangans war hier kaum vom pH-Wert der Lösung abhängig. Erst bei der Gesamtanganbestimmung in 0,5 M Salzsäure konnten 99,1 % des Mangans wieder gefunden werden. Bei den Abtei-Kapseln ging wie bei den Brausetabletten bei der Extraktion mit Magensaft ein kleinerer Teil des Mangans durch Bindung an Magensaftbestandteile wieder verloren. Da aber schon in 0,05 M Salzsäure das gesamte Mangan aus den Abtei-Kapseln extrahiert werden konnte und auch in Magensaft 87% des Mangans gelöst werden konnten, konnte mit diesem Präparat die höchste Bioverfügbarkeit für das Element Mangan erreicht werden.

5.2.4 Resultate der Ionentauscherexperimente

Zunächst einmal ist festzustellen, dass in keiner untersuchten Lösung Mangan höherer Oxidationsstufen aufgefunden wurde, wie durch photometrische Messungen einfach nachzuweisen war. Dies ist nicht verwunderlich, da bei allen Nahrungsergänzungsmitteln und Düngemitteln das Mangan als Mn(II) zugesetzt war und eine nachträgliche Oxidation unwahrscheinlich ist. Die Differenzierung der Manganspezies, die in den wässrigen Lösungen vorliegen, beschränkt sich also auf Verbindungen mit Mangan(II).

Die Ergebnisse der Ionentauscherexperimente sind in Tabelle 17 zusammengefasst. Hier wurden ausschließlich die wässrigen Lösungen der Nahrungsergänzungsmittel und der Düngemittel verwendet. Immer wenn die Lösung, die nach Durchlauf durch einen Ionentauscher aufgefangen wurde, kein messbares Signal für Mangan in der AAS lieferte, wurde zur Überprüfung das im Ionentauscher gebundene Mangan eluiert und ebenfalls mit der AAS gemessen. In der Regel wurden so in der Summe beider Werte über 90% des Mangans gefunden. Größere Manganverluste traten bei dieser Messmethode nicht auf.

Tab. 17: Ergebnisse der Mangan-Speziesuntersuchung in wässriger Lösung von Vitaminpräparaten und Düngemitteln

Präparat	pH der wässrigen Lösung	lösliches Mn [%]	sehr stabile Komplexe (Anteil am löslichen Mn in %)	stabile Komplexe (Anteil am löslichen Mn in %)	labile Komplexe (Anteil am löslichen Mn in %)	freies Mn ²⁺ (Anteil am löslichen Mn in %)
			stabil gegen starke Kationentauscher auf Sulfonsäurebasis	stabil gegen schwache Kationentauscher auf Carbonsäurebasis	labil gegen schwache Kationentauscher, Differenz zu 100 %	stabil gegen starke Anionentauscher (quarternierte Ammoniumgruppen)
AboPharma Brausetabletten	3,74	51,8 ± 0,1	< NWG	47,5 ± 0,9	52,5 ± 0,9	< NWG
Abtei Mineralkapseln	4,42	41,5 ± 1,8	< NWG	< NWG	100	< NWG
Abtei Mineraltabletten	9,44	1,27 ± 0,09	< NWG	< NWG	< NWG	100 (106,7 ± 8,8)
Biovit A - Z Mineraltabletten	7,80	28,1 ± 0,8	< NWG	5,8 ± 1,7	94,2 ± 1,7	< NWG
Dr. Pandalis Bärlauch-Mangan-Kapseln	4,14	44,8 ± 0,4	< NWG	8,1 ± 0,3	90,8 ± 1,5	< 2,3 (n.q.*)
Etisso Langzeitdünger	6,07	5,32 ± 0,19	< NWG	52,4 ± 2,3	7,8 ± 13,0	39,8 ± 10,7
Fleurette Düngestäbchen	4,94	35,8 ± 0,9	1,7 ± 0,4	44,9 ± 0,7	55,1 ± 0,7	< NWG

* n.q. = nicht quantifizierbar, < NWG: Wert kleiner als die Nachweisgrenze der AAS

Sehr stabile Komplexe, die nicht durch starke Kationentauscher auf Sulfonsäurebasis zerstört werden, konnten nur in sehr geringer Konzentration in der Lösung der Fleurelle Dünge­stäbchen nachgewiesen werden. Gegen schwache Kationentauscher auf Carbonsäurebasis stabile Komplexe wurden in höherer Konzentration in den Lösungen der Dünger und der Brausetabletten gefunden, ein geringerer Anteil findet sich auch in den Lösungen der Bärlauch-Kapseln und der Biovit-Tabletten. Als freies Mangan wurde das Mangan bezeichnet, das nicht durch einen starken Anionentauscher mit quarternierten Ammoniumgruppen zurückgehalten werden kann, hierunter fallen auch Komplexe wie $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ oder ähnliche Verbindungen. Eine geringe, nicht quantifizierbare Menge dieses freien Mn^{2+} wurde in den Lösungen der Bärlauch-Kapseln festgestellt, nennenswerte Mengen fanden sich beim Etisso-Dünger. In den Abtei Mineraltabletten liegt das gesamte Mangan in freier Form vor. Die Differenz aus der Summe der drei oben genannten Fraktionen zu 100% wurde den labilen Komplexen zugeordnet, aus denen das Mangan sowohl an starke als auch an schwache Kationentauscher bindet.

Um festzustellen, welche Komplexe als sehr stabil, stabil oder als labil gelten können, wurde der Ionenaustausch auch mit mehreren separat hergestellten Mangan-komplexen durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass sowohl der Mangan-Citratokomplex als auch der Chelatkomplex des $\text{Mn}(\text{II})$ mit EDTA unter die stabilen Komplexe einzuordnen sind, aus denen das Mangan von starken, aber nicht von schwachen Kationentauschern festgehalten werden kann. Der Komplex des $\text{Mn}(\text{II})$ mit Ascorbinsäure ist hingegen in die labilen Komplexe einzuordnen, da das Mangan aus dieser Lösung auch im Kationentauscher auf Carbonsäurebasis festgehalten wurde.

Mit Hilfe dieser Informationen konnten die in den wässrigen Probelösungen vorkommenden Manganspezies näher bestimmt werden. Die Ergebnisse der Speziesuntersuchungen werden im Folgenden für die einzelnen Proben diskutiert.

- Die AboPharma Brausetablette:

Neben den 48% in Wasser unlöslichen Mangans, die wahrscheinlich an Stärke adsorbiert sind (aus Stärke bestehen mehrere Prozent der Tablette), konnten stabile und labile Komplexe nachgewiesen werden. Die stabilen Komplexe (25% des gesamten Mangans) bestehen aus Mn(II)-Citrat, während das Mangan in den labilen Komplexen wahrscheinlich an Ascorbat gebunden vorliegt, auch eine Bindung an Süßstoffe ist möglich. Durch den hohen Gehalt an Zitronensäure in der Tablette (47%) und die höhere Stabilität des Mn-Citratokomplexes im Vergleich zum Ascorbatokomplex war zu erwarten, dass ein höherer Anteil des Mangans an Citrat gebunden vorliegt. Durch den niedrigen pH-Wert in wässriger Lösung steht aber effektiv weniger Citrat zur Komplexbildung zur Verfügung. Außerdem konkurrieren in Lösung zahlreiche andere Spurenelemente, die höhere Affinität zur Komplexbildung mit stabilen Liganden besitzen, mit dem Mangan.

