

pH-Metrische Studien an den binären Komplexen von Oxovanadium(IV) mit Hippur- und Anthranilsäure und Pyridin-2-aldoxim

Von

Satya P. Singh

Chemistry Department, J. V. College, Baraut, Meerut,

und

Jagdish P. Tandon

Chemistry Department, University of Rajasthan, Jaipur, India

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 12. November 1974)

*pH-Metric Studies on the Binary Complexes of Oxovanadium(IV)
with Hippuric and Anthranilic Acids and Pyridine-2-aldoxime*

pH-metric studies on the interaction of oxovanadium(IV) with hippuric and anthranilic acids and pyridine-2-aldoxime indicate the formation of monohydroxo derivatives of 1:1 chelates. The equilibrium constants for the reaction, $\text{VO}^{2+} + \text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{VO}(\text{OH})\text{A} + 2 \text{H}^+$ have been calculated as 4.47 ± 0.07 and 6.32 ± 0.05 in the 1:1 VO^{2+} -hippuric or anthranilic acid systems resp. and for the reaction, $\text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{A}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{VO}(\text{OH})\text{A} + 3 \text{H}^+$ as 8.40 ± 0.09 in the 1:1 VO^{2+} -pyridine-2-aldoxime hydrochloride system at $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$ ($\mu = 0.1\text{-KNO}_3$).

In der Literatur finden sich bisher nur wenige Angaben über die Gleichgewichts-Bildungskonstanten der Chelate von Oxovanadium(IV) mit Aminosäuren. In einer früheren Mitteilung¹ aus diesen Laboratorien wurde über pH-metrische Studien an dem System VO^{2+} -Aminopolycarbonsäuren berichtet. In der vorliegenden Arbeit wird über potentiometrische Studien der Reaktion von Vanadyl-Ion mit Hippur- und Anthranilsäure berichtet, worüber in der Literatur noch keine Mitteilungen vorliegen.

Auch über die Lösungsgleichgewichte von Pyridin-2-aldoxim sind bisher nur sehr wenige Mitteilungen erschienen. pH-Metrische Studien der Reaktion von Vanadyl-Ion mit Hippur- und Anthranilsäure und Pyridin-2-aldoxim schienen daher von Interesse zu sein.

Experimenteller Teil

Es wurde eine Stammlösung von Vanadylsulfat (BDH) in doppelt destill. Wasser hergestellt und gegen das Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure, mit 7-Phenylazo-8-hydroxychinolin-5-sulfonsäure als Indikator² gestellt. Lösungen von Hippursäure (Analar BDH) und Anthranilsäure (aus Wasser umkristallisiert) wurden durch Lösen der entsprechenden Mengen bereit und anschließend gegen eine 0,1*M*-KOH-Lösung potentiometrisch gestellt. Die Lösung von Pyridin-2-aldoximhydrochlorid wurde durch Lösen der ber. Menge Pyridin-2-aldoxim in einem Äquivalent Salzsäure hergestellt. Die Titrationsen der pH-Werte erfolgten bei $30 \pm 0,5$ °C mit einem Cambridge-pH-Meter, welches gegen eine 0,05*M*-Kalium-hydrogenphthalatlösung (Analar BDH) gestellt worden war.

Es wurden pH-metrische Titrationsen nachstehender Lösungen durchgeführt:

1. 10 ml (0,025*M*)-Ligand.
2. 10 ml (0,025*M*)-Ligand in Gegenwart von 10 ml (0,025*M*)-Vanadylsulfat (VO^{2+} : Ligand = 1:1).

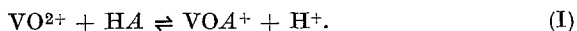
Die Ionenstärke aller Lösungen wurde konstant gehalten ($\mu = 0,1\text{-KNO}_3$) durch Zusatz von je 5 ml *M*- KNO_3 zu jeder Lösung und Verwendung niedriger Konzentrationen des Liganden und des Metallions. Das Endvolumen wurde vor jeder Titration durch Vermengen mit der erforderlichen Menge doppelt destill. Wassers auf 50 ml gebracht.

