

POLAROGRAPHIE VON *o*-DIPHENOLCHELATEN DES MOLYBDÄNS

J. ZELINKA, M. BARTUŠEK und A. OKÁČ

*Forschungsinstitut für Makromolekularchemie und
Institut für analytische Chemie, Purkyně-Universität, 600 00 Brno*

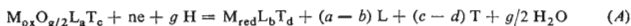
Eingegangen am 4. August 1972

Das polarographische Verhalten von Mo(VI) wird in wäßrigen Lösungen des Brenzcatechins sowie dessen Monosulfo- und Disulfoderivaten im pH-Bereich von 2–8 in Chloracetat-, Formiat-, Acetat-, Pyridin- und Phosphatpuffern untersucht. Es wird die Reduktion des Mo(VI)- zum Mo(V)-Komplex in der ersten Welle und die Reduktion des Mo(V)- zum Mo(III)-Komplex in der zweiten Welle nachgewiesen. Es wird die Zusammensetzung der entstehenden Mo(V)-Komplexe formuliert und die Schätzung des Stabilitätskonstantenverhältnisses von Mo(VI) und Mo(V) durchgeführt. Es wurde eine Methode zur polarographischen Mo(VI)-Bestimmung in 0,1M Brenzcatechinelösungen beim pH-Wert von 3,7 vorgeschlagen.

Molybdat bildet mit Brenzcatechin (H_2L) in neutralen wäßrigen Lösungen den stabilen $MoO_2L_2^{2-}$ Komplex, beim $pH \approx 3$ entsteht der $HMoO_3L^-$, bei höheren Brenzcatechinkonzentrationen auch der $HMoO_2L_2^-$ -Komplex und beim $pH \approx 1$ erfolgt Zersetzung dieser Komplexe zu H_2MoO_4 und H_2L ; ähnlich reagieren auch weitere *o*-Diphenole^{1,2}. In der 1M-Ammoniumcarbonatlösung mit 1% Tiron wurden zwei Wellen bei der polarographischen Mo(VI)-Reduktion beobachtet³. Die in der Lösung von 1M-HClO₄ + 0,5M Pyrogallol beobachtete⁴ polarographische Mo(VI)-Welle kann schwerlich der Reduktion des Pyrogallolkomplexes, der in einer derartig sauren Lösung nur im geringen Maß entstehen kann, zugeschrieben werden. Im Medium von 2M-NH₄NO₃ + 2M-NH₃ entstehen in Gegenwart von *o*-Diphenolen oszillo-polarographische, für die Mo(VI)-Bestimmung geeignete Einschnitte⁵. Mo(VI)-Chelate mit O-Donatorliganden geben gewöhnlich mehrere polarographische Wellen, die Reduktion⁶ von Mo(VI) verläuft über Mo(IV) oder Mo(V) zum Großteil bis zum Mo(III). Aus den Mo(V)-Chelaten wurden lediglich Komplexe mit Chromotropsäure untersucht⁷. Übersichtliche Referate über Mo(VI)- und Mo(V)-Komplexe wurden von Mitchell^{8,9} publiziert.

THEORETISCHER TEIL

Wenn eine schnelle reversible Elektrodenreduktion des Mischkomplexes nach Gleichung (A) verläuft und die Werte der Diffusionskoeffizienten der oxydierten und reduzierten Form praktisch in Übereinstimmung stehen, gilt die Beziehung (I) für das Halbwellenpotential $E_{1/2}$ der einen Überschuß an Liganden L und T enthaltenden Lösungen^{10,11}:



$$E_{1/2} - E_{1/2}^0 = - (0,06/n) \log (\beta_{ox}/\beta_{red}) - (a-b) (0,06/n) \log [L] - \\ - (c-d) (0,06/n) \log [T] - g(0,06/n) pH, \quad (I)$$

wo $E_{1/2}^0$ das Halbwellenpotential des Systems $M_{ox} + ne \rightarrow M_{red}$ im nichtkomplexbildenden Medium, β_{ox} und β_{red} die Bildungskonstanten der Komplexe in der oxydierten und reduzierten Form bedeuten. Geht der freie Ligand L in der Lösung praktisch quantitativ in die Säure H_2L mit den Dissoziationskonstanten K_{a1} und K_{a2} über, kann in die Gleichung (1) der Ausdruck (2)

$$(a - b) (0,06/n) \log [L] = (a - b) (0,06/n) \log [H_2L] - \\ - (a - b) (0,06/n) / (pK_{a1} + pK_{a2}) + 2(a - b) (0,06/n) \text{pH} \quad (2)$$

eingesetzt werden. Ist die analytische Gesamtkonzentration des Liganden L um vieles größer als die Gesamtkonzentration des Metalls des Zentralatoms $c_L \gg c_M$, gilt $c_L \approx [H_2L]$. In einem solchen System handelt es sich bei den Gesamtkonzentrationen der Liganden c_L und c_T und der Azidität der Lösungen um Veränderliche. Die Abhängigkeit $E_{1/2}$ von $\log c_L$ bei konstanten c_T - und pH-Werten, die Abhängigkeit des $E_{1/2}$ von $\log c_T$ bei konstanten c_L und pH-Werten und schließlich die Abhängigkeit der $E_{1/2}$ vom pH-Wert bei konstanten c_L - und c_T -Werten gestattet die Bestimmung der g -, $(a - b)$ - und $(c - d)$ -Werte. Ist bei den Paaren $(a - b)$ und $(c - d)$ je ein Parameter bekannt, kann die Zusammensetzung beider, an der Elektrodenreaktion beteiligten Komplexe berechnet werden. Die Kenntnis des $E_{1/2}^0$ -Wertes gestattet die Berechnung des Verhältnisses β_{ox}/β_{red} .

