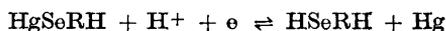


Polarographische Untersuchungen organischer Selenverbindungen. I. Das polarographische Verhalten der Diselen-diessigsäure (Diselen-diglykolsäure)

BENGT NYGÅRD*

*Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn, Deutschland,
und Chemisches Institut der Universität Uppsala, Schweden*

Diselen-diessigsäure dient als Modells substanz für polarographische Untersuchungen organischer Diselen-Verbindungen. Im Gegensatz zu der entsprechenden Dithio-diessigsäure gibt die Selenverbindung sehr gute Polarogramme im ganzen untersuchten pH-Bereich. Diselen-diessigsäure ($\text{Se}_2\text{R}_2\text{H}_2$) und Selenoglykolsäure (HSeRH) stellen an der Quecksilberelektrode ein reversibles System dar, in dem der entscheidende Elektrodenprozess auf folgenden Einelektronenvorgang bezogen ist.



Dieser Mechanismus setzt eine schnell eintretende homolytische Radikaldissoziation der -Se-Se- Brücke an der Elektrodenoberfläche als vorgelagerte Reaktion voraus und schliesst somit eine direkte Reduktion des Diselenides zum entsprechenden Selenol an der Quecksilberelektrode aus. Die Reversibilität der angeführten Elektrodenreaktion wird auf verschiedenen Wegen bewiesen. Aus der pH-Abhängigkeit des Halbstufenpotentials ergibt sich die Dissoziationskonstante $1,0 \times 10^{-7}$ der SeH-Gruppe der im reinen Zustand nicht bekannten Selenoglykolsäure. Die Polarographie öffnet damit die Möglichkeit unter Benutzung der entsprechenden Diselenide Messungen von Dissoziationskonstanten bisher nicht fassbarer Selenole durchzuführen. Die Brückenstabilität der -Se-Se- und -S-S- Gruppen ist für das polarographische Verhalten von ausschlaggebender Bedeutung.

Organische Thiol-Verbindungen und Disulfide sind Gegenstand zahlreicher polarographischer Originalarbeiten gewesen. Besonderes Interesse ist dabei den vom biochemischen Standpunkt wichtigen Systemen Cystein-Cystin und Glutathion (im reduzierten und oxydierten Zustand) geschenkt worden, was damit zusammenhängt, dass man auch mit Hilfe der tropfenden Quecksilber-

* Neue Anschrift: Pharmacia, Uppsala, Schweden.

elektrode versucht hat, die Redoxpotentiale derartiger Systeme festzustellen. Der stark komplexbildende Charakter des Quecksilbers den Schwefelverbindungen gegenüber hat jedoch zur Folge, dass bei den entsprechenden mehrstufigen Polarogrammen erhebliche Schwierigkeiten bei der Deutung auftreten. Dadurch wird eine Beurteilung der Redoxeigenschaften der betreffenden Systeme im gleichen Mass erschwert. Auch wenn man keine in thermodynamischer Hinsicht wohlbegründeten Redoxpotentiale der angeführten Schwefelsysteme erhalten kann, hat man dennoch durch die Polarographie weitgehende Einblicke in das Verhalten ihrer Quecksilberverbindungen gewonnen.

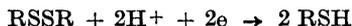
Um neue Gesichtspunkte über das polarographische Verhalten einiger Disulfide zu erhalten, sind vor einigen Jahren polarographische Untersuchungen der entsprechenden Diselen-Verbindungen in Angriff genommen worden. In der polarographischen Literatur sind bisher keine Untersuchungen organischer Diselenverbindungen zu finden gewesen, was auch ein Grund für die Aufnahme eines derartigen Arbeitsthemas war. In dieser Arbeit wird das polarographische Verhalten der Diselen-diessigsäure* eingehend beschrieben, weil diese Säure als erstes und einfachstes Glied der homologen Reihe $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{-Se-Se}(\text{CH}_2)_n\text{-COOH}$ auch als polarographisches Vorbild dieser Verbindungen aufgefasst werden kann. In kommenden Veröffentlichungen werden die darauffolgenden Homologen mit $n = 2, 3$ und 4 sowie die Polarographie der *aa'*-Diamino-diselen-dihydrukrylsäure (Selenocystin) behandelt.

Für die folgende Darstellung dürfte zwecks Vergleich eine kurze Übersicht der Polarographie der in der Einleitung erwähnten Schwefelsysteme von Wert sein.

Kolthoff und Barnum¹ haben Cystein untersucht und erklären die anodische Hauptstufe als eine oxydative Mercaptidbildung gemäss



wobei das Elektroden-Quecksilber oxydiert wird. Cystin² dagegen wird an derselben Elektrode irreversibel zu Cystein reduziert nach



Im Hinblick auf spätere Arbeiten über dieses Thema von Grubner und Mitarbeiter^{3,4}, Kolthoff, Stricks und Tanaka⁵ sowie von Biegler und Breyer⁶ sind die polarographischen Effekte auch in den Einzelheiten weitgehend aufgeklärt worden.

Gluthathion ist von Stricks und Kolthoff⁷ sowie von Tachi und Koide⁸ eingehend untersucht worden. Diese konnten feststellen, dass die anodische Oxydation der reduzierten Form wie beim Cystein mit einer Mercaptidbildung reversibel verläuft. Im oxydierten Zustand wird Gluthathion irreversibel zum Thiol reduziert. Für die vorliegende Untersuchung sind die Arbeiten

* Nygård, B. Im Auszug beim Polarographischen Kolloquium, Bonn 1958, vorgetragen; *Z. anal. Chem.* Sonderheft 173 (1960) 112.

über Mercaptoessigsäure-Dithiodiessigsäure* von besonderem Interesse. So haben u.a. Leussing und Kolthoff⁹ gefunden, dass die Mercaptoessigsäure nach demselben Mechanismus wie Cystein und Gluthathion oxydiert wird, während die Polarogramme der kathodischen Stufen der Dithio-diessigsäure zweifelsohne eine irreversible Elektrodenreaktion andeuten.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der anodische Elektrodenvorgang der drei erwähnten Schwefelsysteme an der Quecksilbertropfelektrode in analoger Weise verläuft. Die kathodische Reduktion dagegen kann nicht durch einen gemeinsamen Reaktionsmechanismus erklärt werden. Die erschwerenden Umstände liegen dabei in dem ausgeprägt irreversiblen Charakter der entsprechenden Elektrodenreaktionen der Disulfide.

Fredga^{10,11} hat die Beobachtung gemacht, dass Reaktionen zwischen Quecksilber oder Quecksilbersalzen und gewissen Diselenverbindungen sehr glatt verlaufen. So ist es möglich aus Diselen-diessigsäure (I) und Quecksilber schon bei Zimmertemperatur eine Merkuri-bis-selenoglykolsäure (II) herzustellen. Eine entsprechende Reaktion der Dithio-diessigsäure findet nicht statt, was auf einen entscheidenden Unterschied in der Brückenstabilität der Diselenid- und der Disulfidbindung hindeutet.

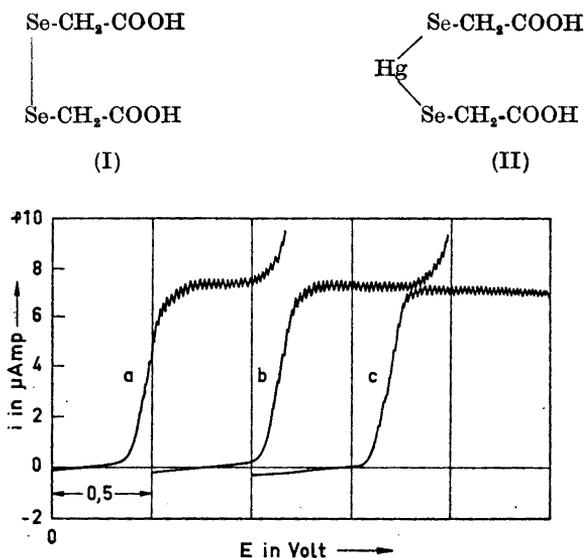
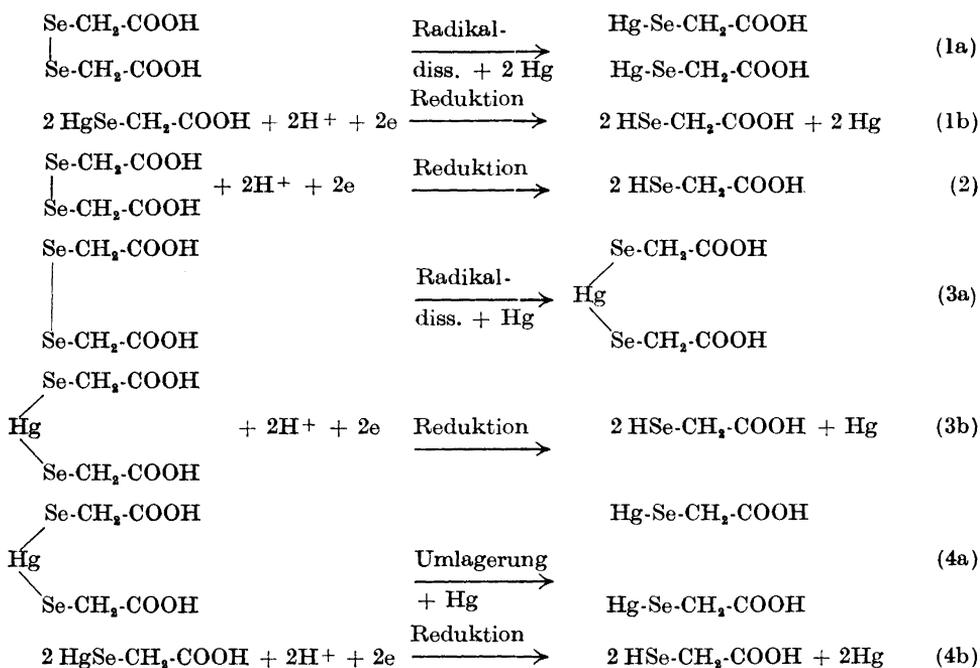


Abb. 1. Polarogramme von 1×10^{-3} M Diselen-diessigsäure in drei verschiedenen Pufferlösungen. Kurve (a) entspricht pH = 3,06, (b) pH = 5,80 und (c) pH = 9,14. Jedes Polarogramm ab 0 Volt aufgenommen.

* In der folgenden Darstellung werden gemäss in jüngster Zeit gemachten Vorschlägen die Namen Mercaptoessigsäure und Dithio-diessigsäure statt Thioglykolsäure bzw. Dithio-diglykolsäure benutzt. Demzufolge wird auch Diselen-diglykolsäure durch Diselen-diessigsäure ersetzt. Seleno-glykolsäure und Merkuri-bis-selenoglykolsäure, die in vorliegender Arbeit auch diskutiert werden, lassen sich leider nicht auf einfache Weise in terminologischen Einklang mit den angeführten Verbindungen bringen und die Namen werden deswegen beibehalten. Der Verfasser ist sich der dadurch entstandenen Inkonsequenz bewusst.

