

MOLYBDÄN(VI)- UND WOLFRAM(VI)-CHELATE MIT DIPHENOLEN

M. BARTUŠEK

Institut für analytische Chemie,
 Purkyně-Universität, 611 37 Brno

Prof. Dr. A. Okáč, korrespondierendem Mitglied der Tschechoslowakischen Akademie der
 Wissenschaften zum 70. Geburtstag gewidmet.

Eingegangen am 24. Jänner 1972

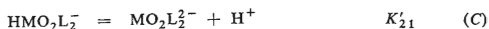
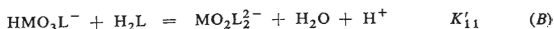
Die Reaktionen von Molybdän(VI) und Wolfram(VI) mit Brenzcatechin, Pyrogallol und anderen *o*-Diphenolen in wäßrigen Lösungen bei pH 1–7 wurden photometrisch und durch potentiometrische pH-Messungen verfolgt. Es wurden die unter Teilnahme der Komplexionen $\text{MO}_2\text{L}_2^{2-}$, HMO_2L_2^- und HMO_3L^- eintretenden Gleichgewichte untersucht und Werte der Gleichgewichtskonstanten bestimmt. Auf die Möglichkeit der analytischen Ausnutzung dieser Chelate wird hingewiesen.

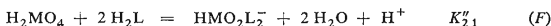
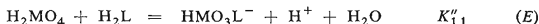
In neutralen Molybdatlösungen wird in Gegenwart von Brenzcatechin gelbe Verfärbung gebildet. Das von Halmekoski¹ vorgeschlagene Gleichgewicht (A) (Ladungen der Ionen werden zwecks Vereinfachung unterlassen) wurde später von uns bestätigt². Brenzcatechinderivate reagieren auf ähnliche Weise³. Diese Reaktionen sind sowohl für photometrische Bestimmung von Diphenolen als auch von Molybdat geeignet. In schwach sauren Lösungen bildet Molybdat mit *o*-Diphenolen 1 : 1-Komplexe^{2,4}. Die Gleichung (B) beschreibt die grundsätzliche azidobasische Reaktion des Anions MO_2L_2^- .

Die Ionenassoziate des Komplexes HMO_2L_2^- mit organischen Onium-Kationen lassen sich aus sauren Lösungen in organische Lösungsmittel extrahieren⁵. Chromotropsäure (H_2R) reagiert mit Molybdat auf ähnliche Weise, wie *o*-Diphenole, wobei in wäßrigen Lösungen bei pH 2–6 die Bildung von Komplexen HMO_3R und MO_2R_2 beobachtet wurde⁶. Neutrale brenzcatechin-haltige Wolframatlösungen sind schwach gelb verfärbt. Auch für W(VI) gilt das Gleichgewicht (A), der entstehende Komplex ist stabiler^{1,2} und absorbiert Licht bei kleineren Wellenlängen als die entsprechende Mo(VI)-Verbindung. Brenzcatechinderivate reagieren auch in diesem Falle ähnlicherweise¹. In schwach sauren Wolframatlösungen mit *o*-Diphenolen wurden 1 : 1-Komplexe nachgewiesen⁴.

Die Untersuchung der Mo(VI)- und W(VI)-Komplexe in schwach sauren Lösungen wird in beträchtlichem Maße durch die Bildung von mehrkernigen hydrolytischen Produkten von Mo(VI) bzw. W(VI) kompliziert^{7,8}, die auch bei niedrigen c_M -Werten ($< 10^{-3}\text{M}$) entstehen dürfen.

Es werden folgende Reaktionsschemen in Betracht genommen:





Die Ladungen der in Gleichungen (A)–(F) angeführten Ionen gelten, falls der Ligand H_2L eine Molekel bedeutet (z.B. Brenzcatechin, Pyrogallol, 2,3-Dihydroxynaphthalin). Handelt es sich um sulfonierte Diphenole, wie z. B. 2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure, so besitzen die Komplexionen eine größere negative Ladung.

THEORETISCHER TEIL

Wenn sich in den Lösungen lediglich die Gleichgewichte (B) und (C) einstellen, so gilt Beziehung (I) für die Größe \bar{z} , die die durchschnittliche Anzahl der bei der Reaktion abgespaltenen Protonen⁹ angibt, bezogen auf das zweiwertige Anion MO_4 . Falls die Protonen auf das Molybdatanion gebunden werden, wird der Wert von \bar{z} negativ.

$$\bar{z} = (-[HMO_2L_2] - [HMO_3L])/([MO_2L_2] + [HMO_2L_2] + [HMO_3L]). \quad (1)$$

Wenn man als $[H_A]$ denjenigen Wert von $[H]$ bezeichnet, bei dem $\bar{z} = -0,5$ wird, läßt sich der Ausdruck (1) nach Einführen der Konstanten zu (2) umformen:

$$1/[H_A] = 1/K'_{21} + 1/K'_{11}[H_2L] \quad (2)$$

$$1/[H_A] = f(1/[H_2L]). \quad (3)$$

Die graphische lineare Transformation (3) ermöglicht die Bestimmung der Konstantenwerte K'_{11} und K'_{21} aus der Tangente und dem durch die Gerade beschränkten Interzept. Falls es sich in dem untersuchten System das einzige Gleichgewicht (B) einstellt, wird die Abhängigkeit (4) linear und die Tangente $\text{tg } \beta = [\Delta \log \bar{z} : (-1 - \bar{z})]/[\Delta(\text{pH} + \log [H_2L])]$ wird Eins. Der Konstantenwert K'_{11} läßt sich nachher aus der Gleichung (5) ableiten:

$$\log \bar{z}/(-1 - \bar{z}) = f(\text{pH} + \log [H_2L]) \quad (4)$$

$$\text{p}K'_{11} = \text{p}H_A + \log [H_2L]. \quad (5)$$

Bei der photometrischen Untersuchung des Systems geht man aus der allgemeinen Gleichung (D) aus, wo XY_y den durch Anlagerung von Y-Gruppen an das Teilchen X entstehenden Komplex bedeutet. X kann entweder einfaches Ion oder ein Komplex

mit kleinerer Ligandenanzahl sein. Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion läßt sich in Gl. (6) mit Hilfe der Extinktion A für einheitliche Schichtdicke, der molaren Extinktionskoeffizienten ε_1 und ε_2 der Verbindungen X und XY_y und der Gesamtkonzentrationen c_A und c_Y ausdrücken:

$$K = \frac{[XY_y] \cdot [H]^h}{[X] \cdot [Y]^y} = \frac{A - \varepsilon_1 c_x}{\varepsilon_2 c_x - A} \cdot \frac{[H]^h}{[Y]^y} \quad (6)$$

