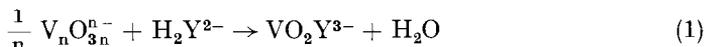


## 169. Komplexe XXXVII. Die EDTA-Komplexe des Vanadiums(V)

von L. Przyborowski, G. Schwarzenbach und Th. Zimmermann

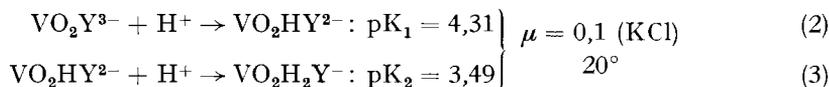
(23. VII. 65)

Polarographische Untersuchungen führten 1953 PEC SOCK [1] zum Schluss, dass nicht nur das III- und IV-wertige Vanadium [2] Komplexe mit den Anionen der Äthylendiamintetraessigsäure (=  $H_4Y$ ) zu bilden vermag, sondern auch das V-wertige Vanadium. Dieser unerwartete Befund wurde kurz nachher von anderer Seite bestätigt [3], und etwas später ist der  $V^V$ -EDTA-Komplex von RINGBOM und Mitarb. [4] genauer untersucht worden. Sie zeigten, dass beim langsamen Zugeben einer Lösung des Dinatriumsalzes der EDTA (Komplexon III) zu einer Lösung von Metavanadat ( $NH_4VO_3$ ) der pH-Wert von etwa 6,5 zunächst konstant bleibt, bis 1 Mol  $H_2Y^{2-}$  pro Vanadium zugesetzt worden ist. Bei weiterer Zugabe beginnt das pH abzusinken, weil nun das recht stark saure Anion  $H_2Y^{2-}$  ( $pK = 2,67$ ) im Überschuss in der Lösung aufzutreten beginnt. Während der Komplexbildung entstehen also keine Wasserstoff-Ionen, und es werden auch keine verbraucht, was zu der Reaktionsgleichung (1) führt, in welcher der Kondensationsgrad des Metavanadates  $m$   $n$  bezeichnet ist (nach INGRI & BRITO [5] beträgt  $n = 3$ ):



RINGBOM zeigte auch, dass das Kondensat  $VO_2 Y^{3-}$  ein Protonacceptor ist. Es soll bei Zugabe von Mineralsäure in  $VO_2 HY^{2-}$  übergehen, dessen  $pK$ -Wert zu 3,60 ermittelt wurde [4]. Spektralphotometrische Untersuchungen lieferten den Autoren auch die Stabilitätskonstanten der Komplexe  $[VO_2 Y]/([VO_2] \cdot [Y]) = 10^{18,05}$  und  $[VO_2 HY]/([VO_2] \cdot [HY]) = 10^{11,39}$  bei  $\mu = 0,1$  und ca.  $20^\circ$ . Nach SAJO [6] kann man auf Grund der Bildung dieser Komplexe Vanadium (V) auch komplexometrisch titrieren und das System Vanadat-EDTA für die indirekte Bestimmung verschiedener Metalle benutzen.

**1. Bildung und Basizität.** – Wir interessierten uns für diese Komplexe im Zusammenhang mit den Polyvanadaten [7] wegen der Möglichkeit, diese mit dem mononuclearen Vanadium(V)-EDTA-Komplex ins Gleichgewicht zu setzen. Die Bildung im Neutralgebiet ausgehend von Metavanadat nach Reaktion (1) ist zweifellos richtig. Wir fanden dann aber, dass das Komplex-Ion  $VO_2 Y^{3-}$  nicht nur ein einziges, sondern im gleichen Puffergebiet zwei Protonen anzulagern vermag:



Das zeigt die Protonierungskurve des Komplexes mit aller Deutlichkeit (Fig. 1). Es ist dabei das pH gegen den Protonierungsgrad  $\bar{p}$  aufgetragen worden:

$$\bar{p} = \frac{[HCl] - [H]}{[V]_t} = \frac{[VO_2 HY] + 2 [VO_2 H_2 Y]}{[VO_2 Y] + [VO_2 H] + [VO_2 H_2 Y]} \quad (4)$$

Eine Lösung mit  $5 \cdot 10^{-3}$  Fg  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ,  $5 \cdot 10^{-3}$  Fg Komplexon III und  $7 \cdot 10^{-2}$  Fg KCl pro Liter wurde mit 0,1M HCl an der Glaselektrode titriert. In (4) bedeutet  $[\text{HCl}]$  die analytische Konzentration der zugegebenen Säure und  $[\text{V}]$  die Totalkonzentration an Vanadium bzw. EDTA.  $[\text{H}]$  wird direkt von der Glaselektrode geliefert, welche entsprechend zur Angabe der Konzentration (statt der Aktivität) geeicht wurde.

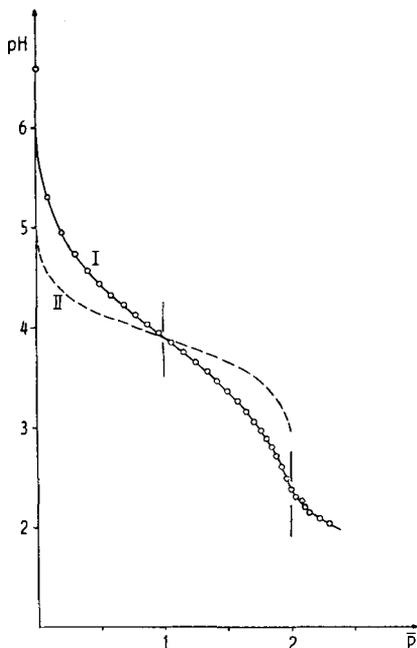
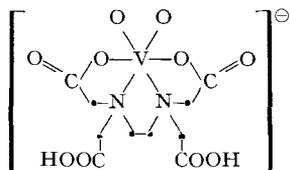