Ergebnisse und Diskussion

a) Systeme VO^{2+} —Hippur- bzw. Anthranilsäure

Die Kurven 1 und 3 in Abb. 1 zeigen die potentiometrische Titration von Hippur- bzw. Anthranilsäure mit KOH; sie weisen einen scharfen Knick bei 1 Äquivalent Base auf, wodurch angezeigt wird, daß diese Liganden als einbasische Säuren wirken. Ihre Dissoziationskonstanten (k_1) wurden nach dem Verfahren von *Chaberek* und *Martell*³ bestimmt (Tab. 1).

Die Kurven 2 und 4 in Abb. 1 stellen die potentiometrischen Titrationsen von Vanadylsulfat in Gegenwart äquimolarer Konzentrationen von Hippur- bzw. Anthranilsäure dar; sie weisen eine einzige Beugung bei $m \approx 3$ auf (wobei m die Anzahl Mole zugefügter Base je Mol Metallion bedeutet). Dieser Knick zeigt vielleicht an, daß die Bildung des 1:1-Chelats und dessen Hydrolyse einander überlappen. Im Anfangsstadium kann die Reaktion wie folgt dargestellt werden:



Die Gleichgewichtskonstante K_1 dieser Reaktion kann definiert werden als:

$$K_1 = \frac{[\text{VOA}^+][\text{H}^+]}{[\text{VO}^{2+}][\text{HA}]} \quad (\text{1})$$

Von Anbeginn der Reaktion zeigt eine allmähliche Abnahme der Werte von pK_1 in beiden Fällen, daß Reaktion (I) unter den angewendeten experimentellen Bedingungen in den Systemen nicht auf-

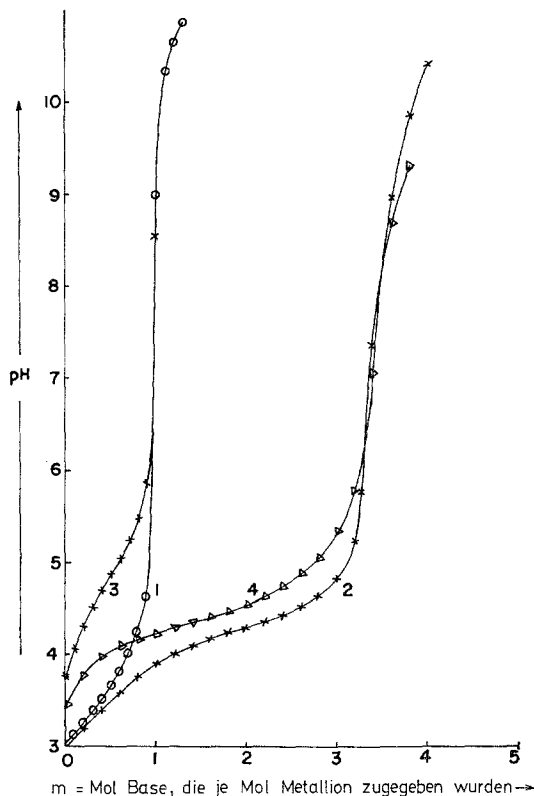
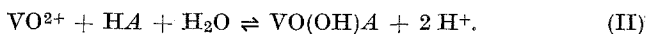


Abb. 1. Potentiometrische Titrationskurven der normalen Chelatsysteme von VO(IV) mit Hippur- bzw. Anthranilsäure als Liganden: Kurve 1: Hippursäure; Kurve 2: VO(IV)—Hippursäure = 1 : 1; Kurve 3: Anthranilsäure; Kurve 4: VO(IV)—Anthranilsäure = 1 : 1

tritt und daß wahrscheinlich nur von Hydroxo-Komplexe gebildet werden. Die hydrolytische Reaktion kann wie folgt dargestellt werden:



