

POTENTIOMETRISCHE UNTERSUCHUNG DER BILDUNG VON KOMPLEXEN DES VANADYLS MIT *o*-DIPHENOLEN UND *o*-PHENOLCARBONSÄUREN

J. ZELINKA und M. BARTUŠEK

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

Eingegangen am 23. Juni 1970

Die Bildung von Komplexen des Vanadyls mit Tiron, Brenzcatechin-5-sulfonat, Brenzcatechin, Pyrogallol sowie Salicyl- und Sulfosalicylsäure im Verhältnis 1 : 1 und 1 : 2 in sauren bis neutralen, überschüssiges Reagens enthaltenden Lösungen wird durch potentiometrische Neutralisationstiteration untersucht.

Das VO^{2+} -Ion reagiert mit *o*-Diphenolen (H_2R) in sauren Lösungen unter Entstehen einkerniger Komplexe im Verhältnis 1 : 1 (beim $\text{pH} \leq 3$), ggf. 1 : 2 bei $3 < \text{pH} < 7$). Wie der konstante Wert der Absorbanz von Brenzcatechinlösungen¹ im pH-Bereich von 5–7 zeigt, wurde die Chelatbildung bereits beim $\text{pH} < 5$ beendet. Die schwachblaue Färbung der Komplexe mit dem Verhältnis 1 : 1 intensiviert sich bei der Koordination eines weiteren Liganden erheblich^{1,2}; diese Verbindungen gelangen bei der photometrischen Vanadinbestimmung zur Anwendung. Die Bildung der Chelate VOR und VOR_2 (die Ionenladungen sind der Einfachheit halber weggelassen) mit *o*-Diphenolen wurden beim Brenzcatechin³, Pyrogallol³ und Alizarin S^4 , sowie bei der Gallussäure³ photometrisch, beim Brenzcatechin⁵ und Tiron⁶ potentiometrisch untersucht. Die Ionenassoziate der Chelate des Brenzcatechins^{7,8}, Pyrogallols⁸ und 3,4-Dinitrobrenzcatechins⁹ mit organischen Kationen (B) vom Typ B_2VOR_2 wurden in organische Lösungsmittel extrahiert.

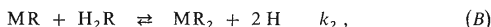
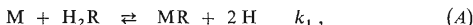
Die analogen Verbindungen von VOR und VOR_2 mit Salicylsäure (H_2R) und ihren Derivaten sind auch blau gefärbt. Sie entstehen gleichfalls in sauren Lösungen bei pH-Werten von 2–6 und wurden photometrisch¹⁰ sowie potentiometrisch^{6,11} untersucht. Wie aus den ESR-Spektren hervorgeht², verläuft in äquimolaren neutralen Lösungen Zersetzung zu VOR_2 und $\text{VO}(\text{OH})_2$ und es entstehen keine Verbindungen vom Typ $\text{VOR}(\text{OH})^{5,6}$.

In übersichtlichen Referaten über Vanadylkomplexe¹² und phenolische Chelate¹³ werden weitere Angaben hinsichtlich der Komponenten der untersuchten Systeme gebracht.

THEORETISCHER TEIL

Falls sich im System lediglich die Gleichgewichte (A) und (B) geltend machen, ist der Wert \bar{z} , d. i. die durchschnittliche Molzahl der bei der Komplexbildung eines

Mols der Metallionen M abgespaltenen Wasserstoffionen, durch den Ausdruck (1) (siehe¹⁴) gegeben. Der Wert \bar{z} ist aus den Titrationsen einerseits von sämtliche Komplexkomponenten enthaltenden Lösungen, andererseits von Lösungen, die mit Ausnahme von M -Ionen die gleiche Konzentration aller übrigen Komponenten enthalten, experimentell zugänglich. Der zur Erreichung des gleichen pH-Wertes in beiden Lösungen erforderliche Unterschied in der Konzentration der zugegebenen Base wird mit Δ_{OH} , die analytischen Gesamtkonzentrationen des Metalls und Reagens mit c_M und c_R bezeichnet.