Fig. 1. Protonierungskurve des Komplexes  $\text{VO}_2\text{Y}^{3-}$ . I Messwerte.  
II Theoretisch, wenn keine Zwischenstufe  $\text{VO}_2\text{HY}^{2-}$  auftritt

Die Kurve der Fig. 1 kann mit den Gleichgewichten von (2) und (3) exakt wiedergegeben werden, und das Puffergebiet wird bei der Variation von  $[\text{V}]_t$  nicht verändert, was beweist, dass der Komplex mononuclear ist. Es ist wahrscheinlich, dass das Vanadium in den Teilchen  $\text{VO}_2\text{Y}^{3-}$  und  $\text{VO}_2\text{H}_2\text{Y}^-$  die Koordinationszahl 6 betätigt, was zu der Strukturformel I führt. Diese lässt es verstehen, dass zwei Protonen an die abstehenden Carboxylatgruppen angelagert werden können. Das Anion  $\text{VO}_2\text{H}_2\text{Y}^-$  ist demnach eine Dicarbonsäure und hat auch pK-Werte, die etwas acidifizierte Carboxylgruppen entsprechen, so wie es zu erwarten ist.



I Anion  $\text{VO}_2\text{H}_2\text{Y}^-$

Die  $\text{CH}_2$ -Gruppen sind mit Punkten angedeutet.

**2. Präparative Darstellung.** – Die Alkali- und Ammoniumsalze mit den Anionen  $\text{VO}_3\text{Y}^{3-}$  und  $\text{VO}_3\text{H}_2\text{Y}^-$  können auch präparativ erhalten werden. Es handelt sich um blassgelbe Verbindungen grosser Wasserlöslichkeit, deren Zusammensetzung aus Tabelle 1 hervorgeht.

Tabelle 1. Alkali- und Ammonium-äthylendiamintetraacetato-vanadate (V)

Verbindung	% V		% Alkali (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )		% EDTA	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
K <sub>3</sub> [VO <sub>2</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub> )]	10,44	10,40	24,01	23,63	59,01	57,62
Na <sub>3</sub> [VO <sub>2</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub> )], 3 H <sub>2</sub> O	10,31	10,42	13,96	14,04	58,33	57,35
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [VO <sub>2</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub> )]	11,98	11,85	12,72	12,52	67,77	67,97
K[VO <sub>2</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub> )], 3 H <sub>2</sub> O	10,97	11,42	8,42	8,26	62,50	63,01
NH <sub>4</sub> [VO <sub>2</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub> )], 3 H <sub>2</sub> O	11,44	11,84	4,04	4,04	65,17	65,49

Zur Gewinnung der Trialkalisalze wurde Ammoniummetavanadat mit 3 Formelgewichten KOH bzw. NaOH versetzt, die Lösung unter Durchleiten von N<sub>2</sub> solange gekocht, bis das Ammoniak vertrieben war, und dann 1 Mol H<sub>4</sub>Y zugegeben. Die freie EDTA-Säure löst sich rasch auf, und die farblose Lösung wird dabei gelb. Das pH betrug nach dieser Operation etwa 5 und wurde nun durch Zugabe von noch etwas KOH bzw. NaOH auf 8 gebracht. Beim starken Einengen der Lösung im Vakuum schieden sich die Kristalle der Alkalisalze mit dem Anion VO<sub>2</sub>Y<sup>3-</sup> aus. Diese wurden abfiltriert, kurz mit Eiswasser gewaschen und über CaCl<sub>2</sub> im Vakuum getrocknet. Aus 11,7 g NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> (0,1 Fg), 16,8 g KOH (0,3 Fg) und 29,2 g H<sub>4</sub>Y (0,1 Fg) in etwa 200 ml Lösung entstanden nach dem Einengen auf 60 ml 28 g Kaliumsalz. Aus 11,7 g NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> (0,1 Fg), 12 g NaOH (0,3 Fg) und 29,2 g H<sub>4</sub>Y (0,1 Fg) in etwa 200 ml Lösung entstanden nach dem Einengen auf 50 ml 25 g Natriumsalz. Aus den Mutterlaugen können weitere Mengen gewonnen werden.

Für die Herstellung des Triammoniumsalzes wurden 11,7 g NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> (0,1 Fg) und 29,2 g H<sub>4</sub>Y (0,1 Fg) mit 20 ml konz. NH<sub>3</sub> (25-proz.) in 700 ml Wasser in der Kälte gelöst, wozu man das Gemenge mehrere Std. rühren musste. Beim Eindampfen im Vakuum bei 30° auf 70 ml entstanden 19 g eines kristall. Niederschlags von (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>VO<sub>2</sub>Y.

Zur Herstellung der Salze mit dem diprotonierten Komplex-Ion VO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y<sup>-</sup> geht man von Metavanadat und freier EDTA-Säure H<sub>4</sub>Y (Komplexon II) aus. 13,8 g KVO<sub>3</sub> (0,1 Fg, gewonnen aus NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> und KOH (1:1) durch Eindampfen der Lösung) und 29,2 g H<sub>4</sub>Y (0,1 Fg) wurden mit 600 ml Wasser in der Kälte gelöst (3 Std. rühren). Die klare Lösung hatte einen pH-Wert von 2 und wurde bei nicht über 30° im Vakuum auf 100 ml eingeeengt, wobei 25 g eines kristall. Niederschlags des Salzes KVO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y·3H<sub>2</sub>O entstand. 11,7 g NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> (0,1 Fg) und 29,2 g H<sub>4</sub>Y (0,1 Fg) wurden mit 600 ml Wasser versetzt und die Suspension 22 Std. bei Zimmertemperatur gerührt, wobei fast alles in Lösung ging. Das klare, gelbe Filtrat vom Ungelösten wurde auf 150 ml eingeeengt und dabei 33 g eines kristallinen Niederschlags von NH<sub>4</sub>VO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y·3H<sub>2</sub>O erhalten. Auch bei diesen Präparaten können aus den Mutterlaugen weitere Mengen erhalten werden.