Die Gleichgewichtskonstante K_H der Reaktion kann gegeben werden durch:

$$K_H = \frac{[\text{VO}(\text{OH})\text{A}] [\text{H}^+]^2}{[\text{VO}^{2+}] [\text{H A}]} \quad (2)$$

Es wurde berichtet⁴, daß bei pH-Werten $< 3,5$ Hydrolysenprodukte der Vanadytionen in Konzentrationen auftreten, die gegenüber den Konzentrationen anderer, im Gleichgewicht vorhandener Produkte vernachlässigt werden können. Jedoch zeigten die Kurven der potentiometrischen Titrations der obigen 1:1-Systeme, daß die Chelierung von Oxovanadium(IV) und der Aminosäuren sogar bei pH-Werten $> 3,5$ erfolgt. Daher wurde es für notwendig erachtet, die Hydrolysenprodukte der freien Vanadytionen für die Gleichgewichtsstudien zu berücksichtigen. Zu diesem Zweck wurden die von *Rossotti* und *Rossotti*⁵ mitgeteilten Hydrolysenkonstanten, nämlich

$$K_{h1} = \frac{[\text{VO}(\text{OH})^+][\text{H}^+]}{[\text{VO}^{2+}]} = 10^{-6,0} \quad (3)$$

Tabelle 1. Dissoziationskonstanten der Liganden

Ligand	pk_1	pk_2
Hippursäure	$3,61 \pm 0,02$	—
Anthranilsäure	$4,89 \pm 0,04$	—
Pyridin-2-aldoxim	$3,37 \pm 0,04$	$9,84 \pm 0,05$

und

$$K_{h2} = \frac{[\{\text{VO}(\text{OH})\}_2^{2+}][\text{H}^+]^2}{[\text{VO}^{2+}]^2} = 10^{-6,88} \quad (4)$$

verwendet.

Wenn T_M und T_A die Gesamtkonzentrationen aller Formen bedeuten, in welchen Metall und Ligand vorliegen, und T_{OH} die Konzentration der Base darstellt, die dem Reaktionsgemisch während der Titration hinzugefügt wurde, so erhält man nachstehende Gleichungen für die Aufrechterhaltung des Stoffgleichgewichtes:

$$T_M = [\text{VO}^{2+}] + [\text{VO}(\text{OH})^+] + 2[\{\text{VO}(\text{OH})\}_2^{2+}] + [\text{VO}(\text{OH})A] \quad (5)$$

$$T_{\text{OH}} + [\text{H}^+] = [\text{VO}(\text{OH})^+] + 2[\{\text{VO}(\text{OH})\}_2^{2+}] + 2[\text{VO}(\text{OH})A] + [A^-] \quad (6)$$

$$T_A = [\text{VO}(\text{OH})A] + [\text{HA}] + [A^-] \quad (7)$$

In dem untersuchten pH-Bereich können die Konzentrationen der OH^- im Vergleich zu den Konzentrationen anderer anwesender Produkte vernachlässigt werden. Eliminiert man aus den Gl. (5) bis (7) $[\text{VO}(\text{OH})^+]$, $[\{\text{VO}(\text{OH})\}_2^{2+}]$ und $[\text{VO}(\text{OH})A]$, so erhält man Gl. (8):

$$\frac{2 \cdot 10^{-6,88}}{[\text{H}^+]^2} [\text{VO}^{2+}]^2 + \left(2 + \frac{k_1}{[\text{H}^+]} + \frac{10^{-6,0}}{[\text{H}^+]} \right) [\text{VO}^{2+}] - (2 T_M - T_{\text{OH}} - [\text{H}^+]) \left(1 + \frac{k_1}{[\text{H}^+]} \right) = 0 \quad (8)$$

worin k_1 wieder die Dissoziationskonstante der Aminosäure ist. Die Konzentration der im Gleichgewichtsgemisch anwesenden freien Vanadylionen kann durch Lösen von Gl. (8) erhalten werden. Die Konzentrationen anderer, in Gl. (2) enthaltener Produkte können dann aus den Gl. (5) bis (7) festgestellt werden, ebenso die Werte von K_H (Tab. 2).