Die beiden genannten Diselenverbindungen (I) und (II) lassen sich, in gewissen Konzentrationsbereichen, polarographisch gut untersuchen. Abb. 1 und 2 geben einige typische Polarogramme wieder, aus denen man schliessen kann, dass in beiden Fällen wahrscheinlich derselbe Elektrodenvorgang für die gut ausgebildeten kathodischen Stufen verantwortlich sein muss. Diese Annahme wird auch durch Messung der entsprechenden Halbstufenpotentiale bestätigt. Von den theoretisch denkbaren Wegen einer kathodischen Reduktion muss derjenige ausgewählt werden der mit den erwähnten experimentellen Ergebnissen vereinbar ist. Weiter ist unter allen Umständen mit Selenoglykolsäure als Endprodukt des Reduktionsvorganges zu rechnen. Folgende schematische Aufstellung gibt mögliche Reaktionswege wieder.



Die Reaktionsfolgen 1 und 4 können mathematisch als Einelektronenprozesse betrachtet werden im Gegensatz zu den zwei übrigen, die in dieser Beziehung Zweielektronencharakter besitzen. Ohne der folgenden Darstellung zu viel vorzugreifen, kann schon hier erwähnt werden, dass nur der Einelektronenvorgang es ermöglicht, die Theorie in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zu bringen. Die Diselen-diessigsäure und die Merkuri-bis-selenoglykolsäure müssen dann beide in der Form einer Merkuerverbindung an dem Elektrodenprozess teilnehmen. Diese Annahme setzt eine Radikaldissoziation der Se-Se Bindung bzw. eine Umlagerung der Se-Hg-Se Brücke in dieselbe Hg(I)-Verbindung als vorgelagerte Reaktion an der Elektrodenoberfläche voraus. Fredga hat schon früher auf die Möglichkeit einer mit Quecksilber schnell eintretenden Radikaldissoziation der Diselenbindung hingewiesen.

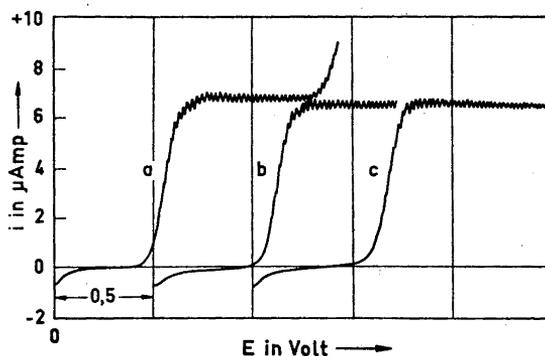
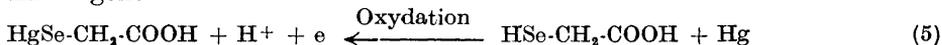


Abb. 2. Polarogramme von 1×10^{-5} M Mercuri-bis-selenoglykolsäure in drei verschiedenen Pufferlösungen. Kurve (a) entspricht pH = 4,64, (b) pH = 5,90 und (c) pH = 9,18. Jedes Polarogramm ab 0 Volt aufgenommen.

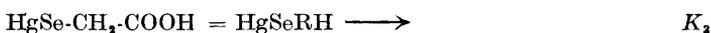
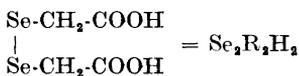
Wenn für die kathodische Reduktion an der Tropfelektrode die Gleichungen (1) und (4) massgebend sind, ist ganz analog den entsprechenden Reaktionen bei den Thiolen folgende anodische Oxydation der Selenoglykolsäure zu berücksichtigen.



Die theoretische Überlegung wird nun demgemäss das vollständige Redoxsystem (6) behandeln, und zwar unter der Voraussetzung eines reversiblen Verhaltens gemäss



Folgende Abkürzungen werden zur Vereinfachung eingeführt.



Wir setzen weiter voraus, dass auf der Oberfläche der Elektrode gebildetes HgSeRH bzw. HgSeR^- sowie ihre Reduktionsprodukte zum grössten Teil

durch Diffusion in die Lösung von der Quecksilberoberfläche beseitigt worden sind. Die folgenden Ableitungen sind nur für die in Lösung an der Elektrodenoberfläche befindlichen, nicht adsorbierten Komponenten gültig.

Betrachtet man das Redoxsystem bei einem pH-Wert, bei dem eine primäre Dissoziation stattgefunden hat, so kann die Gleichung (6) geschrieben werden



Wendet man auf die Redoxreaktion (7) die *Nernst-Peterssche* Gleichung an, so gilt für das Potential (E) des Systems

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{HgSeR}^-}^\circ a_{\text{H}^+}^\circ}{a_{\text{HSeR}^-}^\circ a_{\text{Hg}}^\circ} \quad (8)$$

Durch die Zeichen a° ist angedeutet, dass es sich um die Aktivitäten an der Elektrodenoberfläche handelt.

E° ist das Normalpotential des Redoxsystems.

$a_{\text{Hg}}^\circ = 1$ an der Oberfläche der Quecksilberelektrode.

$n = 1$ für einen Eielektronenvorgang.

Die Aktivitätskoeffizienten der einwertigen Ionen HgSeR^- und HSeR^- können approximativ einander gleichgesetzt werden.

Unter der Voraussetzung, dass die Pufferkapazität der Lösung genügend ist, kann man $a_{\text{H}^+}^\circ = a_{\text{H}^+}$ setzen, wo a_{H^+} die Wasserstoffionenaktivität in der Lösung angibt.

Für eine Temperatur $T = 25^\circ\text{C}$ kann dann die Gleichung (8) geschrieben werden.

$$E = E_0 + 0,059 \log \frac{C_{\text{HgSeR}^-}^\circ}{C_{\text{HSeR}^-}^\circ} + 0,059 \log a_{\text{H}^+} \quad (9)$$

Ferner ist

$$C_{\text{HSeRH}} = C_{\text{HSeR}^-} \frac{a_{\text{H}^+}}{K_1} \quad (10)$$

$$C_{\text{SeR}^{2-}} = C_{\text{HSeR}^-} \frac{K_2}{a_{\text{H}^+}} \quad (11)$$

$$C_{\text{HgSeRH}} = C_{\text{HgSeR}^-} \frac{a_{\text{H}^+}}{K_3} \quad (12)$$

Ausser der Beeinflussung durch geringe Variationen der Diffusionskoeffizienten (D) ist der Diffusionsstrom (i_a) unabhängig von dem Ionisationszustand der Selenoglykolsäure bzw. der Diselen-diessigsäure. Approximativ ist dann D gleich einem Durchschnittswert aller Ionisationszustände der betreffenden Säure zu setzen. Unter der Voraussetzung, dass in der Lösung sowohl Selenoglykolsäure als auch Diselen-diessigsäure vorliegen, die beide eine depolarisierende Wirkung an der Tropfelektrode ausüben, lassen sich die Ausdrücke des *anodischen* Grenzstromes i_a^a und des *kathodischen* Grenzstromes i_a^k berechnen. Es sei nochmals betont, dass diese Grenzströme nur dem Anteil

der Elektrodenreaktion entsprechen, an der gelöste Stoffe teilnehmen. Für den anodischen Diffusionsstrom i_d^a gilt

$$i_d^a = k (C_{\text{HSeRH}} + C_{\text{HSeR}^-} + C_{\text{SeR}^{2-}}) \quad (13)$$

wo nach der Ilkovič-Gleichung

$$k = 607 D^{1/2} m^{1/2} t^{1/2}$$

und C (ohne Index "O") die Konzentrationen im Innern der Lösung bezeichnen. In jedem Punkt der Strom-Spannungskurve ist die Stromstärke i proportional der Differenz der Depolarisatorkonzentration in der Lösung und an der Tropfenoberfläche. Es gilt also für den anodischen Elektrodenvorgang

$$-(i_d^a - i) = k (C_{\text{HSeRH}}^{\circ} + C_{\text{HSeR}^-}^{\circ} + C_{\text{SeR}^{2-}}^{\circ}) \quad (14)$$

Die Ausdrücke (10) und (11) für C_{HSeRH} bzw. $C_{\text{SeR}^{2-}}$ welche in gleicher Form auch für C_{HSeRH}° und $C_{\text{SeR}^{2-}}^{\circ}$ gültig sind, in Gleichung (14) eingesetzt geben

$$C_{\text{HSeR}^-}^{\circ} = \frac{i - i_d^a}{k \left(1 + \frac{a_{\text{H}^+}}{K_1} + \frac{K_2}{a_{\text{H}^+}} \right)} \quad (15)$$

Der kathodische Diffusionsstrom i_d^k der Hg(I)-selenoglykolsäure ist durch folgenden Ausdruck bestimmt

$$i_d^k = 2k' (C_{\text{Se}_2\text{R}_2\text{H}_2} + C_{\text{Se}_2\text{R}_2\text{H}^-} + C_{\text{Se}_2\text{R}_2^{2-}}) \quad (16)$$

wo $k' = 607 (D')^{1/2} m'^{1/2} t'^{1/2}$.

Für die Stromstärke i (ehe der Grenzstrom erreicht ist) gilt in analoger Weise

$$i_d^k - i = 2k' (C_{\text{Se}_2\text{R}_2\text{H}_2}^{\circ} + C_{\text{Se}_2\text{R}_2\text{H}^-}^{\circ} + C_{\text{Se}_2\text{R}_2^{2-}}^{\circ}) \quad (17)$$

Wir setzen voraus, dass eine Radikaldissoziation der Se-Se Bindung als vorgelagerte Reaktion ohne kinetische Hemmung an der Tropfenelektrode stattfindet. Dann ist

$$i_d^k - i = k' (C_{\text{HgSeRH}}^{\circ} + C_{\text{HgSeR}^-}^{\circ}) \quad (18)$$

Wird (12) in Gleichung (18) eingesetzt ergibt sich

$$C_{\text{HgSeR}^-}^{\circ} = \frac{i_d^k - i}{k' \left(1 + \frac{a_{\text{H}^+}}{K_3} \right)} \quad (19)$$

Unter Berücksichtigung der Gleichungen (15) und (19) kann (9) geschrieben werden

$$E = E_0' + 0,059 \log \frac{\left(1 + \frac{a_{\text{H}^+}}{K_1} + \frac{K_2}{a_{\text{H}^+}} \right) a_{\text{H}^+}}{1 + \frac{a_{\text{H}^+}}{K_3}} + 0,059 \log \frac{k}{k'} - 0,059 \log \frac{i - i_d^a}{i_d^k - i} \quad (20)$$

In (20) ist E_0 (= das thermodynamische Normalpotential) durch E'_0 ersetzt worden, um zu bezeichnen, dass es sich um ein Normalpotential im engeren Sinne (u.a. abhängig von der Ionenstärke der Lösung) handelt.