Bei der Herstellung der Salze sowohl mit VO<sub>2</sub>Y<sup>3-</sup> als auch mit VO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y<sup>-</sup> dürfen die Lösungen nicht lange erhitzt werden. Sie färben sich sonst grün, weil etwas Vanadium (V) zu Vanadium (IV) reduziert wird, welches das tief blaue Komplex-Ion VOY<sup>2-</sup> bildet [2].

*Analyse der Präparate.* Zur Bestimmung des Vanadiums wurden die Salze in einem Platintiegel unter Zusatz von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und NaNO<sub>3</sub> verascht, die als Rückstand entstandene Schmelze in Wasser gelöst, die Lösung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert, das Vanadium (V) durch Einleiten von SO<sub>2</sub> reduziert, der Überschuss von SO<sub>2</sub> vertrieben und das Vanadyl-Ion VO<sup>2+</sup> permanganometrisch titriert.

Für die Alkalibestimmung wurde die Lösung des Komplexsalzes durch einen Anionentauscher (Dowex 2-X<sub>4</sub>) in der Chloridform geschickt. Nach dem Auswaschen der Säule wurde das Eluat eingedampft und im Rückstand von Alkalichlorid das Chlorid argentometrisch titriert.

Bei den Ammoniumsalzen wurde NH<sub>4</sub><sup>+</sup> durch Wegkochen von NH<sub>3</sub> aus der alkalisch gemachten Lösung und dessen acidimetrische Titration ermittelt.

Der Gehalt der Salze an EDTA wurde durch Umsatz mit Zink-Masslösung nach Gleichung (5) bei Gegenwart von NH<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>Cl-Puffer, und komplexometrische Rücktitration des Zn-Überschusses ermittelt.

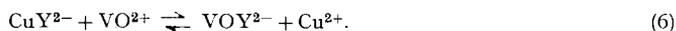


Als Indikator für die Rücktitration des Zn kann Methylthymolblau [8] verwendet werden. Der Umschlag ist etwas schleppend, weil das beim Umsatz (5) entstandene Vanadat mit dem Überschuss von Zink einen schwerlöslichen Niederschlag bildet, der bei der Rücktitration mit Kom-

plexon III wieder in Lösung geht. Man kann mit Vorteil als Endpunktsindikation der Rücktitration auch den Punkt feststellen, bei welchem die Lösung wieder klar wird. Auf alle Fälle ist langsam zu titrieren.

Wie die Resultate der Tabelle 1 zeigen, ist diese EDTA-Bestimmung mit einem Fehler von 1–2% behaftet. Mit folgender Prüfung kann man aber zeigen, dass die hergestellten Präparate Vanadium und EDTA genau im Verhältnis von 1:1 enthalten: Fügt man zu der gelben Lösung der Komplexsalze einen kleinen Überschuss an Ascorbinsäure, so entsteht sofort eine tiefblaue Lösung des Vanadium(IV)-komplexes  $\text{VOY}^{2-}$ . Wenn man zu dieser Lösung den Indikator PAN-CuY [8] (PAN=Pyridylazonaphthol) zugibt, so zeigt er Zwischenfarbe, und er schlägt sowohl mit einem Tropfen EDTA-Lösung als auch mit einem Tropfen einer  $\text{VO}^{2+}$ -Masslösung nach gelb bzw. rot um.

Das Funktionieren des Gemisches von PAN und des EDTA-Komplexes  $\text{CuY}^{2-}$  als Indikator auf  $\text{VO}^{2+}$  ist darauf zurückzuführen, dass die Komplexe  $\text{VOY}^{2-}$  und  $\text{CuY}^{2-}$  fast genau dieselbe Stabilität haben [9], so dass die Reaktion (6) eine Gleichgewichtskonstante von etwa 1 aufweist:



Wenn die Lösung von  $\text{CuY}^{2-}$  etwas freies Vanadyl-Ion  $\text{VO}^{2+}$  enthält, so entsteht also sofort auch freies  $\text{Cu}^{2+}$ , welches mit dem gelben Azofarbstoff den roten Komplex bildet.

**3. Stabilität** – Die Stabilitätskonstante des protonierten Komplexes ermittelt man am besten photometrisch, wie es schon RINGBOM [4] gemacht hat. Die Bestimmung muss nun aber auf der Grundlage des neuen Befundes, dass es sich um das diprotonierte Teilchen  $\text{VO}_2\text{H}_2\text{Y}^-$  handelt, durchgeführt werden. Wir haben im pH-Gebiet 1 bis 2,3 sog. JOB-Kurven (Continuous variation method [10]) aufgenommen, die in Fig. 2 wiedergegeben sind. In diesem pH-Gebiet liegt das nicht an die EDTA gebundene Vanadium(V) als einfaches Kation  $\text{VO}_2^+$  vor [11]. Die Lichtextinktion wurde bei der Wellenlänge  $\lambda = 320$  nm aufgenommen, bei welcher das freie Vanadyl-Ion  $\text{VO}_2^+$  wesentlich weniger stark absorbiert als sein EDTA-Komplex. In der Figur ist  $\epsilon^*$  (Gleichung 11) gegen den Molenbruch  $x$  (Gleichung 10) aufgetragen.