$$\bar{z} = (2[MR] + 4[MR_2]) / ([M] + [MR] + [MR_2]) = \Delta_{\text{OH}} / c_M. \quad (I)$$

Durch Umformen der Gleichung (1) erhält man den Ausdruck (2); die k_1 - und k_2 -Werte können mit Hilfe der graphischen Lineartransformation nach (3) aus dem durch eine Gerade bezeichneten Abschnitt und aus ihrem Richtungskoeffizienten berechnet werden.

$$\bar{z}[H]^2 / (2 - \bar{z}) [H_2R] = k_1 + (\bar{z} - 4) k_2 k_1 [H_2R] / (\bar{z} - 2) [H]^2, \quad (2)$$

$$\bar{z}[H]^2 / (2 - \bar{z}) [H_2R] = f((\bar{z} - 4) [H_2R] / (\bar{z} - 2) [H]^2). \quad (3)$$

Ist in der Lösung nur ein einziges Gleichgewicht, (A) oder (B), vorhanden, gilt die Gleichung (4). Für die Reaktion (A) gilt $x = 1$, $D = \bar{z} / (2 - \bar{z})$ und für die Reaktion (B) gilt $x = 2$, $D = (\bar{z} - 2) / (4 - \bar{z})$.

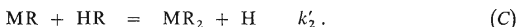
$$-\log k_x = -\log D + 2 \text{pH} + \log [H_2R]. \quad (4)$$

Bei konstantem $[H_2R]$ (in Lösungen mit $c_R \gg c_M$ kann die Approximation $c_R \approx [H_2R]$ herangezogen werden) zeigt die Abhängigkeit (5) einen linearen Verlauf und den Richtungskoeffizienten 2. Wird mit pH_A ein solcher pH-Wert bezeichnet, bei dem $D = 1$, dann wird der Wert der Gleichgewichtskonstanten einfach aus dem Ausdruck (6) berechnet.

$$\log D = f(\text{pH})_{[H_2R] = \text{konst.}} \quad (5)$$

$$-\log k_x = 2 \text{pH}_A + \log [H_2R]. \quad (6)$$

Der analoge Vorgang wird verwendet, falls in der Lösung als einzige Reaktion die Reaktion (C) verläuft.



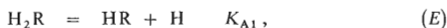
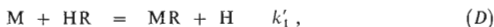
In der linearen Abhängigkeit (7), wo $D = (\bar{z} - 1) / (2 - \bar{z})$, kann wiederum $c_R \approx [HR]$

ersetzt werden, falls $c_R \gg c_M$. Die Gerade nach (7) hat einen den Wert eins aufweisenden Richtungskoeffizienten. Der Wert k'_2 wird aus dem Ausdruck (8) berechnet.

$$\log D = f(\text{pH})_{[\text{H}_2\text{R}] = \text{konst.}}, \quad (7)$$

$$\log k'_2 = \text{pH}_A + \log [\text{HR}]. \quad (8)$$

Verläuft gleichzeitig die Bildung des ersten Komplexes und die Reagensdissoziation (Reaktion (D) und (E)), wird der k'_1 -Wert mit Hilfe der Gleichungen (9–11) berechnet



$$[\text{MR}] = \Delta_{\text{OH}} \left(2 - \frac{1}{1 + [\text{H}] K_{A1}^{-1}} \right), \quad (9)$$

$$[\text{M}] = c_M - [\text{MR}], \quad (10)$$

$$[\text{HR}] = (c_R - [\text{MR}]) / (1 + [\text{H}] / K_{A1}). \quad (11)$$

Δ_{OH} in der Gleichung (9) ist gleich der zweifachen Konzentration des entstandenen MR, vermindert um den in MR gebundenen Reagensteil, der dissoziieren würde, wenn das Reagens nicht komplex gebunden wäre.

