

## POLAROGRAPHIE VON CHELATEN DES ZINNS MIT BRENZCATECHIN

J. ZELINKA<sup>a</sup>, M. BARTUŠEK<sup>b</sup> und A. OKÁČ<sup>b</sup><sup>a</sup>Forschungsinstitut für Makromolekularchemie, 656 49 Brno und<sup>b</sup>Institut für analytische Chemie, Purkyně-Universität 611 37 Brno

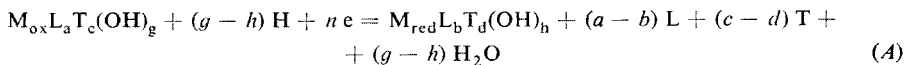
Eingegangen am 2. Januar 1974

Sn(IV) bildet in Lösungen mit Brenzcatechinüberschuß beim pH-Wert von 0,6–2,0  $\text{SnL}^{2+}$ - und  $\text{SnL}_2$ -Chelate. An der Quecksilbertropfелеktrode werden diese Komplexe reversibel zu Sn(II) reduziert. Beim Sn(II) wurde die Bildung von Komplexen mit Chlorid und Chloracetat, nicht aber mit Brenzcatechin beobachtet. Es wurden die Stabilitätskonstanten der  $\text{SnL}^{2+}$ - und  $\text{SnL}_2$ -Komplexe bestimmt und die zur Verhinderung der irreversiblen Sn(IV)-Hydrolyse in wäßrigen Lösungen erforderliche minimale Perchlorsäurekonzentration ermittelt.

Wäßrige Sn(IV)-Salzlösungen geben, insofern sie einen geeigneten, die Sn(IV)-Hydrolyse unterdrückenden Liganden enthalten, zwei polarographische Reduktionswellen,  $\text{Sn(IV)} \rightarrow \text{Sn(II)}$  und  $\text{Sn(II)} \rightarrow \text{Sn}$ . Im Medium von Essig<sup>1</sup>-, Malon<sup>2</sup>-, Zitronen<sup>2</sup>-, Milch<sup>3</sup>- und Salicylsäure<sup>3</sup> wurden keine polarographische Sn(IV)-Wellen beobachtet. Sn(II)-Salzlösungen zeigen eine geringere Tendenz zur Hydrolyse als Sn(IV)-Salzlösungen. Das zweiwertige Zinn gibt eine polarographische kathodische Welle, im Azetatpuffer<sup>1</sup> ist dieser Vorgang reversibel, wobei auch eine anodische  $\text{Sn(II)} \rightarrow \text{Sn(IV)}$ -Welle mit dem Halbwellenpotential  $E_{1/2}$  von ungefähr  $-0,2$  V (skE) beobachtet wurde. Die Reduktion der Sn(IV)-Verbindungen im Perchlorsäuremedium in Gegenwart von Pyrogallol äußert sich<sup>4</sup> durch zwei reversible polarographische  $\text{Sn(IV)} \rightarrow \text{Sn(II)}$ - und  $\text{Sn(II)} \rightarrow \text{Sn}$ -Wellen. Von den Autoren<sup>4</sup> wird angeführt, daß unter diesen Bedingungen Sn(II) mit Pyrogallol ( $\text{H}_3\text{R}$ ) nicht reagiert und Sn(IV) den Komplex  $\text{Sn}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{R})_2(\text{OH}_2)$  bildet, für den sie auch den Wert der Gleichgewichtskonstanten  $K = [\text{Sn}(\text{H}_2\text{R})_2(\text{OH}_2)] \cdot [\text{H}^+]^2 / [\text{Sn}^{\text{IV}}] \cdot [\text{H}_2\text{R}^-]^2 = 4 \cdot 10^{18}$  bestimmten. Das Pyrogallolmedium wurde auch für die polarographische Sn(IV)-Bestimmung vorgeschlagen<sup>5</sup>. Die Komplexanionen  $\text{Sn}^{\text{IV}}(\text{HR})_3^{2-}$  und  $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{L}_3^{2-}$  ( $\text{H}_2\text{L}$  ist Brenzcatechin) bilden Salze mit den Kationen der ein- und zweiwertigen Metalle<sup>6</sup> sowie auch mit den Kationen organischer Basen<sup>7</sup>.