Die Summe der Totalkonzentrationen an Vanadium  $[\text{V}]_t$  und EDTA  $[\text{Y}]_t$  betrug stets  $c = 10^{-4}$ , und alle Lösungen waren von der ionalen Stärke  $\mu = 0,1$ , erreicht mit Hilfe von Gemischen von HCl und KCl. Die Extinktion  $\epsilon$  ( $= \log I_0/I$ ) wurde in Quarzküvetten mit der Schichtdicke  $d = 10$  cm aufgenommen. Es gelten die Gleichungen (7) bis (11), wobei  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  die molaren Extinktionskoeffizienten von EDTA und  $\text{VO}_2^+$  bedeuten (bei  $\lambda = 320$  nm ist  $\epsilon_1 = 0$ ):

$$[\text{HCl}] + [\text{KCl}] = 0,1 = \mu \quad (7)$$

$$[\text{H}] = [\text{HCl}] \quad (8)$$

$$[\text{V}]_t + [\text{Y}]_t = 10^{-4} = c \quad (9)$$

$$x = [\text{Y}]_t/c \quad (10)$$

$$\epsilon^* = \epsilon - \epsilon_1 \cdot c \cdot d \cdot x - \epsilon_2 \cdot c \cdot d (1 - x) \quad (11)$$

Die Kurven der Fig. 2 lassen erkennen, dass sich nur 1:1-Assoziate bilden, nämlich  $\text{VO}_2\text{Y}^{3-}$  und seine Protonierungsprodukte, im gewählten pH-Gebiet vor allem  $\text{VO}_2\text{H}_2\text{Y}^-$ . Dass bei  $x = 0,5$  nicht eine scharfe Spitze vorhanden ist, sondern die Linien über ein flaches Maximum gehen, zeigt, dass bei der gewählten Konzentration von  $c = 10^{-4}$  bei  $x = 0,5$  neben dem Assoziat noch wesentliche Mengen an nicht komplex gebundenem  $\text{VO}_2^+$ -Ion und nicht komplex gebundener EDTA vorhanden sind. In solchen Fällen kann man aus einer JOB-Kurve die effektive Assoziationskonstante erhalten [12], welche folgende Bedeutung besitzt:

$$K^{\text{eff}} = [\text{VO}_2\text{Y}]/([\text{V}] \cdot [\text{Y}]) \quad (12)$$

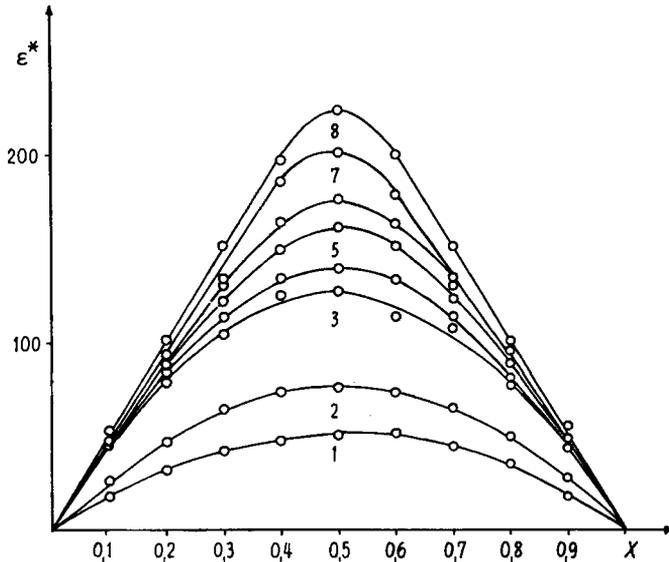


Fig. 2. Job-Kurve bei verschiedenen pH-Werten: 1,0; 1,125; 1,3; 1,4; 1,5; 1,6; 2,0 und 2,3 (Kurven 1 bis 8)

Für die Bedeutung von  $x$  und  $\epsilon^*$  siehe Gleichungen 10 und 11

Die Tabelle 2 unterrichtet über die Resultate, welche in Fig. 3 auch graphisch dargestellt worden sind.

Tabelle 2. Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (12) und (17)

pH	=	1,0	1,125	1,30	1,40	1,50	1,60	2,00	2,30
log $K^{\text{eff}}$	=	3,90	4,15	4,53	4,78	5,12	5,30	5,95	6,3
log $K_{17}$ mit $\gamma$ nach (16)	=	2,82	2,66	2,53	2,50	2,58	2,52	2,36	2,28
log $K_{17}$ mit $\gamma$ nach (18)	=	2,29	2,22	2,19	2,21	2,33	2,31	2,27	2,24

Die in (12) mit ' markierten Konzentrationen sind Totalkonzentrationen.  $[Y']$  bedeutet die ganze EDTA, welche nicht an das Vanadium gebunden ist, also alle möglichen protonierten Formen des Ions  $Y^{4-}$ :

$$[Y'] = \sum_{j=0}^6 [H_j Y] = [H_4 Y] \cdot \alpha. \quad (13)$$

Die Summe hat sich dabei von 0 bis 6 zu erstrecken, denn man kann das Anion der EDTA nicht nur bis zur ungeladenen Molekel  $H_4 Y$  aufprotonieren, sondern in genügend sauren Lösungen noch die Kationen  $H_5 Y^+$  und  $H_6 Y^{2+}$  erzeugen [8] [13]. Die 6 pK-Werte der EDTA (pK's = 10,26; 6,16; 2,67; 2,0; 1,6; 0,9) lassen erkennen, dass im pH-Gebiet 1 bis 2,3 praktisch 5 Teilchen zu berücksichtigen sind:  $H_2 Y^{2-}$ ,  $H_3 Y^-$ ,  $H_4 Y$ ,  $H_5 Y^+$ ,  $H_6 Y^{2+}$ , und nur die Konzentrationen der Anionen  $HY^{3-}$  und

$Y^{4-}$  vernachlässigbar klein sein werden. Wie die rechte Seite der Gleichung (13) angedeutet, kann man die Gesamtkonzentration  $[Y]'$  durch  $[H_4Y]$  ausdrücken, wobei  $\alpha$  ein Verteilungskoeffizient ist. Mit Hilfe der angegebenen pK-Werte der EDTA kann man  $\alpha$  mit (14) für jeden pH-Wert ausrechnen:

$$\alpha = [H]^{-4} \cdot 10^{-21.09} + [H]^{-3} \cdot 10^{-10.83} + [H]^{-2} \cdot 10^{-4.67} + [H]^{-1} \cdot 10^{-2.0} + 1 + [H] \cdot 10^{1.6} + [H]^2 \cdot 10^{2.5} \quad (14)$$

Die aufeinanderfolgenden Glieder der rechten Seite von (14) berücksichtigen nacheinander die Teilchen  $Y^{4-}$  bis  $H_6Y^{2+}$ .

