

### 135. Komplexe XXIV.

#### Die Vanadiumkomplexe der Äthylendiamin-tetraessigsäure (= $H_4Y$ )

von G. Schwarzenbach und Jiri Sandera.

(11. VI. 53.)

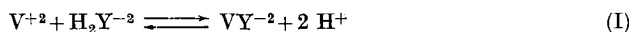
Von der Mehrzahl der Metalle der ersten grossen Periode des periodischen Systems haben wir die sich mit Äthylendiamintetraacetat bildenden Komplexe bereits quantitativ untersucht<sup>1)</sup>. Vom Calcium bis hinüber zum Gallium<sup>2)</sup> fehlen uns nur noch die Daten für Titan, Vanadium und Chrom. Diese Abhandlung füllt nun einen Teil dieser Lücke aus.

Die Untersuchungsmethode ist der bei den Eisenkomplexen angewandten<sup>3)</sup> analog. Die Bildung des Komplexes  $VY^{-2}$  mit zweiwertigem Vanadium wurde wieder mit pH-Messungen untersucht. Die Stabilitätskonstante der Teilchen  $VY^{-}$ , in welchem das Metall die Wertigkeit III hat, gewannen wir aus der sich bei Zusatz von Komplexon ergebenden Veränderung des Redoxpotentials  $V(III)/V(II)$ . Das vierwertige Vanadium bildet den Komplex  $VOY^{-2}$ , welcher polarographisch untersucht wurde. Fünfwertiges Vanadium reagiert offenbar nicht mit Äthylendiamintetraacetat.

Salze mit dem gelb gefärbten Anion  $VY^{-}$  und solche mit dem blau gefärbten  $VOY^{-2}$  wurden auch präparativ hergestellt.

#### A. Der Vanadium(II)-Komplex $VY^{-2}$ .

Eine Lösung von  $VCl_2$ , welche als einzige weitere Lösungsbestandteile nur  $HCl$  und  $NaCl$  enthielt, wurde auf eine Vanadiumkonzentration von etwa  $2 \cdot 10^{-3}$  verdünnt; dann wurden eine äquivalente Menge  $Na_2H_2Y$  sowie  $KCl$  zur Erreichung der ionalen Stärke  $\mu = 0,1$  zugegeben und mit  $NaOH$  Neutralisationskurven an der Glaselektrode aufgenommen. Die Linie A der Fig. 1 gibt eine solche Äquivalentkurve wieder und der Vergleich mit der Neutralisationskurve von  $HCl$  (Linie B) zeigt, dass der die Wasserstoffionen liefernde Vorgang:



eine deutliche Pufferwirkung ausübt und somit zur Hauptsache erst während der Neutralisation nach rechts abläuft. Genau so ist es ja auch bei den Neutralisationskurven mit  $Ca^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$  und  $Fe^{+2}$ , während sich bei andern Schwermetallen ein Gemisch des Metallions mit  $H_2Y^{-2}$  wie eine starke Säure verhält und somit das dem Vorgang

<sup>1)</sup> G. Schwarzenbach & E. Freitag, Helv. **34**, 1503 (1951).

<sup>2)</sup> Unveröffentlichte Messungen mit Herrn R. Gut.

<sup>3)</sup> G. Schwarzenbach & J. Heller, Helv. **34**, 576 (1951).

(I) entsprechende Gleichgewicht praktisch völlig auf der rechten Seite liegt.

Die rechnerische Auswertung des Puffergebietes solcher Äquivalenzkurven lieferte den Beweis, dass bei der Reaktion I ein Zwischenprodukt entsteht, indem noch der Hydrogenkomplex VH<sub>2</sub>Y-

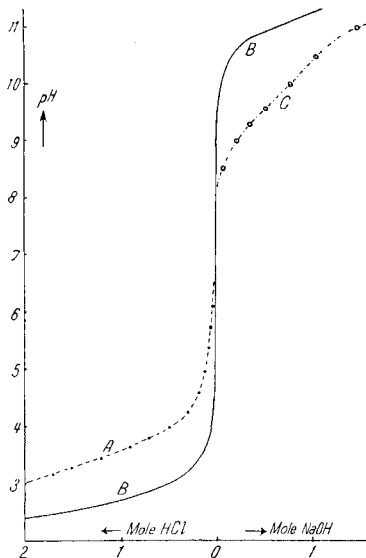


Fig. 1.

Neutralisationskurven von Vanadiumkomplexen.

Kurve A: Gemisch von  $VCl_2 + Na_2H_2Y$  titriert mit NaOH

Kurve B: HCl titriert mit NaOH

Kurve C:  $NaVY$  titriert mit NaOH

in den Gleichgewichtsgemischen auftritt. Dieses Teilchen verliert dann ein Proton:



so dass das Gleichgewicht II dem Gleichgewicht I überlagert ist.

Wenn man nun alle auftretenden Teilchensorten berücksichtigt, so erhält man die folgenden stöchiometrischen Beziehungen:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Total anwesende Menge Vanadium: } [V]_t = c = [V] + [VHY] + [VY] \quad a) \\ \text{Total anwesender Komplexbildner: } [Y]_t = c = \alpha \cdot [H_2Y] + [VHY] + [VY] \quad b) \\ \text{Titrierbarer Wasserstoff, total: } [H]_t = \beta \cdot [H_2Y] + [VHY] \quad c) \end{array} \right\} (1)$$

$[V]_t$  bzw.  $[Y]_t$  sind die in Lösung gebrachten Mengen von Vanadium bzw. Komplexon und  $[H]_t$  folgt aus dem ursprünglichen HCl-Gehalt der Lösung, der Einwaage von  $\{Na_2H_2Y\}$  und der Menge der jeweils zugegebenen NaOH. Das Produkt  $\alpha \cdot [H_2Y]$  steht wieder<sup>1)</sup> an Stelle der Summe der Konzentrationen  $[H_iY]$  (mit  $i = 0$  bis 4) und

<sup>1)</sup> G. Schwarzenbach, Helv. 33, 947 (1950).

$\beta \cdot [\text{H}_2\text{Y}]$  an Stelle der Summe  $i \cdot [\text{H}_i\text{Y}]$  (mit  $i = 1$  bis 4), so dass  $\alpha$  und  $\beta$  in der üblichen Weise aus dem gemessenen  $[\text{H}]$  und den vier pK-Werten der Äthylendiamin-tetraessigsäure<sup>1)</sup> (2,0, 2,67, 6,16, 10,26) berechenbar sind.