Die Dissoziationskonstanten K_1 und K_3 sind unbekannt und auch schwer messbar, weil die entsprechenden Säuren in reinem Zustand nicht vorhanden sind. Durch vergleichende Messungen der primären und sekundären Dissoziationskonstanten der Diselen-diessigsäure und der Hg(II)-bis-selenoglykolsäure scheint es wohlberechtigt die Approximation $K_1 = K_3$ einzuführen*.

Die Konstanten k und k' nach der Ilkovič-Gleichung sind \sqrt{D} bzw. $\sqrt{D'}$ proportional. D und D' sind die der Selenoglykolsäure bzw. der Diselen-diessigsäure entsprechenden Diffusionskoeffizienten wo $D > D'$. Im Vergleich mit beispielsweise dem System Mercaptoessigsäure-Dithiodiessigsäure ($D = 9,5 \times 10^{-6}$ bzw. $D' = 6 \times 10^{-6}$ cm² sek⁻¹) dürfte in diesem Falle das Verhältnis D/D' nicht viel grösser als 1,5 sein. Das Glied $0,059 \log \frac{k}{k'}$ ist dann wahrscheinlich kleiner als 6 mV und weil es ausserdem ziemlich konstant bleibt wird es im folgenden vernachlässigt.

Beim Halbstufenpotential $E_{\frac{1}{2}}$ gilt $i = \frac{i_d^k + i_d^a}{2}$

Aus der Gleichung (20) kann damit und mit $K_1 = K_3$ abgeleitet werden

$$E_{\frac{1}{2}} = E'_0 + 0,059 \log \left(a_{\text{H}^+} + \frac{K_2}{1 + \frac{a_{\text{H}^+}}{K_3}} \right) \quad (21)$$

Insbesondere ergibt sich

$$a_{\text{H}^+} \gg K_2 \quad E_{\frac{1}{2}} = E'_0 - 0,059 \text{ pH} \quad (22)$$

$$a_{\text{H}^+} \ll K_2 \quad E_{\frac{1}{2}} = E'_0 - 0,059 \text{ p}K_2 \quad (23)$$

Die graphische Darstellung der Gleichung (22) ist eine Gerade mit dem Winkelkoeffizient $-0,059$ während $E_{\frac{1}{2}}$ nach (23) konstant ist. Der Schnittpunkt der Geraden gibt den $\text{p}K_2$ -Wert der Selenolgruppe an.

Die Gleichungen (20) und (21) geben

$$E = E_{\frac{1}{2}} - 0,059 \log \frac{i - i_d^a}{i_d^k - i} \quad (24)$$

Für eine rein kathodische Stufe ist $i_d^a = 0$, und

$$E = E_{\frac{1}{2}} - 0,059 \log \frac{i}{i_d^k - i} \quad (25)$$

* Die prim. und sek. Dissoziationskonstanten, $4,86 \times 10^{-4}$ bzw. $6,40 \times 10^{-5}$, der Diselen-diessigsäure sind auf potentiometrischem Wege erstmals von Fredga¹² gemessen worden. Mit derselben Methode wurde in der vorliegenden Untersuchung $4,70 \times 10^{-4}$ bzw. $7,25 \times 10^{-5}$ gefunden. Im Hinblick auf die verschiedenen Ionenstärken der Lösungen sowie auf pH-Standardre zeigen die Messergebnisse eine genügende Übereinstimmung. Für die Hg(II)-bis-selenoglykolsäure wurden in dieser Arbeit die Konstanten $2,55 \times 10^{-4}$ bzw. $4,40 \times 10^{-5}$ gefunden.

Mit Hilfe der Gleichungen (24) und (25) wird die genaue Analyse der Form der entsprechenden polarographischen Kurven durchgeführt. Polarogramme von Lösungen, die gleichzeitig Selenoglykolsäure und Diselen-diessigsäure enthalten, werden Gleichung (24) bestätigen. Insbesondere wird das reversible Verhalten dadurch angezeigt, dass die polarographische Kurve ohne Verzerrung die Galvanometer-Nulllinie hindurchgeht.

Die Reaktionsfolgen (2) und (3) sind als alternative Möglichkeiten in Betracht zu ziehen. Mathematische Ableitungen können ganz analog durchgeführt werden. Für eine kathodische Reduktion werden in beiden Fällen E und i durch folgende Gleichung bestimmt

$$E = E_{\frac{1}{2}} - \frac{0,059}{2} \log \frac{i^2}{i_d^k - i} \quad (26)$$

Im Falle einer anodischen Oxydation ist analog

$$E = E_{\frac{1}{2}} + \frac{0,059}{2} \log \frac{i^2}{i_d^a - i} \quad (27)$$

EXPERIMENTELLES

Chemikalien

Diselen-diessigsäure war nach Behagel¹³ hergestellt. Reinheit (alkalimetrisch geprüft) 99,8 %.

Merkuri-bis-selenoglykolsäure wurde nach Fredga¹⁰ bereitet. Nur frisch hergestellte Präparate (99,5 % oder besser, iodometrisch bestimmt) wurden benutzt, weil ältere Produkte eine Tendenz haben dunkel zu werden. Durch Zerfall der Säure bildet sich langsam HgSe.

Selenoglykolsäure ist wegen ihrer Leichtoxydierbarkeit in reinem Zustand nicht beschrieben worden. In verdünnter Lösung und in Mischung mit Merkuri-bis-selenoglykolsäure bzw. Diselen-diessigsäure kann jedoch die betreffende Säure nach zwei Methoden dargestellt werden.

Methode 1. Aus Hg(II)-bis-selenoglykolsäure und einer äquivalenten Menge Natriumsulfid in alkalischer Lösung nach Fredga¹⁴. Die Ausbeute der Reaktion ist von dem Gleichgewicht abhängig und steigt im alkalischen Gebiet. Bei dem Umsatz fällt HgS kolloidal aus, was jedoch ohne Einfluss auf die polarographische Analyse ist. Dagegen wirkt ein Überschuss von Natriumsulfid störend, weil eine anodische Oxydation der S²⁻-Ionen im aktuellen Untersuchungsbereich stattfindet. Die anodische Stufe entspricht dann der Entstehung einer HgS-Schicht an der Tropfelektrode. In saurer Lösung ist es möglich durch Einleiten von H₂ (H₂S entweicht) dieser Schwierigkeit zu entgehen. Im alkalischen Bereich dagegen muss man mit etwas weniger als der äquivalenten Menge an Natriumsulfid arbeiten.

Methode 2. Durch elektrolytische Reduktion der Diselen-diessigsäure an einer Platinelektrode unter Wasserstoffatmosphäre. Die Elektrolyse wurde in einem H-Gefäß mit 0,1 N H₂SO₄ zur Erhöhung der Leitfähigkeit ausgeführt. Ungefähr 20 Stunden Elektrolysenzeit mit einer Stromstärke von 25 mA zeigten sich als günstige Bedingungen um eine Ausbeute von etwa 50 % an Selenoglykolsäure zu erhalten. Bei neuen Versuchen mit anderen Diselen-dikarbonsäuren ist diese Ausbeute erheblich verbessert worden. Spuren von Selenwasserstoff können auftreten, was aus den entsprechenden Polarogrammen klar hervorgeht. Freies Selen scheint auch bei zu hohen Stromstärken oder zu langen Zeiten ausreduziert zu werden.

Mercaptoessigsäure und Dithio-diessigsäure (Reinheit 98,5 % bzw. 99,6 %) wurden zum vergleichenden Zweck gebraucht.

Die übrigen Chemikalien, KCl und KNO₃ sowie die Puffersubstanzen, waren alle Merck p.a. Sämtliche Pufferlösungen wurden nach Sørensen bereitet.

Apparatives

Die normalen Polarogramme wurden zum grössten Teil mit dem Leybold-Polarographen 54 aufgenommen. Einige ergänzenden Messungen wurden ausserdem mit Hilfe des LKB-Polarographen 3266 B durchgeführt. Diese Instrumente ermöglichen eine Messgenauigkeit von etwa ± 1 mV in der Bestimmung der Halbstufenpotentiale. Für die polarometrischen Präzisionsmessungen wurde ein Polarometer nach Hans¹⁵ verwendet.

Als Elektrolysengefäss diente eine thermostatierte Zelle nach Schwabe und Berg¹⁶. Diese Zelle scheint u.a. für Selen-Untersuchungen besonders geeignet zu sein, weil das angesammelte Boden-Quecksilber sehr schnell aus dem Gefäss entfernt werden kann. Damit vermeidet man, mindestens zum grössten Teil, eine Reaktion zwischen Depolarisator und Boden-Quecksilber. Eine Herabsetzung der Depolarisatorkonzentration durch eine derartige Nebenreaktion wurde nie beobachtet. Die Bezugsselektrode (gesättigte Kalomелеlektrode) war durch eine Glasfritte mit Agarfüllung von der Lösung getrennt. Um polarographische Untersuchungen im positiven Spannungsbereich zu ermöglichen, wo Cl^- störend wirkt, war die Agarbrücke mit KNO_3 hergestellt. Die dadurch bedingte Spannungskorrektur (Veränderung des Diffusionspotentials) betrug -15 mV. Der Ohmsche Widerstand der Zelle wurde mit einer Philip Messbrücke GM 4249 kontrolliert. Die iR-Korrekturen des Spannungsabfalls wurden nach Ilkovič berechnet und bei der Auswertung der Halbstufenpotentiale berücksichtigt.

Die pH-Messungen wurden mit der Glaselektrode und einem pH-Meter Beckman G durchgeführt.

Zur Aufnahme von Elektrokapillarkurven, oszillographischen Spannung-Zeit-Kurven sowie Stromstärke-Zeit-Kurven wurden spezielle Apparaturen benutzt, die im Zusammenhang mit den entsprechenden Ergebnissen kurz erwähnt werden.

Die spurenweise Bildung von HgSe , das die Kapillaren verstopfen kann, ist schwierig ganz zu vermeiden. Trotz sorgfältiger Handhabung wurden für die ausgeführten Untersuchungen drei Kapillaren benötigt, deren Konstanten häufig kontrolliert wurden. Die Kapillarenkonstanten m^2/s^2 (mit $0,1$ M KNO_3 , offenem Stromkreis und 50 cm Hg-Druck) betragen:

2,018, 1,983 und $2,463 \text{ mg}^2/\text{sek}^2$.