Insofern sich die Kernigkeit der Komplexe bei der Elektrodenreaktion nicht ändert, ist $E_{1/2}$ von c_M nicht abhängig. Souchay¹¹ leitete die Beziehungen für die Abhängigkeit des $E_{1/2}$ von c_M für Reaktionen ab, bei denen sich die Kernigkeit der Komplexe ändert; bei diesen Beziehungen handelt es sich im Prinzip um analoge Ausdrücke (1).

EXPERIMENTELLER TEIL

Es kamen analysenreine Chemikalien (Lachema, Brno) zur Anwendung. Brenzcatechin wurde durch Destillation im Stickstoffstrom gereinigt und das Kaliumsalz der 1,2-Dihydroxybenzol-4-sulfonsäure wurde nach¹² hergestellt. Der Faktor der Na_2MoO_4 -Stammlösung wurde gravimetrisch mit Hilfe von Oxin bestimmt, die übrigen Lösungen wurden aus den Einwaagen hergestellt. Die Ionenstärke der polarographisch untersuchten Lösungen wurde mittels Kaliumnitratzugabe auf $I = 0,5$ eingestellt.

Zur Messung diente das mittels Phosphatpuffers mit pH 6,50 (Radiometer, Kopenhagen) geeichte Laboratorium-pH-Meter PHK-1 (ČSSR) mit Glaselektrode G 200 C (Radiometer, Kopenhagen) und gesättigter Kalomelektrode. Es wurde der Polarograph OH-102 (Radelkis, Ungarn) mit Quecksilbertropfelektrode ($m = 0,86 \text{ mg Hg/s}$ und $t = 3,7 \text{ s}$ in $0,1M\text{-KCl}$ bei $E = 0V$) und das Kalousek-Gefäß mit gesättigter Kalomelektrode (ГКЕ) herangezogen. Die Messungen wurden bei der Temperatur von $21 \pm 1^\circ C$ durchgeführt, der Sauerstoff wurde mindestens durch fünfminütiges Durchperlen mit Stickstoff ausgetrieben. Jedes Polarogramm wurde zweimal registriert, bei der Reproduktion des $E_{1/2}$ -Wertes betrug die Maximalabweichung 4 mV. Die Oszillogramme wurden mit Hilfe des Apparates „Polaroskop-Křižik P-576“ (ČSSR) mit Quecksilbertropfelektrode verzeichnet, wobei die zweite Elektrode vom Quecksilberboden gebildet wurde. Die Reduktion der Mo(VI)-Komplexe verlief an der Quecksilberelektrode mit einer Fläche von 6 cm^2 unter Rühren im Argonstrom. Als Anode diente eine, durch eine Agar-Brücke abgeteilte gesättigte Kalomelektrode und das Kathodenpotential wurde gegen eine dritte Bezugselektrode gemessen, wobei es sich wiederum um eine ГКЕ handelte. Die potentiostatische Kulometrie wurde mit Hilfe des Apparates „Elektroscan 30“ (Beckman USA) durchgeführt, wobei vor der eigentlichen Bestimmung die sämtliche Komponenten mit Ausnahme des Mo(VI) enthaltene Lösung vorelektrolysiert wurde, bis der Strom praktisch auf den Nullwert absank; dann wurde nach Zugabe von Mo(VI) die kulometrische Bestimmung vorgenommen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Polarographie von Mo(VI) in Brenzcatechinelösungen

In Brenzcatechinelösungen verläuft die Mo(VI)-Reduktion in zwei Wellen (Abb. 1). Die erste Welle ist bei pH-Werten von 1–8 gut ausgebildet, beim Ansteigen des pH-Wertes ist ihr $E_{1/2}$ -Wert zu den negativen Werten hin verschoben (Tab. I), wobei sich jedoch die Größe des Grenzstroms nicht mehr ändert. Die zweite Welle wurde im pH-Bereich von 3–9 beobachtet. Auch die zweite Welle verschiebt sich mit Zunahme des pH-Wertes in den Bereich der negativeren Potentiale, ihr am Beginn des Bereiches des Wasserstoffausscheidens liegender Grenzstrom ist schlecht entwickelt, wobei es sich annähernd um das Zweifache des Stroms der ersten Welle handelt. Die im Formiat- (pH 3,7) im Pyridin- (pH 5,5) und im Phosphatpuffer (pH 6,6) bei $c_L = 100$ mM festgestellte Linearabhängigkeit des Grenzstroms von der Wurzel der Reservoirhöhe beweist den diffusen Charakter beider Wellen. Auf den Oszillopolarogrammen zeigen sich beim $\text{pH} < 4$ deutlich zwei kathodische, der ersten und zweiten Welle entsprechende Einschnitte, während im pH-Bereich von 5–7 mehrere kathodische Einschnitte beobachtet werden. Die anodischen Einschnitte beim Potential der ersten Welle in Lösungen mit pH-Werten von 3–7 weisen den identischen Wert $Q = 0,24$ bis $0,39$ als kathodische Einschnitte auf. Die der zweiten Welle entsprechenden anodischen Einschnitte zeigen sich bei deutlich positiverem Potential als die entsprechenden kathodischen Einschnitte, lediglich im Pyridinpuffer beim pH-Wert 5,5 haben die kathodischen und anodischen Einschnitte den gleichen Wert $Q = 0,6$.