Die drei Gleichungen (1) genügen aber nicht zur Berechnung der unbekannt Konzentrationen der vier Teilchen  $\text{H}_2\text{Y}^{-2}$ ,  $\text{V}^{+2}$ ,  $\text{VHY}^-$  und  $\text{VY}^{-2}$ . Erst wenn das Gleichgewicht II bekannt wäre, also die Gleichgewichtskonstante  $\text{K}_{\text{V}^{\text{H}}\text{HY}}$ , so könnte man für jeden Punkt der Neutralisationskurve mit Hilfe von (1) die vier unbekannt Teilchenkonzentrationen ausrechnen und damit die Gleichgewichtskonstante  $\text{K}_I$  der Reaktion I gewinnen. Durch Kombination von mindestens zwei Punkten der Neutralisationskurve A kann man aber sowohl  $\text{K}_{\text{V}^{\text{H}}\text{HY}}$  als auch  $\text{K}_I$  bekommen. Um die besten, der experimentellen Kurve genügenden Lösungen zu erhalten, wurde ein graphisches Verfahren angewandt. Mit 6 über das Puffergebiet der Neutralisationskurve gleichmässig verteilten Punkten wurde für eine grössere Anzahl willkürlich angenommener Werte für  $\text{K}_{\text{V}^{\text{H}}\text{HY}}$  der Wert  $\text{K}_I$  mit den Gleichungen (1) berechnet und mit den Resultaten eine Kurve im Koordinatensystem  $\log \text{K}_{\text{V}^{\text{H}}\text{HY}}$  gegen  $\log \text{K}_I$  konstruiert. Der gemeinsame Schnittpunkt der 6 derart erhaltenen Linien hat natürlich die Koordinaten der gesuchten Werte für  $\log \text{K}_{\text{V}^{\text{H}}\text{HY}}$  und  $\log \text{K}_I$ .

In der zweiten Kolonne der Tab. 1 sind die derart erhaltenen besten Werte für  $\log \text{K}_{\text{V}^{\text{H}}\text{HY}}$  registriert und die dritte Kolonne zeigt, dass man damit für die 6 Punkte der Neutralisationskurve einen recht gut konstanten Wert für  $\log \text{K}_I$  erhält. Das Mittel dieser Einzelwerte steht in Kolonne 4 und der daraus nach Gleichung (2) gewonnene Wert für die gesuchte Bildungskonstante von  $\text{VY}^{-2}$  in Kolonne 5.

$$\text{K}_I = \text{K}_{\text{V}^{\text{H}}\text{HY}}^{\text{V}} / \text{K}_{\text{H}_2\text{Y}} \tag{2}$$

Tabelle 1.

Kurve vom	$\log \text{K}_{\text{V}^{\text{H}}\text{HY}}$	Einzelwerte für $-\log \text{K}_I$						Mittel	$\log \text{K}_{\text{V}^{\text{H}}\text{HY}}^{\text{V}}$
6. 1. 1951	3,48	3,65	3,69	3,75	3,73	3,72	3,69	3,70	12,72
28. 8. 1951	3,57	3,60	3,62	3,70	3,62	3,66	3,53	3,62	12,79
9. 6. 1952	3,41	3,78	3,77	3,78	3,84	3,78	3,72	3,78	12,64

Mittel aus den drei Kurven:  $\log \text{K}_{\text{V}^{\text{H}}\text{HY}}^{\text{V}} = 12,70$

Die Konstanz  $\text{K}_I$  ist befriedigend, aber nicht ganz so gut wie bei andern unserer Messungen. Deshalb sind die Neutralisationskurven besonders oft aufgenommen worden. Die in Tab. 1 registrierten Fälle entstammen drei Serien solcher Messungen. Zweifellos

<sup>1)</sup> G. Schwarzenbach & H. Ackermann, Helv. **30**, 1798 (1947).

ist die nicht ganz so gute Übereinstimmung der Einzelwerte auf die besonderen Schwierigkeiten zurückzuführen, die mit der ausserordentlich stark reduzierenden Wirkung des Vanadium(II)-Komplexes zusammenhängen. Es ist praktisch offenbar unmöglich, den Komplex in verdünnter Lösung zu halten, ohne dass einige Prozente davon oxydiert werden, wobei wahrscheinlich elementarer Wasserstoff entsteht.

Der gefundene Wert für  $\log K_{VnY}^V$  liegt ungefähr da, wo man ihn erwartet, wenn man einen linearen Anstieg der Komplexstabilität in der Reihe der zweiwertigen Ionen von Ca (mit  $\log K_{CaY}^{Ca} = 10,59$ )<sup>1)</sup> über Sc, Ti, V, Cr bis zum Mn (mit  $\log K_{MnY}^{Mn} = 13,6$ )<sup>2)</sup> annimmt. Der pK-Wert des Hydrogenkomplexes, also  $\log K_{VnHY}^H$  ist mit 3,5 etwas grösser als erwartet. Alle bisher untersuchten Hydrogenkomplexe der Äthylendiamintetraessigsäure zweiwertiger Kationen haben pK-Werte zwischen 2,8 und 3,2<sup>3)</sup>.

Für die Herstellung der Vanadium(II)-chloridlösung wurde von kristallisiertem Vanadylsulfat<sup>4)</sup> ausgegangen. Vorerst wurde mit einer äquivalenten Menge BaCl<sub>2</sub> umgesetzt und eine Lösung hergestellt, welche etwa 0,1-m. in bezug auf VOCl<sub>2</sub> und etwa 1-m. in bezug auf HCl war. Diese Lösung wurde in der innern, etwa 150 ml fassenden der beiden ineinander gestülpten Glocken der Fig. 2 mit Natriumamalgam reduziert. Diese Glocke ist unten durch Quecksilber abgeschlossen, in welchem durch Elektrolyse der ca. 2-m. NaOH in der äusseren Glocke mit etwa 2—3 Amp. das Amalgam erzeugt wird. Als Anode diente ein Platinnetz. Das untere, offene Ende der inneren Glasglocke wurde sowohl auf der Innen- als der Aussenseite durch Aufkleben einer Polyäthylenfolie hydrophob gemacht, wodurch das Hinüberkriechen der Natronlauge von der Aussen- auf die Innenseite erheblich unterdrückt wurde.