- Die Abtei Mineralkapsel:

Hier liegen 59% des Mangans in Wasser unlöslicher Form vor, möglicherweise erfolgt die Bindung an Gelatine, einen der Hauptbestandteile der Kapseln. Eine Bindung an Öle und Fette ist sehr unwahrscheinlich. Das lösliche Mangan kommt ausschließlich in labilen Komplexen vor, die wahrscheinlich aus Mn(II)-Ascorbat bestehen.

- Die Abtei Mineraltablette:

Wie bereits bei den Extraktionsversuchen geschildert, können 98,7% des Mangans aus der Mineraltablette nicht in Wasser gelöst werden. Das Mangan liegt wahrscheinlich als MnCO_3 -Niederschlag vor. Nur 1,3 % des Mangans ist gelöst, dieses liegt nicht an organische Bestandteile komplex gebunden, sondern kationisch vor.

- Die Biovit Mineraltablette:

Rund 72% des Mangans aus dieser Mineraltablette sind nicht in Wasser löslich. Das Mangan könnte an einer der Cellulosebestandteile adsorbiert sein, Cellulose und Hydroxypropylmethylcellulose sind Hauptbestandteile mit jeweils rund 10 Gewichtsprozenten Anteil an der Tablette. 6% des löslichen Mangans bzw. 1,6% des gesamten Mangans liegen als stabile Komplexe vor. Da diese Mineraltablette kein Citrat enthält, wurden weitere Ionenaustauschversuche an Carboxylattauschern mit Mn(II)-Lösungen und verschiedenen Tablettenbestandteilen unternommen, um die Art dieser stabilen Komplexe zu bestimmen. Dabei zeigte sich, dass weder Natriumcarboxymethylcellulose, Fumarsäure, Nicotinsäureamid noch Thiamin (Vitamin B₁) für die stabilen Komplexe verantwortlich sein können. Hingegen kann das Mangan mit Riboflavin (Vitamin B₂) und Biotin eine Verbindung eingehen, die den Carboxylattauscher passieren kann. Die Stabilität der möglichen Bindung an Pantothersäure, Pyridoxin (Vitamin B₆) oder Folsäure konnte mangels passender Reagenzien nicht überprüft werden. Der Anteil des Mangans, der in labilen Komplexen vorliegt, ist wahrscheinlich an Ascorbat gebunden.

- Die Bärlauchkapsel:

Wurde die Bärlauchkapsel in Wasser gelöst, so fand sich eine große Vielfalt aus unlöslichem Mangan, stabiler und labiler Komplexe und freies Mn²⁺. Dabei stellen die unlösliche Form (55%) und die labilen Komplexe (40%) den weitaus größten Anteil. Da die genaue Zusammensetzung dieses Präparates wie auch bei den Düngemitteln nicht bekannt ist, kann der jeweilige Bindungspartner des Mangans nur grob abgeschätzt werden. In Bärlauchblättern und Bierhefe kommen aber vor allem zahlreiche verschiedene Kohlenhydrate vor, die teilweise wasserlöslich sind. Es kann davon ausgegangen werden, dass sie die bevorzugten Bindungspartner des Mangans in der Bärlauchkapsel sind.

- Etisso Langzeitdünger und Fleurelle Dünger:

Rund 95% des Mangans aus dem Langzeitdünger und 64% des Mangans aus dem Fleurelle Dünger sind in Wasser schwerlöslich. Wie bereits besprochen, steigt die Löslichkeit aber bei pH-Wert-Erniedrigung bei beiden Düngern schnell an. Insofern wäre die Bezeichnung „Langzeitdünger“ für beide Dünger zutreffend, da die Pflanzen durch die Produktion von Exudaten die Freisetzung der Nährstoffe stark beeinflussen können. Das lösliche Mangan liegt in beiden Düngern etwa zur Hälfte als stabil komplex gebunden (2,8% bzw. 15,5% des Gesamtgehaltes) vor. Im Langzeitdünger kommen noch 2,1% freies Mangan, im Fleurelle Dünger 20% labil gebundenes Mangan dazu. Da in diesen Düngern sicher zahlreiche organische Bestandteile vorkommen, könnte das Mangan an diese Stoffe, z.B. humusähnliche Polyphenole, gebunden sein.

E) Zusammenfassung und Ausblick

Die Zusammensetzung des für die photometrische Bestimmung bedeutsamen Mangan-Formaloximato-Komplexes wurde bereits Anfang der 1960er Jahre aufgeklärt, allerdings blieb der Strukturvorschlag bis heute umstritten. Mit Hilfe moderner Methoden wie der UV/VIS-Spektrometrie, der Raman- und IR-Spektroskopie, der differentiellen Scanning-Kalorimetrie (DSC) und der $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -COSY-NMR-Spektroskopie konnten neue Erkenntnisse bezüglich dieses Komplexes gewonnen und einige der früher bestimmten Eigenschaften revidiert werden. Dazu zählen die Struktur des Liganden in wässriger Lösung, die Koordinationsstellen und die wahrscheinliche Oxidationsstufe des Mangans sowie die Zusammensetzung des Komplexes in fester Form inklusive seines Kristallwassergehaltes.

Mit Hilfe der UV/VIS-Spektrometrie wurden die Herstellung und die Stabilität weiterer Komplexe des Mangans in der Oxidationsstufe +3 untersucht. Dabei wurden kinetische Messungen zum Zerfall des Komplexes $[\text{Mn}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]$ durchgeführt und UV/VIS-Spektren von Mn(III)-Komplexen mit ungewöhnlichen Liganden wie Trichloracetat aufgenommen.

Bei der Analytik von Mangan(IV)-oxid wurde der Zusammenhang zwischen den Bildungsbedingungen und der Löslichkeit des Manganoxids mit Membranfiltration und Flammen-AAS untersucht. Zusätzlich wurde eine Methode entwickelt, die es erlaubt, durch Photometrie und Flammen-AAS Mn^{2+} -Ionen und MnO_2 ohne Filtrationsschritte nebeneinander in Konzentrationen unter 1 mg/l zu quantifizieren.

Zur Analytik von Manganat(VI)- bzw. Permanganat-Ionen eignet sich die Photometrie besonders gut. Allerdings sind Manganat- und Permanganat-Ionen nebeneinander nicht stabil. Durch pH-abhängige kinetische Messungen konnte gezeigt werden, in welchem Maße die Reduktion von Permanganat- durch OH-Ionen bzw. die Disproportionierung von Manganat-Ionen abläuft. Auch die Stabilität von Permanganat- neben Mn^{2+} -Ionen wurde untersucht, wobei geringe Konzentrationen in stark saurem Milieu nebeneinander stabil sind. Allerdings zeigte sich keine entsprechende Stabilität von Permanganat-Ionen und Mn(II)-Komplexen nebeneinander.