Die erste Welle. Die Zahl der ausgetauschten Elektronen wurde mittels Koulometrie bei konstantem Potential der Bodenquecksilberkathode gefunden. Die Menge der durchgegangenen Ladung wurde aus der Linearabhängigkeit $\log i = f(t)$ ermittelt. Beim angeführten Formiatpuffer wurden folgende Werte gefunden: n 1,00, 1,03; beim Pyridinpuffer 1,14, 1,20; beim Phosphatpuffer konnte eine Auswertung nicht durchgeführt werden. Die Abhängigkeit des E von $\log [i/(i_D - i)]$ stellt bei pH-Werten von 2,6–7,0 in allen verwendeten Puffern eine Gerade mit dem Richtungskoeffizienten 55–65 mV vor, wo i den Strom beim Potential E und i_D den Grenzstrom bezeichnet. Die orangefarbene Lösung des Mo(VI)-Komplexes geht bei der Reduktion in Gelb über. Der elektrolytisch hergestellte Mo(V)-Komplex wird durch Luftsauerstoff nicht oxydiert. Wird eine Teilreduktion der Brenzcatechinelösung des Mo(VI) an der Hg-Kathode beim dem Grenzstrom der ersten Welle entsprechenden Potential durchgeführt, erhält man am Polarogramm eine kathodische und eine anodische Welle, deren $E_{1/2}$ sich um 0,3 bis 0,4 V unterscheidet (Abb. 1, Kurve 6). Wie aus den bisher angeführten Fakten hervorgeht, entspricht die erste Welle einer schnellen Einelektronenreduktion, der Mo(VI)-Komplex geht in den Mo(V)-Komplex über und das Produkt dieser Reduktion wird langsam in eine Verbindung umgesetzt, deren anodische Oxydation mit einem positiveren $E_{1/2}$ als das $E_{1/2}$ der ersten Welle verläuft.

Abhängigkeit $E_{1/2}$ von c_M , c_L und c_T . Im Chloracetat-, Acetat-, Pyridin- und Phosphatpuffern wurde die Unabhängigkeit des $E_{1/2}$ von c_M festgestellt. Dies bedeutet, daß sich bei der polarographischen Reduktion die Kernigkeit der Komplexe nicht ändert. Wurde also die Einkernigkeit der Komplexe des Mo(VI) mit Brenzcatechin nachgewiesen¹, sind auch die bei der Elektrodenreduktion entstehenden Mo(V)-

Chelate einkernung. Nur im Formiatpuffer (pH 3,29) weist der Richtungskoeffizient $\Delta E_{1/2} = \Delta \log c_M$ den Wert -21 mV auf. Beim $\text{pH} \approx 4$ bildet das komplexmäßig nichtgebundene Molybdat mehrkernige Produkte. Bei pH-Werten 3–4 ist Mo(VI) durch Brenzcatechin schwächer gebunden als im neutralen Medium und es ist also sehr wahrscheinlich, daß sich in einer solchen Lösung neben einkernigen auch mehrkernige Mo(VI) -Teilchen befinden. Der polarographisch gefundene Richtungskoeffizient weist bei der oxydierten Form auf eine höhere Kernigkeit als bei der reduzierten Form hin. Es kann also geschlossen werden, daß sich in diesem Medium überwiegend einkernige Mo(V) -Komplexe bilden.

In Formiat-, Acetat- und Pyridinpufern ist $E_{1/2}$ von c_L unabhängig, dasselbe wurde auch im Phosphatpuffer, jedoch nur für niedrige c_L -Werte, gefunden. Durch die Unabhängigkeit des $E_{1/2}$ von c_L wird aufgezeigt, daß die oxydierte und reduzierte Komplexform die gleiche Anzahl von L-Liganden aufweisen. In Phosphatpufern bei höherem c_L -Wert (pH 6,64, c_L 50–200 mM; pH 7,39, c_L 12–200 mM) wurde eine geradlinige Abhängigkeit mit dem Richtungskoeffizienten $\Delta E_{1/2}/\Delta \log c_L = 60$ mV gefunden. Dieser Richtungskoeffizient weist auf die Zunahme eines Brenzcatechins bei der Reduktion hin. Wird also der Mo(VI) -Komplex mit zwei Liganden reduziert, entsteht der Mo(V) -Komplex mit drei Liganden. Im Chloracetatpuffer bei pH-Werten von 2,26 und 2,70 ist die Abhängigkeit gekrümmt, der Wert des Richtungskoeffizienten beträgt annähernd 60 mV. In Lösungen mit $\text{pH} < 3$ über-