Ein als Rührer ausgebildetes Glasrohr, von einem Elektromotor angetrieben, bewegte sowohl das Quecksilber als auch die innere der wässrigen Lösungen und sorgte dafür, dass das im äusseren Metallring entstehende Amalgam mit dem Vanadiumsalz in Berührung kam. Derart wurde eine rasche Reduktion erreicht. Die fertig reduzierte, violette Lösung enthielt neben VCl<sub>2</sub> lediglich NaCl und überschüssige HCl. Sie wurde mit Wasserstoff durch den Rührer in ein Vorratsgefäss gedrückt und hielt sich hier unter Wasserstoff mehrere Wochen ohne den Titer zu

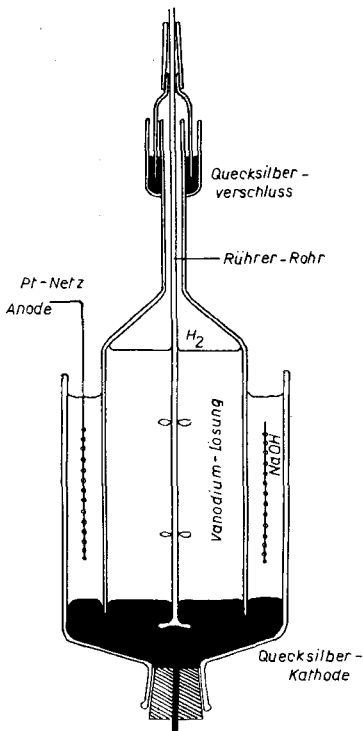


Fig. 2.

amalgam mit dem Vanadiumsalz in Berührung kam. Derart wurde eine rasche Reduktion erreicht. Die fertig reduzierte, violette Lösung enthielt neben VCl<sub>2</sub> lediglich NaCl und überschüssige HCl. Sie wurde mit Wasserstoff durch den Rührer in ein Vorratsgefäss gedrückt und hielt sich hier unter Wasserstoff mehrere Wochen ohne den Titer zu

<sup>1)</sup> G. Schwarzenbach & H. Ackermann, Helv. **30**, 1798 (1947).

<sup>2)</sup> Neubestimmung durch Herrn R. Gut, unveröffentlicht.

<sup>3)</sup> Messungen mit Herrn G. Anderegg, unveröffentlicht.

<sup>4)</sup> G. Jones & J. H. Colvin, Am. Soc. **66**, 1563 (1944).

ändern. Vom Vorratsgefäß konnte die Lösung in eine Bürette und von dort in gewünschter Menge in das Titriergefäß gebracht werden.

Das etwa 200 ml fassende Titriergefäß hatte die Form eines Reagensglases. Es war mit einem Polyäthylenstopfen abgeschlossen, der mit einem Gummiring gasdicht aufsass. Durch mehrere Bohrungen führten mit Gummischlauchstücken abgedichtete Glasrohre, nämlich zum Einfüllen der Vanadinlösung, zum Einführen der Bürette mit der Masslösung (NaOH, FeCl<sub>3</sub>, Chinon usw.), zur Zufuhr von Sauerstoff-freiem Wasser, zur Zu- und Ableitung von Wasserstoff und zum Einsetzen der verschiedenen Elektroden. Ein elektromagnetisch angetriebenes, mit Polyäthylen überzogenes Eisenstäbchen diente als Rührer.

Vor Beginn der Messungen wurde die Vanadium(II)-chlorid-Lösung analysiert und folgende Bestimmungen ausgeführt: 1. Titration von V<sup>+2</sup> mit FeCl<sub>3</sub> an einer ruhenden Quecksilberelektrode; 2. Gesamtvanadinbestimmung nach Oxydation mit HNO<sub>3</sub> zu Vanadat und Reduktion mit SO<sub>2</sub> zu Vanadyl durch Titration mit KMnO<sub>4</sub> an der Platinelektrode; 3. Titration der überschüssigen HCl mit NaOH an der Glaselektrode; 4. Titration von Chlorid nach Oxydation des V<sup>+2</sup> zu Vanadat mit AgNO<sub>3</sub> an einer Silberlektrode. Der Vergleich der Resultate 1 und 2 zeigte, dass stets 100 ± 2% des gesamten Vanadiums in der zweiwertigen Form vorlagen. Die Konzentration des V in der Vorratslösung betrug etwa 0,1 und diejenigen von HCl und NaCl je etwa 0,5.

Zur Bereitung der verdünnten Lösung für die Äquivalentkurven wurde die notwendige Menge Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y · 2 H<sub>2</sub>O zusammen mit dem zur Erreichung der ionalen Stärke notwendigen KCl in fester Form in das trockene Titriergefäß gebracht und in diesem die Luft durch H<sub>2</sub> verdrängt. Nun wurde das O<sub>2</sub>-freie Wasser und darauf die Vanadiumlösung zugegeben und die Titration mit NaOH an der Glaselektrode begonnen. Um möglichst wenig Sauerstoff mit der Masslösung einzuführen, wurde mit 1-m. NaOH titriert, obschon damit eine etwas grössere Unsicherheit im Neutralisationsgrad bedingt war.

Natürlich war es besonders wichtig dafür zu sorgen, dass durch die Zusätze keine Spur des zweiwertigen Vanadiums oxydiert wurde. Die Bereitung von Wasser ohne jegliche Oxydationswirkung machte anfänglich Schwierigkeiten. Auch während mehrerer Std. ausgekochtes Wasser und solches, durch welches längere Zeit reiner Stickstoff geleitet worden war und welches im Polarogramm keine Sauerstoffwelle mehr zeigte, vermochte noch einige Prozente des zugegebenen Vanadiums zu oxydieren, besass also noch eine Oxydationswirkung von der Grössenordnung von 10<sup>-5</sup> Äquivalenten pro Liter. Schliesslich wurde gefunden, dass das Passieren eines mit Chrom(II)-Ion belegten Kationentauschers dem Wasser auch die letzte Spur einer Oxydationswirkung nimmt. Als Tauschharz wurde Dowex 50 verwendet, in Form einer Säule von etwa 30 cm Länge in einem Rohr von 2 cm lichter Weite. Die Säule wurde vorerst mit 5-n. HCl behandelt, ausgewaschen und dann 200 ml einer 0,1-m. CrCl<sub>2</sub>-Lösung durchgeschickt, welche noch etwa 0,5-m. HCl und etwas NaCl enthielt und in derselben Apparatur (Fig. 2) aus CrCl<sub>3</sub> hergestellt worden war wie die Vanadium(II)-chlorid-Lösung. Schliesslich wurde mit ausgekochtem Wasser nachgewaschen, bis der pH-Wert der ablaufenden Flüssigkeit auf etwa 5 gestiegen war und dann der Ausfluss der Säule mit dem Titrationsgefäß verbunden.