EXPERIMENTELLER TEIL UND ERGEBNISSE

Chemikalien und Apparate

Brenzcatechin und Pyrogallol wurden durch Destillation im Stickstoffstrom gereinigt. Das Kaliumsalz der Brenzcatechin-5-sulfonsäure wurde nach¹⁵ hergestellt. Vanadylsulfat wurde durch Reduktion von Vanadinpentoxid mittels Schwefeldioxid in Schwefelsäurelösung gewonnen, nach dem Eindicken wurden die ausgeschiedenen Kristalle mit Alkohol gewaschen. Bei den übrigen verwendeten Chemikalien handelte es sich durchwegs um analysenreine Präparate (Fa. Lachema, Brno). Zwecks Unterdrückung der in Gegenwart von Luftsauerstoff leicht zur Oxydation neigenden *o*-diphenolischen Reagentien wurden ihre Lösungen täglich frisch in 0,01N-HNO₃ hergestellt. Die Konzentration der Reagentien wurde durch Neutralisieren der saureren phenolischen Gruppe bei den *o*-Diphenolen und der Carboxylgruppe bei den *o*-Phenolcarbonsäuren potentiometrisch bestimmt. In der Stammlösung von 0,119M-VOSO₄ in 0,076M-H₂SO₄ wurde Vanadin (c_M) manganometrisch¹⁶ und chelatometrisch¹⁷, die freie Säure (c_H) durch die graphisch¹⁸ ausgewertete Neutralisationstiteration und die Summe $2c_M + c_H$ durch Neutralisation der nach dem Durchgießen der Lösung durch den Kationenaustauscher Katex S in H⁺-Form entstandenen Säure bestimmt.

Zu den Titrationen wurde carbonatfreie, in Stickstoffatmosphäre aufbewahrte 0,1M-NaOH-Lösung herangezogen. Das Potential wurde mit Hilfe des mit Glas- und gesättigter Kalomelektrode versehenen pH-Meters PHM 22 SE (Radiometer, Kopenhagen) gemessen, zur pH-Einstel-

TABELLE I
Gleichgewichtskonstanten der *o*-Diphenolkomplexe

Reagens (pK_{A1} , pK_{A2})	$c_R \cdot 10^3$ mol l^{-1}	$c_M \cdot 10^4$ mol l^{-1}	Titration ausgewertet für pH	pH, bei dem $\bar{z} =$			log k_1	log k_2	Methode zur Berech- nung von k_1 und k_2 (siehe Text)				
				0,2	1,8	2,2			3,8	log K_1	log K_2		
Tiron (7,66; 12,6)	14,8	6; 12; 24	2,6—5,5	≈2,3	3,1	3,5	4,6	3,50	—5,98	B	B	—3,49	—5,91
	7,4	6; 12; 24	2,7—6,0	≈2,5	3,3	3,6	4,7	3,47	—5,90	B	B	16,8	14,4
	2,9	6	2,8—6,0	≈2,6	3,5	3,8	4,9	3,49	—5,85	B	B		
	2,9	12	2,8—6,0	≈2,6	3,6	3,9	5,2	3,53	—5,88	B	B		
	2,9	24	2,8—4,5	≈2,6	3,7	4,2	—	—3,53	—	B	B		
Brenzcatechin-5- sulfonat (8,50; 12,8)	50	6; 12; 24	2,8—6,2	≈2,5	3,3	3,6	4,6	—4,63	—6,70	B	B	—4,56	—6,81
	25	6; 12; 24	2,8—6,2	≈2,6	3,5	3,8	4,8	—4,53	—6,82	B	B	16,7	14,5
	12,5	6; 12	2,8—6,2	≈2,7	3,7	4,0	5,0	—4,53	—6,94	B	B		
	12,5	24	2,8—6,2	≈2,7	3,7	4,0	5,1	—4,50	—6,94	B	B		
	100	6; 12	3,0—7,0	—	3,5	3,7	4,7	{ —5,36 —5,49	{ —7,11 —7,02	B	A	—5,43	—7,30
Brenzcatechin (9,37; 13,7)	100	24	3,0—5,5	—	3,5	3,7	4,7	{ —5,40 —5,46	{ —7,20 —7,08	B	A	17,7	15,8
	50	6; 12	3,0—7,0	≈2,8	3,8	4,0	5,0	—5,49	—7,42	B	B		
	50	24	3,0—7,0	≈2,8	3,8	4,0	5,0	—5,47	—7,42	B	B		
	25	6; 12	3,0—7,0	3,0	3,9	4,1	5,1	—5,46	—7,49	B	B		
	100	6; 12	3,0—6,0	—	3,3	3,5	4,3	—5,24	—6,37	A	A	—5,21	—6,51
Pyrogallol (9,05, 11,10) $pK_{A3} \approx 14,0$	50	6; 12; 24	3,0—6,5	≈2,8	3,5	3,7	4,7	—5,25	—6,53	A	A	15,0 ^a	13,7 ^a
	25	6	3,0—7,0	3,0	3,7	3,8	4,8	—5,21	—6,67	A	A	17,8 ^b	16,5 ^b
	25	12	3,0—7,0	3,0	3,7	3,8	5,0	—5,21	—6,62	A	A		
	25	24	3,0—7,0	3,0	3,7	3,8	5,3	—5,19	—6,52	A	A		
	25	24	3,0—7,0	3,0	3,7	3,8	5,3	—5,19	—6,52	A	A		