## THEORETISCHER TEIL

Der Vorgang der polarographischen Untersuchung der Komplexgleichgewichte wurde in der früheren Arbeit<sup>8</sup> erörtert. Für die reversible Elektrodenreaktion (A) gilt die Beziehung (I), wobei die Ionenladungen der Einfachheit halber weggelassen sind:



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

wo  $L$ ,  $T$  die Liganden,  $M_{ox}$ ,  $M_{red}$  das Zentralatom in der oxydierten, ggf. reduzierten Form,  $\beta_{ox}$ ,  $\beta_{red}$  die Bildungskonstanten der Komplexe mit dem Zentralatom  $M_{ox}$ , bzw.  $M_{red}$ ,  $E_{1/2}^0$  das Halbwellenpotential des Systems  $M_{ox} + n e = M_{red}$  im nichtkomplexbildenden Medium und  $n$  die Anzahl der im Elektrodenvorgang ausgetauschten Elektronen bedeuten. In Lösungen, in denen sich der Ligand  $L$  vorwiegend in Form der  $H_2L$ -Säure vorfindet (Dissoziationskonstanten  $K_{a1}$  und  $K_{a2}$ ) und wo  $c_M \ll c_L$  gilt, handelt es sich um die veränderlichen Größen  $c_M$ ,  $c_L$ ,  $c_T$ , pH und  $E_{1/2}$ ; hier bezeichnet  $c$  die im Index angeführte, analytische Teilchenkonzentration. Die Parameter der Gleichung (A) bestimmt man aus der Beziehung  $-\Delta E_{1/2}/\Delta \log [L] = k(a - b)$  bei Aufrechterhaltung der konstanten Werte des pH und  $[T]$ ,  $-\Delta E_{1/2}/\Delta \text{pH} = k(g - h)$  bei konstanten  $[L]$ - und  $[T]$ -Werten,  $-\Delta E_{1/2}/\Delta \log [T] = k(c - d)$  bei konstanten pH- und  $c_L$ -Werten und die Unabhängigkeit des  $E_{1/2}$  vom  $c_M$  indiziert, daß sich im Verlauf der Elektrodenreaktion die Kernigkeit der Komplexe nicht ändert. Sind die Werte der einzelnen Parameter in der Gleichung (A) bekannt, kann das Verhältnis der Bildungskonstanten der oxydierten und reduzierten Komplexe aus der Beziehung (I) berechnet werden.

### EXPERIMENTELLER TEIL

Die polarographischen Kurven wurden mittels des Polarographen OH-102 (Radelkis, Ungarn) registriert. Die Quecksilbertropfelektrode hatte eine Durchflußgeschwindigkeit von 0,86 mg/s, die Lebensdauer des Tropfens betrug 3,7 s im Medium von 0,1M-KCl beim Potential der gesättigten Kalomelektrode (sKE) und der Reservoirhöhe von 42 cm. Die Messungen wurden im Kalousek-Gefäß mit abgeteilter gesättigter Kalomelektrode (sKE) bei der Temperatur von  $21 \pm 1^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die in der Arbeit angeführten Potentialwerte wurden gegen eine sKE gemessen. Die Polarogramme wurden im inerten Medium nach ungefähr fünfminütigem Durchperlen der Lösung mit Stickstoff aufgenommen. Jedes Polarogramm wurde zweimal registriert, der reproduzierte  $E_{1/2}$ -Wert unterschied sich von dem ursprünglichen maximal um 4 mV. Die Lösungsazidität wurde mit Hilfe des pH-Meters PHK (ČSSR) mit Glaselektrode G 200 und sKE K 100 gemessen, zur pH-Meter-Einstellung diente ein Phosphatpuffer mit dem pH-Wert 6,50. Beide Elektroden und der Phosphatpuffer waren Erzeugnisse der Fa. Radiometer (Kopenhagen).

Brenzcatechin wurde durch Destillation im Stickstoffstrom gereinigt. Bei den verwendeten Chemikalien handelte es sich durchwegs um analysenreine Präparate der Fa. Lachema, Brno (ČSSR). In allen gemessenen Lösungen wurde die Ionenstärke  $I = 0,5$  durch  $\text{KNO}_3$ -Zugabe eingestellt. Die Zinn(IV)-salzlösung wurde durch Lösen von  $\text{SnCl}_4$  (reines Präparat von Sojuzchimexport, UdSSR) in konzentrierter HCl hergestellt und mit Wasser verdünnt. Es gelangte die chelatometrisch bestimmte<sup>9</sup> 1,193M Sn(IV)-Vorratslösung in 2–3M-HCl zur Anwendung. Nach Verdünnen dieser Vorratslösung mit dem 40 fachen Volumen Wasser entstand eine Lösung, die zwar klar blieb, bei der sich jedoch die Hydrolyse durch sukzessive Verminderung der polarographischen Sn(IV)-Welle äußerte, bis nach drei Tagen in dieser Lösung nach Zugabe von Brenzcatechin Sn(IV) polarographisch nicht nachgewiesen werden konnte. Zur Verhütung der Hydrolyse wurde die Sn(IV)-Vorratslösung mittels einer Mikropipette direkt abgemessen, worauf erst nach Brenzcatechinzugabe der pH-Wert eingestellt wurde. Die so hergestellten Lösungen zeigten eine gut reproduzierbare Wellenhöhe.

### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Im Salpetersäuremedium und im Chloracetatpuffer verläuft beim pH-Wert von 0,5–2,5 und bei der Brenzcatechinkonzentration  $c_L$  0,025–0,2M die Sn(IV)-Reduktion

in zwei getrennten gleichgroßen polarographischen Wellen (Abb. 1).  $E_{1/2}$  erreicht bei der ersten Welle die Werte  $-0,12$  bis  $-0,35$  V, bei der zweiten Welle  $-0,42$  bis  $-0,46$  V. Durch lineare Abhängigkeit des Grenzstroms von der Wurzel der Reservoirhöhe wird der Diffusionscharakter beider Wellen indiziert. Die Abhängigkeit  $E = f[\log i/(i_D - i)]$ , wo  $i$  den Strom beim Potential  $E$  und  $i_D$  den Grenzstrom bezeichnet, ist bei der ersten Welle geradlinig und hat den Richtungskoeffizienten  $30-35$  mV, wodurch auf den Zweielektronen-Reduktionsvorgang von  $\text{Sn(IV)} \rightarrow \text{Sn(II)}$  hingewiesen wird. Von der Reversibilität dieses Elektrodenvorgangs zeugt die anodisch-kathodische Welle (Abb. 1, Kurve 2), deren  $E_{1/2}$  mit  $E_{1/2}$  der kathodischen Welle unter gleichen Bedingungen übereinstimmt und deren logarithmische Analyse eine Gerade mit dem gleichen Richtungskoeffizienten wie die kathodische Welle gibt. Die logarithmische Analyse bei der zweiten Welle ist gleichfalls geradlinig und weist den Richtungskoeffizienten  $33-37$  mV auf; dies deutet auf die fast reversible Zweielektronenreduktion  $\text{Sn(II)} \rightarrow \text{Sn}$  hin. Diese zweite Welle wird auch in den Sn nur in der zweiwertigen Form enthaltenden Lösungen registriert.

Die  $E_{1/2}$ -Werte der ersten und zweiten Welle beim  $\text{pH} \approx 2,5$  und  $c_L$  0,025 bis 0,20M unterscheiden sich nur sehr geringfügig, die Wellen sind schlecht getrennt und gleichzeitig verringert sich die Höhe der ersten Welle und es wächst die Höhe der zweiten Welle. Im Formiatpuffer fließen beim pH-Wert 3,72 beide Wellen zusammen. Sn(II) gibt in diesem Medium eine einzige nicht getrennte Welle (Abb. 1, Kurve 5), deren anodischer Teil der Oxydation  $\text{Sn(II)} \rightarrow \text{Sn(IV)}$  und der kathodischen Reduktion  $\text{Sn(II)} \rightarrow \text{Sn}$  entspricht. Die Halwellenpotentiale dieser Vorgänge sind einander sehr nahe, stimmen jedoch nicht überein.

### Zweite polarographische Welle in Sn(IV)-Lösungen

Es wurde der Einfluß von  $c_L$ ,  $c_T$ ,  $c_M$ ,  $c_{Cl}$  und dem pH-Wert auf  $E_{1/2}$  so beobachtet, daß stets eine der veränderlichen Größen geändert und die anderen konstant gehalten

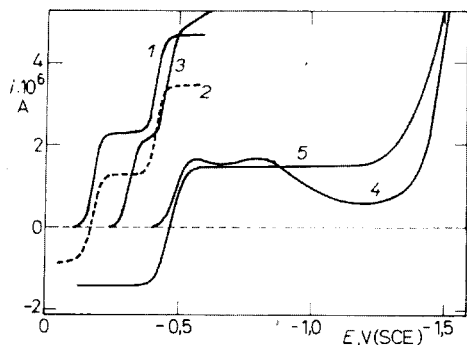


ABB. 1

Sn(IV)- und Sn(II)-Polarogramme in 0,1M Brenzcatechin ( $c_M = 5 \cdot 10^{-4}$  M).