## B. Das Redoxpotential Vanadium(II)/Vanadium(III).

Das Redoxpotential wurde durch Titration des zweiwertigen Vanadiums mit Chinon erhalten. Dieses Oxydationsmittel, das allerdings immer wieder frisch bereitet und eingestellt werden muss, eignet sich deshalb besonders gut, weil damit kein Komplexbildner und kein neues Metallkation in das System eingeführt wird. Die Konzentration des Vanadium(II) bei diesen Titrationen betrug wieder etwa 2 · 10<sup>-3</sup> und die mit Hilfe von KCl erreichte ionale Stärke 0,1. In einigen Fällen wurde Acetat als Puffersubstanz zugesetzt.

Zur Ablesung des Redoxpotentials diente ein ruhender Quecksilbertropfen, der nach Bedarf neu gebildet werden konnte. An einer blanken Platinelektrode ergaben sich bei Gegenwart des Komplexbildners ganz unkonstante Werte, offenbar wegen der katalytischen Wirkung des Platins bei der Oxydation des Vanadium(II)-Komplexes durch das Wasser unter Entwicklung von  $H_2$ .

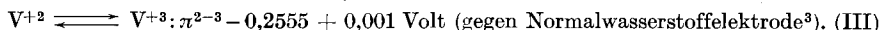
a) Ohne Komplexbildner wurden die Messungen bei pH-Werten zwischen 1 und 2 ausgeführt, also in einem Gebiet, bei welchem die Bildung von  $VOH^{+2}$  aus  $V^{+3}$  praktisch noch unberücksichtigt bleiben darf<sup>1)</sup>. In der Tat erwies sich das Redoxpotential dabei auch als unabhängig vom pH-Wert.

Zur Bereitung der zu titrierenden Lösung wurde das zur Erreichung der ionalen Stärke 0,1 notwendige KCl in fester Form in das Titrationsgefäß eingewogen, die Luft durch  $N_2$  ersetzt, durch die mit  $Cr^{II}$  aufgeladene Harzsäule das Wasser zufließen gelassen, die Vanadium(II)-chlorid-Lösung zugegeben und mit der Titration begonnen. Die Potentiale stellten sich sehr rasch ein.

Die erhaltenen Titrationskurven gehorchten genau der Gleichung:

$$E = E_M + s \cdot \log \frac{b}{b_0 - b} \quad (3)$$

E bedeutet dabei das direkt gegen die Vergleichselektrode (0,1-n. Kalomel) abgelesene Potential, s den Faktor  $RT/F \cdot \log e$ , b die zugesetzte Anzahl ml Chinonlösung, welche dem Potential E entspricht und  $b_0$  diejenige Menge, die zur Erreichung des Endpunktes notwendig ist. Sowohl  $E_M$  als auch  $b_0$  wurden graphisch ermittelt, wie es früher beschrieben worden ist<sup>2)</sup>. Da im gewählten pH-Bereich das zweiwertige Vanadium als  $V^{+2}$  und das dreiwertige als  $V^{+3}$  vorliegen, hat  $E_M$  die Bedeutung des Redoxpotentials für das System  $V^{+3}/V^{+2}$  gegenüber der verwendeten Vergleichselektrode. Das Potential der Letzteren wurde in kurzen Intervallen mit einer Wasserstoffelektrode ermittelt<sup>3)</sup> und derart für das Gleichgewicht gefunden:



b) Das Redoxpotential  $VY^- \rightleftharpoons VY^{-2}$  wurde durch Titration des zweiwertigen Vanadiums in Gegenwart einer 5fachen Menge Complexon erhalten. Diesmal wurde der pH-Wert innerhalb der Grenzen 3 und 6 variiert.

In das trockene Titriergefäß wurden die festen Salze:  $Na_2H_2Y$ , KCl und Na-Acetat (zur Pufferung) eingewogen, dann wurde die Luft verdrängt und das  $O_2$ -freie Wasser eingetropt. Nun wurde das Vanadium(II) zugegeben und sofort mit der Titration begonnen. Sowohl der Vanadium(II)- als auch der Vanadium(III)-Komplex sind gelb gefärbt. Die Potentiale an der Quecksilberelektrode stellten sich auch diesmal sehr rasch ein.

Die erhaltenen Titrationskurven hatten oberflächlich betrachtet die klassische Form, gehorchten jedoch der Gleichung (3) nicht genau. Sicherlich hängt das damit zusammen, dass ein kleiner Teil des zweiwertigen Vanadiums unter Wasserstoffentwicklung in die dreiwertige Form übergeht. Die Lösungen von  $VY^{-2}$  sind wegen der

<sup>1)</sup> G. Jones & W. A. Ray, Am. Soc. **66**, 1571 (1944).

<sup>2)</sup> G. Schwarzenbach & J. Heller, Helv. **34**, 576 (1951).

<sup>3)</sup> G. Jones & J. H. Colvin (Am. Soc. **66**, 1573 (1944)) finden für  $\pi^{2-3}$  bei  $\mu = 0,1$  (erzeugt durch  $H_2SO_4$ ) den Wert = 0,276 Volt. Wahrscheinlich ist die Differenz gegenüber unserem Wert auf die verschiedene Zusammensetzung der Lösungen (Schwefelsäure bei Jones und ein Gemisch von NaCl + HCl bei uns) zurückzuführen.

ausserordentlich stark reduzierenden Eigenschaften dieses Komplexes sehr instabil, befinden wir uns doch etwa 0,7 Volt unterhalb des Potentials bei dem sich reversibel  $H_2$  entwickeln würde. Aus diesem Grunde sind die Mittelpunktpotentiale diesmal mit wesentlich grösseren Fehlern behaftet als bei den Titrationen ohne Komplexonzusatz. Die Genauigkeit beträgt etwa  $\pm 5$  Millivolt.

Die gemessenen Mittelpunktpotentiale (gegen Normalwasserstoff) sind in der Fig. 3 eingetragen. Sie sind offensichtlich oberhalb pH 5 vom pH-Wert praktisch unabhängig. Mit zunehmender Acidität werden sie positiver, was einzig und allein darauf zurückzuführen ist, dass das Teilchen  $VY^{-2}$  hier in  $VHY^{-}$  übergeht, um dann bei noch tieferen pH-Werten zu zerfallen und das einfache Kation  $V^{+2}$  zu liefern. Der Vanadium(III)-Komplex erleidet bis hinunter zu pH-Werten von 2 keine Veränderung (s. Abschnitt C).