Durchführung der Messungen. Die gesamten Messungen wurden in gepufferten Wasserlösungen ausgeführt. Als Leitsalz diente in der Mehrzahl der Versuche $0,1$ M KNO_3 . Damit wurde die Ionenstärke der Lösungen auf etwa $0,2$ festgelegt. $0,005$ % Gelatine in den Lösungen wurde als Maximadämpfer verwendet. Als Normalwert der Depolarisatorkonzentration ist $1,0 \times 10^{-3}$ M anzusehen. Die Temperatur wurde in den zu untersuchenden Lösungen auf 25°C einreguliert und konnte mittels eines Höppler Ultra-Thermostates auf $\pm 0,1^\circ$ konstant gehalten werden. Die Entfernung des Luftsauerstoffs wurde mit reinem Wasserstoff vorgenommen und die Tropfelektrode wurde erst nach dem Entlüften in die Lösung eingeführt. Nach Aufnahme der Stromspannungskurve mit dem Schreiber-Polarographen wurde durch ein manuelles Verfahren das entsprechende Halbstufenpotential auf ± 1 mV gemessen.

Alle Potentialangaben beziehen sich auf die gesättigte Kalomелеlektrode. Weil die Selenverbindungen stark kapillaraktiv wirken, sind die Stufenhöhen — nach Verlängern von Grund- und Grenzstrom — bei $E_{\frac{1}{2}}$ gemessen. Bei polarometrischer Auswertung ist nach der Differenzmethode verfahren worden.

ERGEBNISSE

1. *Untersuchungen an der Quecksilbertropfelektrode mit registrierenden Gleichspannungspolarographen.* Eine grössere Anzahl Polarogramme wurde unter verschiedenen Bedingungen von Diselen-diessigsäure, Hg(II) -bis-selenoglykolsäure und Selenoglykolsäure (in Gemisch mit den beiden ersterwähnten) aufgenommen. Etwa dreissig Polarogramme, die für die genaue Analyse der Stufenform nach den Gleichungen (24), (25) und (26) zur Anwendung kamen, wurden zur Kontrolle auf manuellem Weg punktweise gemessen. In Abb. 3 wird die pH-Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale für Diselen-diessigsäure

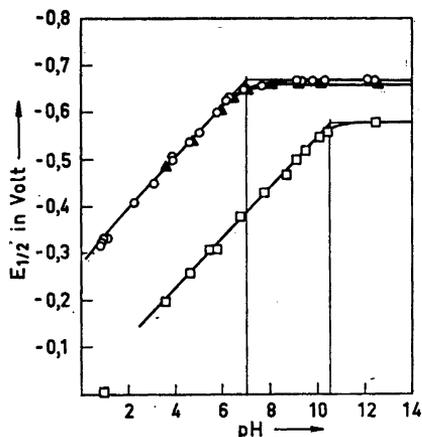


Abb. 3. Abhängigkeit des Halbstufenpotentials $E_{\frac{1}{2}}$ vom pH der Lösung.
 (○) 1×10^{-3} M Diselen-diessigsäure
 (▲) 1×10^{-3} M Merkuri-bis-selenoglykolsäure
 (□) 1×10^{-3} M Mercaptoessigsäure (nach Leussing und Kolthoff)

und Hg(II)-bis-selenoglykolsäure graphisch dargestellt. Die entsprechenden Messwerte sind, um einen Einblick in die Messgenauigkeit zu geben, in Tab. 1 und 2 zusammengefasst. Wegen der Schwerlöslichkeit war es nicht möglich die Hg(II)-bis-selenoglykolsäure in stark saurem Bereich zu untersuchen.

Tabelle 1. Diselen-diessigsäure 1×10^{-3} M in verschiedenen Pufferlösungen. $E_{\frac{1}{2}}$ vs. ges. Kalomelektrode gemessen. Leitsalz 0,1 M KNO_3 oder 0,1 M KCl . 0,005 % Gelatine.

pH	Puffer	$-E_{\frac{1}{2}}$ gemessen Volt	Korrektur mV		$-E_{\frac{1}{2}}$ korrigiert Volt
			$\frac{4}{3} R \frac{i_d}{2}$	Diff. pot.	
0,80	Perchlorat	0,330	+ 10		0,320
0,84	»	0,323	+ 9	- 15	0,329
1,05	»	0,326	+ 9	- 15	0,332
2,25	Citrat-Phosphat	0,403	+ 9	- 15	0,409
3,06	»	0,460	+ 10		0,450
3,83	Biphtalat	0,500	+ 11	- 15	0,504
3,90	»	0,506	+ 9		0,497
4,60	Acetat	0,543	+ 9		0,534
5,01	Citrat-Phosphat	0,564	+ 9		0,555
5,80	»	0,612	+ 10		0,602
6,20	Phosphat	0,618	+ 9	- 15	0,624
6,22	»	0,627	+ 10	- 15	0,632
6,90	»	0,655	+ 10		0,645
7,60	»	0,665	+ 9		0,656
9,10	Borax	0,674	+ 9		0,665
9,16	»	0,660	+ 8	- 15	0,667
9,75	Borax-NaOH	0,676	+ 9		0,667
10,25	»	0,676	+ 9		0,667
12,10	NaOH	0,661	+ 9	- 15	0,667
12,40	»	0,661	+ 9	- 15	0,667

Tabelle 2. Hg(II)-bis-selenoglykolsäure 1×10^{-3} M in verschiedenen Pufferlösungen. $E_{\frac{1}{2}}$ vs. ges. Kalomelektrode. Leitsalz 0,1 M KNO_3 , 0,005 % Gelatine.

pH	Puffer	$-E_{\frac{1}{2}}$ gemessen Volt	Korrektur mV		$-E_{\frac{1}{2}}$ korrigiert Volt
			$\frac{4}{3} R \frac{i_d}{2}$	Diff. pot.	
3,57	Acetat	0,476	+ 8	- 15	0,483
4,64	»	0,530	+ 8	- 15	0,537
5,90	Citrat-Phosphat	0,597	+ 8	- 15	0,604
6,42	Phosphat	0,621	+ 8	- 15	0,628
7,00	»	0,641	+ 8	- 15	0,648
8,02	»	0,652	+ 8	- 15	0,659
9,12	Borax	0,652	+ 8	- 15	0,659
10,15	Borax-NaOH	0,654	+ 8	- 15	0,661
12,50	NaOH	0,652	+ 8	- 15	0,659

Im ganzen untersuchten pH-Bereich erhält man gut ausgebildete kathodische Stufen, die für die vorliegenden Säuren einen fast identischen Verlauf aufweisen. Daher lässt sich vermuten, dass in allen Fällen die gleiche Elektrodenreaktion vorliegen muss. Damit sollte auch die Möglichkeit ausgeschlossen sein, dass eine Reduktion der -Se-Se-Brücke für die kathodischen Effekte verantwortlich ist. Zwischen pH = 1 und 6 beträgt die Neigung der Geraden

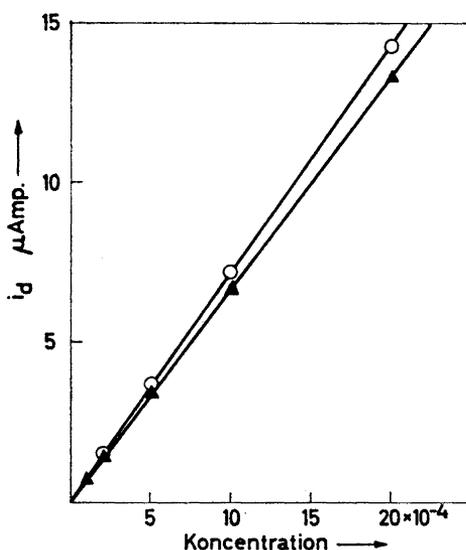


Abb. 4. Diselen-diessigsäure. Beziehung zwischen Konzentration und Diffusionsstrom. (O) Perchloratlösung pH = 1,0; (▲) Acetatpuffer pH = 4,60.

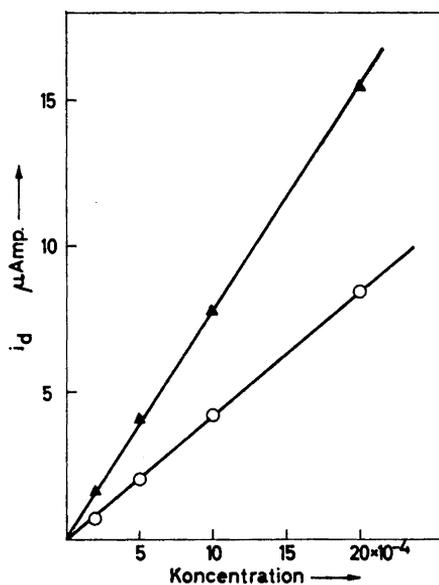


Abb. 5. Merkuri-bis-selenoglykolsäure. Beziehung zwischen Konzentration und Grenzstrom im Phosphatpuffer pH = 6,35. (▲) Kathodische Stufe; (O) Anodische Stufe.

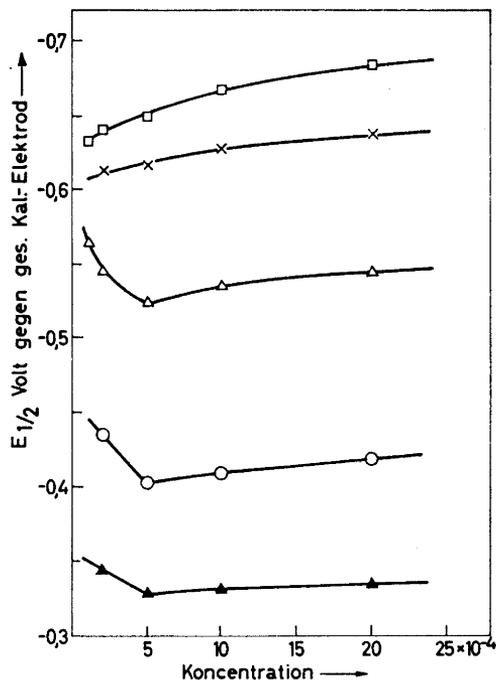


Abb. 6. Abhängigkeit des Halbstufenpotentials $E_{\frac{1}{2}}$ von der Konzentration des Depolarisators in verschiedenen Puffern.

Diselen-diessigsäure: (\blacktriangle) pH = 1,0 (\circ) pH = 2,2;
 (\triangle) pH = 4,6 (\square) pH = 9,2;
 Merkuri-bis-selenoglykolsäure: (\times) pH = 6,35.

—0,055 V/pH-Einheit, ab pH = 9 ist $E_{\frac{1}{2}}$ von pH unabhängig. In Abb. 3 ist zum Vergleich die von Leussing und Kolthoff⁹ gefundene $E_{\frac{1}{2}}$ /pH-Kurve der Mercaptoessigsäure auch eingetragen. Die Einzelheiten der Diagramme werden im Diskussionsabschnitt näher erörtert. Die genaue Auswertung der Polarogramme nach den Gleichungen (25) und (26) deutet auf eine bessere Linearität nach (25) hin. Die Steilheit der Stufen beträgt im Durchschnitt im sauren Gebiet etwa 0,061 und im alkalischen 0,068 (mit den in (25) gewählten Einheiten). Somit ist der kathodische Elektrodenvorgang als ein Einelektronenprozess anzusehen, weil die Abweichungen vom theoretischen Wert 0,059 innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen liegen.