Kurve 1 pH 0,99 ( $\text{HNO}_3$ ), Sn(IV), 2 wie 1, Sn(IV) + Sn(II), 3 pH 2,37 (0,2M Chloracetatpuffer), Sn(IV), 4 pH 3,72 (0,2M Formiatpuffer), Sn(IV), 5 wie 4 Sn(IV) + Sn(II).

wurden. Der Einfluß der Brenzcatechinkonzentration für  $c_L$  0,006–0,4M wurde in  $\text{HNO}_3$ -Lösungen bei pH-Werten von 0,65, 1,03 und 1,30 und im Chloracetatpuffer bei  $c_T$  0,2M und pH-Werten von 2,01, 2,37 und 2,97 untersucht. Beim  $\text{pH} \approx 1$  ist  $E_{1/2}$  von  $c_L$  unabhängig. Im pH-Bereich von 2–3 zeigt die Abhängigkeit  $E_{1/2} = f(\log c_L)$  einen unter 10 mV liegenden Richtungskoeffizienten, der Koordination des einen Liganden würde der Richtungskoeffizient 30 mV entsprechen; das bedeutet, daß Sn(II) beim  $\text{pH} \leq 2$  mit Brenzcatechin nicht reagiert. Beim  $\text{pH} \approx 3$  kann eine schwache Tendenz zur Bildung von Brenzcatechin-Sn(II)-komplexen nicht ausgeschlossen werden. Vom  $\text{pH} > 3$  fließen die erste und zweite polarographische Sn(IV)-Welle zusammen.

Die Konzentration des Chloracetatpuffers wurde im Bereich von  $c_T$  0,05–0,40M beim pH-Wert 2,72 und  $c_L$  0,05M geändert. Die Abhängigkeit des  $E_{1/2} = f(\log c_T)$  ist nicht völlig geradlinig, im Bereich von  $c_T$  0,1–0,4M zeigt ihr Richtungskoeffizient einen Mittelwert von annähernd 30 mV. Dies deutet auf die Bindung eines Chloracetatliganden (T) an Sn(II) hin. Dieser Ligand wird bei der Reduktion zu Sn in Freiheit gesetzt.

In polarographierten Lösungen betrug die Sn(IV)-Konzentration  $4,8 \cdot 10^{-4}\text{M}$  (insofern andere  $c_M$ -Werte verwendet wurden, sind sie im Text ausdrücklich angeführt) und aus der Zusammensetzung der verwendeten Vorratslösung geht hervor, daß  $c_{\text{Cl}} \approx 7 \cdot 10^{-3}\text{M}$ . Durch KCl-Zugabe wurde die Chloridkonzentration auf 0,05–0,3M eingestellt, u. zw. im Salpetersäuremedium beim pH-Wert 1,03 und  $c_L$  0,2M, ggf. im Chloracetatpuffer beim pH-Wert 2,37 und  $c_L$  0,05M. Die Abhängigkeit von  $E_{1/2} = f(\log c_{\text{Cl}})$  ist in beiden Fällen fast geradlinig und weist den Richtungskoeffizienten nahe dem Wert 30 mV auf, wodurch auf die Koordination eines Chlorids an Sn(II) hingedeutet wird.

$E_{1/2}$  ändert sich bei der Änderung der Lösungszidität bei pH-Werten von 0,65 bis 1,03 und  $c_L$  0,025–0,4M nicht. Der etwas unterschiedliche  $E_{1/2}$ -Wert wurde beim pH-Wert 1,30 gemessen; dies deutet auf den geringfügigen Protonenverbrauch bei der Elektrodenreaktion hin und wird von uns mit der teilweisen Hydrolyse der Sn(II)-Ionen erklärt. Im Chloracetatpuffer weist die Abhängigkeit  $E_{1/2} = f(\text{pH})$  bei pH-Werten von 2,01–2,97 und  $c_L$  0,006–0,4M einen Richtungskoeffizienten von ungefähr 40 mV auf; dies entspricht dem Verbrauch von 1,3 Protonen bei der Elektrodenreaktion. Dieser Protonenverbrauch wird von uns mit der teilweisen Protonisierung der aus dem Komplex bei der Reduktion freigewordenen Chloracetatliganden und mit der teilweisen Hydrolyse der Sn(II)-Ionen erklärt. Beim pH 0,9 und  $c_L$  0,1M im  $\text{HNO}_3$ -Medium und beim pH-Wert 2,75 und  $c_L$  0,05M im Chloracetatpuffer ist  $E_{1/2}$  im Bereich  $(1,2–9,6) \cdot 10^{-4}\text{M}$  von  $c_M$  unabhängig. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß die Kernigkeit (Polymerisationsstufe) des Sn sich bei der Elektrodenreaktion nicht ändert und daß sich Sn(II) an diesen Reaktionen in Form einkerniger Teilchen beteiligt.