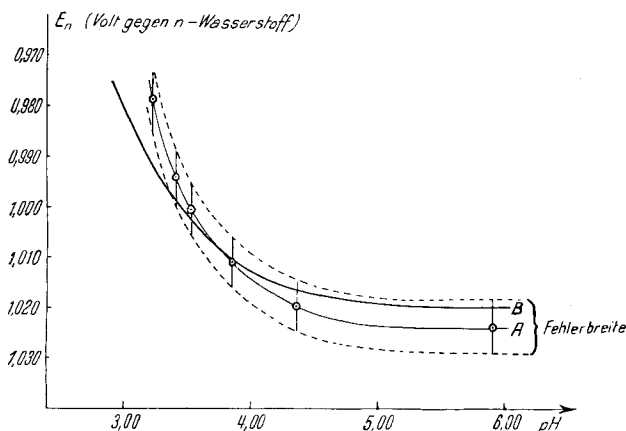


Fig. 3.

Mittelpunktpotentiale des Redoxsystems  $VY^{-2} \rightleftharpoons VY^{-}$  als Funktion des pH-Wertes.

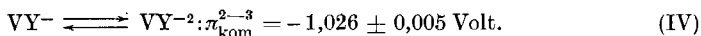
A = experimentelle und  
B = berechnete Kurve.

Da wir aber das Verhalten des Komplexes von  $V^{II}$  aus der Neutralisationskurve kennen, können wir die pH-Abhängigkeit der Mittelpunktpotentiale  $E_M$  vorausberechnen. Wir gehen dabei von der Gleichung (4) aus:

$$E = \pi_{\text{kom}}^{2-3} + s \cdot \log \frac{[VY^{-}]}{[VY^{-2}]}, \quad (4)$$

in welcher  $\pi_{\text{kom}}^{2-3}$  das Redoxpotential  $VY^{-} \rightleftharpoons VY^{-2}$  bedeutet. Im Falle des Mittelpunktpotentials:  $E = E_M$  liegt die eine Hälfte des Vanadiums in der Lösung in dreiwertiger und die andere Hälfte in zweiwertiger Form vor. Beim dreiwertigen Metall ist praktisch ausschliesslich das Teilchen  $VY^{-}$  zu berücksichtigen, also:  $\frac{1}{2} [V]_t = [VY^{-}]$ , während das zweiwertige Metall in Form von  $VY^{-2}$ ,  $VHY^{-}$  und  $V^{+2}$  vorkommen kann:  $\frac{1}{2} [V]_t = [VY^{-2}] + [VHY^{-}] + [V^{+2}]$ . Zudem kennen wir die Gesamtkonzentration des Komplexons:  $[Y]_t =$

$\delta \cdot [V]_t$  und die pK-Werte der  $H_4Y$  in Kombination mit den Konstanten  $K_{V^{III}Y}$  und  $K_{V^{III}HY}^H$  liefern uns die Verteilung des Komplexbildners über die verschiedenen Teilchen  $H_3Y^{1-4}$ ,  $VY^-$ ,  $VY^{-2}$  und  $VHY^-$ . Damit lässt sich aber die Konzentration von  $VY^{-2}$  als Funktion des pH-Wertes und damit nach (4) auch die Abhängigkeit von  $E_M$  berechnen. Die Kurve B der Fig. 3 gibt diese theoretisch berechnete Abhängigkeit wieder. Das Normalpotential  $\pi_{\text{kom}}^{2-3}$  wurde dabei so gewählt, dass ein möglichst grosses Stück der berechneten Kurve innerhalb der durch die Fehlergrenzen von  $\pm 5$  Millivolt bedingten Fläche der Messpunkte verläuft. Dieses am besten passende Normalpotential hat den folgenden Wert:



### C. Der Vanadium(III)-Komplex $VY^-$ .

Mit diesem Normalpotential ist natürlich auch das Verhältnis der Bildungskonstanten des zwei- und dreiwertigen Komplexes gegeben:

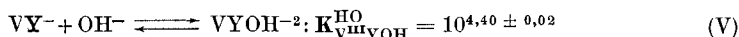
$$\log \frac{K_{V^{III}Y}}{K_{V^{II}Y}} = \frac{\pi^{2-3} - \pi_{\text{kom}}^{2-3}}{s} = 13,26 \pm 0,1 \quad (20^0) \quad (5)$$

Ein Wert für dasselbe Konstantenverhältnis ist von *Pecsok*<sup>1)</sup> aus polarographischen Messungen erhalten worden, nämlich 12,9, gültig für 25°. Die Übereinstimmung ist in Anbetracht der geringeren Empfindlichkeit der polarographischen Methode befriedigend.

In Kombination mit der Bildungskonstanten des Vanadium(II)-Komplexes der Tab. 1 finden wir:

$$K_{V^{III}Y} \equiv \frac{[VY^-]}{[V^{+3}] \cdot [Y^{-4}]} = 10^{25,00 \pm 0,2} .$$

Die Komplexe des dreiwertigen Vanadiums und des dreiwertigen Eisens ( $K_{FeY} = 10^{25,1}$ ) sind also etwa von derselben Stabilität. Genau so wie das Teilchen  $FeY^-$  besitzt auch  $VY^-$  acide Eigenschaften. Bei Zugabe von NaOH schlägt die gelbe Farbe der Lösung des Komplexes in rot um, wobei sich der Hydroxokomplex  $VYOH^{-2}$  bildet. Die Auswertung des Puffergebietes (s. Kurve C, Fig. 1) ergab dabei für  $VY^-$  einen pK-Wert von 9,54 (der entsprechende Wert bei  $FeY^-$  beträgt 7,49), womit die Gleichgewichtskonstante der folgenden Reaktion gegeben ist:



Bei weiterem Zugeben von Base beginnt sich oberhalb pH = 12 langsam ein brauner Niederschlag zu bilden.

Basische Eigenschaften des Teilchens  $VY^-$  konnten nicht nachgewiesen werden. Bis hinunter zu pH 2 wird kein Proton angelagert,

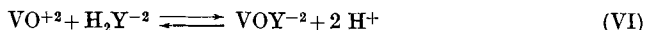
1) R. L. Pecsok & R. S. Juvet, Am. Soc. 75, 1202 (1953).



was darauf hinweist, dass der Komplexpartner  $Y^{-4}$  im Ion  $VY^{-}$  sämtliche 6 Koordinationsstellen des Metalls besetzt hält und keine abstehenden freien Carboxylatgruppen vorhanden sind.