Mit Hilfe der Ionenpaarchromatographie wurde eine Trennung von Mn(II)- und Mn(III)-Komplexen möglich, die es erlaubt, eine direkte UV-Detektion beider Oxidationsstufen bei der gleichen Wellenlänge vorzunehmen. Es konnten mehrere verschiedene Mn(III)-Komplexe detektiert werden. Eine Trennung von Mn(III)-Komplexen und Permanganat-Ionen mit der Ionenpaarchromatographie wurde zum ersten Mal verwirklicht.

Die Anwendung der Manganspeziesanalytik in der Praxis wurde an zwei Beispielen gezeigt. Es wurde eine photometrische Methode entwickelt, die die iodometrische Titration bei der Sauerstoffbestimmung nach *Winkler* ersetzen kann. Außerdem wurde von mehreren Mineralstoffpräparaten die in wässriger Lösung vorliegenden Manganspezies bestimmt. Dazu wurden verschiedene Ionenaustauscher und die Flammen-AAS eingesetzt. Es zeigte sich, dass lösliches Mangan oft in Ascorbatokomplexen vorliegt, aber auch freie Mn^{2+} -Ionen vorkommen können.

Im Feld der Manganspeziesanalytik gibt es auch für künftige Arbeiten noch weitere Aufgaben zu bewältigen. Zunächst ist es wünschenswert, die Nachweisgrenze der Verfahren, besonders der Mn^{2+}/MnO_2 -Trennung weiter zu erniedrigen, um auch natürliche Wässer mit geringem Mangangehalt damit untersuchen zu können. Weiterhin wäre es von Vorteil, eine Methode zum Kristallisieren des Mn(III)-Formaloximatokomplexes zu finden, damit die letzten Fragen bezüglich der Struktur des Komplexes geklärt werden können. Auch die Beiträge, die die Kapillarzonen-elektrophorese zur Manganspeziesanalytik leisten kann, sind noch nicht ausreichend untersucht worden. Vielleicht kann mit einer anderen Detektionsmethode auch die direkte Trennung von Mn^{2+} - und MnO_4^- -Ionen erreicht werden. Hier bieten sich also für künftige Arbeiten noch diverse Anknüpfungspunkte.

Literaturverzeichnis:

- [1]: N. N. Greenwood and A. Earnshaw: Chemie der Elemente, VCH-Verlag, Weinheim, 1988, S. 1345
- [2]: www.cup.uni-muenchen.de/ac/kluefers/homepage/L_frameset.html
(Vorlesungsskript Bioanorganische Chemie)
- [3]: M. B. de la Calle Guntiñas, G. Bordin and A. R. Rodriguez, *Anal. Bioanal. Chem.* **374** (2002), 369-78
- [4]: W. Windisch, *Fresenius J. Anal. Chem.* **368** (2000), 627-32
- [5]: P. Apostoli, *Fresenius J. Anal. Chem.* **363** (1999), 499-504
- [6]: M. Quintana, A. D. Klouda et al., *Anal. Chim. Acta* **554** (2005), 130-35
- [7]: Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Edition, Verlag Chemie, Weinheim, 1973, Band Mangan B, S. 35-37
- [8]: C. Haraldsson, B. Lyvén et al., *Anal. Chim. Acta* **284** (1993), 327-36
- [9]: E. B. Buchanan and J. L. Seago, *Anal. Chem.* **40** (1968), 517-21
- [10]: H. Hirata and K. Higashiyama, *Talanta* **19** (1972), 391-98
- [11]: J. Motonata, H. Nishioka et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59** (1986), 39-42
- [12]: J. S. Roitz and K. W. Bruland, *Anal. Chim. Acta* **344** (1997), 175-80
- [13]: A. J. Saterlay, J. S. Foord and R. G. Compton, *Analyst* **124** (1999), 1791-96
- [14]: K. A. Hofmann und U. Ehrhardt, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **46** (1913), 1457-66
- [15]: G. Denigès, *Compt. rend.* **194** (1932), 895-97
- [16]: A. Okáč and M. Bartušek, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **178** (1960), 198-201
- [17]: M. Bartušek and A. Okáč, *Collection Czech. Chem. Commun.* **26** (1961), 52-58
- [18]: M. Bartušek and A. Okáč, *Collection Czech. Chem. Commun.* **26** (1961), 883-87
- [19]: M. Bartušek and A. Okáč, *Collection Czech. Chem. Commun.* **26** (1961), 2174-88
- [20]: A. Okáč, *Theory Struct. Complex Compds.*, Papers Symp. Wroclaw, Poland 1962, 167-80 (publ. 1964), *Chem. Abstr.* **63** (1965), 12654
- [21]: J. Bečka and J. Jokl: *Collection Czech. Chem. Commun.* **36** (1971), 2467-73
- [22]: J. Bečka and V. Jokl: *Collection Czech. Chem. Commun.* **36** (1971), 3263-74
- [23]: B. Lange und Z. J. Vejdelek: *Photometrische Analyse*, Verlag Chemie, Weinheim, 1980, S. 175 f
- [24]: G. Eckert, *Z. Anal. Chem.* **148** (1956), 14-20
- [25]: E. G. Bradfield, *Analyst* **82** (1957), 254-57
- [26]: K. Goto, T. Komatsu and T. Furukawa, *Anal. Chim. Acta* **27** (1962), 331-34
- [27]: O. G. Koch: *Analytische Chemie des Mangans*, Springer-Verlag, Berlin, 1985, S. 95-99
- [28]: Gmelin Handbook of inorganic chemistry, 8. Edition, Springer-Verlag, Berlin, 1987, Band Mangan D 5, S. 232-34
- [28a]: Band Mangan D 7 von 1990, S. 163