Aus den angeführten Fakten kann der Schluß gezogen werden, daß Sn(II) bei pH-Werten von 0,6–3,0 und  $c_L \leq 0,4M$  keine Komplexe mit Brenzcatechin bildet. In Lösungen kann Sn(II) mit Chloriden einkernige Komplexe im Verhältnis 1 : 1 bei  $c_L$  0,1–0,4M oder Komplexe 1 : 1 mit Chloracetat beim pH-Wert 2,5 und  $c_T$  0,1–0,4M bilden. Beim pH > 2 muß auch mit kleineren Mengen hydrolytischer Sn(II)-Komplexe gerechnet werden.

### Erste polarographische Welle in Sn(IV)-Lösungen

Es wurde Abhängigkeit des  $E_{1/2}$  von der Brenzcatechinkonzentration im Salpetersäuremedium mit pH-Werten 0,65, 1,03 und 1,30 und in Chloracetatpuffern mit pH-Werten von 2,01, 2,37 und 2,97 untersucht. In diesen Lösungen mit  $c_L$  0,006 bis 0,4M nimmt  $E_{1/2}$  Werte von –0,1 bis –0,4 V an. Die Funktion  $E_{1/2} = f(c_L)$  zeigt einen Verlauf, der typisch ist für die stufenweise Bildung von Komplexen der oxydierten Form im System, in dem die reduzierte Form keine Komplexe bildet. Der Richtungskoeffizient  $-\Delta E_{1/2}/\Delta \log c_L$  wächst bei sich vergrößernden  $c_L$ -Werten und erreicht  $\approx 50$  mV bei  $c_L$  0,1–0,4M bei pH-Werten von 0,6–1,3 und 60 mV bei gleichen  $c_L$ - und pH-Werten von 2–3. Diese Richtungskoeffizienten zeigen, daß Sn(IV) in diesem Medium um zwei Liganden mehr als Sn(II) bindet.

$E_{1/2}$  ändert sich mit der Änderung der Chloracetatkonzentration praktisch nicht, in Lösungen mit  $c_L$  0,05 und pH 2,72 bei  $c_T$  0,05–0,4M beträgt  $E_{1/2}$  –0,328 bis –0,337 V; das bedeutet, daß Sn(IV) die gleiche Anzahl von Chloracetatliganden wie Sn(II) bindet. Auch die Anzahl der gebundenen Chloridliganden ist beim Sn(IV) und Sn(II) die gleiche, da der  $E_{1/2}$ -Wert der ersten Welle sowohl im Salpetersäuremedium

TABELLE I

Annähernde, nach<sup>10</sup> bestimmte Werte der Bildungskonstanten der  $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{L}$ - und  $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{L}_2$ -Komplexe

$c_L, M$	0,006–0,4		0,4	0,2	0,1	0,05	0,025	0,012	0,006	0,003
pH	$\log \beta_1^a$	$\log \beta_2^a$	$\log \beta_2^b$							
0,65 <sup>c</sup>	24,1	47,3	47,3	47,4	47,1	46,9	—	—	—	—
1,03 <sup>c</sup>	24,5	46,8	46,9	46,9	47,0	47,0	47,2	47,4	—	—
1,30 <sup>c</sup>	24,6	46,6	46,6	46,7	46,8	46,9	47,2	47,4	—	—
2,01 <sup>d</sup>	— <sup>e</sup>	46,5	46,5	46,5	46,4	46,5	—	—	—	—
2,38 <sup>d</sup>	— <sup>e</sup>	46,5	46,3	46,5	46,6	46,5	46,7	46,1	46,3	46,7
2,98 <sup>d</sup>	27,7 <sup>f</sup>	46,0	46,2	46,2	46,3	46,5	46,7	—	—	—

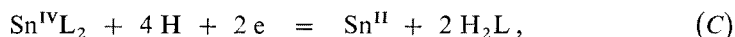
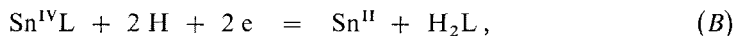
<sup>a</sup> Berechnet aus der Funktion  $F_1 = f([L])$ , <sup>b</sup>  $F_2 = \beta_2$ , <sup>c</sup>  $\text{HNO}_3 + \text{KNO}_3$ , <sup>d</sup> Chloracetatpuffer, <sup>e</sup>  $\lim [L] \rightarrow 0, F_1 = 0$ , in diesen Lösungen ist kein  $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{L}$ , <sup>f</sup> durch Bildung eines weiteren, wahrscheinlich hydrolytischen Komplexes wird erklärt, warum für  $\lim [L] \rightarrow 0, F_1 \neq 0$ .