#### D. Der Vanadylkomplex $VOY^{-2}$ .

Wenn eine Lösung von Vanadylchlorid mit  $Na_2H_2Y$  versetzt wird, so kommt es wie bei mehrwertigen Atomkationen zu einem pH-Abfall und das Gemisch enthält dann zwei titrierbare Wasserstoffionen, die eine Neutralisationskurve geben, die sich nur wenig von derjenigen einer starken Säure unterscheidet. Die Komplexbildung ist von einer wesentlichen Vertiefung der blauen Farbe begleitet und muss offenbar folgendermassen formuliert werden:

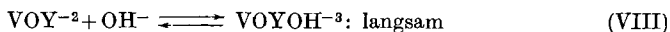


Diese Reaktion wurde in der Umkehrung an den präparativ dargestellten Salzen  $BaVOY$  und  $Na_2VOY$  genauer studiert. Wenn man HCl zu der Lösung des einen oder des andern dieser Salze zufügt, so entsteht ein Puffergebiet, das sich durch das einfache Gleichgewicht VII quantitativ darstellen lässt:



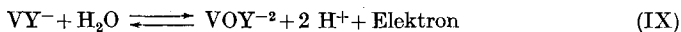
Der entstehende Hydrogenkomplex ist von etwa derselben Stabilität wie die Hydrogenkomplexe anderer zweiwertiger Kationen, z. B.  $CuHY^{-}$  ( $pK = 3,01$ ) oder  $FeHY^{-}$  ( $pK = 2,8$ ). Ohne Zweifel lagert sich in all diesen Fällen das Proton an eine der vom Metall gelösten Carboxylatgruppen des Komplexbildners Y an.

Das Komplexion  $VOY^{-2}$  hat aber nicht nur basische, sondern auch schwache acide Eigenschaften. Die Anlagerung eines Hydroxylions beginnt bei etwa  $pH = 10$  und ist von einem Farbwechsel von blau nach violett begleitet. Die Reaktion:



erfolgt aber derart langsam, dass die Gleichgewichtskonstante nicht zu gewinnen war.

Langsam ist auch die Reduktion von  $VOY^{-2}$  zu  $VY^{-}$  und der umgekehrte Vorgang, so dass keine oxydimetrischen oder reduktometrischen Titrationskurven zu erhalten waren. Zum Studium des Redoxgleichgewichtes:



wurden deshalb besondere Gefässe mit einer eingeschmolzenen Platinelektrode konstruiert, eine Lösung des Gemisches der beiden Salze  $NaVY$  und  $Na_2VOY$  zusammen mit KCl (zur Erreichung von  $\mu = 0,1$ ) und etwas HCl eingefüllt und unter  $N_2$  zugeschmolzen, um die Einstellung des Gleichgewichtspotentials abzuwarten. Dieses war jedoch selbst nach 200 Stunden nur angenähert erreicht. Aus dem nach Verlauf dieser Zeit und nach Öffnen der Ampullen gemessenen Potential der eingeschmolzenen Platinelektroden wurde nach folgender Gleichung (6) das formale Redoxpotential  $\pi_{kom}^{3-4}$  berechnet:

$$E = \pi_{kom}^{3-4} + E_{cal} + s \cdot \log \frac{[VOY]}{[VY]} - 2s \cdot pH. \quad (6)$$

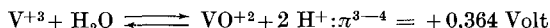
Diese Gleichung ergibt sich aus IX, wobei  $E_{\text{cal}}$  das Potential der Referenzelektrode bedeutet. Die Konzentration  $[VY]$  ist identisch mit der molaren Konzentration des eingewogenen Salzes  $\text{Na}_2\text{VOY}$ , während bei der Berechnung von  $[\text{VOY}]$  aus der Konzentration von  $\text{Na}_2\text{VOY}$  der im gewählten pH-Gebiet von etwa 2 schon wesentliche Übergang in den Hydrogenkomplex  $\text{VOHY}^-$  berücksichtigt werden muss:

$$[\text{VOY}] = [\text{Na}_2\text{VOY}] / (1 + [\text{H}] \cdot K_{\text{VOHY}}^{\text{H}}).$$

In 11 voneinander unabhängigen Messungen wurden für das Redoxpotential Werte zwischen 0,757 und 0,841 Volt gefunden, mit dem Mittelwert:

$$\pi_{\text{kom}}^{3-4} = +0,799 \pm 0,05 \text{ Volt gegen Normalwasserstoff.}$$

In Kombination mit dem Redoxpotential des Vorganges:

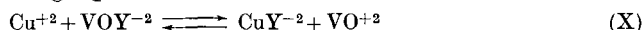


aus den Messungen von *Jones & Colvin*<sup>1)</sup> berechnet sich damit für die Bildungskonstante des Vanadylkomplexes:

$$\log K_{\text{VOY}}^{\text{Y}} = \log K_{\text{VOHY}}^{\text{Y}} + \frac{\pi^{3-4} - \pi_{\text{kom}}^{3-4}}{s} = 18,4 \pm 0,7. \quad (7)$$

Darnach ist also der Vanadylkomplex von etwa derselben Stabilität wie der Kupferkomplex  $\text{CuY}^{-2}$ , für welchen *Fr. Freitag*<sup>2)</sup> gefunden hat:  $\log K_{\text{CuY}} = 18,38$ .

Dieser Umstand brachte uns auf den Gedanken, das Austauschgleichgewicht X polarographisch zu untersuchen:



Als Trägerelektrolyt wurde dabei nicht KCl, sondern 0,1-n.  $\text{KNO}_3$  verwendet. In Kaliumnitrat wird die Polarogrammwellen  $\text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Cu}-\text{Hg}$  bei +0,02 Volt (gegen gesättigte Kalomelektrode) nicht durch die Ablösewelle des Quecksilbers gestört. Als nächste Welle bei zunehmend negativer Polarisation des Quecksilbertropfens erscheint bei -0,214 Volt die Reduktion des Kupferkomplexes:  $\text{CuY}^{-2} \rightarrow \text{Cu}-\text{Hg} + \text{H}_2\text{Y}^{+1}$ . Die Teilchen  $\text{VO}^{+2}$  und  $\text{VOY}^{-2}$  werden hingegen erst bei Potentialwerten unterhalb -0,8 Volt irreversibel reduziert, was inzwischen auch von *Pecsock*<sup>3)</sup> festgestellt worden ist. Die Höhe der Welle des Kupferkomplexes als auch diejenige der Welle des nicht komplex gebundenen Kupfers sind den Konzentrationen der Teilchen  $\text{CuY}^{-2}$  bzw.  $\text{Cu}^{+2}$  streng proportional<sup>4)</sup>. Die Konzentrationen dieser Teilchen lassen sich deshalb im Gleichgewichtsgemisch mit einer Genauigkeit von etwa  $\pm 2\%$  polarographisch ermitteln.