Zur Berechnung der Stabilitätskonstanten K_x kamen K_{A1} und ^a K_{A2} und ^b K_{A3} zur Anwendung.

TABELLE II
Gleichgewichtskonstanten der Komplexe mit *o*-Phenolcarbonsäuren

Reagens (pK_{A1} , pK_{A2})	$c_R \cdot 10^4$ mol l ⁻¹	$c_M \cdot 10^4$ mol l ⁻¹	Titration ausgewertet für pH		pH, bei dem $\bar{z} =$		log k'_1	log k'_2	Methode zur Berechnung von k'_1 und k'_2 (siehe Text)	Mittelwert von		
			1,2	1,8	log k'_1	log K_1^a				log K_2^a		
Salicylsäure (2,92; 13,1)	50	6; 12; 24	2,9–3,7	—	—	—	-0,41	—	D	-0,35	-3,37	—
	25	6; 12; 24	2,9–3,7	—	—	—	-0,32	—	D	12,7	9,7	—
	500	6; 12; 24	4,6–8,0	≈ 4,1	5,3	—	—	-3,42	C	—	—	—
	250	6; 12; 24	4,5–8,0	≈ 4,4	5,6	—	—	-3,38	C	—	—	—
	125	6; 12	4,4–8,0	4,7	6,0	—	—	-3,32	C	—	—	—
	125	24	4,4–8,0	4,7	6,1	—	—	-3,29	C	—	—	—
Sulfosalicylsäure (2,60; 12,0)	39	6; 12; 24	2,8–3,2	—	—	—	0,09	—	D	+0,02	-3,40	—
	20	6; 12; 24	2,8–3,2	—	—	—	-0,03	—	D	12,0	8,6	—
	330	6; 12; 24	4,5–8,0	≈ 4,3	5,5	—	—	-3,31	C	—	—	—
	165	6; 12; 24	4,5–8,0	≈ 4,5	5,8	—	—	-3,43	C	—	—	—
	82	6; 12	4,5–8,0	4,8	6,2	—	—	-3,42	C	—	—	—
	82	24	4,5–5,5	4,9	—	—	—	-3,46	C	—	—	—

^a K_1, K_2 sind Stabilitätskonstanten der Komplexe.

lung diente der gleichfalls von der Firma Radiometer gelieferte Phosphatpuffer mit $\text{pH} = 6,50$. Die Titration verlief bei der konstanten Temperatur von $20,0^\circ\text{C}$ in Stickstoffatmosphäre. Das Anfangsvolumen V_0 betrug 200 ml, es wurde eine Lösung von höchstens 20 ml $0,1\text{M-NaOH}$ zugegeben. Die Ionenstärke $\mu = 0,1$ wurde durch Kaliumnitratzugabe realisiert. Eine ausführlichere Beschreibung der Arbeitstechnik ist in der Arbeit¹⁴ gegeben.