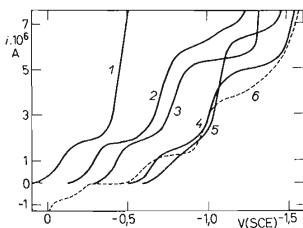


ABB. 1

Polarogramme von Mo(VI) in 0,1M Brenzcatechinelösungen

Die gestrichelte Kurve 6 entspricht der teilweise reduzierten, Mo(VI) und Mo(V) enthaltenden Lösung. Medium (siehe auch Tab. I): 1 HNO_3 , pH 1,07, 2 Formiatpuffer pH 3,77, 3 Pyridinpuffer pH 5,37, 4 Tris 7,73, 5 Ammoniak pH 8,99, 6 Phosphatpuffer pH 7,28.

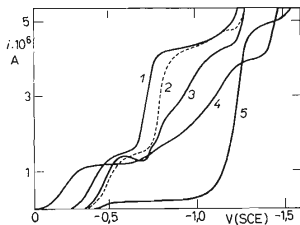


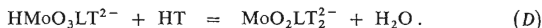
ABB. 2

Polarogramme von Mo(VI) in 0,1M Lösungen von Tiron (Kurve 1 und 3–5) und von Brenzcatechinmonosulfonat (Kurve 2)

Medium: 1–3 Pyridinpuffer mit pH 4,86, 5,90 und 5,78, 4 Formiatpuffer pH 3,58, 5 Phosphatpuffer pH 7,33.

wiegt der Mo(VI)-Komplex mit einem L-Liganden. Bei der Reduktion kommt ein weiterer Ligand hinzu und es entsteht ein Mo(V)-Chelat mit zwei Brenzcatechinen.

In Acetat-, Formiat- und Phosphatpuffern ist $E_{1/2}$ unabhängig vom c_T , ähnlich wie die Absorbanz des Brenzcatechin-Mo(VI)-chelats von der Konzentration des Phosphat-, Pyridin- und Acetatpuffers unabhängig ist¹. Wie diese Fakten zeigen, bindet weder die oxydierte noch die reduzierte Form des Komplexes im angeführten Medium Pufferteilchen. Im Pyridinpuffer weist die Abhängigkeit $E_{1/2} = f(\log c_T)$ den Richtungskoeffizienten 40 mV auf; dies deutet auf Zunahme ungefähr eines (aus dem Richtungskoeffizienten ergibt sich 0,7) Pufferteilchens in die reduzierte Form des Komplexes hin. In der Lösung kann ein Gemisch des Mo(V)-Komplexes mit keinem oder nur einem Pyridin oder Pyridinium vorausgesetzt werden. Die im Chloracetatpuffer bei konstantem c_L^- , c_M^- und pH-Wert gefundene Kurvenabhängigkeit $E_{1/2} = f(\log c_T)$ weist auf die stufenweise Bildung von Komplexen hin, bei der die oxydierte Form um einen oder zwei Chloracetatliganden mehr aufweist als die reduzierte Form. Die Verschiebung des $E_{1/2}$ ist markanter in weniger sauren Lösungen, wo der größere Teil der Chloressigsäure dissoziiert ist. Der Mittelwert $(c-d) = 1$ wird für $c_T = 300$ mM beim pH-Wert 3,29 erreicht. Mo(V)-Chelat bindet im Chloracetatmedium, ähnlich wie im Acetat- und Formiatmedium, zwei Brenzcatechine. Die Nichtteilnahme des Acetats im Mo(VI)-Brenzcatechinchelate geht aus den photometrischen¹ und im Mo(V)-Chelat aus den polarographischen Messungen hervor. Bindet das Mo(V)-Chelat Acetat nicht, ist es sehr wenig wahrscheinlich, daß derselbe Komplex Chloracetat bände. Beim pH ≈ 3 überwiegen in der Mo(VI)-Lösung die HMoO_3L^- -Teilchen, bei denen eine Koordination von Chloracetat – Reaktion (B)- oder Ersatz der Hydroxylgruppe durch Chloracetat-Reaktionen (C) und (D)-vorausgesetzt werden kann. Durch die Bildung des Chloracetat-Mischkomplexes wird erläutert, warum das Entstehen von mehrkernigen Mo(VI)-Chelaten in Chloracetatpuffern – zum Unterschied von Formiatpuffern – nicht beobachtet wurde.