Die Fig. 4 zeigt diese Wellen. Kurve A ist das Polarogramm von  $1,015 \cdot 10^{-3}$ -m.  $\text{CuSO}_4$  bei pH 3,06, Kurve B dasjenige von  $1,015 \cdot 10^{-3}$ -m.  $\text{Na}_2\text{CuY}$  bei pH 3,35 und Kurve C dasjenige eines äquimolekularen Gemisches von  $\text{Na}_2\text{VOY}$  und  $\text{CuSO}_4$ , beide von der Konzentration von  $1,015$ -m., bei pH 3,35. Stets ist noch 0,1-m.  $\text{KNO}_3$

1) *G. Jones & J. H. Colvin*, Am. Soc. **66**, 1563 (1944).

2) *G. Schwarzenbach & E. Freitag*, Helv. **34**, 1503 (1951).

3) Am. Soc. **75**, 1202 (1953). Wegen der Werte des  $\text{VO}^{+2}$ -Ions vgl. auch *J. J. Lingane & L. Meites*, Am. Soc. **69**, 1021 (1947).

4) *R. L. Pecsock*, Anal. Chem. **25**, 561 (1953).

zugegen und etwas  $\text{HNO}_3$  um den angegebenen pH-Wert zu erzeugen. Bei allen Wellen wurden die Maxima mit Fuchsin in einer Konzentration von etwa 0,0005 % unterdrückt.

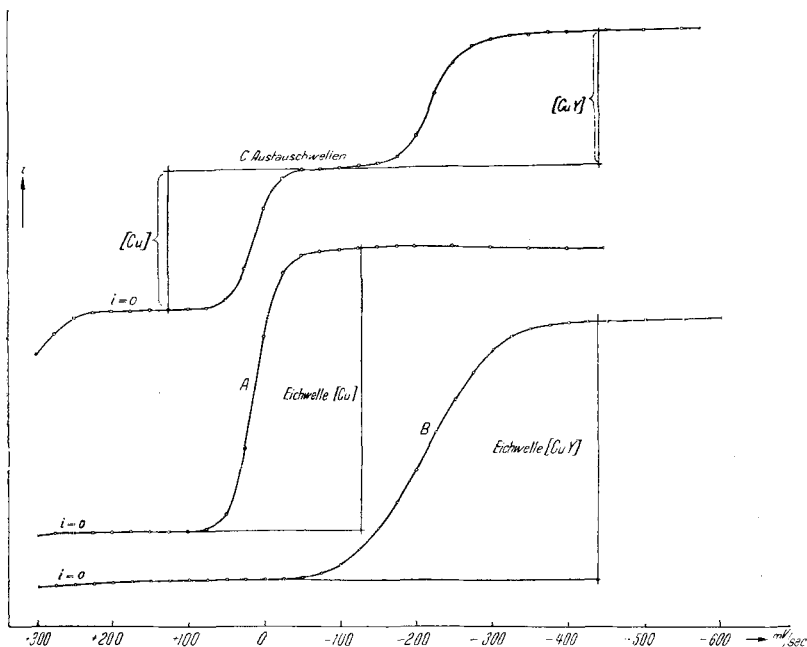


Fig. 4.

Polarogramme von  $\text{CuSO}_4$  (A),  $\text{Na}_2\text{CuY}$  (B) und des Gemisches von  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{VOY}$  (C) in 0,1-m.  $\text{KNO}_3$  als Trägerelektrolyt, aufgenommen mit einem „Du-Bellay“-Polarograph der Ass. des Ouvriers en Instruments de Précision, Paris<sup>1)</sup>.

Wie das Polarogramm C zeigt, enthält das Gemisch von  $\text{Na}_2\text{VOY}$  und  $\text{CuSO}_4$  das Kupfer etwa zu gleichen Teilen in der Form  $\text{Cu}^{+2}$  und  $\text{CuY}^{-2}$ . Die exakte Ausmessung der Stufenhöhen ergab, dass 49 % davon als  $\text{Cu}^{+2}$  und 51 % in der Form des Komplexes vorliegen. Damit lässt sich das Gleichgewicht X natürlich angeben, wobei aber zu berücksichtigen ist, dass sowohl der Kupfer- als auch der Vanadylkomplex bei dem herrschenden pH in den normalen und den Hydrogenkomplex aufspalten, so dass wir erhalten:

$$\frac{[\text{CuY}] + [\text{CuHY}]}{[\text{Cu}]} = [\text{CuY}] \cdot (1 + [\text{H}] \cdot K_{\text{CuHY}}^{\text{H}}) = 0,51 \cdot 1,015 \cdot 10^{-3} = 0,49 \cdot 1,015 \cdot 10^{-3}$$

Da  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{VOY}$  in äquivalenten Mengen vorgelegt wurden, gilt weiter:

$$\frac{[\text{VOY}] + [\text{VOHY}]}{[\text{VO}]} = [\text{VOY}] \cdot (1 + [\text{H}] \cdot K_{\text{VOHY}}^{\text{H}}) = 0,49 \cdot 1,015 \cdot 10^{-3} = 0,51 \cdot 1,015 \cdot 10^{-3}$$

<sup>1)</sup> Die Polarogramme wurden von Herrn R. Gut aufgenommen, wofür auch hier bestens gedankt sei.

Wenn wir diese Zahlen in den Massenwirkungsausdruck für X einsetzen, so erhalten wir unter Verwendung der Werte:  $K_{\text{CuHY}}^{\text{H}} = 10^{3,01}$  und  $K_{\text{VOHY}}^{\text{H}} = 10^{3,00}$ :

$$K_X = K_{\text{CuY}}/K_{\text{VOY}} = 1,077$$

Dieses Konstantenverhältnis ist sehr genau. Leider ist die Unsicherheit im Wert von  $K_{\text{CuY}}$ , den wir für die Berechnung von  $K_{\text{VOY}}$  benötigen, viel grösser. Bei Verwendung von  $K_{\text{CuY}} = 10^{18,38 \pm 0,1}$ , erhalten wir:

$$K_{\text{VOY}} = \frac{[\text{VOY}]}{[\text{VO}] \cdot [\text{Y}]} = 10^{18,35 \pm 0,1}$$

in voller Übereinstimmung mit dem auf potentiometrischem Wege erhaltenen Wert.