VO^{2+} -Hydrolyse

Es wurden Lösungen mit $c_M (1,2, 2,4 \text{ und } 5,8) \cdot 10^{-3}\text{M}$ in Abwesenheit phenolischer Reagentien titriert. Die Hydrolyse der VO^{2+} -Ionen beginnt im ziemlich sauren Medium, $\bar{z} = 0,01$ beim $\text{pH} \approx 3,0$. Beim pH -Wert 4,0 in Lösungen mit angeführtem c_M wurde $\bar{z} = 0,06, 0,08$ und $0,09$, beim pH -Wert 4,3 wurde $\bar{z} = 0,09, 0,13$ und $0,18$ gemessen und das Entstehen eines Niederschlags wurde beim pH -Wert von 4,4, 4,5 und 4,6 beobachtet. Die hydrolytischen Gleichgewichte wurden nicht quantitativ ausgewertet. Aus den angeführten Daten ergeben sich für die VO^{2+} -Lösungen mit $c_M \lesssim 6 \cdot 10^{-3}\text{M}$ nachfolgende qualitative Schlußfolgerungen: Die Hydrolyse ist vom $\text{pH} \approx 3$ an bemerkbar. Beim $\text{pH} \approx 4$ werden weniger als 10% des anwesenden Vanadyls hydrolysiert. Der Niederschlag beginnt sich beim $\text{pH} \approx 4,5$ auszuschcheiden.

Reaktion mit *o*-Diphenolen

Es wurden Lösungen mit einem Überschuß an Tiron (*I*), Brenzcatechinsulfonat (*II*), Brenzcatechin (*III*) und Pyrogallol (*IV*) titriert, die näheren Angaben sind in Tabelle I angeordnet. Die typischen Kurven der Bildungsfunktion $\bar{z} = f(\text{pH})_{c_R = \text{konst}}$ sind aus Abb. 1 ersichtlich. Der gefundene \bar{z} -Wert ist von c_M bei *I* und *II* sowie auch in den höchsten verwendeten Konzentrationen bei *III* und *IV* von c_M unabhängig.

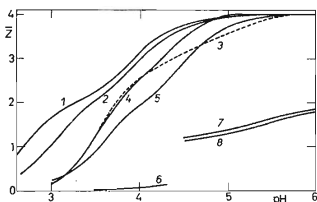


ABB. 1

\bar{z} -pH-Bildungskurven der Vanadylkomplexe mit Tiron (1), mit Brenzcatechinsulfonat (2), mit Pyrogallol (3 und 4), mit Brenzcatechin (5) mit OH^- -Ionen (6), mit Sulfosalicylat (7) und mit Salicylat (8).

$c_M \cdot 10^4 (\text{mol l}^{-1})$: 1, 2, 4, 5, 7 und 8 6, 3 24 und 6 12. $c_R \cdot 10^3 (\text{mol l}^{-1})$: 1 14,8, 2 50, 3, 4 und 5 25, 6 0, 7 16,5 und 8 8,25.

Die Bildungskurven für verschiedene c_M -Werte sind bei den Reagentien *III* und *IV* für $c_R = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($\text{pH} > 3,5$) gegenseitig verschoben (Abb. 1, Kurve 3 und 4), womit auf das Entstehen von mehrkernigen Komplexen hingewiesen wird. Bei *IV* ist diese Erscheinung weit deutlicher als bei *III*. In keinem Fall handelt es sich jedoch um eine quantitative Überführung in mehrkernige Verbindungen, von denen nur eine geringe Menge entsteht, während der wesentliche Teil des Vanadins in der einkernigen Form verbleibt. Die \bar{z} -pH-Kurven für *I*, *II* und bei den höchsten c_R -Werten auch für *III* und *IV* sind sich ähnlich. Die \bar{z} -pH-Abhängigkeit wurde bis zum Dissoziationsbeginn des im Komplex nichtgebundenen Reagens verfolgt. Mit Erhöhung des c_R -Wertes verschiebt sich die Bildungskurve in den saureren Bereich.