Wenn sich in der Lösung das einzige Gleichgewicht (D) einstellt, so ermöglicht die lineare graphische Transformation (7) die Berechnung der beiden unbekanntenen Größen K und ε_2 mit der Kenntnis der sonstigen Werte. Die aus der Gleichung (8) abgeleitete Abhängigkeit (7) ist nur dann linear, wenn richtige Werte der Exponenten h und y eingesetzt werden:

$$A/c_x = f\{(\varepsilon_1 c_x - A) [H]^h / [Y]^y c_x\} \quad (7)$$

$$A/c_x = \varepsilon_2 + (\varepsilon_1 c_x - A) [H]^h / [Y]^y K c_x \quad (8)$$

EXPERIMENTELLER TEIL

Reagenzien. Brenzcatechin und Pyrogallol wurden durch Destillation in Stickstoffatmosphäre gereinigt. Die sonstigen verwendeten Chemikalien waren durchweg analysenreine Präparate (Lachema, Brno). Brenzcatechin- bzw. Pyrogallollösungen wurden aus genauen Einwaagen täglich frisch zubereitet. $0,02M-H_2MoO_4$ wurde aus $0,1M-Na_2MoO_4$ durch Ionenaustausch auf einer 100 ml von Katex S in Wasserstoffform enthaltenden Säule und anschließendes Waschen mit 1500 ml Wasser hergestellt. Die Konzentration dieser Lösung wurde alkalimetrisch gegen Phenolphthalein und durch Titration mit $0,05M-Pb(NO_3)_2$ ($s.^{10}$) ermittelt. Konzentration der $0,04M$ Stammlösung von Natriumwolframat wurde gewichtsanalytisch mittels 8-Hydroxychinolinolins ermittelt.

Potentiometrische Untersuchungen. Die für die Titrations benutzte $0,1M$ -Lösung von NaOH wurde durch Verdünnen von 50% NaOH zubereitet. Die Titrations wurden bei $25,0 \pm 0,1^\circ C$ und in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Zur Einstellung der Ionenstärke $I = 0,1$ diente KNO_3 . Das pH-Meter PHM-22-SE (Radiometer, Kopenhagen) mit Glas- und gesättigter Kalomel-elektrode wurde mit Hilfe eines durch Hersteller gelieferten Phosphatpuffers mit pH 6,50 geeicht. Zu den titrierten, mit verdünnter Salpetersäure angesäuerten Lösungen (c_{HNO_3} ungefähr $2 \cdot 10^{-3} M$) mit Anfangsvolumen 200 ml wurden höchstens 20 ml $0,1M$ -NaOH hinzugefügt. Da die angesäuerten Lösungen von W(VI) mit Phenolen nur langsam reagieren, wurden in diesem Fall vorerst die Lösungen beider Komponenten zusammengebracht und erst nachher die Säure zugegeben. Jede Titration wurde wenigstens zweimal durchgeführt, bei reproduzierten Titrations unterschieden sich die ermittelten pH-Werte höchstens um 0,02 pH-Einheit. Es wurden stets Serien von Lösungen mit gleichen Konzentrationen titriert, die vorerst nur Salpetersäure, nachher dieselbe Säure und eine von den Komponenten und zuletzt ihr Gemisch enthielten. Aus den Differenzen der zum Erreichen desgleichen pH-Wertes benötigten Basenmengen wurden die \bar{z} -Werte errechnet.

Photometrische Messungen. Photometrische Messungen wurden mit Hilfe des Gerätes Spektromom 201 (Ungarn) mit 1 cm-Küvetten bei $21 \pm 2^\circ\text{C}$ und $I = 0,1$ (KNO_3) durchgeführt. Die Elektrophorese in der Anordnung nach Jokl¹¹ auf dem Papier Schleicher-Schüll 2 040 A dauerte 30–45 min bei einem Voltagegradient von 9V/cm. Als Indikator der Elektrosmose diente $\text{Hg}(\text{CN})_2$, als Beweglichkeitsstandard das Kation $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

VERBINDUNGEN VON Mo(VI)

Bei den Titrationen von Mo(VI) in Abwesenheit von Komplexbildnern wurde der pH-Bereich 2,6–9,0 bei Metallkonzentrationen c_M von 0,502, 1,003, 1,505 und 2,006 mmol/l verfolgt. Die \bar{z} -Werte variierten in diesem Falle in Grenzen $-1,9-0$, wobei der Ausgangsverbindung H_2MoO_4 $\bar{z} = -2$ und dem Anion MoO_4^{2-} $\bar{z} = 0$ entspricht. Unterhalb von pH 2,5 wiegen in der Lösung die Teilchen H_2MoO_4 bzw. $(\text{H}_2\text{MoO}_4)_n$ vor, oberhalb von pH 6 dagegen MoO_4^{2-} . Die elektrisch nicht geladenen Teilchen wurden auch elektrophoretisch im Medium von 0,1 bzw. 0,01M- HNO_3 in Abwesenheit von Komplexbildnern nachgewiesen. Während der Titration stellt sich der pH-Wert früher als in 3 min ein. Die Bildungsfunktion $\bar{z}(\text{pH})$ ist von c_M -Werten abhängig. Typische Kurve ist in Abb. 1 zu ersehen. Bei höheren c_M -Werten die Kurve zu höheren pH-Werten verschoben. $(\Delta \text{pH}/\Delta \log c_M)\bar{z} = \text{konst.}$ erreicht den Wert von 0,6 bei $\bar{z} = -0,5$ bis $-1,0$, was auf die Gegenwart von mehrkernigen Teilchen schließen läßt^{2,6}.