- [28b]: Band Mangan D 5, S. 48
- [29]: http://www.tu-chemnitz.de/chemie/anorg/files/praktika/Praktikum_AnalytikI.pdf (TU Chemnitz)
- [30]: <http://www.microeco.unizh.ch/tools/pdf/mn.pdf> (Universität Zürich)
- [31]: Z. Marczenko, *Anal. Chim. Acta* **31** (1964), 224-32
- [32]: W. R. Dunstan and A. L. Bossi, *J. chem. soc. (London)* **73** (1898), 353
- [33]: Z. Marczenko, *Bull. Soc. Chim. France* (1964), 939-44
- [34]: F. A. Andersen and K. A. Jensen, *J. Mol. Struct.* **79** (1982), 357-60
- [35]: J. Lewis and R. G. Wilkins (Ed.): *Modern coordination chemistry*, Interscience Publishers Inc., New York, 1960, S. 235-52
- [36]: P. C. Moews, *Inorg. Chem.* **5** (1966), 5-8
- [37]: T. Matsushita, Y. Hirata and T. Shono, *Bull. Chem. Soc. Japan* **55** (1982), 108-12
- [38]: B. M. Hoffman, C. J. Weschler and F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976), 5473-82
- [39]: R. S. Banerjee and S. Basu, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27** (1965), 359 f
- [40]: B. Pradhan and D. V. Ramana Rao, *J. Indian Chem. Soc.* **58** (1981), 733-35
- [41]: Y. Yoshino, I. Taminaga et al., *Bull. Chem. Soc. Japan* **47** (1974), 2787-91
- [42]: T. S. Davis, J. P. Fackler and M. J. Weeks, *Inorg. Chem.* **7** (1968), 1994-2002
- [43]: E. C. Sañudo, V. A. Grillo et al., *Polyhedron* **20** (2001), 1269-72
- [44]: K. A. Schroeder and R. E. Hamm, *Inorg. Chem.* **3** (1964), 391-95
- [45]: S. A. Rahim and S. H. Mohamed, *Talanta* **25** (1978), 519-21
- [46]: J. I. Morrow and S. Perlman, *Inorg. Chem.* **12** (1973), 2453-55
- [47]: D. P. H. Laxen, W. Davison and C. Woof, *Geochim. Cosmochim. Acta* **48** (1984), 2107-11
- [48]: G. Brauer: *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Band 2, 2. Auflage, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1962, S. 1276
- [49]: G. Jander und E. Blasius: *Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum*, 12. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1984, S. 303
- [50]: G. Guyard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* [2] **1** (1864), 89
- [51]: F. C. Tompkins, *Trans. Faraday Soc.* **38** (1942), 131-39
- [52]: K. Dash, K. Chandrasekaran et al., *J. Chromatogr. A* **1022** (2004), 25-31
- [53]: P. Bruno, M. Caselli et al., *J. Chromatogr. A* **888** (2000), 145-50
- [54]: D. Yan, E. Stumpff und G. Schwedt, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **322** (1985), 474-79
- [55]: A. Siriraks, J. Stillian and D. Bostic, *J. Chromatogr.* **640** (1993), 371-78
- [56]: P. Jones, P. Hobbs and L. Ebdon, *Analyst* **109** (1984), 703-07
- [57]: D. Yan and G. Schwedt, *Fresenius J. Anal. Chem.* **338** (1990), 149-55
- [58]: W. Bashir, E. Tyrrell et al., *J. Chromatogr. A* **964** (2002), 113-22
- [59]: O. V. Krokhin, H. Hoshino et al., *J. Chromatogr. A* **895** (2000), 255-61
- [60]: J. Böcker: *Chromatographie*, Vogel-Verlag, Würzburg, 1997, 1. Auflage, S. 335

- [61]: C. Horvath, W. Melander et al., *Anal. Chem.* 49 (1977), 2295-2305
- [62]: A. Klingenberg and A. Seubert, *J. Chromatogr. A* 946 (2002), 91-97
- [63]: M. L. Marina, J. C. Diez-Masa and M. V. Dabrio, *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 9 (1986), 300-301
- [64]: P. Laine and R. Matilainen, *Anal. Bioanal. Chem.* 382 (2005), 1601-09
- [65]: B. W. Hoffmann and G. Schwedt, *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 5 (1982), 439-440
- [66]: O. V. Krokhin, O. V. Kuzina et al., *J. Chromatogr. A* 890 (2000), 363-69
- [67]: M. A. Arain, M. Y. Khuhawar and M. I. Bhangar, *J. Chromatogr. A* 973 (2002), 235-41
- [68]: E. B. Edward-Inatimi, *J. Chromatogr.* 256 (1983), 253-66
- [69]: L. A. Hütter: *Wasser und Wasseruntersuchung*, 3. Auflage, Verlag Moritz Diesterweg, Frankfurt, 1988, S. 335-37
- [70]: J. Luo, Q. Zhang and S. L. Suib, *Inorg. Chem.* 39 (2000), 741-47
- [71]: H. Fingerová and R. Koplík, *Fresenius J. Anal. Chem.* 363 (1999), 545-49
- [72]: R. G. Wuilloud, S. S. Kannamkumarath and J. A. Caruso, *Anal. Bioanal. Chem.* 379 (2004), 495-503
- [73]: G. Weber and P. Koniecznyński, *Anal. Bioanal. Chem.* 375 (2003), 1067-73
- [74]: G. Schwedt und K.-D. Neumann, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 194 (1992), 152-55
- [75]: R. Svendsen and W. Lund, *Analyst* 125 (2000), 1933-37
- [76]: J. J. Powell, T. J. Burden and R. P. H. Thompson, *Analyst* 123 (1998), 1721-24
- [77]: G. Alberts-Goebel, Dissertation, Technische Universität Clausthal, 2005, S. 14-18

Verzeichnis der Tabellen und Abbildungen:

Tabellen

- Tab. 1 (S. 11): Stabilität von Mangan-Oxidationsstufen und mögliche Analyseverfahren
- Tab. 2 (S. 22): Ergebnisse der ^1H - und ^{13}C -NMR-Untersuchungen von Formaldoxim in wässriger Lösung (D_2O)
- Tab. 3 (S. 25): UV/VIS-Banden literaturbekannter Mn(IV)-Komplexe im Vergleich mit dem Mangan-Formaldoximatokomplex
- Tab. 4 (S. 30): Banden im IR-Spektrum von $\text{Na}_2\text{H}[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{NO})_6]$
- Tab. 5 (S. 44): Absorptionskoeffizienten der untersuchten Mangan(III)-Komplexe
- Tab. 6 (S. 47): Zusammenstellung der Elektronenanregungsenergien $T_{2g} \rightarrow E_g$ bei verschiedenen Mn(III)-Komplexen zur Bestimmung der Ligandenstärke
- Tab. 7 (S. 60): Beispiele zur parallelen Analyse von Mn^{2+} und MnO_2
- Tab. 8 (S. 61): Absorptionsmaxima von MnO_4^{2-} in Lösung
- Tab. 9 (S. 63): Exponentielle Abnahme der Absorption einer Lösung von MnO_4^{2-} in NaOH 10 mmol/l bei 606 nm durch Disproportionierung
- Tab. 10 (S. 69): Reaktion von Permanganat mit Mn(II)-Verbindungen in verschiedenen Säuren
- Tab. 11 (S. 80): Entwicklung einer selektiven Oxidation von Mn(II) zu Mn(III) in 10%iger Phosphorsäure
- Tab. 12 (S. 85): Vergleich der Sauerstoffgehalte für zwei Wässer nach der herkömmlichen bzw. abgewandelten Bestimmungsmethode nach Winkler
- Tab. 13 (S. 87): Untersuchte manganhaltige Nahrungsergänzungsmittel und Düngemittel
- Tab. 14 (S. 87): Probenvorbereitung und durchgeführte Filtrationsschritte
- Tab. 15 (S. 89): Charakteristika der verwendeten Ionentauschersäulen
- Tab. 16 (S. 91): Ergebnisse der Extraktionen von Mangan aus verschiedenen Vitaminpräparaten und Düngemitteln
- Tab. 17 (S. 94): Ergebnisse der Mangan-Speziesuntersuchung in wässriger Lösung von Vitaminpräparaten und Düngemitteln