Abb. 4 und 5 geben bei einigen pH-Werten die Beziehungen zwischen Konzentration und Grenzstrom der beiden Säuren wieder. Im gesamten pH-Bereich ist dabei für Konzentrationen bis zu 2×10^{-3} M eine gute Linearität zu finden. Die kathodischen Grenzströme weisen also in dieser Hinsicht diffusionsbedingte Eigenschaften auf.

Die in Abb. 6 wiedergegebene Abhängigkeit des Halbstufenpotentials von der Konzentration scheint sich teilweise ganz anomal zu verhalten. Durch eine

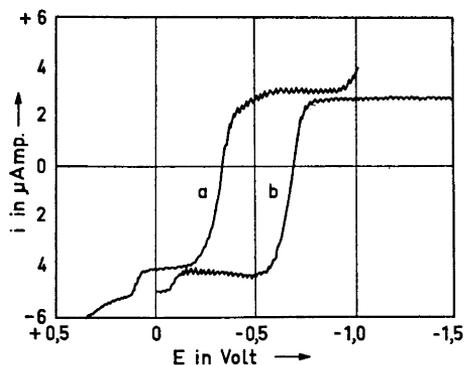


Abb. 7. Polarogramme von Selenoglykolsäure (in Mischung mit Hg(II)-bis-selenoglykolsäure) nach Methode I hergestellt und in zwei verschiedenen Pufferlösungen. Ausgangskonzentration der Mercuri-bis-selenoglykolsäure 1×10^{-3} M. Kurve (a) entspricht $\text{pH} = 0,85$, (b) $\text{pH} = 9,20$.

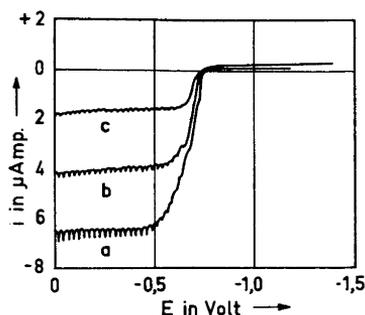


Abb. 8. Polarogramme von 1×10^{-3} M (Ausgangskonzentration) Natriumsulfid im Boratpuffer. H_2S -Einleitungszeiten: (a) 10, (b) 20 und (c) 40 Min.

genaue Analyse der Stufenform ist klargelegt worden, dass die diffusionsbedingte Stufe aus zwei Teilen besteht und zwar einer Hauptstufe (A) (bei einer Depolarisatorkonzentration 1×10^{-3} M zu etwa 80–90 % der Höhe der Gesamtstufe) die von einer kleineren Stufe (B) überlagert ist, deren Halbstufenpotential etwas negativer als das der Hauptstufe liegt. Die beiden Stufen A und B lassen sich im ganzen untersuchten pH-Gebiet schlecht trennen, weshalb auf eine genauere Aussage über die Eigenschaften der wenig hervortretenden Stufe B vorläufig verzichtet werden muss. Weil aber die Stufe B eine innerhalb gewissen Konzentrationsgrenzen konstante Höhe besitzt, ist es höchst wahrscheinlich, dass die gefundenen Desorptionserscheinungen auf der Elektrodenoberfläche mit dieser Stufe zusammenhängen. B könnte also die Eigenschaften einer Desorptionsstufe besitzen. Infolgedessen bleibt das Halbstufenpotential der Gesamtstufe nicht konstant. Wie Abb. 6 zeigt, geht $E_{\frac{1}{2}}$ bei kleinen Depolarisatorkonzentrationen in saurer Lösung durch ein Minimum. Eine approximative Korrektur des Einflusses der Stufe B gibt für die Hauptstufe ein von der Konzentration in saurer Lösung recht unabhängiges Halbstufenpotential, was im Einklang mit dem angegebenen Mechanismus (25) steht. Die Desorptionsstufen treten bei den höheren Homologen und in Wasser-Äthanollösung etwas besser hervor, werden deshalb in einer folgenden Veröffentlichung näher berücksichtigt und diskutiert.

Die Ionenstärke der Lösung wirkt wenig auf das Halbstufenpotential und die Stufenform ein. Beispielsweise kann für 1×10^{-3} M Diselen-diessigsäure in Boratpuffer ($\text{pH} = 9,12$) mit $\mu = 0,2$ und $\mu = 1,1$ eine Differenz der Halbstufenpotentiale von 4 mV gemessen werden. (Mit steigendem μ -Wert verschiebt sich $E_{\frac{1}{2}}$ in positiver Richtung.)

Der Einfluss der Temperatur auf die Stufenhöhen (A + B) der Diselen-diessigsäure und der Hg(II)-bis-selenoglykolsäure beträgt im untersuchten

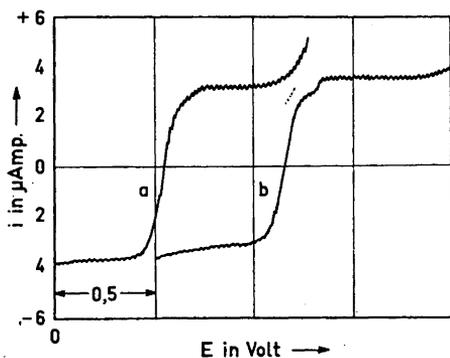


Abb. 9. Polarogramme von Selenoglykolsäure (in Mischung mit Diselen-diessigsäure) nach Methode 2 hergestellt und in zwei verschiedenen Puffern. Ausgangskonzentration der Diselen-diessigsäure 1×10^{-3} M. Kurve (a) entspricht $\text{pH} = 4,58$, (b) $\text{pH} = 6,93$.

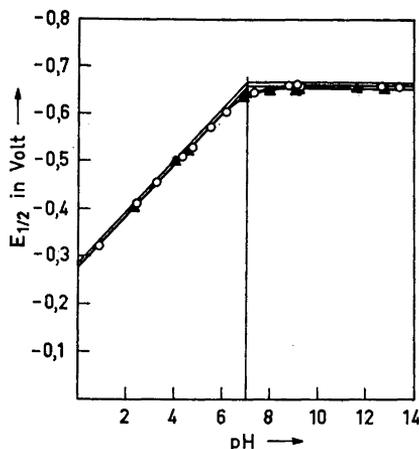


Abb. 10. Abhängigkeit des Halbstufenpotentials $E_{\frac{1}{2}}$ vom pH der Lösung.

- (O) Selenoglykolsäure (in Mischung mit Hg(II)-bis-selenoglykolsäure) nach Methode 1.
 (▲) Selenoglykolsäure (in Mischung mit Diselen-diessigsäure) nach Methode 2.

Intervall $18^\circ - 45^\circ\text{C}$ im Durchschnitt 1,62 % bzw. 1,56 % pro Grad. Nach von Stackelberg¹⁷ hat man für einen diffusionsbedingten Strom ohne Nachregulierung der Tropfgeschwindigkeit mit einer Erhöhung von i_d um 1,6 % pro Grad zu rechnen. Die Übereinstimmung ist also befriedigend.

Die Einwirkung der Gelatine auf die Stufen ist besonders untersucht worden. Ohne Dämpfer treten, spez. im Perchlorat- und Acetattuffer, typische Strömungsmaxima auf. Bei der Depolarisatorkonzentration 1×10^{-3} M werden diese Maxima durch 0,005 % Gelatine ganz unterdrückt. Auf die Halbstufenpotentiale der Diselen-diessigsäure und der Hg(II)-bis-selenoglykolsäure scheint eine derartige Gelatinekonzentration ohne Einfluss zu sein. Eine Verschiebung der Halbstufenpotentiale durch die Anwesenheit von Campher (0,035 %) konnte auch nicht beobachtet werden.

Selenoglykolsäure, im Gemisch mit Hg(II)-bis-selenoglykolsäure bzw. Diselen-diessigsäure wie früher erwähnt, wurde im gesamten pH -Bereich unter denselben Bedingungen wie die behandelten Säuren untersucht. In Abb. 7 und 9 sind einige Polarogramme wiedergegeben, die den beiden Herstellungsmethoden entsprechen. Es geht deutlich hervor, dass die der Selenoglykolsäure entsprechende anodische Stufe *direkt* in eine kathodische übergeht. Somit ist die Reversibilität der Elektrodenreaktion sichergestellt.

Die hier erhaltenen Polarogramme können nicht ohne Vorsicht für quantitative Auswertungen benutzt werden. Nach der Methode 1 wirkt sich nämlich ein Überschuss von Natriumsulfid störend aus, was besonders in alkalischer Lösung trotz erheblich erhöhten H_2 -Einleitungszeiten schwer zu beseitigen ist (Abb. 8). Bei der Herstellung von Selenoglykolsäure nach der Methode 2

sind gewisse Verluste (Selenwasserstoff und freies Selen können sich langsam bilden) nicht zu vermeiden. Beispielsweise ist in Abb. 9 (Kurve b) eine kleine kathodische Stufe ersichtlich, die die etwas positivere Hauptstufe überlagert. In der Tat liegt hier eine maskierte anodische Welle vor, die auf kleine Mengen von Selenwasserstoff zurückzuführen ist. Das Halbstufenpotential der Stufe stimmt nämlich mit dem von Lingane¹⁸ gefundenen Wert der Se^{2-} -Ionen überein.

Die gemessenen anodisch-kathodischen Halbstufenpotentiale sind in Abb. 10 graphisch dargestellt. Bei kleinen pH-Werten überlagern sich die beiden Kurven ganz. Der im alkalischen Bereich gefundene Unterschied von im Durchschnitt 6 mV ist sicher von der gerade erörterten Störung von Natriumsulfid abhängig. Der allgemeine Verlauf der Kurven ist mit dem früher für die Diselen-diessigsäure und die Hg(II)-bis-selenoglykolsäure gefundenen (Abb. 3) identisch. Zum Vergleich ist die der Diselen-diessigsäure entsprechende Kurve auch in Abb. 10 eingezeichnet.

Die Stufenform lässt sich in diesem Falle nach der Gleichung (24) untersuchen. Die linearen Beziehungen geben eine zwischen 0,060 (pH = 4,58) und 0,064 (pH = 7,30) wechselnde Steilheit der Stufen, in Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert 0,059 V.

Es ist somit wohlbegründet die Schlussfolgerung zu machen, dass die Selenoglykolsäure sowohl mit der Diselen-diessigsäure als auch mit der Mercuri-bis-selenoglykolsäure an der tropfenden Quecksilberelektrode innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen reversible Systeme darstellen. Der entscheidende Elektrodenprozess ist auf einen Einelektronenvorgang bezogen. Grundsätzlich gibt dann eine Durchtrittsreaktion nach der Gleichung (6) die einzige Möglichkeit, diese Ergebnisse zu vereinen.