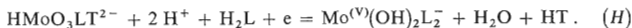
Einfluß der Azidität auf die $E_{1/2}$ -Werte. Im Formiat-, Acetat- sowie Pyridinpuffer und bei niedrigerem c_L auch im Phosphatpuffer ist $\Delta E_{1/2}/\Delta \text{pH} = -120$ mV, womit der Verbrauch von zwei Protonen bei der Reduktion aufgezeigt wird. Wenn bekannt ist, daß Mo(VI) in neutralen und schwachsauren Lösungen den $\text{MoO}_2\text{L}_2^{2-}$ -Komplex bildet, dann ergibt sich aus der Kombination der festgestellten Fakten ($a = b$, $g = 2$, $n = 1$) die Elektrodenreaktion (E), die in Lösungen mit pH-Werten von 4–7 verläuft:



Mo (V) ist in seinen Verbindungen gewöhnlich in Form des Oxokations $\text{Mo}^{(\text{V})}\text{O}^{3+}$ zugegen. Unserer Meinung nach erfolgt nach der Elektrodenreduktion (E) eine langsame Reaktion, bei der $\text{Mo}^{(\text{V})}(\text{OH})_2\text{L}_2^-$ ein Wasser abspaltet, wobei $\text{Mo}^{(\text{V})}\text{OL}_2^-$ entsteht. Ähnliche, mit der Zerstörung der Sauerstoff-Metallbindung verbundene Reaktionen verlaufen gewöhnlich langsam. Auf diese Weise kann der beobachtete Unterschied des $E_{1/2}$ der kathodischen und anodischen Welle erklärt werden. Die beobachtete Koordination des Pyridinpufferteilchens an den reduzierten Komplex läßt sich mit dem Entstehen eines elektroneneutralen Assoziats des einwertigen Anions $\text{Mo}^{(\text{V})}(\text{OH})_2\text{L}_2^{2-}$ mit dem Pyridiniumkation erklären. In Phosphatpuffern mit pH-Werten von 6,6–7,4 und $c_L > 50$ mM, in dem Mo(V) drei Brenzcatechine bindet, ist $\Delta E_{1/2}/\Delta \text{pH} = -60$ mV; dies bedeutet den Verbrauch eines Protons. Es wird die Reaktion (F) mit den Parametern $a + 1 = b$, $g = 1$, $n = 1$ vorausgesetzt.



In Chloracetatpuffern weist die Abhängigkeit $E_{1/2} = f(\text{pH})$ auf den Verbrauch von 1 bis 2 Protonen hin. Es wurde $a + 1 = b$, $c = d + (1 \text{ bis } 2)$, $g = (1 \text{ bis } 2)$ gefunden und $d = 0$ vorausgesetzt; diesen Parametern entsprechen die Gleichungen (G) und (H):



Bei den Reaktionen (G) und (H) in Chloracetatpuffern kann nicht nur Chloressigsäure entstehen, es bildet sich auch ein Gemisch mit Chloracetat ($\text{HT} + \text{T}^-$) und daher ist der tatsächliche Verbrauch an Protonen kleiner, und zwar $1 < g < 2$ für die Reaktion (H) und $0 < g < 1$ für die Reaktion (G). Der tatsächlich gefundene g -Wert entspricht dem Verlauf der Reaktion (H) und damit wird auch die Korrektheit der Reaktion (B) bewiesen. Die Mo(VI)-Chloracetatmischkomplexe bilden sich nach Gleichung (B), bzw. (D), nicht aber nach (C) und werden nach dem Schema (H), nicht aber nach (G) reduziert.

Die Stabilität der Mo(V)-Brenzcatechinkomplexe ist vorläufig nicht bekannt, daher wurde der Versuch, die Bildungskonstanten, bzw. ihre Verhältnisse unter Benützung der Gleichung (J) zu berechnen, durchgeführt. Diese Gleichung gilt exakt nur dann, wenn die Folgereaktion genügend langsam verläuft, um den Verlauf der Elektrodenreaktion nicht zu beeinflussen. Der $E_{1/2}^0$ -Wert für das Mo(VI)-Mo(V)-System kann polarographisch nicht direkt gemessen werden, an seine Stelle wurde der tabellarisierte Wert des Standardpotentials der Reaktion $\text{MoO}_2^+ + 2\text{H}^+ + e = \text{Mo}^{(\text{V})}\text{O}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$; $E^0 = +0,24$ V eingesetzt. Dieser Wert gilt für die Ionenstärke

$I = 0$, während der $E_{1/2}$ -Wert für $I = 0,5$ gemessen wurde. Da die Folgereaktion nicht so langsam verläuft, daß sich ihr Einfluß auf die Elektrodenreaktion vollständig ausschließen ließe und da der korrekte $E_{1/2}^0$ -Wert nicht herangezogen wurde, sind die tatsächlichen Konstantenwerte mit den berechneten nicht identisch; die Tabelle II gibt lediglich die annähernden Konstantenwerte, bzw. die ihrer Verhältnisse an. Bei der stufenweisen Bildung der Chloracetatkomplexe wurden die Gleichgewichtskonstanten mit Hilfe der Methode von DeFord-Hume¹³ berechnet. Der der Größe $E_{1/2}^0$ analoge Wert für diese Berechnungen wurde durch Extrapolation der Abhängigkeiten $E_{1/2} = f(c_T)$ für $c_T = 0$ bei konstantem pH- und c_L -Wert gewonnen.