Verhältnismäßig konstante Werte von pK_H konnten in diesen Fällen nur bis zu pH-Werten von ≈ 4 erhalten werden. Oberhalb

Tabelle 2. *Hydrolysenkonstanten von Chelaten des Oxovanadium(IV) mit Hippur- und Anthranilsäure und Pyridin-2-aldoxim*

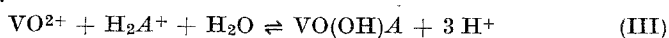
Ligand	$-\log K_H$
Hippursäure	$4,47 \pm 0,07$
Anthranilsäure	$6,32 \pm 0,05$
Pyridin-2-aldoxim	$8,40 \pm 0,09$

dieses Wertes beobachtet man eine allmähliche Abnahme der Werte dieser Konstanten und dies stellt einen Hinweis auf eine weitere Hydrolyse des gebildeten Chelats dar.

b) System VO^{2+} —Pyridin-2-aldoxim

Die Kurve 1 der Abb. 2 stellt die potentiometrische Titration von Pyridin-2-aldoximhydrochlorid mit 0,1M-KOH dar und weist eine wohldefinierte Beugung bei $m = 1$ auf, gefolgt von einer Pufferregion im Gebiet hoher pH-Werte, was auf zwei getrennte Neutralisationsstufen hinweist. Die Dissoziationskonstanten (k_1 und k_2) des Liganden wurden unter Anwendung des Verfahrens von *Cheberek* und *Martell*³ berechnet (Tab. 1).

Die Kurve 2 der Abb. 2 stellt die potentiometrische Titration von Vanadylsulfat mit KOH in Gegenwart einer äquimolaren Menge von Pyridin-2-aldoximhydrochlorid dar und weist eine einzige Beugung bei $m = 3$ auf. Dies macht wahrscheinlich, daß die Reaktionen zur Bildung des 1:1-Chelats und dessen Hydrolyse einander überlappen und von Anbeginn der Titration an zur Bildung eines Hydroxoderivats führen. Die hydrolytische Reaktion kann wie folgt dargestellt werden:



und die Gleichgewichtskonstante K_H der Reaktion kann definiert werden als:

$$K_H = \frac{[VO(OH)A][H^+]^3}{[VO^{2+}][H_2A^+]}. \quad (9)$$

In diesem System erscheint die feste Phase bei $\text{pH} \approx 3,5$, daher wurden Berechnungen bis zu $m = 0,9$ durchgeführt. In dem untersuchten pH-Bereich können die Konzentrationen von OH^- , A^- und der hydrolysierten Form der freien Vanadyllionen gegenüber den Kon-