Im Folgenden zielt diese Untersuchung darauf hin, mit spez. dafür geeigneten Methoden den Reaktionsmechanismus genauer fassbar zu machen, um den Elektrodenvorgang endgültig beweisen zu können. Auch werden einige wesentliche Konstanten des Systems mittels Präzisionsmessungen bestimmt.

2. *Elektrokapillarkurven.* Zur Aufnahme von Elektrokapillarkurven wurde eine Apparatur nach Hans und Hauck¹⁹ verwendet, die die Tropfzeit automatisch auf dem Lichtschirm eines Kathodenstrahloszillographen registriert. Die von der Tropfzeit abhängige Ablenkung des Lichtpunktes des Kathodenstrahles wird mit einem sehr langsam laufenden Hellige-Kymographion photographiert. Im Vergleich zu der üblichen Methode der Tropfzeitbestimmung mit der Stoppuhr, die sehr zeitraubend ist, kann hier eine vollständige Elektrokapillarkurve (Kapillarogramm) in etwa 6 Min. erhalten werden. Nebenreaktionen zwischen Bodenquecksilber und Diselen-Verbindungen im Gefäß konnten in der kurzen Zeit praktisch ganz vermieden werden. Die beschriebene Methode ist besonders für stark kapillaraktive Substanzen geeignet, zu welcher Kategorie die Diselenverbindungen ganz allgemein gehören. Originalaufnahmen von automatisch registrierten Kapillarkurven sind in Abb. 11 und 12 zu finden. Von Absolutwerten der Tropfzeiten wird abgesehen, weil uns in diesem Zusammenhang hauptsächlich die Konturen der individuellen Kapillarogramme interessieren. Die Kurven (b) und (c) in Abb. 11 zeigen deutlich wie

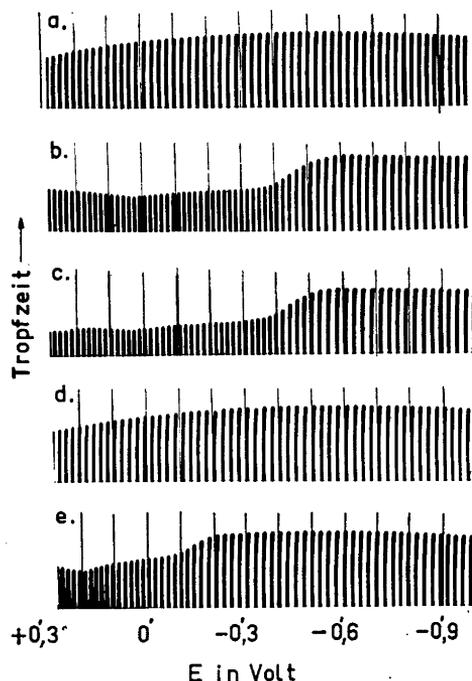


Abb. 11. Elektrokapillarkurven (willkürliche Höhe) mit Perchlorat als Leitsalz (0,1 M HClO_4 , 0,1 M NaClO_4 , 0,005 % Gelatine) pH = 1,0.

- (a) Ohne Depolarisator
 (b) Diselen-diessigsäure 1×10^{-3} M
 (c) Merkuri-bis-selenoglykolsäure 1×10^{-3} M
 (d) Dithio-diessigsäure 1×10^{-3} M
 (e) Mercaptoessigsäure 1×10^{-3} M

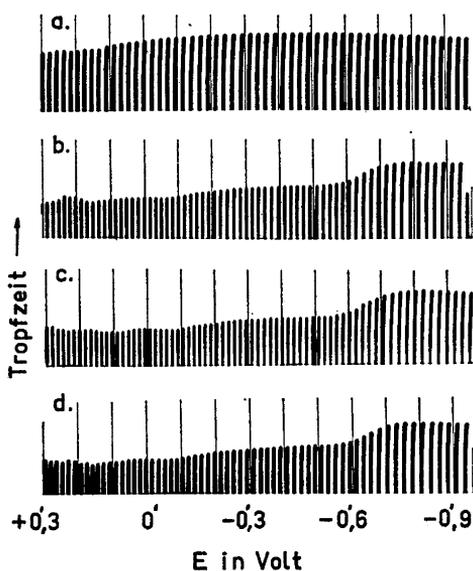


Abb. 12. Elektrokapillarkurven im Acetatpuffer aufgenommen (0,1 M KNO_3 , 0,005 % Gelatine) pH = 4,60.

- (a) Ohne Depolarisator
 (b) Diselen-diessigsäure 1×10^{-3} M
 (c) Hg(II)-bis-selenoglykolsäure 1×10^{-3} M
 (d) Hg(II)-bis-selenoglykolsäure 1×10^{-3} M + Na_2S 2×10^{-3} M

stark kapillaraktiv die Selenverbindungen wirken. Ferner zeigt sich, dass die Dithio-diessigsäure im Gegensatz zu der Mercaptoessigsäure keine Depression der Elektrokapillarkurve aufweist. Die Kapillarogramme (b), (c) und (d) in Abb. 12 können als Beweis dafür vorgelegt werden, dass in allen drei Fällen die gleiche kapillaraktive Verbindung auf dem Quecksilbertröpfchen die Adsorptionerscheinungen bewirkt. Dabei muss es sich dann um eine Quecksilberverbindung der Selenoglykolsäure handeln, die als dünne Adsorptionsschicht an der Tropfenoberfläche gebildet wird. Eine derartige Hg-Verbindung kann sich auch mit der Mercaptoessigsäure bilden, aber nicht mit der entsprechenden Dithio-diessigsäure. Bemerkenswert ist ferner, dass die Desorption der Selenverbindungen in den Kapillarogrammen in demselben Spannungsbereich angezeigt wird, in dem die normale polarographische Stufe auftritt. Auch das kann als Beweis dafür angesehen werden, dass die Reduktion einer Quecksilberverbindung die kathodischen Stufen hervorruft.

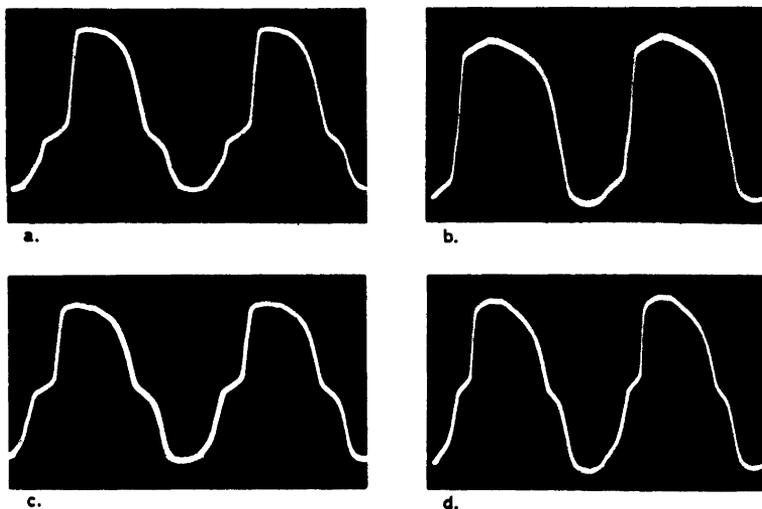


Abb. 13. V - t -Oszillogramme bei verschiedenen pH-Werten 0,1 M KNO_3 und 0,005 % Gelatine. Strömende Quecksilberelektrode, 0,15 mA. Frequenz 30 Hz.

- (a) Mercaptoessigsäure 4×10^{-3} M. pH = 5,78
- (b) Dithio-diessigsäure 2×10^{-3} M. pH = 5,76
- (c) Diselen-diessigsäure 2×10^{-3} M. pH = 9,04
- (d) Diselen-diessigsäure 2×10^{-3} M. pH = 5,70.

3. *Oszillographische Wechselstrompolarographie nach Heyrovský.* Die Reversibilität der Elektrodenreaktionen bei verschiedenen pH-Werten wurde mit einer strömenden Quecksilberelektrode und einer oszillographischen V - t -Apparatur nach Heyrovský und Forejt²⁰ untersucht. Die V - t -Kurven (Abb. 13 und 14), wo die Einschnitte auf dem kathodischen und anodischen Ast deutlich zu sehen sind, zeigen bei den Selenverbindungen im gesamten untersuchten pH-Bereich eine vollkommene Reversibilität. Ausserdem ist diese Reversibilität unabhängig davon, ob man von der Diselen-diessigsäure, der Hg(II)-bis-selenoglykolsäure oder der Selenoglykolsäure ausgeht. Diese Befunde können nur in Übereinstimmung mit einem Elektrodenmechanismus nach der Gleichung (6) erklärt werden. Es sei noch erwähnt, dass die Mercaptoessigsäure im Gegensatz zu der Dithio-diessigsäure an der strömenden Elektrode ein reversibles System darzustellen vermag (Abb. 13(a) und (b)). Wie bei den entsprechenden Elektrokapillarkurven ist diese Tatsache auch hier auf die Bildung einer Merkuroverbindung der Mercaptoessigsäure zurückzuführen.

4. *Stromstärke-Zeit-Kurven.* Mit einem schnelltschwingenden Galvanometer ($T_0 = 0,03$ sek.) wurden i - t -Kurven von Einzeltropfen aufgenommen und mittels eines Hellige-Kymographions photographisch registriert. Durch eine automatische Schaltapparatur²¹ war es möglich, die Spannung genau im Moment des Abfallens eines Tropfens anzulegen. Damit konnte der polaro-

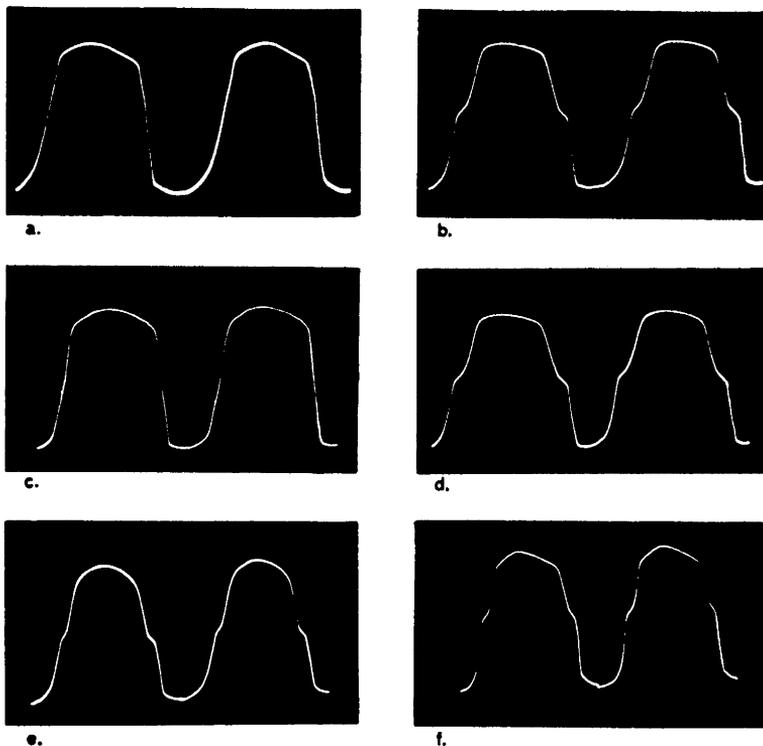


Abb. 14. $V-t$ -Oszillogramme wie in Abb. 13.