System Mo(VI)–Brenzcatechin

Potentiometrische Messungen. Durch Zusatz von Brenzcatechin zur Lösung von Molybdänsäure wird der pH-Wert der Mischung erhöht. Die in Tabelle I angeführten Werte von $-\log [\text{H}^+]$ wurden nach Eichung der pH-Meters mit Hilfe von 0,01 bis 0,001M- HNO_3 abgelesen. Bei der Reaktion von Brenzcatechin mit $5 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3}\text{M}$ Lösungen der Molybdänsäure wird 1 Mol H^+ je 1 Mol H_2MoO_4 freigesetzt. Dies weist auf den Verlauf der Reaktionen (E) bzw. (F) hin. Die Angaben der Tabelle I lassen ersehen, daß man auf diese Weise die Molybdänsäurekonzentration bestimmen dürfte, jedoch nur in Abwesenheit von anderen Säuren. Für diese Messungen ist eine 0,2M Brenzcatechinelösung optimal. Eine Änderung von c_L hat nur kleine Abweichungen des $-\log [\text{H}^+]$ -Wertes zur Folge, durch Zunahme von c_L wird der Säuregrad sehr schwach erhöht (Tab. I).

Es wurden Lösungen mit $c_L = 0,1\text{M}$ und dergleichen c_M -Werten, wie in vorangehenden Versuchen titriert. Die durch eine Änderung von c_M hervorgerufene Verschiebung der Kurven $\bar{z}(\text{pH})$ ist wesentlich kleiner, als in Abwesenheit von Brenzcatechin, $(\Delta \text{pH}/\Delta \log c_M) = 0,2$ bei $\bar{z} = -0,5$. Bei der Bildung von ausschließlich einkernigen Verbindungen sollte dieser Wert gleich Null sein. Dies läßt darauf schließen, daß in Anwesenheit eines Chelatbildners die Bildung von

mehrkernigen Verbindungen weitgehend unterdrückt wird, und daß vorwiegend einkernige Komplexe entstehen. Deshalb wurden sämtliche weitere Messungen mit einer einzigen Molybdänkonzentration $1,505 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ durchgeführt. Die Brenzcatechinkonzentrationen in titrierten Lösungen sind in Tabelle II angeführt, die ermittelten Kurven $\bar{z}(\text{pH})_{c_L = \text{konst}}$ sind in Abb. 1 zu ersehen. Der gemäß der Beziehung (5) (Methode A) errechnete $\text{p}K'_{11}$ -Wert nimmt mit ansteigender Ligandenkonzentration zu. Die Richtungslinie der logarithmischen Abhängigkeit $\text{tg } \beta$ besitzt einen Wert nahe von Eins. Die Veränderlichkeit der gemäß (5) berechneten $\text{p}K'_{11}$ -Werte deutet darauf hin, daß die experimentellen Ergebnisse nicht nur durch den Verlauf der Reaktion (B) erklärt werden können, obwohl dieses Gleichgewicht in den verfolgten Lösungen sehr ausgeprägt zum Vorschein kommt. Die Transformation (2) wird unter der Voraussetzung des gleichzeitigen Verlaufes von Reaktionen (B) und (C) abgeleitet. Die Gerade in Abb. 2 beweist die Rich-

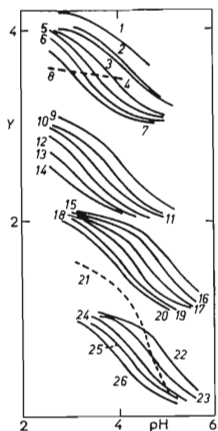


ABB. 1

Kurven $\bar{z} = f(\text{pH})$ der Systeme Wolfram (1–14) bzw. Molybdät (15–20) und Brenzcatechin (1–7, 15–20) und Pyrogallol (9–14), (22–26)

$Y = -\bar{z} + 3$ (1–7), $Y = -\bar{z} + 2$ (8–14),
 $Y = -\bar{z} + 1$ (15–20), $Y = -\bar{z}$ (21–26).
 $c_M, 10^{-3} \text{ mol/l:}$ 1,485 (1–14), 1,505 (15–26)
 $c_L, 10^{-3} \text{ mol/l:}$ 0 (8, 21), 12,5 (9, 15, 22),
 17,5 (1), 22,5 (2), 25,0 (3, 10, 16, 23), 50,0
 (4, 11, 17, 24), 100 (5, 12, 18, 25), 187
 (6, 13, 19, 26) a 374 (7, 14, 20).

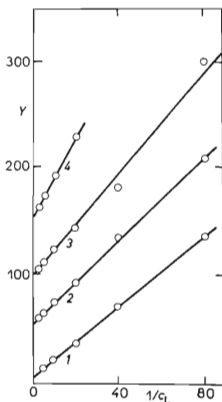


ABB. 2

Abhängigkeit $[\text{H}_A]^{-1} = f([\text{H}_2\text{L}]^{-1})$ gemäß Transformation (3) für die Systeme Molybdät (1, 2) bzw. Wolfram (3, 4) mit Brenzcatechin (2, 4) und Pyrogallol (1, 3)

$Y = 10^{-3} \cdot [\text{H}_A]^{-1}$ (1); $Y - 50 = 10^{-3} \cdot [\text{H}_A]^{-1}$ (2); $Y - 100 = 10^{-2} \cdot [\text{H}_A]^{-1}$ (3)
 $Y - 150 = 10^{-2} \cdot [\text{H}_A]^{-1}$ (4); $c_M 10^{-3} \text{ mol:}$
 : 1,505 (1, 2), 1,485 (3, 4).