als auch im Chloracetatpuffer mit pH 2,72 bei  $c_{Cl}$  0,05–0,3M konstant bleibt. In Lösungen mit pH 0,9 und  $c_L$  0,1M und auch beim pH 2,72 und  $c_L$  0,05 ändert sich  $E_{1/2}$  mit der Änderung von  $c_M$  im Bereich von  $(1-10) \cdot 10^{-4}M$  nicht und dies deutet auf die gleiche Kernigkeit der Sn(IV)- und Sn(II)-Teilchen hin.

Die Abhängigkeiten des  $E_{1/2}$  vom pH-Wert bei konstantem  $c_L$  sind geradlinig, ihr Richtungskoeffizient weist auf den Verbrauch von 3–3,5 Protonen bei der Elektrodenreaktion im Salpetersäuremedium mit pH-Werten von 0,6–1,3 und 4 Protonen in Chloracetatpuffern beim pH  $\approx 2$  hin.

### Zusammensetzung und Stabilität der Sn(IV)-Komplexe

Nach Zusammenfassung der früher angeführten Schlüsse kann die verlaufende Reaktion geformt werden. Im Bereich des Potentials der ersten Welle handelt es sich dabei um (B) und (C), der zweiten Welle entspricht die Reaktion (D):



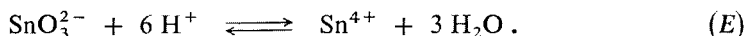
In den Salpetersäurelösungen beim pH  $\approx 1$  verlaufen gleichzeitig die Reaktionen (B) und (C), im weniger sauren Chloracetatpuffer verläuft praktisch nur (C). In den Schemata (B)–(D) sind keine weiteren Liganden angeführt; Sn(II) und die Sn(IV)-Komplexe können in Abhängigkeit von der Lösungszusammensetzung auch einen Chloracetatliganden, ggf. auch einen Chloridliganden binden. Desweiteren muß mit der Hydrolyse beim Sn(IV) und in weniger sauren Lösungen mit dieser auch beim Sn(II) gerechnet werden.

Die Berechnung der Stabilitätskonstanten  $\beta_1$  und  $\beta_2$  der  $Sn^{IV}L$ - und  $Sn^{IV}L_2$ -Komplexe wurde graphisch durchgeführt<sup>10</sup>. Da Sn(IV) im nichtkomplexbildenden Medium hydrolysiert, konnte der  $E_{1/2}^0$ -Wert nicht direkt gemessen werden und an seiner Stelle wurde bei den Berechnungen der tabellarisierte<sup>11</sup> Wert des Standardpotentials der Reaktion  $Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$  herangezogen;  $E^0 = -0,088$  V (SKE). Dieser Wert gilt für  $I \rightarrow 0$ , während  $E_{1/2}$  bei  $I = 0,5$  gemessen wurde. Daraus ergibt sich ein Fehler, mit dem diese Berechnungen behaftet sind. Da bisher die Bildungskonstanten der Brenzcatechinchelate des Sn(VI) nicht bekannt sind, wurden von uns diese nicht ganz exakten Berechnungen zwecks einer wenigstens größenordnungsmäßigen Bestimmung der Stabilität dieser Komplexe durchgeführt.

Die Funktion  $F_0 = \exp [RT(E_{1/2}^0 - E_{1/2})/nF] = \sum_{j=0}^j \beta_j [L]^j$  wurde aus dem tabellarisierten Wert und aus den Versuchsdaten berechnet. Die Abhängigkeit

$F_0 = f([L])$ , hat parabolischen Verlauf, ein Umstand, der davon zeugt, daß Sn(II) in den untersuchten Medien keine Komplexe mit Brenzcatechin bildet. Die Funktion  $F_1 = (F_0 - 1) [L]^{-1}$  zeigt lineare Abhängigkeit von  $[L]$  und dies weist darauf hin, daß es sich beim Komplex mit einem L-Liganden um das vorletzte Glied der sukzessiven Komplexbildung handelt. Die in Tabelle I angeführten  $\beta_1$ -, bzw.  $\beta_2$ -Werte sind für  $[L] \rightarrow 0$  extrapolierte Funktionswerte, bzw. Richtungskoeffizienten der Abhängigkeit  $F_1 = f([L])$ . Falls sich nur zwei Komplexe bilden, ist  $F_2 = (F_1 - \beta_1)/[L] = \beta_2$ ; der Logarithmus der so berechneten Werte  $F_2 = \beta_2$  ist in Tabelle I angeführt. In dieser Tabelle wird die Unabhängigkeit der  $F_2$ -Werte von der Zusammensetzung der untersuchten Lösungen bestätigt und auf die vernünftige Übereinstimmung zwischen den aus der Funktion  $F_1$  und  $F_2$  berechneten  $\beta_2$ -Werten hingewiesen.