$[V]'$  in Gleichung (12) bedeutet die Konzentration des nicht an die EDTA gebundenen Vanadiums, welche im untersuchten pH-Gebiet 1 bis 2,3 identisch ist mit der Konzentration des Kations  $VO_2^+$ .

Die Totalkonzentration  $[VO_2Y]'$  in (12) umfasst alle die verschiedenen protonierten Formen des Komplexes, also  $VO_2Y^{3-}$ ,  $VO_2HY^{2-}$  und  $VO_2H_2Y^-$ , und wird als Produkt der grössten dieser Konzentrationen mit dem Verteilungskoeffizienten  $\gamma$  dargestellt:

$$[VO_2Y]' = \sum [VO_2H_iY] = [VO_2H_2Y] \cdot \gamma \quad (15)$$

Analog wie  $\alpha$  mit Hilfe der pK-Werte der EDTA erhalten werden kann, berechnet sich  $\gamma$  mit den pK-Werten des Komplexes, also den Zahlen der Gleichungen (2) und (3):

$$\gamma = [H]^{-2} \cdot 10^{-7.80} + [H]^{-1} \cdot 10^{-3.49} + 1 \quad (16)$$

Nun werden in (12) die Summen  $[Y]'$  und  $[VO_2Y]'$  mit (13) und (15) substituiert, wobei die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (17) erhalten wird:



Innerhalb der Genauigkeit, mit der  $K^{eff}$  experimentell aus der JOB-Kurve bestimmt werden kann, muss für jede der 8 untersuchten Lösungen verschiedenen pH-Wertes immer derselbe Wert für  $K_{17}$  resultieren. Wie die dritte Zeile der Tabelle 2 zeigt, entspricht das Ergebnis aber nicht dieser Erwartung. Die mit  $\alpha$  nach (14) und  $\gamma$  nach (16) berechneten Werte von  $K_{17}$  weisen einen deutlichen Gang auf, der ausserhalb der Ungenauigkeit von etwa  $\pm 0,05$  Einheit für  $\log K^{eff}$  ist. Das kann nur davon herrühren, dass die mit drei Gliedern (16) berechnete Summe  $\sum [VO_2H_iY]$ , entsprechend  $i = 0, 1, 2$ , noch nicht vollständig ist. Offenbar kommt noch ein dreifach protoniertes Teilchen mit  $i = 3$  vor, also der ungeladene Komplex  $[VO_2H_3Y]$ . Wenn man einen solchen berücksichtigt und ihm eine Acidität von  $pK_3 = 1,39$  zuschreibt, kann man den Gang der Resultate in Tabelle 2 eliminieren. Das zeigt die vierte Linie der Tabelle, deren Zahlen mit einem nach (18) berechneten  $\gamma$  erhalten worden sind:

$$\gamma = [H]^{-2} \cdot 10^{-7.80} + [H]^{-1} \cdot 10^{-3.49} + 1 + [H] \cdot 10^{1.39} \quad (18)$$

Als Mittelwert resultiert dann  $\log K_{17} = 2,26$ , und damit kann man rückwärts wieder  $K^{eff}$  berechnen. Derart ist die durch die experimentellen Punkte der Fig. 3 gelegte Kurve (ausgezogener Teil links) entstanden, welche demonstriert, wie gut man mit den Zahlen der Tabelle 3 die photometrischen Messungen wiedergeben kann.

Der Befund, dass in stark sauren Lösungen noch ein dreifach protonierter Komplex entsteht, ist nicht ganz unerwartet. Es ist schon für andere EDTA-Komplexe gezeigt worden, dass deren Zersetzung mit Säure über Zwischenstufen verläuft, indem zunächst eine um die andere der koordinierten Carboxylgruppen sich vom Metall

löst und protoniert wird, worauf schliesslich das Assoziat auseinander bricht. Das gilt nun auch für den Vanadin(V)-Komplex. Da im  $\text{VO}_2\text{Y}^{3-}$  zwei Carboxylgruppen nicht, oder höchstens schwach koordiniert sind (Formel I), werden zwei Protonen schon im pH-Gebiet 3–5 angelagert. Um noch ein weiteres  $\text{H}^+$  zu addieren, muss sich aber die dritte Carboxylatgruppe vom Metallatom lösen, und die dazu benötigte Energie macht den Wert  $\text{p}K_3$  klein.



Fig. 3. Die effektive Stabilität des Vanadium(V)-EDTA-Komplexes

In Tabelle 3 sind sämtliche Bildungskonstanten zusammengestellt, welche die Stabilität der Vanadin(V)-EDTA-Komplexe charakterisieren.