#### E. Die präparative Herstellung der Komplexe.

1. Barium-äthylendiamintetraacetato-oxo-vanadiat(IV):  $\text{BaVOY}$ ,  $5 \text{ H}_2\text{O}$ . 25 g kristallisiertes  $\text{VOSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$  (0,1 Fg) wurden mit 37 g Komplexon III (0,1 Fg) in 100 ml Wasser heiss gelöst und die Mischung mit 200 ml 1-n. NaOH neutralisiert. Die Lösung wurde nun im Vakuum stark eingeeengt und mit Alkohol versetzt, wobei sich Natriumsulfat abscheidet. Nach dem Filtrieren wurde der Alkohol wieder weitgehend abgedampft und 0,2 Fg Bariumchlorid zugesetzt, längere Zeit auf dem Wasserbad gehalten, und das  $\text{BaSO}_4$  heiss abfiltriert. Beim Abkühlen des Filtrates scheidet sich das Bariumsalz des Komplexes in blauen Kristallen ab. Das Salz wird aus Wasser umkristallisiert und an der Luft getrocknet.

$\text{BaVOC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8, 5 \text{ H}_2\text{O}$	Gef. Ba	23,4	C	20,04	H	4,20	N	5,28%
(Fg = 582,4)	Ber. „	23,63	„	20,60	„	3,85	„	4,82%

Beim Erhitzen auf  $105^\circ$  verliert das Salz 4 Mol Wasser:

$\text{BaVOC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8, \text{H}_2\text{O}$	Gef. Ba	27,1	V	10,7	C	23,75	H	3,26	N	5,63%
(Fg = 510,4)	Ber. „	26,8	„	9,98	„	23,5	„	2,77	„	5,48%

2. Natriumsalz  $\text{NaVOY}$ ,  $3 \text{ H}_2\text{O}$ . Äquivalente Mengen von  $\text{BaVOY}$ ,  $5 \text{ H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $10 \text{ H}_2\text{O}$  wurden gemischt, mit wenig Wasser versetzt und die Suspension während mehrerer Stunden auf dem Wasserbad digeriert. Nun wurde vom  $\text{BaSO}_4$  abfiltriert und zum Filtrat Alkohol gegeben. Tiefblaue Kristalle:

$\text{Na}_2\text{VOC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8, 3 \text{ H}_2\text{O}$	Gef. V	11,18	C	26,48	N	6,12	H	3,83%
(Fg = 455,05)	Ber. „	11,19	„	26,39	„	6,14	„	3,99%

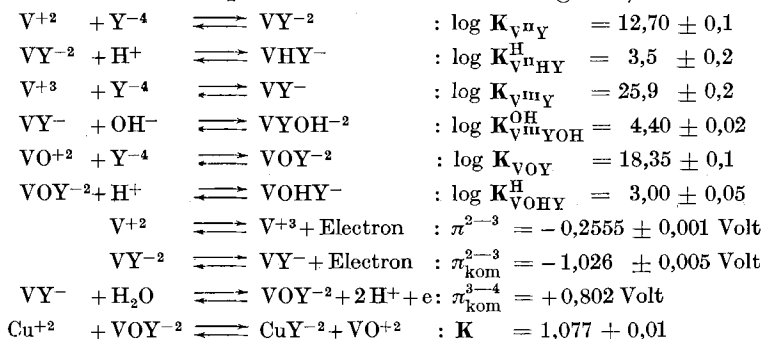
3. Natrium-äthylendiamin-tetraacetato-vanadiat(III)  $\text{NaVY}$ ,  $4 \text{ H}_2\text{O}$ . Das Natriumsalz  $\text{NaVOY}$ ,  $3 \text{ H}_2\text{O}$  wurde in wenig Wasser gelöst; in die Lösung wurde unter gutem Umrühren ein grosser Überschuss an Natriumamalgam in kleinen Mengen eingetragen. Nach jeder Zugabe von Amalgam wurde mit einigen Tropfen Essigsäure wieder leicht angesäuert. Das Ende der Reduktion ist am Verschwinden der blauen Farbe erkenntlich. Die goldgelbe Lösung wurde vom Quecksilber abgegossen, im Vakuum eingeeengt und mit Alkohol versetzt. Es schieden sich vorerst gelbe Kristalle aus, die dann unter Modifikationsänderung in metallisch glänzende Prismen von grauer Farbe übergingen. Zum Schluss wurde aus Alkohol-Wasser umkristallisiert. Das Salz ist völlig luftbeständig, löst sich aber sehr leicht mit gelber Farbe in Wasser. Beim Zugeben von Alkali erfolgt Farbwechsel nach rot.

$\text{NaVC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8, 4 \text{ H}_2\text{O}$	Gef. V	11,80	C	27,72	H	4,43	N	6,46%
(Fg = 434,07)	Ber. „	11,76	„	27,65	„	4,63	„	6,47%

Die Substanz verliert bei  $150^\circ$  im Vakuum 4 Mole Wasser und verwandelt sich dabei in ein rotbraunes Pulver, das sich mit unveränderten Eigenschaften wieder in Wasser löst.

## SUMMARY.

The apparent equilibria constants of the following reactions have been determined in aqueous KCl of ionic strength 0,1 at 20° C:



The letter Y stands for the anion of ethylenediamine-tetraacetic acid. All equilibria expressions should be written with concentrations and not with activities. This is true also for the expressions with the oxydation-reduction potentials which are given versus the conventional hydrogen electrode.

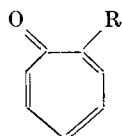
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

### 136. Über das Benzo-cycloheptatrienylum-Kation

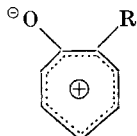
von E. Heilbronner und A. Eschenmoser.

(12. VI. 53.)

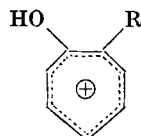
Neuere Untersuchungen auf dem Gebiete des Tropolons (I) und seines Stammkörpers, des Tropon (II) scheinen die Auffassung zu rechtfertigen, dass in diesen Verbindungen, und in noch ausgeprägterem Masse in den entsprechenden konjugierten Säuren, Substitutionsprodukte des Cycloheptatrienylum-Kations (V) im Sinne der Formelbilder III und IV vorliegen<sup>1)</sup>.



I R = OH  
II R = H



III



IV



V

<sup>1)</sup> T. Nozoe, Nature, **167**, 1055 (1951); H. J. Dauben & H. J. Ringold, Am. Soc. **73**, 876 (1951); W. von E. Doering & F. L. Detert, Am. Soc. **73**, 876 (1951); R. D. Brown, Soc. **1951**, 2670; W. von E. Doering & L. H. Knox, Am. Soc. **74**, 5683 (1952).