Zweite Welle. Die potentiostatische Kulometrie gab beim dem Grenzstrom der zweiten Welle entsprechenden Potential im Pyridin- und Phosphatpuffer keine genügend präzisen Ergebnisse für die Bestimmung der Anzahl der bei der Reduktion ausgetauschten Elektronen. Der Anfangsstrom war zwar im Vergleich mit dem Anfangsstrom bei der kulometrischen Analyse der ersten Welle etwa der dreifache, das zeitbedingte Stromabsinken war jedoch so geringfügig, daß die Abhängigkeit $\log i = f(t)$, auch wenn sie annähernd linear war, die Auswertung der kulometrischen Analyse nicht gestattete. Die zweifache Höhe der zweiten Welle deutet im Vergleich mit der ersten Welle auf eine Zweielektronenreduktion und auf den Übergang des Mo(V)-Komplexes in den Mo(III)-Komplex hin. Die lineare Abhängigkeit $\log [i/(i_D - i)] = f(E)$ hat den Richtungskoeffizienten 60–70 mV, die reversible Zweielektronenreduktion sollte den Richtungskoeffizienten 30 mV aufweisen. Der vollkommen irreversible Charakter der zweiten Welle gestattet keine Untersuchung der Elektrodenreaktion mittels der für die erste Welle verwendeten Methoden.

Möglichkeit der analytischen Verwendung. Die Abhängigkeit der Höhe der ersten Welle vom c_M -Wert wurde im Formiatpuffer (c_T 200 mM, pH 3,75, c_L 100 mM) untersucht, in diesem Medium zeigt sich der optimal entwickelte Diffusionsstrom. Es wurde die lineare Abhängigkeit der Wellenhöhe von c_M im Bereich von 0,05–2,0 mM und die sehr befriedigende Reproduzierbarkeit der

TABELLE I

Halbwellenpotential der Mo(VI)-Brenzcatechinkomplexe in verschiedenen Puffern

 c_M 0,5 mM, c_L 100 mM.

Puffer	pH	$E_{1/2}$, V 1. Welle	$E_{1/2}$, V 2. Welle
Salpetersäure	1,1	0,08	0,45 ^a
Formiat (c_T 200 mM)	3,8	0,28 ^b	0,70 ^c
Acetat (c_T 200 mM)	5,2	0,43	0,75; 0,85 ^d
Pyridin (c_T 200 mM)	5,4	0,41	0,79
Tris + H ₂ L	7,7	0,64	1,00
Triäthanolamin + H ₂ L	7,7	0,63	0,99
KOH + H ₂ L	8,6	0,72	1,06
NH ₃ + H ₂ L	9,0	0,73 ^c	1,06 ^e
Äthanolamin + H ₂ L	9,1	0,77 ^c	1,07 ^e

^a Die Welle ist 4,7 mal höher als die erste Welle; ^b für analytische Zwecke optimal entwickelte Welle; ^c schlecht entwickeltes Plateau des Grenzstroms; ^d die Welle besteht aus zwei, durch einen unausgeprägten Wendepunkt geteilten Wellen; ^e der Anfang der Welle ist deformiert.

TABELLE II

Annähernde Werte der Verhältnisse der Mo(VI)- und Mo(V)-Komplekonstanten

Die Ladungen sind für Brenzcatechin und seine Komplexe (L^{2-}) angeführt. Der Ligand des Tiron hat vier negative Ladungen (L^{4-}). Mo(V) ist mit $Mo^{(V)}$ bezeichnet, Mo wird für Mo(VI) geschrieben. Py ist Pyridin, HT Monochloressigsäure.

Ausdruck für die Konstante	Konstante für		Puffer
	Brenzcatechin	Tiron	
$\frac{[MoO_2L_2^{2-}]/[MoO_2^{2+}] \cdot [L^{2-}]^2}{[HMo^{(V)}OL_3^{2-}]/[Mo^{(V)}O^{3+}] \cdot [H^+] \cdot [L^{2-}]^3}$	$4 \cdot 10^{-18}$	—	Phosphat
$\frac{[MoO_2L_2^{2-}]/[MoO_2^{2+}] \cdot [L^{2-}]^2}{[Mo^{(V)}OL_2^-]/[Mo^{(V)}O^{3+}] \cdot [L^{2-}]^2}$	1,2	—	Phosphat
	3,5	7,7	Acetat
	4,3	8,2	Formiat
	—	6,0	Pyridin
$\frac{[MoO_2L_2^{2-}]/[MoO_2^{2+}] \cdot [L^{2-}]^2}{[Mo^{(V)}OL_2HPy]/[Mo^{(V)}O^{3+}] \cdot [L^{2-}]^2 \cdot [HPy^+]}$	$7 \cdot 10^{-2}$	—	Pyridin
$\frac{[HMo_3L^-]/[MoO_2^{2+}] \cdot [L^{2-}] \cdot [OH^-]}{[Mo^{(V)}OL_2^-]/[Mo^{(V)}O^{3+}] \cdot [L^{2-}]^2}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	Chloracetat
$\frac{[HMoO_3LT^{2-}]/[MoO_2^{2+}] \cdot [L^{2-}] \cdot [T^-] \cdot [OH^-]}{[Mo^{(V)}OL_2^-]/[Mo^{(V)}O^{3+}] \cdot [L^{2-}]^2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	Chloracetat
$\frac{[HMoO_3LT^{2-}]/[HMoO_3L^-] \cdot [T^-]}{[MoO_2LT_2^{2-}]/[HMoO_3L^-] \cdot [T^+] \cdot [HT^+]}$	4,5	6,8	Chloracetat
	$4,1 \cdot 10^2$	—	Chloracetat