Abbildungen

Abb. 1 (S. 5): Katalytischer Zyklus bei der Zersetzung von Superoxidradikalen durch die Superoxid-Dismutase

Abb. 2 (S. 9): UV/VIS-Spektrum MnCl_2 3,37 mol/l in Wasser

Abb. 3 (S. 10): UV/VIS-Spektrum Mangan(III)-phosphatokomplex 2,70 mmol/l in Wasser

Abb. 4 (S. 10): UV/VIS-Spektrum MnO_2 42 mg/l in Wasser

Abb. 5 (S. 10): UV/VIS-Spektren K_2MnO_4 1,0 mmol/l in NaOH 0,1 mol/l und KMnO_4 1,0 mmol/l in Wasser

Abb. 6 (S. 20): ringförmige Struktur des Formaldehydoxims im festen Zustand

Abb. 7 (S. 21): $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -COSY-NMR-Spektrum von Formaldoxim in D_2O

Abb. 8 (S. 23): Mangan-Formaldoximatokomplex an Luft bzw. unter Inertbedingungen hergestellt

Abb. 9 (S. 25): UV/VIS-Spektren der Mangan(III)-Komplexe mit EDTA und Diethyldithiocarbamat sowie dem Mangan-Formaldoximatokomplex

Abb. 10 (S. 26): Veränderung der Kristallfeldaufspaltung in einem d^4 -System durch den Jahn-Teller-Effekt

Abb. 11 (S. 27): Ramanspektrum des Komplexes $\text{Na}_2\text{H}[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{NO})_6]$ mit grünem Nd-YAG-Laser (532 nm)

Abb. 12 (S. 29): IR-Spektrum von $\text{Na}_2\text{H}[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{NO})_6]$ als KBr-Pressling, ergänzend dazu das Spektrum im fernen Infrarot als Pressling mit Polyethylen

Abb. 13 (S. 31): Vergrößerter Ausschnitt aus dem FIR-Spektrum des Formaldoximatokomplexes

Abb. 14 (S. 35): DSC-Messung des Mangan(III)-Formaldoximatokomplexes

Abb. 15 (S. 41): Kinetische Untersuchung des Zerfalls von $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{EDTA})]^-$ durch zeitaufgelöste UV/VIS-Spektrometrie am Absorptionsmaximum (497,9 nm)

Abb. 16 (S. 43): UV/VIS-Spektrum des bei der Sauerstoffbestimmung nach Winkler gebildeten Mangan(III)-Phosphatokomplexes

Abb. 17 (S. 45): UV/VIS-Spektren der Mangan(III)-Komplexe mit F^- , Oxalat und NO_3^- in den entsprechenden Säuren, hergestellt durch Komproportionierung von Mn^{2+} und MnO_4^-

Abb. 18 (S. 45): UV/VIS-Spektren der Mangan(III)-Komplexe mit SO_4^{2-} , Trichloracetat und ClO_4^- in den entsprechenden Säuren

Abb. 19 (S. 52): Zusammenhang zwischen pH-Wert der Probe und Wartezeit zur vollständigen Bildung von Braunstein

Abb. 20 (S. 52): Zusammenhang zwischen pH-Wert der Probe und Löslichkeit des gebildeten Braunsteins

Abb. 21 (S. 53): Exponentieller Zusammenhang zwischen der Konzentration der zur Reduktion verwendeten EDTA-Lösung und der Löslichkeit des entstandenen Braunsteins

Abb. 22 (S. 54): Zusammenhang zwischen pH-Wert und Löslichkeit des Braunsteins bei der Disproportionierung von Kaliummanganat

Abb. 23 (S. 57): UV-Spektren von MnO_4^- , MnO_4^{2-} und MnO_2 mit resultierender Differenz der Spektren (Spektrum MnO_2 – [Spektrum MnO_4^- + Spektrum MnO_4^{2-}])

Abb. 24 (S. 58): Kalibration für die photometrische Bestimmung von MnO_2 hoher Löslichkeit

Abb. 25 (S. 58): Kalibration für die photometrische Bestimmung von MnO_2 mittlerer Löslichkeit

Abb. 26 (S. 59): Kalibration für die photometrische Bestimmung von MnO_2 geringer Löslichkeit

Abb. 27 (S. 62): UV/VIS-Spektrum einer vollständig in MnO_2 und MnO_4^- disproportionierten Manganatlösung

Abb. 28 (S. 63): Exponentielle Abnahme der Absorption einer Lösung von MnO_4^{2-} in NaOH 10 mmol/l bei 606 nm durch Disproportionierung

Abb. 29 (S. 64): UV/VIS-Spektrum einer manganat- und permanganathaltigen Lösung bei pH 12,5

Abb. 30 (S. 66): Formeln der auf Stabilität gegen Permanganat untersuchten Mangankomplexe

Abb. 31 (S. 67): UV/VIS-Spektren der Mn(II)-Chelatkomplexe mit NTA, DCTA und EDTA

Abb. 32 (S. 77): Kalibrierreihe der Mn(II)- und Mn(III)-EDTA-Komplexe mit der Ionenpaarchromatographie im Bereich 1,0 bis 100 mg/l

Abb. 33 (S. 81): Trennung von Mn(II) und MnO_4^- durch Oxidation des Mn(II) zum Mn(III)-Phosphatokomplex mit PbO_2

Abb. 34 (S. 81): Trennung von separat hergestelltem Mn(III)-Phosphatokomplex und MnO_4^-

Abb. 35 (S. 90): Abhängigkeit der Löslichkeit von Mangan aus den untersuchten Präparaten vom pH-Wert der Lösung

Anhang

Tabelle A 1: Einzelne Versuche zur Löslichkeit von Braunstein	108
Tabelle A 2: Liste der Nahrungsergänzungsmittel und Düngemittel mit Hersteller und Inhaltsstoffen	114