- (a) Phosphatpuffer ohne Depolarisator pH = 6,98
 (b) Selenoglykolsäure nach Methode 2. Ausgangskonzentration der Diselen-diessigsäure 2×10^{-3} M. pH = 6,94.
 (c) Phthalatpuffer ohne Depolarisator pH = 4,00
 (d) Hg(II)-bis-selenoglykolsäure 1×10^{-3} M. pH = 6,96
 (e) Selenoglykolsäure nach Methode 2 wie (b). pH = 3,90 und
 (f) pH = 9,12.

graphische Verarmungseffekt ausgeschaltet werden. Mit Diselen-diessigsäure als Depolarisator wurden $i-t$ -Kurven bei konstanter Spannung in mehreren Puffern an verschiedenen Stellen der entsprechenden Stufen registriert. Abb. 15 gibt ein Beispiel wieder, wo das erste und zweite Tröpfchen ganz und das dritte teilweise erscheinen. Der Exponent α dieser parabelförmigen Kurven $i \sim t^\alpha$ beträgt bei diffusionsbegrenzten Strömen $\alpha = 1/6$, für reaktionsbegrenzten Ströme dagegen $\alpha = 2/3$. Mehrere Kurvenanalysen der ersten Tröpfchen bestätigen eine Übereinstimmung mit dem Parabelexponentenwert $\alpha = 1/6$. Eine mit dieser Methode feststellbare kinetische Hemmung kann also nicht vorliegen, was für die Theorie der Elektrodenreaktion von wesentlicher Bedeutung ist. Damit ist nämlich bewiesen, dass die der kathodischen Reduktion vorgelagerte Radikalspaltung ohne merkliche kinetische Hemmung verläuft.



Abb. 15. Stromstärke-Zeit-Kurven der Diselen-diessigsäure in Phosphatpuffer (pH = 6,22) aufgenommen.

0,1 M KNO₃ und 0,005 % Gelatine. Kathodenpotential -1,0 Volt.
Tropfzeit 3,43 Sek.

Diese grundsätzlich wichtige Frage werde ich in einer kommenden Veröffentlichung näher behandeln.

5. *Polarometrische Messungen.* Auf polarometrischem Wege sind Diselen-diessigsäure und Hg(II)-bis-selenoglykolsäure mit grösster Genauigkeit untersucht worden. Die Werte der Diffusionskonstante D wurden aus den gemessenen Polarogrammen berechnet (Tabelle 3). Dabei wurde die korrigierte Ilkovič-Gleichung²² in folgender Form angewendet

$$i_d = 607nD^{1/2}Cm^{1/2}t^{1/2} \left(1 + \frac{39D^{1/2}t^{1/2}}{m^{1/2}} \right)$$

Die polarometrischen Kurven sind auch nach den Gleichungen (25) und (26) ausgewertet worden. Die Ergebnisse mit Diselen-diessigsäure zeigt Abb. 16. Frühere Beobachtungen über die Linearität werden bestätigt. Die nach (25) berechneten Kurven zeigen im unteren Teil eine befriedigende Linearität, im oberen dagegen eine kräftige Abbeugung, die in saurer Lösung ausgeprägter ist. Diese Erscheinung ist eine direkte Folge der entsprechenden Stufenform (Abb. 1 und 2): Die oben anormale Abrundung der Stufen, besonders bei kleinen pH-Werten, wird durch die schon erwähnte überlagerte Stufe (B) bedingt.

Tabelle 3. Die Diffusionskonstante D in verschiedenen (Biphthalat, Phosphat, Borax) Pufferlösungen 25°C. Leitsalz 0,1 M KNO₃. 0,005 % Gelatine. Ionenstärke $\mu = 0,2$.

pH	$D \text{ cm}^2 \text{ sek}^{-1}$	
	Diselen-diessigsäure	Hg(II)-bis-selenoglykolsäure
3,85	$6,75 \times 10^{-6}$	—
6,30	$6,65 \times 10^{-6}$	$5,70 \times 10^{-6}$
9,10	$6,45 \times 10^{-6}$	$5,55 \times 10^{-6}$

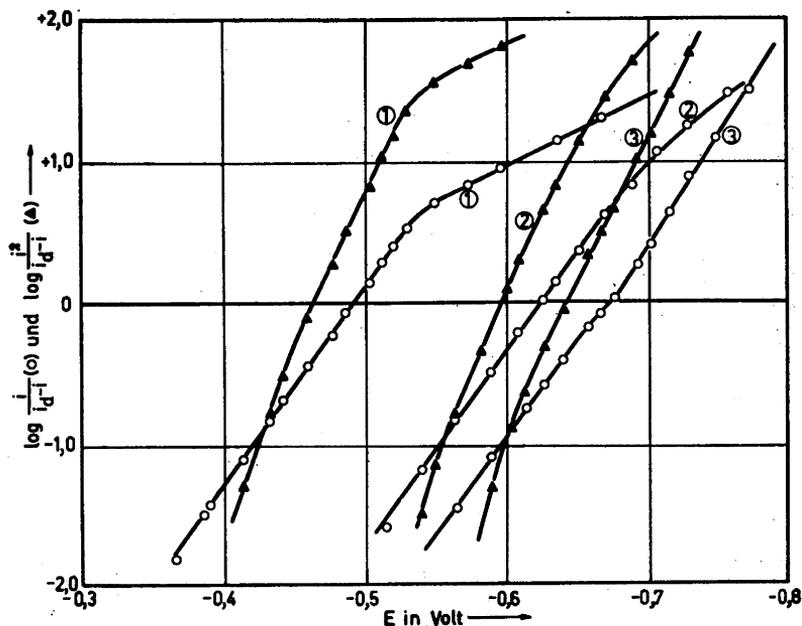


Abb. 16. Diselen-diessigsäure 1×10^{-3} M bei verschiedenen pH-Werten. Analyse der Kurven nach den logarithmischen Gleichungen (25) und (26).

(1) Phthalatpuffer pH = 3,85 (2) Phosphatpuffer pH = 6,30 (3) Boratpuffer pH = 9,10.

6. *Untersuchung der anodischen Stufen.* Die kathodische Stufe der Diselen-diessigsäure sowie der Hg(II)-bis-selenoglykolsäure ist diffusionsbegrenzt, was auch aus der linearen Abhängigkeit von der Wurzel (\sqrt{h}) der Hg-Niveauhöhe hervorgeht. Zusätzlich treten kleine anodische Stufen im positiveren Spannungsbereich auf, die andere Eigenschaften besitzen. Bei den Schwefelverbindungen kommen derartige Stufen oft vor. Auch wenn es noch nicht ganz klar ist, aus welcher Elektrodenreaktion sie entstanden sind, ist ihre wahre Natur als adsorptionsbedingte Stufen bei den Schwefelverbindungen festgestellt worden. Die Potentiale der anodischen Stufen der Diselen-diessigsäure und der Hg(II)-bis-selenoglykolsäure sind relativ pH-unabhängig. Während die Höhen der anodischen Stufen der ersten Säure bei einer Konzentrationsvariation einer Adsorptionsisothermen gehorchen, sind die der zweiten Säure mehr konzentrationsproportional (Abb. 5.). Der Temperaturkoeffizient der ersten Gruppe schwankt im Intervall 18° – 45°C zwischen 3,2 und 5,1 % pro Grad. Für die anodische Stufe der Hg(II)-bis-selenoglykolsäure ist dagegen der Koeffizient konstant 3,1 % pro Grad. Weiter ist der Adsorptionscharakter dieser Stufen der Diselen-diessigsäure durch die Abhängigkeit der Stufenhöhen von der Quecksilberniveauhöhe (h) bewiesen worden (Abb. 17 und 18). Die Frage, welcher elektrochemische Vorgang für diese anodischen Stufen ver-

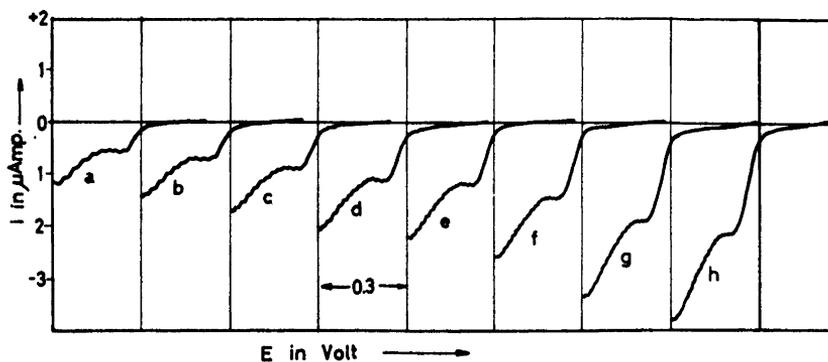


Abb. 17. Anodische Adsorptionsstufen der Diselen-diessigsäure bei verschiedenen Quecksilberniveauhöhen h . Konzentration 1×10^{-3} M pH = 2,25. Jedes Polarogramm bei +0,3 Volt begonnen. (a) $h = 33,5$ cm (b) 43,5 (c) 53,5 (d) 63,5 (e) 73,5 (f) 88,5 (g) 115,5 (h) 136,0.

antwortlich ist, muss vorläufig offen gelassen werden. Möglich ist, dass intermediäre Komplexe vom Typ $\text{Se} - \text{CH}_2 - \text{COO}$ oder wahrscheinlicher $\text{Poly} \begin{matrix} \text{Hg} \\ \diagup \quad \diagdown \end{matrix}$ mere davon entstehen. Es ist schliesslich hinzuzufügen, dass in dem Bereich wo diese Stufen auftreten, die entsprechenden Kapillarkurven eine bemerkenswerte Depression zeigen (Abb. 11 und 12).