Messungen gefunden. Bei konstantem c_M bleibt die Wellenhöhe im pH-Bereich von 3,3–3,4 und c_L 50–400 mM unverändert; $E_{1/2} = -280$ mV. Die zweite Welle ist zweimal höher als die erste, bei ihrer Verwendung würde sich die Empfindlichkeit etwas erhöhen, die Selektivität jedoch gleichzeitig vermindern, da der $E_{1/2}$ -Wert der zweiten Welle um ungefähr 0,4 V negativer ist als der der ersten Welle. Die zweite Welle hat lediglich im Pyridinpuffer bei pH-Werten von 4,9–5,5; $E_{1/2} = -780$ mV eine für die Messung der Wellenhöhe günstige Form.

Polarographie von Mo(VI) in Tironlösungen

In Tironlösungen gibt Mo(VI) beim $pH \leq 5$ ähnliche Wellen wie in Brenzcatechinslösungen (Abb. 2). Im Pyridinpuffer wurde beim pH-Wert von 5,78 Absinken des Stroms im Bereich des Grenzstroms der ersten Welle beobachtet und die zweite Welle ist dann deformiert. Ein ähnliches Absinken des Grenzstroms der ersten Welle erfolgt auch im Acetatpuffer bei pH-Werten von 4,8 und 4,3, nicht aber im Pyridiniumpuffer beim pH-Wert von 4,8. Im Phosphatpuffer zeigt sich beim pH-Wert von 7,33 anstelle der ersten Welle lediglich eine kleine Vorwelle und beim ungefähr der zweiten Welle entsprechenden Potential eine große Welle, deren Höhe der Summe der ersten und zweiten Welle in den anderen Medien entspricht. Die erste Welle hat den am besten entwickelten Grenzstrom im Formiatpuffer beim pH-Wert von 3,6. Der Grenzstrom der ersten

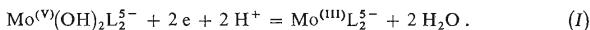
Welle beträgt ungefähr die Hälfte im Vergleich mit dem Strom der zweiten Welle. Die lineare Abhängigkeit des Grenzstroms von der Wurzel der Reservoir-Höhe im Formiat-, Acetat- und Pyridinpuffer bei der ersten Welle und nur im Pyridinpuffer bei der zweiten Welle weisen auf den diffusen Charakter dieser beiden Wellen hin.

Erste Welle. Die „logarithmische Analyse“ der ersten Welle im Chloracetat-, Formiat-, Acetat- und Pyridinpuffer gibt bei c_L 10–200 mM Geraden mit dem Richtungskoeffizienten 55–65 mV. Bei der elektrolytischen Reduktion an einer großflächigen Quecksilberkathode beim Potential im Bereich des Grenzstroms fließt durch die Lösung nur sehr schwacher Strom ($\approx 30 \mu\text{A}$). Die während mehrerer Elektrolysenstunden registrierten Polarogramme waren identisch mit den Polarogrammen derselben Lösung, registriert vor der Elektrolyse. Aus der Analogie mit dem Brenzcatechinsystem kann auf die Einelektronenreduktion des Mo(VI)-Komplexes geschlossen werden. Der Verlauf der Reaktion ist komplizierter als in Brenzcatechinlösungen, der Richtungskoeffizient der logarithmischen Analyse zeigt jedoch, daß die Reversibilität der eigenen Elektrodenreaktion nicht ausgeschlossen werden kann. Die Abhängigkeit des $E_{1/2}$ von den einzelnen Parametern wurde ähnlich wie in den Brenzcatechinlösungen untersucht. $E_{1/2}$ ist im Formiat-, Chloracetat- und Acetatpuffer von c_M für c_M 0,125–1,0 mM unabhängig. $E_{1/2}$ ist in Acetat-, Pyridin- und Formiatpuffern von c_L unabhängig. Wie $\Delta E_{1/2}/\Delta \log c_L = 60 \text{ mV}$ in Chloracetat aufzeigt, bindet die reduzierte Form des Komplexes um einen Liganden mehr als die oxydierte Form. $E_{1/2}$ ist im Acetat- und Formiatpuffer von c_T unabhängig. Im Chloracetatpuffer ist die Abhängigkeit des $E_{1/2}$ vom $\log c_T$ gekrümmt und weist den Richtungskoeffizienten -58 mV bei c_L 300 mM und den pH-Wert von 2,25 auf; beim $c_T < 100 \text{ mM}$ ist $E_{1/2}$ von c_T unabhängig, das bedeutet, daß Chloracetat lediglich in Lösungen mit höheren c_T -Werten in den Mo(VI)-Komplex eintritt. In Pyridinpuffern ist die Abhängigkeit $E_{1/2} = f(\log c_T)$ geradlinig und ihr Richtungskoeffizient beträgt 30 mV; dadurch wird der Nachweis erbracht, daß die reduzierte Form durchschnittlich um 0,5 Pyridinteilchen mehr bindet als die oxydierte Form. Ebenso ähnelt die Abhängigkeit $E_{1/2} = f(\text{pH})$ der in den Brenzcatechinlösungen ermittelten. $\Delta E_{1/2}/\Delta \text{pH} = -120 \text{ mV}$ gilt in Formiat- und Acetatpuffern, lediglich, in Pyridinpuffern, wo sich auch die Pufferkomponente am Gleichgewicht beteiligt hat diese Größe den Wert von -90 mV . Die Abhängigkeiten des $E_{1/2}$ von c_M , c_L , c_T und pH weisen auf vollkommen analoge Reaktion der Brenzcatechin- und Tironkomplexe hin [Reaktionen (B), (E), (G)].* Die Gleichgewichtskonstanten der Tironkomplexe wurden auf gleiche Weise wie bei den Brenzcatechinsystemen bestimmt, deren annähernde Werte in Tabelle II angeführt sind.