Tabelle 3. Stabilitätskonstanten der Vanadium(V)-Komplexe bei  $20^\circ$  und  $\mu = 0,1$  (KCl)

$\text{VO}_2^+$	$+ \text{Y}^{4-}$	$\rightarrow \text{VO}_2\text{Y}^{3-}$	$\log K = 15,55$
$\text{VO}_2^+$	$+ \text{HY}^{3-}$	$\rightarrow \text{VO}_2\text{HY}^{2-}$	$\log K = 9,60$
$\text{VO}_2^+$	$+ \text{H}_2\text{Y}^{2-}$	$\rightarrow \text{VO}_2\text{H}_2\text{Y}^-$	$\log K = 6,93$
$\text{VO}_2^+$	$+ \text{H}_3\text{Y}^-$	$\rightarrow \text{VO}_2\text{H}_3\text{Y}$	$\log K \sim 5,6$
$\text{VO}_2\text{Y}^{3-}$	$+ \text{H}^+$	$\rightarrow \text{VO}_2\text{HY}^{2-}$	$\log K = 4,31$
$\text{VO}_2\text{HY}^{2-}$	$+ \text{H}^+$	$\rightarrow \text{VO}_2\text{H}_2\text{Y}^-$	$\log K = 3,49$
$\text{VO}_2\text{H}_2\text{Y}^-$	$+ \text{H}^+$	$\rightarrow \text{VO}_2\text{H}_3\text{Y}$	$\log K \sim 1,4$

**4. Alkalische Zersetzung.** – Um über die effektive Stabilität des EDTA-Vanadium(V)-Komplexes bei höheren pH-Werten als denjenigen der Tabelle 2 eine Aussage machen zu können, muss auch für  $[\text{V}]'$  in Gleichung (12) eine Summe eingesetzt werden, welche der Tatsache Rechnung trägt, dass das nicht an die EDTA gebundene Vanadium  $\text{VO}_2^+$  oberhalb pH 3 in Vanadiumsäure und in Vanadate übergeht:

$$[\text{V}]' = [\text{VO}_2] + [\text{HVO}_3] + [\text{H}_2\text{VO}_4] + [\text{HVO}_4] + [\text{VO}_4] + \sum n [\text{Polyvanadate}] \quad (19)$$

Die ersten 5 nach dem Gleichheitszeichen aufgeführten Teilchen gehen alle durch Protonverlust auseinander hervor:  $\text{VO}_2^+ \rightarrow \text{HVO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{VO}_4^- \rightarrow \text{HVO}_4^{2-} \rightarrow \text{VO}_4^{3-}$ . Auf den Hydratationszustand ist dabei nicht zu achten, da darüber prinzipiell keine Aussage möglich ist; so bedeutet z. B.  $\text{HVO}_3$  einfach die ungeladene Vanadiumsäure, die eventuell als  $\text{H}_3\text{VO}_4$ ,  $\text{V}(\text{OH})_5$  oder noch anderweitig aquotisiert in der Lösung vorkommen könnte. Von den Gleichgewichten zwischen diesen Mononuclearen kennt

man für ein Lösungsmittel mit  $\mu = 0,1$  lediglich den Übergang  $\text{H}_2\text{VO}_4^- \rightleftharpoons \text{HVO}_4^{2-}$  mit  $\text{pK} = 8,23$  [7]. Das Gleichgewicht  $\text{HVO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{VO}_4^{3-}$  ist nur bei  $\mu = 3$  untersucht worden [14], doch zeigt der hier geltende Wert  $\text{pK} = 13,2$ , dass  $\text{HVO}_4^{2-}$  das Proton erst in so stark alkalischen Lösungen verliert, dass darin der EDTA-Komplex des Vanadins nicht mehr existenzfähig ist, so dass im pH-Gebiet, in welchem dieser untersucht werden kann, die Konzentration  $[\text{VO}_4]$  nur ein kleines Korrekturglied ist. Von den Gleichgewichten  $\text{VO}_2^+ \rightleftharpoons \text{HVO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{VO}_4^-$  sind nur Schätzwerte bekannt [15]. Gerade darüber kann man nun aber Auskunft erhalten, wenn man die alkalische Zersetzung des Komplexes  $\text{VO}_2\text{Y}^{3-}$  studiert.

Beim letzten Glied in Gleichung (19) bedeutet  $n$  den Kondensationsgrad des Polyvanadates. Im pH-Gebiet 3–6 handelt es sich um Dekavanadate mit  $n = 10$  und oberhalb pH 7 um Metavanadat mit wahrscheinlich  $n = 3$ . Da die Gleichgewichte der Mononuclearen mit diesen Polyvanadaten nur für Lösungen höherer ionaler Stärke studiert worden sind [5] [11], wollen wir lediglich Lösungen betrachten, in denen die Konzentration der Polyvanadate klein ist, so dass das letzte Glied in (19) zu einem kleinen Korrekturglied wird, was dann der Fall ist, wenn mindestens eine zum Total-Vanadium äquivalente Total-Menge EDTA in den Lösungen vorhanden ist ( $[\text{Y}]_t \cong [\text{V}]_t$ ).

Beim Hinzufügen von Alkalihydroxid zu der Lösung des Komplexes  $\text{VO}_2\text{Y}^{3-}$  werden 2 Mole  $\text{OH}^-$  in einem Puffergebiet zwischen pH 8 und 10 verbraucht, wie es Fig. 4 zeigt. Es findet dabei vor allem folgender Vorgang statt:

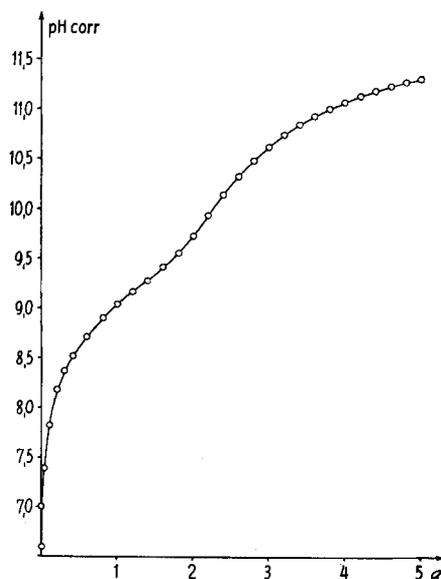


Fig. 4. Titration von  $\text{K}_3\text{VO}_2\text{Y}$  der Konzentration  $10^{-3}$  Fg/l mit  $\text{NaOH}$ .  
Bei  $\mu = 0,1$  ( $\text{KNO}_3$ )

Zwischen pH 8 und 10 kommt die freie EDTA in geringen Mengen auch als  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  und  $\text{Y}^{4-}$  vor und das nicht an die EDTA gebundene Vanadin tritt auch als  $\text{H}_2\text{VO}_4^-$  und etwas  $\text{VO}_4^{3-}$  auf.

