



Doctoral Thesis

Komplexchemische Grundlagen, Mechanismus und Anwendung der Adsorptionspolarographie von Molybdän (VI)

Author(s):

Richner, Peter

Publication Date:

1989

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000510356> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 8806

B. Magyar

**Komplexchemische Grundlagen,
Mechanismus und Anwendung der
Adsorptionspolarographie von Molybdän (VI)**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZUERICH

vorgelegt von
PETER RICHNER
dipl. Chem. ETH
geboren am 28. März 1960
von Häggingen (AG)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. B. Magyar, Referent
Prof. Dr. G. Anderegg, Korreferent

Zürich 1989
Zentralstelle der Studentenschaft

Zusammenfassung

Das komplexchemische Verhalten verschiedener 5,7-substituierter 8-Hydroxychinoline mit Molybdän wurde charakterisiert. Als Untersuchungsmethoden dienten die Potentiometrie, die Spektrophotometrie und die Polarographie. Oberhalb von pH 4 tritt nur ein einziger Komplex mit der Zusammensetzung $\text{MoO}_2(\text{OH})_2\text{L}^{\lambda-}$ ($\lambda = 1,2$) auf. Die zugehörige Komplexbildungskonstante K_{211} ($= [\text{H}]^2 [\text{MoO}_4] [\text{L}]$) ist eng verknüpft mit der Summe der pK-Werte der beiden Koordinationsstellen der Liganden. Eine lineare Regression ergibt folgende Gleichung (in Klammern die Standardabweichungen der Koeffizienten):

$$\log K_{211} = 13.232 (+/-0.221) + 0.439 (+/-0.020) * (\text{pK}_1 + \text{pK}_2)$$

Infolge einer Protonierung bildet sich unterhalb pH 3 eine Spezies $\text{MoO}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)\text{L}^{1-\lambda}$ ($\lambda = 1,2$), deren Stabilitätskonstante K_{311} ($= [\text{H}]^3 [\text{MoO}_4] [\text{L}]$) ebenfalls bestimmt wurde. Die Koordination eines zweiten Liganden konnte trotz eines bis zu zehnfachen Ligandüberschusses nicht nachgewiesen werden.

Aus Löslichkeitsmessungen wurde das Löslichkeitsprodukt des aus der gravimetrischen Bestimmung von Molybdän gut bekannten Mo(VI)-Oxinate MoO_2L_2 ermittelt. Man erhielt $\text{pK}_{\text{so}} = 44.938 +/- 0.070$ ($K_{\text{so}} = [\text{MoO}_4] [\text{L}]^2 [\text{H}]^4$).

In Gegenwart verschiedener Oxinderivate wird durch Mo(VI) eine Wasserstoffentwicklung an einer Quecksilberelektrode katalysiert, die zur Bestimmung von Molybdän im nanomolaren Bereich herangezogen werden kann. Aus der Kenntnis der Teilchenverteilung in Lösung und dem polarographischen Verhalten von Mo-Aquaionen mit unterschiedlichem Oxidationszustand wurde ein Mechanismus für diese hochempfindliche elektrochemische Analysemethode abgeleitet. In einem ersten Schritt wird der proto-

nierte Komplex an der Quecksilberoberfläche adsorbiert. Anschliessend werden sowohl der Ligand (Nitro-Gruppen, aromatischer Kern) als auch das Molybdän reduziert. Es bildet sich so eine an der Hg-Elektrode adsorbierte Molybdänspezies, die durch Wasserstoffionen oxidiert und anschliessend wieder elektrochemisch reduziert wird. Wahrscheinlich pendelt die Oxidationszahl von Molybdän dabei zwischen den Stufen (V) und (IV). Die Aufgabe des Liganden besteht darin, das Molybdän innerhalb der elektrischen Doppelschicht in eine für diese Reaktion günstige Lage zu bringen und gleichzeitig seine Oberflächenkonzentration infolge der Adsorption zu erhöhen. Es wurde eine Umsatzrate von $4 \cdot 10^6$ Elektronen pro Sekunde und adsorbierten Komplex abgeschätzt.

Die katalytische Adsorptionsspolarographie von Molybdän wurde für die Bestimmung von Mo in menschlichem Vollblut und Serum eingesetzt. Im Verbund mit einem einfachen Aufschlussverfahren stellt sie eine interessante Alternative zu den bisher gängigen Methoden (Neutronenaktivierungsanalyse, Atomabsorptionsspektrometrie) dar. Sie ist diesen bezüglich Nachweisgrenze, Präzision, Genauigkeit, Arbeitsaufwand und Kosten überlegen oder zumindest ebenbürtig.

Summary

The coordination behavior of systems consisting of different 5,7-substituted 8-hydroxyquinolines and molybdenum was characterized. The investigations were carried out by potentiometry, spectrophotometry and polarography. Above pH four there is only one complex present, which has the composition $\text{MoO}_2(\text{OH})_2\text{L}^{\lambda-}$ ($\lambda = 1,2$). The corresponding complex-formation constants K_{211} ($= [\text{H}]^2 [\text{MoO}_4] [\text{L}]$) are closely related to the pK-values of the two coordination groups of the ligands. A linear regression gives the following coefficients and their standard deviations:

$$\log K_{211} = 13.232 (+/-0.221) + 0.439 (+/-0.020) * (\text{p}K_1 + \text{p}K_2)$$

Due to a protonation below pH 3 a species $\text{MoO}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)\text{L}^{1-\lambda}$ ($\lambda = 1,2$) is formed. Its complex-formation constant K_{311} ($= [\text{H}]^3 [\text{MoO}_4] [\text{L}]$) was also determined. Despite a tenfold excess in ligand there was no evidence for the coordination of a second ligand.

From the results of solubility measurements the solubility product of the Mo(VI)-oxinate MoO_2L_2 (which is well known from the gravimetric analysis of Mo) was obtained: $\text{p}K_{\text{SO}} = 44.938 +/- 0.070$ ($K_{\text{SO}} = [\text{MoO}_4] [\text{L}]^2 [\text{H}]^4$).

In the presence of different derivatives of oxine Mo(VI) catalyses the production of molecular hydrogen at a mercury electrode. This reaction can be used for the determination of molybdenum at the nanomolar level. From the knowledge of the distribution among the species in solution and the behavior of molybdenum aquaions with different oxidation-states, a mechanism for this highly sensitive electroanalytical method was derived. In a first step the protonated complex is adsorbed at the mercury surface. Then the ligand (nitro-groups, aromatic-system) and molybdenum become reduced. This leads to a molyb-

denum species which is oxidised by hydrogen ions and afterwards reduced electrochemically again. Presumably the oxidation state changes between (V) and (IV). The function of the ligand is to bring the molybdenum inside the electrical double layer into a position which is favorable for this reaction and to enhance the surface concentration of molybdenum due to the adsorption of the complex. A turnover rate of $4 \cdot 10^6$ electrons per second and adsorbed complex was estimated.

The catalytic adsorption polarography of molybdenum was applied to the analysis of Mo in human blood and serum. In combination with a simple digestion method this is an interesting alternative to the methods used so far (neutron activation analysis, atomic absorption spectrometry). Relative to the limit of detection, precision, accuracy, working time and costs this method is superior or at least equal to the others.