TABELLE I

Azidität der Molybdänsäurelösungen allein und in Gegenwart von Brenzcatechin
 $I = 0,1$ (KNO_3), 25°C .

$-\log c_M$	$-\log [H]$	$-\log [H] + \log c_M$	$-\log c_M$	$-\log [H]$	$-\log [H] + \log c_M$
3,69 ^a	3,60	-0,09	2,39	2,41	+0,02
3,39	3,35	-0,04	2,31	2,34	+0,03
3,21	3,19	-0,02			
3,09	3,09	0	3,09 ^b	3,41	+0,32
2,99	3,00	+0,01	2,79 ^b	3,17	+0,38
2,91	2,91	0	2,61 ^b	2,98	+0,37
2,79	2,81	+0,02			
2,69	2,73	+0,04	3,09 ^c	3,14	+0,05
2,61	2,64	+0,03	3,09 ^d	3,11	+0,02
2,54	2,57	+0,03	3,09 ^e	3,09	0
2,49	2,50	+0,01	3,09 ^f	3,03	-0,06
2,44	2,45	+0,01			

^a c_L 0,2M, ^b c_L 0, ^c c_L 0,04M, ^d c_L 0,10M, ^e c_L 0,20M, ^f c_L 0,4 M.

tigkeit dieser Voraussetzung und ermöglicht die Bestimmung von pK'_{11} und pK'_{21} (Tab. II Methode B).

Photometrische Messungen. In Lösungen mit Reagenzüberschuß wurde die pH-Abhängigkeit der Extinktion bei konstantem $c_M = 2 \cdot 10^{-4}\text{M}$ und bei c_L 0,04 und 0,1M im pH-Bereiche 1–7 verfolgt. Auf der pH-Kurve erscheint ein deutliches Plateau bei $\text{pH} > 5$ mit dem Extinktionswert A_2 und ein zweites Plateau bei $\text{pH} 2-3$ mit dem Extinktionswert A_1 . Bei den verwendeten Wellenlängen 360, 380 und 400 nm gilt es $A_2 > A_1$. Beim Anstieg des Säuregrades kommt es bei $\text{pH} < 2$ zur weiteren Extinktionsabnahme, bei $\text{pH} < 1$ werden die Lösungen farblos. Eine Änderung von c_L beeinflusst den A_2 -Wert in geringem Maße, jedoch steigt dabei der A_1 -Wert. Für höhere c_L -Werte ist die pH-Kurve in den mehr sauren Bereich verschoben. Die beiden Äste der pH-Kurve (bei $\text{pH} < 2$ und im pH-Bereiche 3–5) wurden mit Hilfe der Transformation (7) analysiert, unter der Voraussetzung, daß sich in der Lösung ein einziges Gleichgewicht einstellt. Die beiden Äste entsprechen den Reaktionen, bei den ein Proton abgespalten wird und Reagensanlagerung erfolgt. Dies läßt auf den Verlauf der Reaktion (B) bei $\text{pH} 3-5$ und der Reaktion (E) bei $\text{pH} < 2$ schließen. Die Abhängigkeit $\log (A_2 - A)/(A - A_1) = f(\text{pH})$ bei konstanten Werten von c_L und c_M und bei $\text{pH} 3-5$ ist linear mit der Tangente gleich Eins. Der pH_A -Wert, für den es gilt $A_2 - A = A - A_1$ wurde aus der graphischen Darstellung abgelesen und in den Ausdruck (5) eingesetzt. Es ergab sich $pK'_{11} = 2,64$ bzw. 2,55 für c_L 40 bzw. 100 mmol/l. Auf ähnliche Weise wurde auch der andere Ast bei $\text{pH} < 2$ analysiert. Auch in diesem Falle ist die Abhängigkeit $\log A/(A_1 - A) = f(\text{pH})$ bei konstanten Werten von c_L und c_M geradlinig und die entsprechende Tangente beträgt Eins. Für die Werte von pK'_{11} wurde $-0,02$ ($c_L = 0,04\text{M}$) bzw. $+0,02$ ($c_L = 0,1\text{M}$) gefunden. Die durch die Analyse einerseits des ansteigenden Astes ($\text{pH} 1-2$) andererseits des sinkenden Astes der Kurve im pH-Bereiche 5–3 errechneten Werte von A_1

TABELLE II
Komplexeleichgewichte in Systemen von Mo(VI) ($1,505 \cdot 10^{-3}$ M) und W(VI) ($1,485 \cdot 10^{-3}$ M) mit Brenzcatechin und Pyrogallol

c_L 10^{-3} mol/l	Mo						W											
	Brenzcatechin			Pyrogallol			Brenzcatechin			Pyrogallol								
	pH _A	pK' ₁₁	tg β	pH _A	pK' ₁₁	tg β	pH _A	pK' ₁₁	tg β	pH _A	pK' ₁₁	tg β						
374	3,99	3,56	1,07															
187	4,15	3,42	1,11	4,13	3,40	1,04				3,10	2,67	1,05	2,77	2,34	0,73			
100	4,39	3,39	1,23	4,33	3,33	1,07				3,37	2,64	1,07	3,08	2,35	0,92			
50	4,64	3,34	1,28	4,55	3,25	1,23				3,61	2,61	1,07	3,36	2,36	1,07			
25	4,93	3,33	1,19	4,85	3,25	1,19				3,89	2,59	1,02	3,63	2,33	1,07			
22,5							Methode A			4,32	2,72	0,93	3,91	2,31	1,04			
17,5										4,42	2,77	1,00						
12,5	5,20	3,30	1,19	5,13	3,23	1,11				4,68	3,10	0,97	4,28	2,38	1,02			
							Methode B											
374—12,5																		2,37
187—12,5																		
374—50																		2,56 2,70