Die angeführten qualitativen Indizien weisen auf den Verlauf der Reaktionen (*A*) und (*B*) hin. Die quantitative Auswertung der \bar{z} -pH-Kurven wurde unter Hinzuziehung der Beziehung (3) für $\bar{z} 0-4$ (in Tab. I als Methode *A* gekennzeichnet) oder getrennt für $\bar{z} 0-2$ und $2-4$ mit Hilfe des Ausdrucks (5) (Methode *B* in Tab. I) graphisch durchgeführt. Da die Methoden *A* und *B* bei *III* für $c_R = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$ übereinstimmende Resultate geben, wurde überwiegend die schnellere Methode *B* herangezogen. In Übereinstimmung mit den vorausgesetzten Reaktionen (*A*) und (*B*) wurden die Richtungstangenten $\text{tg } \alpha = 2$ bei den Abhängigkeiten nach (5) gefunden. Im Bereich von $\bar{z} 2-4$ war jedoch zufolge der Inkonstanz der Konzentration des freien Reagens ($c_R \neq [\text{H}_2\text{R}]$) bei den niedrigeren Konzentrationen von *I* und *II* eine Korrektur erforderlich. Die Geraden sind bei den niedrigeren c_R -Werten von *III* und *IV* infolge des Einflusses der oligomeren Nebengleichgewichte bei $\bar{z} > 1,5$ teilweise deformiert.

Komplexe der o-Phenolcarbonsäuren

Die Lösungen mit einem erheblichen Überschuß an Salicylat (*V*) und Sulfosalicylat (*VI*) wurden vom $\text{pH} \approx 4,5$ d.h. vom pH-Wert an, bei dem die Dissoziation der Carboxylgruppe praktisch beendet ist (ausführliche Angaben in Tab. II), titrimetrisch untersucht. Durch Erhöhung des c_R -Wertes verschieben sich die \bar{z} -pH-Bildungskurven (Abb. 1) in den saureren Bereich. Die Unabhängigkeit der \bar{z} -Werte von c_M weist auf die Bildung einkerniger Komplexe hin. Die graphische Lineartransformation (7) weist in Übereinstimmung mit der Reaktion (*C*) den Richtungskoeffizienten 1 auf, nur bei den niedrigsten c_R -Werten ist eine Korrektur bezüglich der Konzentration des freien Reagens erforderlich. Die k'_2 -Werte in Tabelle II wurden aus der Beziehung (8) (Methode *C*) berechnet.

Das Entstehen des Komplexes 1 : 1, Reaktion (*D*), wurde durch Titration von annähernd äquimolaren Lösungen im Bereich der Dissoziation der Carboxylgruppe des Reagens beim $\text{pH} \approx 3$ untersucht. Die verwendeten Konzentrationen sind in Tabelle II angeführt. Zur Auswertung der k'_1 -Werte wurden die Gleichungen (9)–(11) (Methode *D*) herangezogen.

DISKUSSION

o-Diphenole und *o*-Phenolcarbonsäuren bilden mit Vanadyl in schwachsauren Lösungen blau gefärbte Komplexe VOR und VOR₂. Das Entstehen von protonisierten Komplexen VORH, bzw. VOR₂H wurde nicht nachgewiesen. Die Bildungsbereiche der Komplexe 1 : 1 und 1 : 2 überlappen nur sehr wenig. Das Plateau auf der Bildungskurve nach Bildung von VOR₂ weist darauf hin, daß die Koordination des dritten Liganden unter den verwendeten Bedingungen nicht erfolgt.

Zwecks Verhinderung von mit dem Entstehen mehrkerniger Komplexe verbundenen hydrolytischen Nebenreaktionen ist bei *III* und *IV* eine erhebliche Konzentration des freien Reagens ($\approx 0,05M$) beim pH ≈ 4 erforderlich. Bei den sulfonierten *o*-Diphenolen handelt es sich diesbezüglich um wirksamere Reagentien, die selbst in verhältnismäßig kleiner Konzentration ($\leq 0,01M$) die Hydrolyse zu verhindern vermögen. Eine ähnliche Wirkung wie die sulfonierten Brenzcatechinderivate, wenn auch weniger ausgeprägt, weisen auch die *o*-Phenolcarbonsäuren auf.