Von Halmekoski<sup>12</sup> wurde die Gleichgewichtskonstante  $K(\text{SnO}_3^{2-} + 2 \text{H}_2\text{L} = \text{SnOL}_3^{2-}) = 10^{8.7}$  bestimmt. Dieser Wert kann nicht mit der Größe  $\beta_2 \approx 10^{4.7}$  verglichen werden, da die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (E) nicht bekannt ist:



Es wurde der Versuch hinsichtlich der Interpretierung der  $F_0$ -Funktion numerisch mit Hilfe der Determinanten unter der Voraussetzung durchgeführt, daß neben den Komplexen  $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{L}$  und  $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{L}_2$  auch  $\text{Sn}^{\text{II}}\text{L}$  entsteht. Die gewonnenen  $\beta_1$ - und  $\beta_2$ -Werte für Sn(IV)-Komplexe stehen größenordnungsmäßig mit den in Tabelle I angeführten Größen in Übereinstimmung, nur für die Konstante des Sn(II)-Komplexes ergab sich in der Mehrzahl der Fälle ein negativer Wert, wodurch die Tatsache bestätigt wird, daß sich in den untersuchten Lösungen keine Komplexe des Sn(II) mit Brenzcatechin bilden.

Die neben  $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{L}_2$  beobachteten  $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{L}$ -Komplexe in Lösungen beim  $\text{pH} \approx 1$  gehen beim  $\text{pH} \approx 2$  praktisch vollständig in  $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{L}_2$  über. Gleichzeitig erfolgt mit wachsendem  $c_L$  beim  $\text{pH} > 2$  Verringerung der Höhe der ersten Welle. Diese Fakten deuten darauf hin, daß es sich um eine Koordination weiteren Brenzcatechins in den  $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{L}_2$ -Komplex handelt (es könnte dies der in Form der isolierten Salze bekannte Komplex  $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{L}_3$  sein) und das entstandene  $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{L}_{2+x}$  einen niedrigeren Grenzstrom als die äquimolare  $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{L}_2$ -Lösung gibt. Wird  $c_L$  bei Beibehaltung des konstanten  $c_M$  und der weiteren Konzentrationen geändert, gilt die Beziehung (2), wo  $h_2$  und  $h_{2+x}$  die Höhen der polarographischen Wellen bedeuten, wenn  $c_M = [\text{Sn}^{\text{IV}}\text{L}_2]$  oder  $c_M = [\text{Sn}^{\text{IV}}\text{L}_{2+x}]$ :

$$K = \frac{[\text{ML}_{2+x}]}{[\text{ML}_2][L]^x} = \frac{(h_2 - h)/(h - h_{2+x})}{[L]^x}, \quad (2)$$

$$(h_2 - h)/[L]^x = f(h). \quad (3)$$

Die Funktion (3) ist nur für das richtig gewählte  $x$  linear, in den übrigen Fällen ist

dies nicht der Fall. Durch Einsetzen der Experimentalwerte in die Beziehung (3) wurde weder für  $x = 1$  noch für  $x = 2$  eine lineare Abhängigkeit gewonnen. Wird  $h_{2+x} = 0$  zugrunde gelegt, dann ist die Abhängigkeit  $\log(h_2 - h)/(h - h_{2+x}) = f(\log [L])$  linear und ihr Richtungskoeffizient indiziert  $x = 1,5$ . Die Analyse der Abhängigkeit  $h = f(c_L)$  für  $c_M = \text{konstant}$  im Bereich, in dem noch die erste Welle gemessen werden kann, gibt keine vollkommene Erklärung für das Absinken der Höhe der ersten Welle beim  $\text{pH} > 2$ . Es kann nur der Schluß gezogen werden, daß eine Koordination weiteren Brenzcatechins verläuft, die mit größter Wahrscheinlichkeit mit hydrolytischen Vorgängen verbunden ist.