Ferner steht  $\text{H}_2\text{VO}_4^-$  nach INGRİ & BRITO [5] im Gleichgewicht mit dem Trimeren  $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$  und  $\text{HVO}_4^{2-}$  mit dem Dimeren  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ . Das führt zu den Gleichungen (21) bis (23):

$$[\text{Y}]_t = c = [\text{VO}_2\text{Y}] + [\text{HY}] + [\text{H}_2\text{Y}] + [\text{Y}] \quad (21)$$

$$[\text{V}]_t = c = [\text{VO}_2\text{Y}] + [\text{HVO}_4] + 2 \cdot [\text{V}_2\text{O}_7] + [\text{H}_2\text{VO}_4] + 3 \cdot [\text{V}_3\text{O}_9] + [\text{VO}_4] \quad (22)$$

$$[\text{NaOH}] = a \cdot c = [\text{OH}] + 3 \cdot [\text{HVO}_4] + 6 \cdot [\text{V}_2\text{O}_7] + 2 \cdot [\text{H}_2\text{VO}_4] + 6 \cdot [\text{V}_3\text{O}_9] \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \pm 4 \cdot [\text{VO}_4] - [\text{HY}] - 2 \cdot [\text{H}_2\text{Y}] \quad (23)$$

In diesen Gleichungen bedeutet  $c$  die Konzentration des eingewogenen Komplexes und  $a$  die jeweils pro Mol zugegebene Menge Alkalihydroxid. Es wurden Proben der in Tabelle 1 aufgeführten Präparate verwendet. Die beiden Trialkalisalze  $\text{K}_3\text{VO}_2\text{Y}$  und  $\text{Na}_3\text{VO}_2\text{Y} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  lieferten genau dieselbe Titrationskurve (Fig. 4).

In diesen Gleichungen haben wir die Konzentrationen von  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  und  $\text{Y}^{4-}$  mit Hilfe der Aciditätskonstanten der EDTA ( $\text{pK} = 6,16$  und  $10,26$ ) durch  $[\text{HY}]$  ausgedrückt und gleicherweise die Konzentrationen von  $\text{H}_2\text{VO}_4^-$  und  $\text{VO}_4^{3-}$  mit Hilfe der Aciditätskonstanten der mononuclearen Vanadiumsäure durch  $[\text{HVO}_4]$ . Die Konzentration von  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$  wurde mit Hilfe der Dimerisierungskonstanten  $K_d$  und diejenigen von  $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$  mit Hilfe der Trimerisierungskonstanten  $K_{tr}$  substituiert:

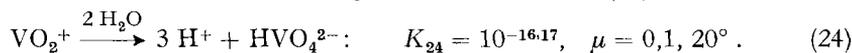
$$\frac{[\text{V}_2\text{O}_7]}{[\text{HVO}_4]^2} = K_d; \quad \frac{[\text{V}_3\text{O}_9]}{[\text{H}_2\text{VO}_4]^3} = K_{tr}.$$

Die eingesetzten Werte ( $K_d = 10^{1,68}$  und  $K_{tr} = 10^{7,6}$ ) gelten zwar für die ionale Stärke von  $0,5$  [5], doch sind  $[\text{V}_2\text{O}_7]$  und  $[\text{V}_3\text{O}_9]$  klein gegenüber  $[\text{HVO}_4]$ , so dass sich die Ungenauigkeit von  $K_d$  und  $K_{tr}$  nicht stark auswirkt. Derart bekommt man drei Gleichungen, welche neben den Messgrößen  $[\text{H}]$  und  $[\text{OH}]$  nur noch die Unbekannten  $[\text{VO}_2\text{Y}]$ ,  $[\text{HVO}_4]$  und  $[\text{HY}]$  enthalten. Diese wurden für 8 Punkte des Puffergebietes (mit  $a = 0,2$  bis  $1,6$ ) nach einem Iterationsverfahren ausgerechnet und die Resultate zur Gleichgewichtskonstanten der Reaktion (20) zusammengesetzt. Die Einzelresultate für  $\log K_{20}$  liegen zwischen  $6,40$  und  $6,56$  und weisen keinen Gang auf, sondern streuen unregelmässig.

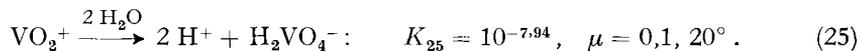
Für die in dieser Weise erhaltene Gleichgewichtskonstante der Reaktion (20) fanden wir folgenden Mittelwert:

$$K_{20} = \frac{[\text{HVO}_4] \cdot [\text{HY}]}{[\text{VO}_2\text{Y}] \cdot [\text{OH}]^2} = 10^{6,48} \text{ bei } \mu = 0,1, 20^\circ.$$