Tab. A 1: Einzelne Versuche zur Löslichkeit von Braunstein

Kennzeichnung	Ausgangsstoff	Methode	pH-Wert	Zeit zwischen Reaktionsbeginn und Filtration	c (MnO ₂) [mM]	filtrierbar (< 0,20 µm)
Reduktionen I						
08.01. A	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 2 mM Sulfit und 1 mM EDTA	ca. 7	sofort	0,99	85,9
08.01. B	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 2 mM Sulfit und 1 mM EDTA	8,0	sofort	0,97	92,7
08.01. C	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 2 mM Sulfit und 1 mM EDTA	9,0	sofort	0,98	84,2
08.01. D	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 2 mM Sulfit und 1 mM EDTA	10,0	sofort	0,97	83,9
08.01. E	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 2 mM Sulfit und 1 mM EDTA	11,0	sofort	0,98	85,7
08.01. F	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 2 mM Sulfit und 1 mM EDTA	12,0	3 min.	0,97	95,6
08.01. G	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 2 mM Sulfit und 1 mM EDTA	13,0	10 min.	0,82	8,08
08.01. H	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 2 mM Sulfit und 1 mM EDTA	14,0	10 min.	0,99	16,0
09.01. A	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 2 mM Sulfit	10,0	sofort	0,98	85,2
09.01. B	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 2 mM Sulfit und 0,1 mM EDTA	10,0	sofort	0,98	83,8
09.01. C	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 2 mM Sulfit und 0,5 mM EDTA	10,0	sofort	0,97	86,6
09.01. D	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 2 mM Sulfit und 1 mM EDTA	10,0	sofort	0,97	63,9
09.01. E	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 2 mM Sulfit und 1,2 mM EDTA	10,0	sofort	0,97	88,7
09.01. F	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 2 mM Sulfit und 1,5 mM EDTA	10,0	sofort	0,96	87,8
09.01. G	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 2 mM Sulfit	12,0	3 sec.	0,98	95,2
09.01. H	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 2 mM Sulfit und 0,1 mM EDTA	12,0	2 min.	0,98	95,6
09.01. I	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 2 mM Sulfit und 0,5 mM EDTA	12,0	30 sec.	0,97	96,1
09.01. J	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 2 mM Sulfit und 1 mM EDTA	12,0	2 min.	0,97	96,0
09.01. K	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 2 mM Sulfit und 1,2 mM EDTA	12,0	2 min.	0,97	92,4
09.01. L	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 2 mM Sulfit und 1,5 mM EDTA	12,0	4 min.	0,96	91,6
09.01. M	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 2 mM Sulfit und 2 mM EDTA	12,0	3 min.	0,96	97,9
09.01. N	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 2 mM Sulfit und 5 mM EDTA	12,0	45 sec.	0,93	93,2
09.01. O	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 2 mM Sulfit und 10 mM EDTA	12,0	sofort	0,89	95,3
09.01. P	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 2 mM Sulfit und 2 mM EDTA	13,0	5 min.	0,82	4,46
09.01. Q	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 2 mM Sulfit und 5 mM EDTA	13,0	5 min.	0,80	1,93
09.01. R	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 2 mM Sulfit und 10 mM EDTA	13,0	5 min.	0,77	0,38
09.01. S	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 2 mM Sulfit und 50 mM EDTA	13,0	sofort	0,59	98,6

Fortsetzung Tab. A 1: Einzelne Versuche zur Löslichkeit von Braunstein

Kennzeichnung	Ausgangsstoff	Methode	pH-Wert	Zeit zwischen Reaktionsbeginn und Filtration	c (MnO ₂) [mM]	filtrierbar (< 0,20 µm)
Reduktionen II						
09.01. T	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 2 mM Sulfit und 50 mM EDTA	14,0	sofort	0,66	0,069
13.01. A	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 20 mM EDTA	13,0	1 h	0,71	4,55
13.01. B	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 0,1 mM Sulfit und 20 mM EDTA	13,0	1 h	0,71	3,47
13.01. C	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 0,5 mM Sulfit und 20 mM EDTA	13,0	1 h	0,71	4,09
13.01. D	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 0,9 mM Sulfit und 20 mM EDTA	13,0	1 h	0,71	3,20
15.01. A	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 2 mM Sulfit	ca. 7	sofort	1,00	59,4
21.01. A	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 2 mM Sulfit + F- im Überschuss	8,0	sofort	0,99	21,9
21.01. B	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 2 mM Sulfit + F- im Überschuss	10,0	sofort	0,99	22,7
21.01. C	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 2 mM Sulfit + F- im Überschuss	12,0	sofort	0,83	29,0
21.01. D	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 2 mM Sulfit + F- im Überschuss	14,0	sofort	1,00	29,3
09.02. D	KMnO ₄ 0,5 mM	Reduktion mit Glycin/NaOH-Puffer 0,1 M	12,0	1 h	0,50	101,2
24.03. A	KMnO ₄ 2 mM	Reduktion mit 10 µl Diethylentriamin	ca. 10	sofort	1,98	0,098
20.04. A	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 2,7 mM DCTA	13,3	45 min.	0,91	43,6
20.04. B	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 2,7 mM DCTA	12,2	45 min.	0,91	97,2
26.04. D	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 2,7 mM NTA	12,3	30 min.	0,91	102,4
26.04. E	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 2,7 mM NTA	11,0	30 min.	0,91	101,6
05.05. A	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 0,5 g/l Diethyldithiocarbamat	13,0	sofort	1,00	0,093
05.05. B	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 0,5 g/l Diethyldithiocarbamat	11,7	sofort	1,00	94,2
05.05. C	KMnO ₄ 1 mM	Reduktion mit 0,5 g/l Diethyldithiocarbamat	ca. 7	sofort	1,00	36,6
09.02. A	K ₂ MnO ₄ 114 mg/l	Reduktion mit Glycin/NaOH-Puffer 0,1 M	12,0	30 min.	0,58	6,32
09.02. B	K ₂ MnO ₄ 120 mg/l	Reduktion mit Glycin/NaOH-Puffer 0,1 M	11,0	1 h	0,61	21,5
08.03. B	K ₂ MnO ₄ 116 mg/l	Reduktion mit Methanol	13,0	2 h	0,59	0,028
08.03. C	K ₂ MnO ₄ 231 mg/l	Reduktion mit Methanol	ca. 7	1,5 h	1,17	3,74