### *Stabilität der Sn(IV)-Lösungen in Perchlorsäure*

Die erste polarographische Sn<sup>IV</sup>-Welle bei  $E_{1/2} \approx -0,2 \text{ V}$  ist in der Lösung mit „Standardzusammensetzung“ [ $c_L$  0,1M,  $c_M$  0,0005M,  $I = 0,5$  ( $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$ ) und  $\text{pH} 1$ ] gut entwickelt. Diese Welle gelangte bei der Untersuchung der Reaktivität verschieden saurer Sn(IV)-Lösungen zur Anwendung. Die Vorratslösung 0,809M Sn(IV) wurde durch Lösen von  $\text{SnCl}_4$  in 8,0M- $\text{HClO}_4$  hergestellt und das in ihm enthaltene Sn(IV) wurde chelatometrisch bestimmt<sup>9</sup>. Durch Verdünnen dieser Vorratslösung mit Wasser oder Perchlorsäure wurden drei Serien von Lösungen hergestellt. Die Lösungen einer jeden Serie hatte den gleichen  $c_M$ -Wert und verschiedene Perchlorsäurekonzentrationen (0,6–10M). Aus diesen Lösungen wurde nach der Zeit  $t$ , die vom Augenblick des Verdünnens der Vorratslösung gemessen wurde, der aliquote Teil entnommen und nach Einstellung der Lösung auf die Standardzusammensetzung wurde die Wellenhöhe  $h$  gemessen. In genügend sauren Lösungen ( $c_{\text{HClO}_4} \geq 3, 5$  und 7M für  $c_M$  0,05, 0,10 und 0,50M) wurde ein konstantes, von  $t$  unabhängiges  $h$  für  $t \leq 72$  Stunden gefunden. In weniger sauren Lösungen verringert sich  $h$  bei wachsendem  $t$ , wiewohl die Lösungen klar blieben, und je kleiner  $c_{\text{HClO}_4}$  ist, umso schneller zeigt sich das durch Hydrolyse verursachte Absinken der Wellenhöhe. Die Irreversibilität der Hydrolyse wurde durch folgenden Versuch nachgewiesen: Der teilweise hydrolysierten Lösungen wurden in der gleichen Zeit drei gleiche Proben entnommen. Die eine wurde sofort auf die Standardzusammensetzung eingestellt und polarographiert. Die zweite wurde mit dem zweifachen Volumen von 10M- $\text{HClO}_4$  und die dritte mit dem zweifachen Volumen 1M Brenzcatechin versetzt; nach einer halben Stunde wurden beide Proben auf die Standardzusammensetzung eingestellt und polarographiert. Die Höhe aller drei Wellen stimmte stets überein. Daraus ergibt sich, daß die Säurezugabe zur teilweise hydrolysierten klaren Lösung eine weitere Hydrolyse verhindern kann, die früher entstandenen Hydrolysepartikeln jedoch nicht schnell zu zersetzen vermag. Auch ein großer Brenzcatechinüberschuß reagiert nicht schnell mit einer hydrolysierten Sn(IV)-Fraktion. Ähnliche Erscheinungen einer irreversiblen Hydrolyse wurden auch bei Ti(IV)-Lösungen in Perchlorsäure beobachtet<sup>13</sup>.



## LITERATUR

1. DeSea M. A., Hume D. N., Glem H. C., DeFord D. D.: *Z. Anal. Chem.* *144*, 200 (1955); *Anal. Chem.* *25* 983 (1953).
2. Breda E. J., Meites L., Reddy T. B., West P. W.: *Anal. Chim. Acta* *14*, 390 (1956).
3. Adam I., Doležal J., Zýka J.: *Zh. Anal. Khim.* *16*, 1920 (1955).
4. Bard A. J.: *Anal. Chem.* *34*, 266 (1962).
5. Phillips S. L., Morgan E.: *Anal. Chem.* *33*, 1192 (1962).
6. Meinland, Meier M.: *Z. Anorg. Chem.* *150*, 217 (1926).
7. Carbonell L.: *Bull. Soc. Chim. France* *1956*, 1561.
8. Zelinka J., Bartušek M., Okáč A.: *diese Zeitschrift* *38*, 2898 (1973).
9. Körbl J.: *Nové metalochromní indikátory pro komplexometrické titrace*. Herausgegeben von Laboratorní potřeby, Prag 1958.
10. De Ford D. D., Hume D. N.: *J. Am. Chem. Soc.* *73*, 5321 (1951).
11. Lingane J. J.: *Electroanalytical Chemistry*. New York, Academic Press 1958.
12. Halmekoski J.: *Ann. Acad. Sci. Fenn.* *1959*, A II, 96.
13. Urbančík L.: *Dissertation*. Universität, Brno 1973.

Übersetzt von K. Grundfest.