Diese Beziehung zwischen  $\text{VO}_2\text{Y}^{3-}$  und  $\text{HVO}_4^{2-}$  kann man jetzt mit derjenigen zwischen  $\text{VO}_2\text{Y}^{3-}$  und  $\text{VO}_2^+$  (Tabelle 3) kombinieren, wobei man das Gleichgewicht zwischen  $\text{VO}_2^+$  und  $\text{HVO}_4^{2-}$  erhält. Zu diesem Zwecke muss  $K_{20}$  mit der Bildungskonstanten von  $\text{VO}_2\text{Y}^{3-}$  ( $= 10^{15,55}$ ), dem Quadrat des Ionenproduktes des Wassers ( $K_w = 10^{-13,06}$ ) und der Dissoziationskonstanten von  $\text{HY}^{3-}$  ( $= 10^{-10,26}$ ) multipliziert werden. Dann findet man für das Gleichgewicht der Reaktion (24):



Nun kann man noch das bereits bekannte Gleichgewicht  $\text{H}_2\text{VO}_4^- \rightleftharpoons \text{HVO}_4^{2-}$  ( $\text{pK} = 8,23$ ) berücksichtigen und bekommt Aufschluss über die Reaktion (25):



Für die Konstante dieser Reaktion haben DYRSSEN & SEKINE [15] auf ganz anderem Wege  $10^{-7}$  bekommen ( $\mu = 0,5, 25^\circ$ ), und es ist interessant, über diese nun weiteren Aufschluss zu erhalten. Wahrscheinlich werden die zwei Protonen von (25) praktisch in einem Schritt frei, so dass die Zwischenstufe  $\text{HVO}_3$  nie in grosser Konzentration auftreten kann. Es ist auch sicher, dass das Vanadium in  $\text{VO}_2^+$  und in  $\text{H}_2\text{VO}_4$  eine andere Koordinationszahl besitzt, dass also  $\text{VO}_2^+$  nicht einfach das vierfach protonierte Vanadat-Ion der alkalischen Lösungen  $\text{V}(\text{OH})_4^+$  ist [7].

Da wir jetzt die Gleichgewichte zwischen den Konzentrationen der 5 Mononuclearen der Gleichung (18) kennen, kann man für  $[V]'$  folgenden Ausdruck schreiben:

$$[V]' = [VO_2] \cdot \left. \begin{aligned} &(1 + [H]^{-2} \cdot 10^{-7.94} + [H]^{-3} \cdot 10^{-16.17} \\ &+ [H]^{-4} \cdot 10^{-29.4}) = [VO_2] \cdot \delta. \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Aus (19) sind dabei die Konzentration von  $HVO_3$ , das nie in wesentlicher Konzentration auftritt, und die Polyvanadate weggelassen worden. Wenn man die Ausdrücke (26) für  $[V]'$  und  $[Y]'$  sowie  $[VO_2Y]'$  nach (13) und (15) in (12) einsetzt, erhält man die effektive Konstante des Vanadium-EDTA-Komplexes für das gesamte pH-Gebiet:

$$K^{\text{eff}} = \frac{K_{17}}{[H]^2} \cdot \frac{\gamma}{\delta \cdot \alpha} \quad (27)$$

Die Funktion (27) ist in Fig. 3 dargestellt worden, derjenige Teil, welcher aus dem Studium der alkalischen Zersetzung des Komplexes resultierte, als gestrichelte Kurve. Das Problem der Bestimmung der Stabilität der Vanadium(V)-EDTA-Komplexe ist damit völlig gelöst. Es handelt sich um Assoziate, die höchstens eine Stabilität von etwa  $10^7$  erreichen und sich sowohl mit Säure als auch mit Alkali zersetzen.

#### SUMMARY

By adding EDTA to a solution of metavanadate, the complex  $VO_2Y^{3-}$  or its protonated forms  $VO_2HY^{2-}$  and  $VO_2H_2Y^-$  are produced. A number of crystallized salts containing these anions have been prepared and characterized. The stability constants of the complexes have been obtained photometrically. In the reaction of the complex with alkali,  $VO_2Y^{3-}$  is in equilibrium with  $H_2VO_4^-$  and  $HVO_4^{2-}$ , and its study furnishes also the equilibrium:  $2 H_2O + VO_2 + \rightleftharpoons H_2VO_4^- + 2 H^+$ . The effective stability of the 1:1-Vanadium(V)-EDTA complex over the entire pH-range is given.

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. L. PEC SOCK & R. S. JUVET, J. Amer. chem. Soc. 75, 1202 (1953).
- [2] G. SCHWARZENBACH & JIRI SANDERA, Helv. 36, 1089 (1953).
- [3] K. MICKA & E. TOCKSTEIN, Chem. Abstr. 48, 9835 (1954).
- [4] A. RINGBOM, S. SITONEN & B. SKRIVARS, Acta chem. scand. 11, 551 (1957).
- [5] N. INGRI & F. BRITO, Acta chem. scand. 13, 1971 (1959).
- [6] J. SAJO, Acta chim. Acad. Sci. hung. 16, 115 (1958); Z. anal. Chem. 188, 168 (1962); Talanta 10, 493 (1963).
- [7] G. SCHWARZENBACH & G. GEIER, Helv. 46, 906 (1963).
- [8] G. SCHWARZENBACH & H. FLASCHKA: «Die komplexometrische Titration», Verlag Enke, Stuttgart 1965.
- [9] A. MARTELL & L. G. SILLEN: «Tables on Stability Constants of Metal Complexes», 2nd Ed., Chem. Soc. Monograph, London 1965.
- [10] H. L. SCHLÄFER: «Die Komplexbildung in Lösung», Springer-Verlag, Berlin 1961.
- [11] F. C. J. ROSSOTTI & H. ROSSOTTI, Acta chem. scand. 10, 957 (1956).
- [12] G. SCHWARZENBACH, Helv. 32, 839 (1949).
- [13] T. BECK & S. GÖRÖG, Acta chim. hung. 22, 159 (1960).
- [14] L. NEWMAN *et al.*, J. Amer. chem. Soc. 80, 4491 (1958).
- [15] D. DYRSSEN & T. SEKINE, Acta chem. scand. 15, 1399 (1961).