Es wurden größenordnungsmäßig übereinstimmende Werte für K_1 und K_2 bei *I* und *II* (Tab. III) gefunden, sie sind verschieden, und zwar um eine Größenordnung kleiner als bei *III*, auch wenn beim Komplex mit *III* eine leichter verlaufende Hydrolyse als beim Komplex mit *I* und *II* beobachtet wurde. Für *IV* wurden zwei Serien von Stabilitätskonstantenwerten berechnet. In der ersten (niedrigere Werte in Tab. III) nimmt man das Abspalten der zwei am leichtesten dissoziierbaren Protonen aus dem Reagens an, wobei diese Konstante vom thermodynamischen Standpunkt aus ihre Berechtigung hat. In der zweiten Serie (höhere Werte in Tab. III) setzt man das Abspalten des ersten und dritten Protons voraus^{19,20}; diese Konstante macht es besser möglich, die Stabilität der Komplexe desselben Ions mit der Gruppe analoger Liganden zu vergleichen. Mit Rücksicht auf die wenig unterschiedlichen Eigenschaften der Komplexe *III* und *IV* kann, wie aus den in Tabelle III angeführten höheren Konstantenwerten ersichtlich ist, ein geringfügiger Unterschied in ihren Stabilitätskonstanten erwartet werden.

Die in dieser Arbeit gefundenen Stabilitäten der Komplexe stimmen gut mit Veröffentlichungen der Schule von Martell^{6,11} überein. Gewisse Unterschiede ergeben sich aus der unterschiedlichen pH-Meter-Eichung in dieser Arbeit und in den Arbeiten^{6,11}, etwas verschieden ist auch die Arbeitstemperatur, hauptsächlich zeigen jedoch die für die Berechnungen verwendeten K_A -Werte kleine Unterschiede. Eine seriöse Bestimmung von $pK_A \geq 13$ in Lösungen mit $\mu = 0,1$ ist keineswegs einfach, besonders dann nicht, wenn es sich bei der entstehenden konjugierten Base um ein mehrwertiges Ion handelt. Daher halten wir die Werte der Gleichgewichtskonstanten als die besser vergleichbare Charakteristik eines an verschiedenen Arbeitsplätzen untersuchten Komplexes als die Werte der Stabilitätskonstanten. Bei *I*, *V* und *VI* besteht eine bessere Übereinstimmung zwischen den k_1 -, bzw. k_1' -Werten, als zwischen den in dieser Arbeit und in den Arbeiten^{6,11} angeführten K_1 -Werten.

TABELLE III

Vergleich der gefundenen und publizierten Werte der Gleichgewichtskonstanten und Stabilitätskonstanten der Vanadylkomplexe

Reagens	$\log k_1$	$\log K_1$	$\log k_2$	$\log K_2$	$\log \beta_2^a$	Hinweis
Tiron (I)	-3,5	16,8	-5,9	14,4	31,2	—
		17,2				6
	-3,5 ^b	16,7	—	—	—	11
Brenzcatechin-sulfonat (II)	-4,6	16,7	-6,8	14,5	31,2	—
Brenzcatechin (III)	-5,4	17,7	-7,3	15,8	33,5	—
	-7,1	—	-8,8	—	—	3
	-5,9	—	-8,1	—	—	5
Pyrogallol (IV)	-5,2	15,0/17,8 ^c	-6,5	13,7/16,5 ^c	28,7/34,3 ^c	—
	-6,9		-8,1			3
Salicylsäure (V)	-0,4 ^d	12,7	-3,4 ^d	9,7	22,4	—
	-0,5 ^{b,d}	13,4	—	—	—	11
	—	—	—	—	21,8	10
Sulfosalicylsäure (VI)	0,0 ^d	12,0	-3,4 ^d	8,6	20,6	—
	0,0 ^{b,d}	11,7	—	—	—	11