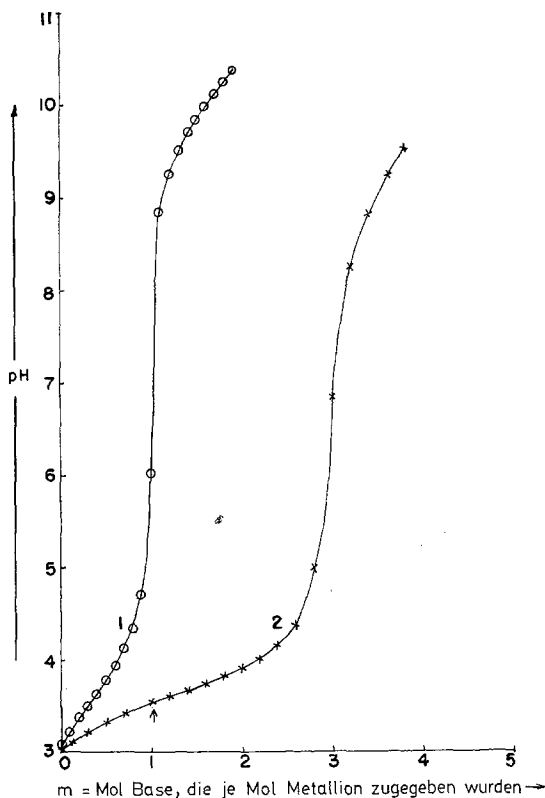


Abb. 2. Potentiometrische Titrationskurven der normalen Chelatsysteme von VO(IV) mit Pyridin-2-aldoximhydrochlorid als Ligand: Kurve 1: Pyridin-2-aldoximhydrochlorid; Kurve 2: VO(IV) —Pyridin-2-aldoximhydrochlorid = 1:1. Der Pfeil zeigt das Auftreten einer festen Phase an

zentrationen anderer in dem Reaktionsgemisch anwesender Produkte vernachlässigt werden. Bei der üblichen Materialbilanz erhält man nachstehende Gleichungen:

$$T_M = [\text{VO}^{2+}] + [\text{VO(OH)A}] \quad (10)$$

$$T_{\text{OH}} + [\text{H}^+] = 3 [\text{VO(OH)A}] + [\text{HA}] \quad (11)$$

$$T_A = [\text{VO(OH)A}] + [\text{H}_2\text{A}^+] + [\text{HA}] \quad (12)$$

Da in dem 1:1-System $T_M = T_A$ ist, ergibt die Eliminierung von $[\text{VO}(\text{OH})_2]$ aus den Gl. (10) bis (12):

$$3 T_M - T_{\text{OH}} - [\text{H}^+] = 2 [\text{VO}^{2+}] + [\text{H}_2\text{A}^+]. \quad (13)$$

Ferner ergeben die Gleichungen (10) und (12):

$$[\text{VO}^{2+}] = [\text{H}_2\text{A}^+] + [\text{HA}] = [\text{H}_2\text{A}^+] \left(1 + \frac{k_1}{[\text{H}^+]} \right). \quad (14)$$

Setzt man den Wert von $[\text{H}_2\text{A}^+]$ aus Gl. (14) in Gl. (13) ein, ergibt sich, daß

$$[\text{VO}^{2+}] = \frac{(3 T_M - T_{\text{OH}} - [\text{H}^+]) \left(1 + \frac{k_1}{[\text{H}^+]} \right)}{2 \left(1 + \frac{k_1}{[\text{H}^+]} \right) + 1}. \quad (15)$$

Die Konzentrationen anderer, in Gl. (9) enthaltener Produkte können dann aus den Gl. (10) bis (12) berechnet und so die Werte von $-\log K_H$ an verschiedenen Punkten der Titrationskurve bestimmt werden (Tab. 2).

Die Autoren danken den Herren Prof. *R. C. Mehrotra* und Prof. *K. C. Joshi* (Chemistry Department, University of Rajasthan, Jaipur), welche die erforderlichen Einrichtungen zur Verfügung stellten, sowie den Leitern des *J. V. College, Baraut (Meerut)* für deren rege Anteilnahme.

Literatur

- ¹ *S. P. Singh* und *J. P. Tandon*, *J. prakt. Chem.* **315**, 23 (1973).
- ² *S. S. Goyal* und *J. P. Tandon*, *Talanta* **14**, 1449 (1967).
- ³ *S. Chaberek* und *A. E. Martell*, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 5052 (1952).
- ⁴ *K. Lal* und *R. P. Agarwal*, *J. Indian Chem. Soc.* **46**, 49 (1969).
- ⁵ *F. J. C. Rossotti* und *H. S. Rossotti*, *Acta Chem. Scand* **9**, 1177 (1955).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

S. P. Singh
Chemistry Department
J. V. College
Baraut (Meerut)
India