sind nicht identisch, die Differenz beträgt etwa 20–30%. Ferner werden die A_1 -Werte weitgehend durch c_L -Änderungen beeinflusst. Sollten lediglich die Reaktionen (B) und (E) verlaufen, dann müßte der A_1 -Wert von c_L bei ausreichendem Reagenzüberschuß unabhängig sein. Der Anstieg von A_1 mit zunehmendem c_L -Wert läßt sich durch gleichzeitige Bildung der Komplexe HMO_3L und HMO_2L_2 erklären, die auch potentiometrisch nachgewiesen wurden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß der Komplex mit größerer Anzahl der koordinierten Liganden den größeren Wert des molaren Extinktionskoeffizienten besitzt, d.h. $\epsilon_{\text{HMO}_3\text{L}} < \epsilon_{\text{HMO}_2\text{L}_2}$. Durch zunehmende Bildung des Komplexes HMO_2L_2 bei höherer Reagenzkonzentration könnte die Zunahme des Extinktionswertes A_1 erklärt werden. Dies könnte durch einfache Analyse der Abhängigkeit $A = f(c_L)$ bei konstanten pH- und c_M -Werten nachgewiesen werden. Jedoch entstehen bei kleinem Reagenzüberschuß und bei pH 2–5 mehrkernige Molybdate, deshalb führt die Analyse der Konzentrationsabhängigkeit des pA -Wertes zu keinen eindeutigen Schlußfolgerungen.

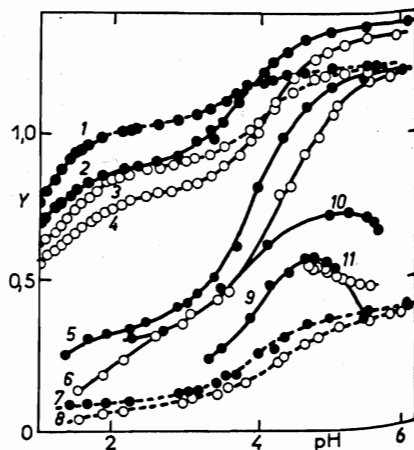
Die Abhängigkeit $A = f(\text{pH})$ bei konstanten Werten von c_M und c_L wurde auch in Lösungen mit Molybdänüberschuß verfolgt. Die pH-Kurven weisen ein Maximum bei pH 4–5 auf (Abb. 3, Kurven 9–11). An der Lichtabsorption in diesem Maximum beteiligen sich wahrscheinlich oligonukleare Teilchen³, ihre Zusammensetzung wurde nicht näher untersucht. Die Extinktionsmessungen in diesem Bereiche könnten für photometrische Bestimmung von Brenzcatechin bzw. seiner Derivate ausgenutzt werden. Im Medium von Molybdatpuffern oder von Azetapuffern mit Mo(VI)-Überschuß bei pH 4–5 ist das Verhältnis A/c_L etwa 1,5mal so groß als bei der Bestimmung im Medium des Phosphatpuffers bei pH 6–7 (s.³). Bei der Brenzcatechinbestimmung in schwach saurem Medium muß jedoch der pH-Wert mit einer Genauigkeit von $\pm 0,02$ eingestellt und die Azetat- und Molybdatkonzentration eingehalten werden. Die weniger empfindliche Brenzcatechinbestimmung³ bei pH 6–7 wird durch Änderungen der Pufferkonzentration und des pH-Wertes kaum beeinflusst.

ABB. 3

Extinktionsabhängigkeit vom pH-Wert der Brenzcatechinchelate von Mo(VI) (1–4), (9–11) und von W(VI) (5–8)

$Y = A + 0,5$ (1–4), $Y = A$ (5–11);
 $c_M, 10^{-3} \text{ mol/l}$; 0,2 (1–4, 9), 0,4 (5–8),
 20 (10–11); $c_L \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$: 100 (1, 2), 40
 (3, 4), 30 (5, 7), 10 (6, 8), 0,5 (9), 0,4 (10),
 0,3 (11).

λ_{nm} : 360 (1, 3, 5, 6, 9–11), 400 (2, 4, 7, 8)
 $c_{\text{KNO}_3} = 0,1\text{M}$. Die Lösungen wurden mit
 sonstigen Puffern nicht versetzt mit Aus-
 nahme der Kurve 11 für die es gilt $c_{\text{CH}_3\text{COONa}}$
 $= 0,01\text{M}$ und $c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0-0,01\text{M}$.



Molybdän(VI)-Chelate mit anderen Diphenolen

Pyrogallol reagiert auf ähnliche Weise wie Brenzcatechin. Diese Komplexe wurden auf dieselbe Weise potentiometrisch verfolgt, wie im Falle von Brenzcatechin. Ergebnisse sind in Tabelle II und Abb. 1 und 2 zusammengefaßt. Die Konstantenwerte K'_{11} und K'_{21} der Brenzcatechin- und Pyrogallolchelate von Mo(VI) sind nur wenig unterschiedlich.

Es wurden auch molybdänhaltige Lösungen des 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure (H-Säure, pK_{A1} 3,36, pK_{A2} 7,66) potentiometrisch titriert. Bei c_L $5 \cdot 10^{-3}$, c_M $1 \cdot 10^{-3}$ und im pH-Bereiche 2,7–6,5 ist die Titrationskurve des Gemisches beider Komponenten mit derjenigen identisch, die als Summe der Titrationskurven einzelner Komponenten errechnet wurde. Unter der gewählten Bedingungen entstehen deshalb keine Komplexe.

Papierelektrophorese

Es wurde die elektrophoretische Beweglichkeit U der chelatbildenden phenolischen Verbindungen verfolgt (Tab. III). Auf die Startlinie wurden tropfenweise 0,01M Lösungen der untersuchten Stoffe aufgetragen. Als Grundelektrolyte wurden Kaliumnitrat (pH 2), Phosphatpuffer (pH 6,8) und derselbe Phosphatpuffer mit Molybdatzugabe verwendet. Die Werte der aktuellen Beweglichkeiten U stellen das Verhältnis der zurückgelegten Strecken des verfolgten und Standardions vor.