Fortsetzung Tab. A 1: Einzelne Versuche zur Löslichkeit von Braunstein

Kennzeichnung	Ausgangsstoff	Methode	pH-Wert	Zeit zwischen Reaktionsbeginn und Filtration	c (MnO ₂) [mM]	filtrierbar (< 0,20 µm)
Disproportionierungen I						
09.02. C	K ₂ MnO ₄ 95 mg/l	Disproportionierung in verd. NaOH	12,0	1 h	0,16	14,1
10.02. A	K ₂ MnO ₄ 95 mg/l	Disproportionierung in verd. NaOH + 1 mM Tetrabutylammoniumhydroxid (Bu ₄ NOH)	12,0	1 h	0,16	16,3
10.02. B	K ₂ MnO ₄ 110 mg/l	Disproportionierung in verd. NaOH + 1 mM Hexadecyltrimethylammoniumchlorid	12,0	1 h	0,19	4,81
12.02. A	K ₂ MnO ₄ 270 mg/l	Disproportionierung in verd. NaOH/Essigester = 1:1 + 30 mM Bu ₄ NOH	13,0	sofort	0,46	0,14
12.02. B	K ₂ MnO ₄ 250 mg/l	Disproportionierung in verd. NaOH/Essigester = 1:1 + 30 mM Bu ₄ NOH	14,0	1 min.	0,42	0,032
24.02. A	K ₂ MnO ₄ 225 mg/l	Disproportionierung in verd. NaOH/Toluol = 1:1 + 30 mM Bu ₄ NOH	13,0	5 min.	0,38	22,5
24.02. B	K ₂ MnO ₄ 320 mg/l	Disproportionierung in verd. NaOH/Dichlormethan = 1:1 + 30 mM Bu ₄ NOH	13,0	5 min.	0,54	14,2
02.03. A	K ₂ MnO ₄ 220 mg/l	Disproportionierung in IC-Eluent: Carbonatpuffer 50 mM, 2 % Acetonitril, 0,8 mM p-Cyanophenol	9,8	sofort	0,37	59,3
03.03. A	K ₂ MnO ₄ 125 mg/l	Disproportionierung in 5 mM Na ₂ CO ₃	11,1	5 min.	0,21	18,3
03.03. B	K ₂ MnO ₄ 120 mg/l	Disproportionierung in 250 mM Na ₂ CO ₃	11,5	5 min.	0,20	35,4
03.03. C	K ₂ MnO ₄ 125 mg/l	Disproportionierung in 125 mM Na ₂ CO ₃ + 0,5 M NaCl	11,4	5 min.	0,21	44,8
04.03. A	K ₂ MnO ₄ 110 mg/l	Disproportionierung in 242 mM Na ₂ CO ₃ + 3,2 mM NaOH	11,7	5 min.	0,19	29,2
04.03. B	K ₂ MnO ₄ 240 mg/l	Disproportionierung in 234 mM Na ₂ CO ₃ + 6,3 mM NaOH	11,8	5 min.	0,41	8,14
05.03. A	K ₂ MnO ₄ 120 mg/l	Disproportionierung in 219 mM Na ₂ CO ₃ + 12,6 mM NaOH	12,1	1 h	0,20	35,4

Fortsetzung Tab. A 1: Einzelne Versuche zur Löslichkeit von Braunstein

Kennzeichnung	Ausgangsstoff	Methode	pH-Wert	Zeit zwischen Reaktionsbeginn und Filtration	c (MnO ₂) [mM]	filtrierbar (< 0,20 µm)
Disproportionierungen II						
08.03. A	K ₂ MnO ₄ 130 mg/l	Disproportionierung in 237 mM Na ₂ CO ₃ + 25,1 mM NaOH	12,4	1 h	0,22	27,9
08.03. D	K ₂ MnO ₄ 215 mg/l	Disproportionierung in Acetonitril/H ₂ O = 5:1	ca. 7	1,5 h	0,36	7,09
16.04. B	Mn(III)EDTA 0,42 mM	Disproportionierung in verd. NH ₃	11,5	sofort	0,21	31,7
16.04. C	Mn(III)EDTA 0,42 mM	Disproportionierung in verd. NaOH	12,6	sofort	0,21	99,7
Komproportionierungen I						
17.03. A	KMnO ₄ 1,94 mM + MnCl ₂ 2,91 mM	Komproportionierung in Wasser	ca. 7	1 h	4,85	1,96
02.06. A	KMnO ₄ 1 mM + MnCl ₂ 170 mM	Komproportionierung in 1 M HCl	0,0	5 min.	2,50	79,6
03.06. A	KMnO ₄ 1 mM + MnCl ₂ 170 mM	Komproportionierung in 1 M HClO ₄	0,0	5 min.	2,50	68,3
03.06. B	KMnO ₄ 1 mM + MnCl ₂ 170 mM	Komproportionierung in 1 M Trichloressigsäure	0,4	15 min.	2,50	72,0
03.06. C	KMnO ₄ 1 mM + MnCl ₂ 170 mM	Komproportionierung in 1 M p-Toluolsulfonsäure	0,0	15 min.	2,50	59,7
26.04. A	KMnO ₄ 3 mM + Mn(II)DCTA 4,5 mM	Komproportionierung in verd. NaOH	13,0	30 min.	7,43	10,3
26.04. B	KMnO ₄ 3 mM + Mn(II)DCTA 4,5 mM	Komproportionierung in verd. NH ₃	11,7	30 min.	7,43	97,8

Fortsetzung Tab. A 1: Einzelne Versuche zur Löslichkeit von Braunstein

Kennzeichnung	Ausgangsstoff	Methode	pH-Wert	Zeit zwischen Reaktionsbeginn und Filtration	c (MnO ₂) [mM]	filtrierbar (< 0,20 µm)
Komproportionierungen II						
26.04. C	KMnO ₄ 3 mM + Mn(II)DCTA 4,5 mM	Komproportionierung in verd. HCl	2,0	30 min.	7,43	68,3
27.04. A	KMnO ₄ 3 mM + Mn(II)NTA 4,5 mM	Komproportionierung in verd. NaOH	13,0	5 min.	7,43	9,89
27.04. B	KMnO ₄ 3 mM + Mn(II)NTA 4,5 mM	Komproportionierung in verd. NH ₃	11,7	5 min.	7,43	0,77
27.04. C	KMnO ₄ 3 mM + Mn(II)NTA 4,5 mM	Komproportionierung in verd. HCl	2,0	5 min.	7,43	26,5
26.07. A	KMnO ₄ 1 mM + Mn(II)EDTA 1 mM	Komproportionierung in 5 mM HF	2,9	15 min.	1,67	93,6
26.07. B	KMnO ₄ 1 mM + Mn(II)EDTA 1 mM	Komproportionierung in 2 mM HF	3,2	15 min.	1,67	34,3
02.09. A	KMnO ₄ 0,35 mM + Maneb 278 mg/l	Komproportionierung in Wasser	ca. 7	sofort	0,88	6,71
16.04. A	KMnO ₄ 1 mM + Mn(III)EDTA 0,42 mM	Komproportionierung in Wasser	ca. 7	sofort	1,39	22,8
11.05. A	KMnO ₄ 1 mM + Mn(III)DDC 5 mg/l	Komproportionierung in verd. NH ₃ /Chloroform	11,7	sofort	0,60	88,7
11.05. B	KMnO ₄ 1 mM + Mn(III)DDC 5 mg/l	Komproportionierung in Acetatpuffer/Chloroform	5,6	sofort	0,60	55,2
11.05. C	KMnO ₄ 1 mM + Mn(III)DDC 5 mg/l	Komproportionierung in verd. HNO ₃ /Chloroform	1,6	sofort	0,60	22,0