^a $\beta_2 = K_1 K_2 = [\text{MR}_2]/[\text{M}] \cdot [\text{R}]^2$, ^b berechnet aus den in Arbeit¹¹ angeführten K_{A1^-} , K_{A1^-} und K_{A2^-} -Werten, ^c berechnet aus den k_x^- , K_{A1^-} und K_{A2^-} -Werten (die niedrigeren numerischen Werte), und k_x , K_{A1} und K_{A3} (höhere numerische Werte). ^d k'_1 , bzw. k'_2 .

Die Werte der Gleichgewichtskonstanten werden in dieser Arbeit als Verhältnis der Konzentrationen ausgedrückt, lediglich durch $[\text{H}]$ wird die Aktivität zum Ausdruck gebracht. Die Werte des Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten wurden mit der Standardabweichungen gemessen, deren absolute Werte kleiner sind als 0,1.

Die Nichtübereinstimmung unserer Gleichgewichtskonstanten bei den Komplexen III und IV mit den Ergebnissen der photometrischen Arbeit³ kann einerseits mit der Gegenwart des konkurrierenden Liganden im Medium von Pufferlösungen, andererseits mit der von uns in Gegenwart von Vanadylkomplexen auch in sauren Lösungen beobachteten katalytischen Oxydation des Reagens durch Luftsauerstoff erklärt werden. Die Messungsergebnisse in Lösungen mit erheblichem Reagensüberschuß stehen gewöhnlich nicht in bester Übereinstimmung mit den in Lösungen mit geringem Reagensüberschuß gemessenen Angaben⁵. Diese Nichtübereinstimmungen wurden in unseren früheren Mitteilungen^{20,21} erörtert.

LITERATUR

1. Patrovský V.: diese Zeitschrift 31, 3392 (1966).
2. Wüthrich K.: *Helv. Chim. Acta* 48, 1012 (1965).
3. Šnajderman S. Ja.: *Ž. Neorgan. Chim.* 8, 464 (1963).
4. Sanyal P., Mushran S. P., *Anal. Chim. Acta* 35, 400 (1966).
5. Lal K., Agarwal R. P.: *Bull. Chem. Soc. Japan* 40, 1148 (1967).
6. Chaberek S. Jr., Gustafson R. L., Courtney R. C., Martell A. E.: *J. Am. Chem. Soc.* 81, 515 (1959).
7. Patrovský V.: *Talanta* 16, 456 (1969).
8. Busev A. I., Karjakina Z. P.: *Ž. Neorgan. Chim.* 13, 1603 (1968).
9. Busev A. I., Karjakina Z. P.: *Ž. Anal. Chim.* 22, 1506 (1967).
10. Babko A. K., Volkova A. I.: *Ukrajín. Chim. Ž.* 29, 1235 (1963).
11. Mont G. E., Martell A. E.: *J. Am. Chem. Soc.* 88, 1387 (1966).
12. Selbin J.: *Coord. Chem. Rev.* 1, 293 (1966).
13. Sommer L., Bartušek M.: *Folia Fac. Sci. Nat. Univ. Brno, VII Chemia* 4, Nr. 5 (1966).
14. Bartušek M.: diese Zeitschrift 30, 2746 (1965).
15. Bartušek M., Staňkova O.: diese Zeitschrift 30, 3415 (1965).
16. Diskitula L. S. A., G. Gopala Rao: *Z. Anal. Chem.* 189, 427 (1962).
17. Kinnunen J., Wennerstrand W.: *Chemist Analyst* 44, 33 (1955).
18. Rossotti F. C. J., Rossotti H.: *J. Chem. Educ.* 42, 357 (1965).
19. Chalmers R. A.: *Talanta* 14, 527 (1967).
20. Bartušek M., Zelinka J.: diese Zeitschrift 32, 992 (1967).
21. Havelková L., Bartušek M.: diese Zeitschrift 34, 3722 (1969).

Übersetzt von K. Grundfest.