TABELLE III

Papierelektrophoretisch ermittelte aktuelle Beweglichkeit U einiger phenolischen Chelatbildner

A Elektrolyt 0,1M-KNO₃, 0,01M-HNO₃, pH 2, Detektion mit 0,05M-Fe(NO₃)₃ in 0,01M-HNO₃. B Elektrolyt 0,03M-KH₂PO₄, 0,03M-Na₂HPO₄, pH 6,8. Detektion mit 0,1M-Na₂MoO₄. C Elektrolyt 0,03M-KH₂PO₄, 0,03M-Na₂HPO₄, 0,01M-Na₂MoO₄, pH 6,8, Detektion erübrigt sich.

Phenol	A	B	C
Brenzcatechin	-0,02	0,11	-0,54 (Schwanz)
Brenzcatechinmonosulfonsäure	-0,75	-0,54	-1,08
Brenzcatechindisulfonsäure (Tiron)	-1,22	-0,99	-1,12
Pyrogallol	-0,02	0,08	-0,46 (Schwanz)
Pyrogallolmonosulfonsäure	-0,64	-0,51	-0,93
2,3-Dihydroxynaphthalin	-0,02	0,04	-0,25
2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure	-0,34	-0,27	-0,62
Chromotropsäure	-0,68	^a	^a
Gallussäure	-0,03	-0,35	-0,76
Pyrogallolcarbonsäure	-0,07	-0,37	-0,67

^a Detektion mit Molybdat unmöglich, Verfärbung mit Chromotropsäure entsteht lediglich im pH-Bereiche 2–6.

Jeder U -Wert wurde dreimal bestimmt, Mittelwerte sind in Tabelle III angeführt. Die Werte paralleler Messungen weichen untereinander höchstens um 0,1 ab. Negative U -Werte gehören den Anionen, positive den Kationen. Der positive U -Wert bei elektroneutralen Phenolen im phosphathaltigen Medium und die Differenzen für carboxylfreie Derivate in Lösungen ohne Molybdat weisen auf kleine Genauigkeit der Korrektur auf Elektroosmose hin.

Aus der Tabelle III geht hervor, daß bei pH 2 gute Trennung der di-, mono- und nichtsulfoierten Stoffe erzielt wurde. Von Interesse ist die übereinstimmende Beweglichkeit der Monosulfoderivate des Benzols und der Chromotropensäure. In Abwesenheit von Molybdat ermöglicht das Phosphatelektrolyt die Trennung der nichtsubstituierten Phenole von ihren Carboxylderivaten und ferner die Trennung von Monosulfo- und Disulfophenolen. In Gegenwart von Mo(VI) in neutralem Medium vermindert sich die Differenz der Beweglichkeiten der Mono- und Disulfoderivate, die Trennung der nichtsubstituierten *o*-Diphenole der Benzol- und Naphthalinreihe kann jedoch durchgeführt werden. Bei der Verwendung des molybdänhaltigen Puffers wird die Oxydation der Phenole unterdrückt. Die Flecke sind farbig, die Detektion kann unterlassen werden. Es ist wahrscheinlich, daß der Phosphatpuffer mit Wolframatzugabe mit Rücksicht auf die höhere Stabilität der W(VI)-Chelate geeigneter wäre. Die äußerst schwach gelbe Verfärbung der Wolframkomplexe ermöglicht jedoch keine einfache Detektion.

WOLFRAM(VI)-VERBINDUNGEN

In Abwesenheit von Chelatbildnern wurden Lösungen mit Wolframkonzentration 0,495, 0,990, 1,485 und 1,98 mmol/l alkalimetrisch titriert. Die titrierten Lösungen enthielten ungefähr $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l HNO_3 . Unter diesen Bedingungen hat sich keine kolloidale Wolframsäure abgeschieden. Bei pH < 3,5 stellt sich das Potential der Glaselektrode befriedigend schnell ein, die nach 1 min abgelesenen Werte bleiben 20 min konstant. Bei pH 3,5–4,0 muß man wenigstens 5 min abwarten, ehe sich die abgelesenen Werte binnen 2–3 Minuten um weniger als 0,02 pH ändern, bei pH < 4 konnten wir nicht einmal nach einer Stunde stabile pH-Werte erreichen. Die Messungen, die mit Hinsicht auf langsame Reaktionen lediglich als orientierende zu betrachten sind, wurden bei pH 2,5–4,0 durchgeführt. Der Wert $\bar{z} = -1,5$ bleibt in diesem Bereiche praktisch unverändert. Dies weist auf die Bildung eines mehrkernigen Teilchens von annähernder Zusammensetzung $(\text{H}_{1,5}\text{WO}_4^{0,5-})_n$ hin, das mit der Mehrzahl der Reagenzien nur langsam reagiert. Aus den Messungen einer Reihe von Lösungen mit c_M 1,6 und $4,00 \cdot 10^{-3} M$, mit pH-Werten im Bereiche 2–6 nach 24–48 Stunden wurden übereinstimmende Werte erhalten, die auf den Wert $\bar{z} = -1,50 \pm 0,05$ bei pH 2,8–4,2 für beide c_M -Werte schließen lassen. Für pH 5–7 ergeben sich \bar{z} -Werte im Bereiche -1,4–0 und die Verschiebung der Kurven $\bar{z}(\text{pH})$ in Abhängigkeit von c_M weist darauf hin, daß mehrkernige Komplexe gebildet werden. Bei pH 7 ergibt sich $\bar{z} = 0$, in der Lösung befinden sich ausschließlich Wolframationen.