Fortsetzung Tab. A 1: Einzelne Versuche zur Löslichkeit von Braunstein

Kennzeichnung	Ausgangsstoff	Methode	pH-Wert	Zeit zwischen Reaktionsbeginn und Filtration	c (MnO ₂) [mM]	filtrierbar (< 0,20 µm)
Oxidationen						
29.04. A	MnCl ₂ 5 mM	Oxidation mit K ₂ S ₂ O ₈ 5 mM in NaOH 25 mM	12,4	2 min.	5,00	2,49
09.08. A	Maneb 200 mg/l	Oxidation durch Luft in 10 mM NaOH	12,0	1 h	0,75	0,89
29.04. B	Mn(III)FD 20 mg/l	Oxidation mit K ₂ S ₂ O ₈ 5 mM in verd. NH ₃	11,2	2 min.	0,36	99,5
Abkürzungen: Maneb: Mangan-(ethylenbis-)dithiocarbamat; Mn(III)EDTA: [Mn ^{III} (EDTA)(H ₂ O)]; Mn(II)DCTA: [Mn(DCTA)] ²⁻ ; Mn(II)NTA: [Mn(NTA) ₂] ⁴⁻ ; Mn(II)EDTA: [Mn(EDTA)(H ₂ O)] ²⁻ ; Mn(III)DDC: [Mn ^{III} (DDC) ₂]; Mn(III)FD: [Mn ^{III} (FD) ₆] ³⁻						

Tab. A 2: Liste der Nahrungsergänzungsmittel und Düngemittel mit Hersteller und Inhaltsstoffen

Präparat	Mangangehalt (laut Hersteller)	Hersteller bzw. Verkäufer	Inhaltsstoffe (laut Hersteller)
AboPharma Brausetabletten	2,0 mg/Tablette = 444 ppm als Mn(II)gluconat	Abo Pharma GmbH, Essen	Zitronensäure, Ca ₂ HPO ₄ , NaHCO ₃ , MgCO ₃ , Na ₂ CO ₃ , Stärke, Aromen, Vitamin C, Cyclamat, Saccharin, KCl, Ca ₃ (PO ₄) ₂ , Fe(II)-gluconat, Zn-gluconat, Nicotinamid, K ₃ PO ₄ , Vitamin E, Selenhefe, Calciumpantothenat, NaCl, Cu(II)-gluconat, Vitamin A-Acetat, Vitamin B ₆ , Vitamin B ₂ , Vitamin D ₃ , Vitamin B ₁ , β-Carotin, Folsäure, Biotin, KI, CrCl ₃ , Na ₂ MoO ₄ , SiO ₂ , Vitamin K ₁ , Vitamin B ₁₂ .
Abtei Mineralkapseln	0,27 mg/Kapsel = 328 ppm als Mn(II)sulfat	GlaxoSmithKline Consumer Healthcare GmbH & Co. KG, Bühl	Sojaöl, pflanzliche Fette, Gelatine, Ca ₃ PO ₄ , Glycerin, Vitamin C, Niacin, Selen-Aminosäurekomplex, Vitamin B ₁ , Calciumpantothenat, Bienenwachs, Vitamin E, Vitamin B ₆ , Eisen(II)gluconat, Lecithin, MgO, Vitamin B ₁₂ , Eisenoxid, Vitamin A, Vitamin B ₂ , Inositol, Aroma, ZnSO ₄ , Vitamin D ₃ , NaF, Chrom-Aminosäurekomplex, Folsäure, Na ₂ MoO ₄ , CuSO ₄ , Biotin, NaI, Vitamin K
Abtei Mineral-tabletten	0,25 mg/ Tablette = 448 ppm als Eiweißkomplex	wie oben	CaMg(CO ₃) ₂ , Ca ₂ HPO ₄ , Cellulose, MgO, Multimineral-Eiweiß-Chelatkomplex, Magnesiumstearat, Akaziengummi, SiO ₂ , Lackharz
Biovit A - Z Mineral-tabletten	1,2 mg/Tablette = 808 ppm als Mn(II)sulfat	Biovital Vertriebs GmbH, Köln	Ca ₂ HPO ₄ , MgO, Cellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, KCl, Vitamin C, Mono- und Diglyceride, Nicotinsäureamid, Eisen(II)-fumarat, ZnO, Vitamin E, Calciumpantothenat, β-Carotin, Gelborange S, Cochenillerot A, TiO ₂ , Eisenoxid, Stearinsäure, CuSO ₄ , Vitamin B ₆ , SiO ₂ , Vitamin B ₁ , Vitamin B ₂ , Vitamin A, Folsäure, KI, Biotin, CrCl ₃ , Na ₂ MoO ₄ , Na ₂ SeO ₃ , Vitamin K, Vitamin D ₃ , Vitamin B ₁₂

Fortsetzung Tab. A 2: Liste der Nahrungsergänzungsmittel und Düngemittel mit Hersteller und Inhaltsstoffen

Präparat	Mangangehalt (laut Hersteller)	Hersteller bzw. Verkäufer	Inhaltsstoffe (laut Hersteller)
Dr. Pandalis Bärlauch- Mangan- Kapseln	1 mg/Kapsel = 2450 ppm "pflanzlich gebunden"	Dr. Pandalis Naturprodukte, Glandorf	Bärlauchblätter, Hagebutten, manganreiche Bierhefe, Gelatine
Etisso Langzeitdünger	500 ppm als Mn(II)sulfat	frunol innovation Produktions- und Vertriebs-GmbH, Unna	enthält u.a. Ammonium, Citrat, Borat, CuSO ₄ , ZnSO ₄ , Eisensulfat, Molybdat (16% N, 14% K ₂ O, 11% P ₂ O ₅)
Fleurelle Düngestäbchen	310 ppm	Maier-Samen, Bodenkirchen	organisch-mineralischer Dünger, enthält u.a. Bor, Eisen, Kupfer, Zink, MgO (5% N, 9% K ₂ O, 6% P ₂ O ₅)

Anmerkung: Die Inhaltsangabe der Hersteller wurde, wo es sinnvoll war, der Übersichtlichkeit halber in chemische Formeln übertragen. Die Reihenfolge der Inhaltsstoffe gibt ihre Konzentration im Präparat wieder.

Lebenslauf

4. Dezember 1978: Geboren in Aschaffenburg
- Sept. 1988 – Juni 1997: Besuch des mathematisch-naturwissenschaftlichen Hermann-Staudinger-Gymnasiums in Erlenbach am Main
- Okt. 1997 - Okt. 1998: Zivildienst in der Behindertenwerkstatt Schmerlenbach
- Nov. 1998 – Okt. 2000: Studium der Chemie an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg; Vordiplom
- Okt. 2000 – Mai 2003: Studium der Chemie (Fachrichtung Umweltchemie) an der Universität Leipzig
- August/Sept. 2001: Industriepraktikum in der analytischen Abteilung der Acordis AG, Obernburg
- Okt. 2002 – April 2003: Diplomarbeit bei Prof. Dr. H. Herrmann am Institut für Troposphärenforschung Leipzig e.V.; Thema: „Bestimmung von Metallen in Aerosolpartikeln und Wolkenwasser“
- 13.05.2003: Abschluss des Universitätsstudiums als Diplom-Chemiker
- seit Juli 2003: Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Clausthal