Zweite Welle. Eine gutentwickelte zweite Welle wurde bei Tironlösungen nur in Pyridinpuffern bei pH-Werten von 4,9 und 5,4 gefunden und auch nur in diesen

* Die in den Gleichungen (B)–(G) angeführten Ionenladungen gelten für Brenzcatechin und seine Komplexe. Tiron und seine Komplexe haben eine größere negative Ladung.

Medien untersucht. Aus der zweifachen Höhe der zweiten Welle gegenüber der ersten kann auf die Zweielektronenreduktion des Mo(V)- zum Mo(III)-Komplex geschlossen werden. Der Richtungskoeffizient der linearen Abhängigkeit $\log [i/(i_D - i)] = f(E)$ weist den Wert von 30–35 mV auf und entspricht damit der reversiblen Zweielektronenreduktion. $E_{1/2}$ ändert sich in Abhängigkeit von c_L für c_L 3–100 mM nicht, das bedeutet, daß der oxydierte und reduzierte Komplex die gleiche Anzahl von L-Liganden aufweist. $\Delta E_{1/2}/\Delta \text{pH} \approx 60$ mV, worauf bei der Zweielektronenreduktion durch den Verbrauch von zwei Protonen hingedeutet wird. Auf Grund dieser Fakten und Schlußfolgerungen aus der Analyse der ersten Welle kann die Elektrodenreaktion folgend formuliert werden:



An dieser Reaktion beteiligen sich noch Pyridinpufferteilchen, $\Delta E_{1/2}/\Delta \log c_T \approx -20$ mV. Wie beim Mo(V)-Komplex festgestellt wurde, bindet er ungefähr ein Pyridinpufferteilchen und der Mo(III)-Komplex annähernd um ein Teilchen mehr.

Polarographie von Mo(VI) in Brenzcatechinmonosulfonatlösungen

Im Brenzcatechinmonosulfonatmedium wurden ähnliche Polarogramme wie in Brenzcatechinsulfonatlösungen gewonnen (Abb. 2, Kurve 2). Zum Unterschied vom Tironmedium wurde kein Absinken des Grenzstroms bei der ersten Welle beobachtet. Es wurden übereinstimmende $E_{1/2}$ -Werte der ersten Welle in Lösungen des Brenzcatechins und seiner Sulfoderivate gemessen. Unterschiede zeigen sich beim $E_{1/2}$ -Wert der zweiten Welle, die jedoch in der Mehrzahl der Fälle deformiert ist. Mit Rücksicht auf die markante Ähnlichkeit des Verhaltens bei den Komplexen der einzelnen *o*-Dihydroxybenzolderivate wurde das System mit Brenzcatechinmonosulfat nicht eingehender untersucht.

LITERATUR

1. Havelková L., Bartušek M.: diese Zeitschrift 34, 2919 (1969).
2. Bartušek M.: diese Zeitschrift 38, 2255 (1973).
3. Doležal J., Adam J.: Chem. listy 48, 32 (1954).
4. White M. Cletus, Bard A.: Anal. Chem. 38, 61 (1966).
5. Matysik J.: Chem. Abstr. 62, 4616 (1965).
6. Meites L.: Anal. Chem. 25, 1752 (1953).
7. Cerkonvnickaja I. A., Kustova N. A.: Ž. Anal. Chim. 23, 72 (1968).
8. Mitchell P. C. N.: Quart. Rev. (London) 20, 103 (1966).
9. Mitchell P. C. N.: Coord. Chem. Rev. 1, 315 (1968).
10. Heyrovský J., Kůta J.: *Základy polarografie*. Herausgegeben von Nakladatelství ČSAV, Prag 1962.
11. Souchay P., Faucherre J.: Bull. Soc. Chim. France 1947, 529.
12. Bartušek M., Staňková O.: diese Zeitschrift 30, 3415 (1965).
13. De Ford D. D., Hume D. N.: J. Am. Chem. Soc. 73, 5321 (1951).

Übersetzt von K. Grundfest.