System Wolfram(VI)–Brenzcatechin

Potentiometrische Titrations. Die Wolframatkonzentrationen waren dieselben wie bei vorangehenden Versuchen, c_L war 0,1M. pH-Werte haben sich stets binnen

einer Minute eingestellt. Die Kurven $\bar{z}(\text{pH})$ bei variierten c_M -Werten waren identisch. Es läßt sich deshalb darauf schließen, daß in Gegenwart von chelatbildenden Reagenzien W(VI) keine mehrkernigen Verbindungen bildet, ähnlicherweise wie Mo(VI). Weitere Titrations wurden deswegen mit der Wolframatkonzentration $1,485 \cdot 10^{-3} \text{M}$ durchgeführt, entsprechende c_L sind in Tabelle II und die Kurven $\bar{z}(\text{pH})$ in Abb. 1 angegeben. Die mit Hilfe der Beziehung (5) (Methode (A) in Tabelle II) errechneten $\text{p}K'_{11}$ -Werte hängen von c_L ab. Die lineare Abhängigkeit (3) für c_L in Grenzen $0,05-0,474 \text{M}$ deutet auf den Verlauf von Reaktionen (B) und (C), die aus der graphischen Darstellung abgelesenen Konstantenwerte sind in Tabelle II enthalten (Methode (B)). Die anomalen $\text{p}K'_{11}$ -Werte für c_L in Grenzen $0,17-0,025 \text{M}$ weisen darauf hin, daß unter diesen Bedingungen auch andere Gleichgewichte zur Geltung kommen. Wahrscheinlich werden bei den niedrigen Brenzcatechinkonzentrationen auch mehrkernige Komplexe gebildet.

Photometrische Messungen. Im Medium des neutralen Phosphatpuffers, pH 6,8, der die Extinktion der gelben Lösungen nicht beeinflußt, wurde die Abhängigkeit $A = f(c_L)$ verfolgt. Reagenskonzentrationen bewegten sich dabei in Grenzen $8 \cdot 10^{-4} \text{M} - 1 \cdot 10^{-2} \text{M}$, Wolframatkonzentration war $4 \cdot 10^{-4} \text{M}$, gemessen wurden die Extinktionswerte bei 360, 380, 400 nm. Der Komplex ist derart wenig dissoziiert, daß die Transformation vom Typus (7) zur graphischen Bestimmung des Wertes des Extinktionskoeffizienten nicht geeignet ist. Dieser Wert wurde aus der Extinktion für $c_L = 0,01 \text{M}$ errechnet, die sich am horizontalen Ast der Kurve $A = f(c_L)_{c_M}$ befindet. Es ergab sich $\epsilon_{360} = 2,8 \cdot 10^3$, $\epsilon_{380} = 1,8 \cdot 10^3$ und $\epsilon_{400} = 9 \cdot 10^2$. Unter Benutzung dieser ϵ -Werte, der Transformation (6) und der Beziehung $[\text{H}_2\text{L}] = c_L - 2A/\epsilon_2$ wurde der Wert der Gleichgewichtskonstante der Reaktion (A) zu $K'_{20} = 10^{6,8}$ berechnet. Aus den Messungen der Lösungen mit Wolframatüberschuß ($2c_M > c_L$) bei $c_L = 1 \cdot 10^{-3} \text{M}$, c_M in Grenzen $6,4 \cdot 10^{-4} - 1,92 \cdot 10^{-3} \text{M}$ bei pH 6,8 wurde $K'_{20} = 10^{6,7}$ gefunden.

Die Abhängigkeit $A = f(\text{pH})$ wurde in nicht gepufferten Lösungen bei pH 1,5–6,8, c_M $4 \cdot 10^{-4} \text{M}$, c_L 0,03M bzw. 0,01M und den gleichen Wellenlängen verfolgt. Auf den Kurven (Abb.3) erscheint ein deutliches Plateau bei $\text{pH} \geq 6$, dessen Extinktionswert A_2 von c_L unabhängig ist und weniger deutliches Plateau bei $\text{pH} 2-3$, dessen Extinktionswert A_1 mit ansteigendem c_L zunimmt. Die Kurven $A = f(\text{pH})$ der Brenzcatechinkomplexe von Mo(VI) und W(VI) weisen einen analogen Verlauf auf, da in beiden Systemen ähnliche Reaktionen verlaufen. Der ansteigende Ast der Kurve bei $\text{pH} 3-6$ wurde ähnlicherweise analysiert, wie im Falle der Mo(VI)-Komplexe. Die photometrisch ermittelten $\text{p}K'_{11}$ -Werte 2,39 bzw. 2,48 für c_L 0,01M und 0,03M sind in guter Übereinstimmung mit dem potentiometrisch bestimmten Wert 2,56. Bei $\text{pH} 1-2$ ist die Lösung nur schwach verfärbt, deswegen wurde die Zusammensetzung der Wolfram(VI)-Komplexe mit Brenzcatechin in diesem Medium nicht näher untersucht.

System Wolfram(VI)-Pyrogallol

Die Konzentrationen der potentiometrisch titrierten Lösungen sind in Tabelle II angegeben. Der gemäß (5) berechnete $\text{p}K'_{11}$ -Wert bleibt in breiten c_L -Grenzen

konstant. Daraus läßt sich schließen, daß die Reaktion (C) an der Gleichgewichtseinstellung nicht teilnimmt. Im Einklang damit ist auch die aus der Abb. 2 hervorgehende Feststellung, daß der K'_{21} -Wert sich Null nähert (Methode (B)).

Bildung der Wolfram(VI)-Komplexe mit 2,3-Dihydroxynaphthalin und mit 2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure wurde photometrisch bei pH 6,8 (Phosphatpuffer), c_M $1,6 \cdot 10^{-4}M$ und c_L in Grenzen $1 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-3}M$ und Wellenlänge 370 nm verfolgt, ähnlicherweise, wie im Falle der Wolfram-Brenzcatechinkomplexe. Für die beiden Komplexbildner ergibt sich $K'_{20} = 10^{7,9}$ bzw. $10^{7,6}$ und $\epsilon_{370} = 4800$ bzw. 5600.