DISKUSSION

Trotz der scheinbaren Reversibilität des Systems Diselendiessigsäure-Selenoglykolsäure an der tropfenden Quecksilberelektrode ist durch die vorliegende Untersuchung eindeutig dargelegt worden, dass nur das Redoxsystem Hg(I) -selenoglykolsäure-Selenoglykolsäure nach Gleichung (6) in einer befriedigenden Weise alle experimentellen Befunde erklären kann. Diese Schluss-

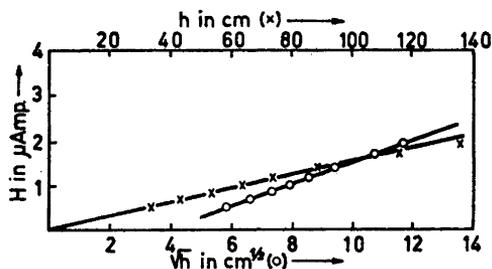


Abb. 18. Adsorptionsstufen wie in Abb. 17. Beziehung zwischen Stufenhöhe in μAmp und Quecksilberniveauhöhe h (x) oder \sqrt{h} (O).

folgerung setzt weiter als etwas sehr Wichtiges eine homolytische Radikalspaltung der -Se-Se- Brücke als vorgelagerte Reaktion voraus. Eine dabei auftretende kinetische Hemmung konnte bisher nicht durch *i-t*-Kurven gezeigt werden.

Die Beziehungen zwischen Halbstufenpotential und pH verhalten sich gemäss den in (22) und (23) abgeleiteten Gleichungen. Der kleine Unterschied der Halbstufenpotentiale der beiden Selenensäuren in Abb. 3 lässt sich durch die Differenz der entsprechenden Diffusionskonstanten erklären (Tab. 3). Durch das Glied $0,059 \log(k/k')$ in Gleichung (20), das bisher vernachlässigt wurde, tritt ein Unterschied von etwa 6 mV (berechnet) auf, was mit den experimentellen Ergebnissen sehr wohl übereinstimmt.

Aus dem Knickpunkt der Geraden (Abb. 3) berechnet sich $pK_2 = 7,00$ der Selenoglykolsäure mit einer Genauigkeit in der K_2 -Bestimmung von etwa $K_2 = (1,0 \pm 0,1) \times 10^{-7}$. Somit liegt hier die Messung der Dissoziationskonstante einer Säure vor, die in reinem Zustand nicht charakterisiert worden ist. Die beschriebene Methode eröffnet also eine Möglichkeit, unter Benutzung der entsprechenden Diselenide Dissoziationskonstantmessungen bisher nicht fassbarer Selenolgruppen durchzuführen. Derartige Untersuchungen sind im Gange, wobei auch versucht wird den Einfluss der früher erwähnten Desorptionsstufe (Stufe B) auf die Genauigkeit der K_2 -Werte festzustellen. Korrekturen für diesen Einfluss sind hier nicht durchgeführt worden.

In diesem Zusammenhang ist zu bemerken, dass die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Berechnungen der Stufenneigung nach (24), (25) oder (26) alle einen kleinen systematischen Fehler aufweisen und zwar weil die Auswertungen sich auf die Gesamtstufe (A + B) beziehen. Dadurch ist auch i_a gleich $i_a^A + i_a^B$ gesetzt. Die Gesamtstufe weist im Konzentrationsbereich 1×10^{-3} M diffusionsbedingte Eigenschaften auf, welche höchst wahrscheinlich auf die dominierende Teilstufe A zurückzuführen sind, während die hier kleine Teilstufe B offenbar mit den Desorptionerscheinungen an der Elektrodenoberfläche zusammenhängt. Eine Parallele würde dann gewissermassen mit den von Zuman und Mitarbeitern²³ untersuchten anodischen Stufen des 2,3-Dimercaptopropanols vorliegen. Wie wohlbegründet diese Anschauung bei den kathodischen Selenstufen ist, kann erst durch weitere Versuche entschieden werden, unter Bedingungen wo die beiden Stufen besser getrennt sind. Weil die Ableitungen nur für die in Lösung befindlichen Stoffe gültig sind, müsste die genaue Stufenanalyse sich auf die Stufe A beschränken. Aus oben angeführten Gründen kann nur eine ungefährliche Schätzung von i_a^A in Frage kommen. Es zeigt sich dann, dass bei diesen verhältnismässig hohen Depolarisatorkonzentrationen die ursprünglichen Berechnungen geringfügig so korrigiert werden müssen, dass die Resultate dem theoretischen Wert 0,059 etwas näher kommen. Auf derartige Korrekturen wird in dieser Untersuchung verzichtet, weil die grundsätzlichen Ergebnisse dadurch nicht beeinflusst werden können.

Es ist interessant die Konstante $K_2 = 1,0 \times 10^{-7}$ mit dem entsprechenden Wert der Mercaptoessigsäure zu vergleichen. Für diese Säure ist $K_2 = 2,95 \times 10^{-11}$ auf potentiometrischem Wege gemessen worden. Die Selenolgruppe weist,

wie aus den Grössen der Selen- und Schwefel-Atome zu erwarten ist, erheblich stärkere Säureeigenschaften als die entsprechende Mercaptogruppe auf.

Leussing und Kolthoff⁹ geben in ihrer Arbeit über die Mercaptoessigsäure als eine mögliche Erklärung für die Abweichungen der experimentell gefundenen Halbstufenpotentiale von den theoretisch abgeleiteten die im sauren Gebiet auftretenden anodischen Adsorptionsstufen an. Unter Berücksichtigung dessen, dass auch die Hg(I)-Verbindung eine Säure ist, dürfte die theoretische Kurve auch bei kleinen pH-Werten ziemlich geradlinig verlaufen, wie das bei der Selenverbindung der Fall ist.

Mit $pK_2 = 7,0$ in Gleichung (20) und dem Korrektionsglied $-0,006 V [0,059 \log (k/k')]$ ergibt sich $E_0 = -0,260 V$ (vs. ges. Kal.-Elektrode).

Die Brückenstabilitäten der -Se-Se- und -S-S- Gruppen sind durch diese Untersuchung hauptsächlich vom qualitativen Standpunkt her beleuchtet worden. Da bei den Diseleniden die Reduktion an der Tropfelektrode über eine Merkuroverbindung vor sich geht, können die elektrochemischen Messwerte nicht für eine unmittelbare Berechnung der Bindungsenergien der -Se-Se-Brücke benutzt werden.

Aus den bisherigen auf polarographischem Wege gewonnenen Ergebnissen über die Quecksilberverbindungen der Diselenide lässt sich schliessen, dass nur die grössere Brückenstabilität der -S-S- Gruppe gegenüber der -Se-Se-Gruppe für die ausgeprägte polarographische Irreversibilität der in der Einleitung erwähnten Disulfide massgebend ist. Diese Schlussfolgerung wird von den Arbeiten von Stricks und Kolthoff^{24,25} gestützt, wo gezeigt wird, dass die drei Thiole Mercaptoessigsäure, Cystein und Gluthathion im Stande sind, u.a. Mercaptide des einwertigen Quecksilbers zu bilden, die an der Quecksilber-elektrode als Redoxsysteme auftreten können. Die in vorliegender Untersuchung gefundenen $V-t$ -Kurven der Mercaptoessigsäure und Dithio-diessigsäure bestätigen diese Tatsache. Eine weitere Stütze der hier vorgebrachten Theorie der Brückenstabilität als entscheidendem Faktor sind die von Nygård und Schotte^{26,27} ausgeführten polarographischen Untersuchungen gewisser zyklischer Disulfide. Die Ringspannung der fünf-, sechs- und siebengliedrigen Disulfide ist für die Redoxeigenschaften von grosser Bedeutung. Während die weniger gespannten Sechs- und Siebenringe in polarographischer Hinsicht den ausgeprägt irreversiblen Disulfiden wie Dithio-diessigsäure gleichen, zeigen die Fünfringe ein den Diseleniden analoges Verhalten an der Tropfelektrode auf.

Ich möchte an dieser Stelle Prof. Dr. M. von Stackelberg, Bonn, für seine wertvollen Hinweise und das fördernde Interesse an dieser Untersuchung meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Prof. Dr. A. Fredga, Uppsala, bin ich für die Überlassung eines Präparates der Diselen-diessigsäure sowie für viele Diskussionen auf dem Gebiet der Selenchemie zu grossem Dank verpflichtet.

Prof. Dr. G. Hägg danke ich für die mir im Chemischen Institut, Uppsala, gegebenen apparativen Möglichkeiten für die Durchführung elektrochemischer Arbeiten.

Dem Schwedischen Naturwissenschaftlichen Forschungsrat (*Statens Naturvetenskapliga Forskningsråd*) danke ich für die finanzielle Unterstützung. Mit dem Beitrag konnte die vorliegende Untersuchung zum grössten Teil im Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn ausgeführt werden.

LITERATUR

1. Kolthoff, I. M. und Barnum, C. J. *Am. Chem. Soc.* **62** (1940) 3061.
2. Kolthoff, I. M. und Barnum, C. J. *Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 520.
3. Grubner, O. *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **19** (1954) 444.
4. Kaloušek, M., Grubner, O. und Tockstein, A. *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **19** (1954) 1111.
5. Kolthoff, I. M., Stricks, W. und Tanaka, N. *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 4739.
6. Biegler, Th. und Breyer, B. *Rev. Polarography (Japan)* **7** (1959) 31.
7. Stricks, W. und Kolthoff, I. M. *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 4646.
8. Tachi, I. und Koide, S. *Intern. Polarographic Congr. Prague* **1** (1951) 386.
9. Leussing, D. L. und Kolthoff, I. M. *J. Electrochem. Soc.* **100** (1953) 334.
10. Fredga, A. *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.* **11 B** (1934) No. 44.
11. Fredga, A. *Ber.* **71** (1938) 286.
12. Fredga, A. *Studien über Selen-di-Karbonsäuren und Diselen-di-Karbonsäuren* (Diss.) Universität, Uppsala 1935.
13. Behaghel, O. und Rollmann, M. *Ber.* **62** (1929) 2696.
14. Fredga, A. *Svensk Kem. Tidskr.* **48** (1936) 91.
15. Hans, W. *Chem.-Ing.-Tech.* **23** (1951) 428.
16. Schwabe, K. und Berg, H. *Z. Elektrochem.* **56** (1952) 952.
17. v. Stackelberg, M. *Polarographische Arbeitsmethoden*, Berlin 1950, p. 292.
18. Lingane, J. J. und Niedrach, L. W. *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 196.
19. Hans, W. und Hauck, G. *Unveröffentlicht*.
20. Heyrovský, J. und Forejt, J. *Z. physik. Chem.* **193** (1943) 77.
21. Hans, W., Henne, W. und Meurer, E. *Z. Elektrochem.* **58** (1954) 836.
22. Lingane, J. J. und Loveridge, B. A. *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 438.
23. Zuman, P., Zumanova, R. und Teisinger, J. *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **20** (1955) 139.
24. Stricks, W., Kolthoff, I. M. und Heyndrickx, A. *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 1515.
25. Stricks, W. und Kolthoff, I. M. *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 5673.
26. Nygård, B. und Schotte, L. *Acta Chem. Scand.* **10** (1956) 469.
27. Nygård, B. *In Vorbereitung*.

Eingegangen am 22. Dezember 1960.