Zur photometrischen Wolframbestimmung lassen sich die beiden letztgenannten Reagenzien und auch Brenzcatechin verwenden. Die Extinktionsabhängigkeit ist linear für Wolframkonzentrationen $(2-40) \cdot 10^{-5}M$ für $c_L = 4 \cdot 10^{-3}M$, Phosphatkonzentration $6 \cdot 10^{-3}M$, pH 6-7 und Wellenlänge 370 nm.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die Reaktion (A) verläuft in neutralen Wolframatlösungen mit *o*-Diphenolen. Die ermittelten $\log K'_{20}$ -Werte 6,7 und 6,8 für Brenzcatechinkomplex unterscheiden sich nicht wesentlich von den älteren Angaben 6,4 (s.¹²), 6,5 (s.¹) und 6,7 (s.¹³). 2,3-Dihydroxynaphthalin und 2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure bilden mehr stabile Chelate mit Wolfram (VI) als Brenzcatechin, ähnlicherweise wie im Falle von Mo(VI) (s.³).

In schwach sauren Lösungen (pH 3-5) der *o*-Diphenole mit Mo(VI) und W(VI) kommt insbesondere das Gleichgewicht (B) zur Geltung. In Systemen von Molybdän mit Brenzcatechin bzw. mit Pyrogallol kommt auch das Gleichgewicht (C) zum Vorschein. Falls man die Bildung von $HMoO_2L_2$ nicht in Betracht nimmt, ergeben sich aus den experimentellen Ergebnissen falsche Werte für pK'_{11} ; bei potentiometrischen Messungen ist die absolute Abweichung kleiner als 0,3, bei photometrischen Messungen erreicht die Abweichung 0,7. Im Falle der Wolframkomplexe kommt das Gleichgewicht (C) weniger deutlich zum Vorschein. Unter Vernachlässigung der Bildung von HWO_2L_2 in Brenzcatechinelösungen ergibt sich durch Analyse der sowohl photometrischen als auch potentiometrischen Ergebnisse eine Abweichung der pK'_{11} -Werte kleiner als 0,2. In Systemen mit Brenzcatechin mit $c_L < 0,02M$ liegen außer den in dieser Arbeit erwähnten Komplexen noch andere Verbindungen unbekannter Zusammensetzung vor. In Lösungen mit Pyrogallol wurde weder die Bildung von HWO_2L_2 noch der Verbindungen unbekannter Zusammensetzung bei $c_L < 0,02M$ beobachtet. Der optimale Säuregrad der Lösungen von Mo(VI) und W(VI) für die Bildung der Komplexe HMO_3L bzw. HMO_2L_2 entspricht pH 2-3. Diese Chelate werden bei pH < 2 zersetzt entsprechend den Reaktionen (E) und (F). Für den Mo(VI)-Komplex mit Brenzcatechin wurde auch der annähernde Wert von K''_{11} zu 1 bestimmt, der jedoch wahrscheinlich durch einen beträchtlichen

Fehler belastet ist, da bei der photometrischen Bestimmung dieses Wertes auf die Gegenwart von HMoO_2L_2 in der Lösung nicht geachtet wurde.

Für die photometrische Bestimmung von Molybdän, Wolfram und *o*-Diphenolen in wäßrigen Lösungen ist die Reaktion (A) bei pH 6–7 (Phosphatpuffer) geeignet. Dabei sind die *o*-Dihydroxynaphthalinderivate, z. B. 2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure infolge der größeren Stabilität und höherer Werte der molaren Extinktionskoeffizienten besser geeignet, als das häufig empfohlene Brenzcatechin bzw. Tiron. Photometrische Bestimmung von Molybdän, Wolfram und *o*-Diphenolen in schwach saurer Lösung ist zwar möglich, erfordert jedoch hohe Genauigkeit bei der Einstellung des pH-Wertes. Das saure Medium hat sich jedoch bei extraktionsanalytischen Bestimmung beider Metalle¹⁴ und bei der polarographischen Molybdänbestimmung¹⁵ bewährt.

Die potentiometrischen Titrationsen wurden von Herrn V. Stejskal im Rahmen seiner Diplomarbeit ausgeführt und ausgewertet. Frau D. Hálová danken wir für die photometrischen Messungen.

LITERATUR

1. Halmekoski J.: Ann. Acad. Sci. Fennicae, Ser. A II Chimica 1959, 96.
2. Havelková L., Bartušek M.: diese Zeitschrift 34, 2919 (1969).
3. Soni R. N., Bartušek M.: J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 2557 (1971).
4. Plško E.: Chem. zvesti 12, 95 (1958).
5. Vrchlabský M.: *Dissertation*, Purkyně-Universität, Brno 1971.
6. Bartušek M., Grebeňová B., Sommer L.: Publ. Fac. Sci. Univ. Brno No 517, 387 (1970).
7. Sasaki Y., Lindquist I., Sillén L. G.: J. Inorg. Nucl. Chem. 9, 94 (1959).
8. Sasaki Y.: Acta Chem. Scand. 15, 175 (1961).
9. Bartušek M., Havelková L.: diese Zeitschrift 32, 3853 (1967).
10. Püschel R., Lassner E., Scharf R.: Z. Anal. Chem. 163, 104 (1958).
11. Jokl V., Muchová A.: Acta Fac. Pharm. Bohemoslov. 9, 23 (1965).
12. Bartušek M.: Scripta Fac. Sci. Univ. Brno, Chemia 2, 1 1 (1972).
13. Brown R. H.: J. Inorg. Nucl. Chem. 17, 146 (1961).
14. Vrchlabský M., Sommer L.: Talanta 15, 887 (1968).
15. Zelinka J.: *Dissertation*. Purkyně-Universität, Brno 1971.

Übersetzt von Z. Veselská.