

## Zur Stöchiometrie der Vanadyl-Diphosphat-Komplexe

Kurze Mitteilung

Laura I. Muschietti, Susana B. Etcheverry und Enrique J. Baran\*

Area de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 1900-La Plata, Argentinien

(Eingegangen 1. August 1982. Angenommen 19. August 1982)

*Stoichiometry of the Vanadyl-Diphosphate Complexes (Short Communication)*

The interaction of the  $\text{VO}^{2+}$  and  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  ions in aqueous solutions has been studied by conductometric and potentiometric titration methods. The formation of the species  $[\text{VO}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ ,  $[\text{VO}\text{P}_2\text{O}_7]^{2-}$  and  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  could be clearly established.

(Keywords: Conductometric titrations; Diphosphate complexes; Potentiometric titrations; Vanadyl diphosphates)

Die Kenntnis der Vanadyl-Phosphate ist noch sehr spärlich obwohl die ersten Arbeiten an diesen Verbindungen bereits auf *Berzelius* zurückzuführen sind<sup>1</sup>.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen verschiedener Aspekte der Biochemie des Vanadins, haben wir jetzt versucht, Information über das Verhalten des  $\text{VO}^{2+}/\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -Systems zu bekommen. Die Wechselwirkung des Diphosphat-Ions mit metallischen Kationen ist vom biochemischen Standpunkt besonders interessant und nützlich, da man das  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -Ion als sehr einfaches „Modell“ für die Phosphat-Reste von *ATP* und *ADP* betrachten kann<sup>2</sup>.

Über die Stöchiometrie der Vanadyl-Diphosphat-Komplexe herrscht noch völlige Unklarheit und die einzigen hierüber bekannten Literaturangaben<sup>3,4</sup> sind wenig aufschlußreich und erlauben keinen deutlichen Einblick in das gesamte Verhalten dieses Systems.

Wir haben jetzt die  $\text{VO}^{2+}/\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -Wechselwirkung mittels konduktometrischer und potentiometrischer Messungen untersucht.

### Ergebnisse und Diskussion

1. *Konduktometrische Titrierung:* Die direkten konduktometrischen Titrierungen von 0,1 M  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Lösungen mit 0,1 M  $\text{VOSO}_4$  erlaubten deutlich zwei Wendepunkte zu erkennen, welche den Vanadyl:Diphosphat-Verhältnissen 1:2 und 1:1 entsprechen. Ein dritter Wendepunkt, welcher dem Verhältnis 2:1 entsprechen würde, ist nur ganz schwach angedeutet.

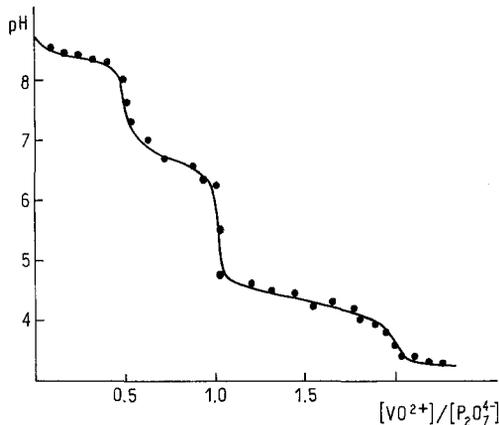


Abb. 1. Potentiometrische Titration von 0,1 M  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  mit 0,1 M  $\text{VOSO}_4$

Um diesen letzten Punkt besser zu erkennen, haben wir eine umgekehrte Titrierung durchgeführt; d. h., die Vanadyl-Lösung mit  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  titriert. Dabei konnte auch dieser Wendepunkt eindeutig festgelegt werden.

2. *Potentiometrische Titrierung:* Um die Befunde der konduktometrischen Messungen weiterhin und auf unabhängigem Wege zu bestätigen, wurden auch potentiometrische Titrations vorgenommen. Eine typische Kurve ist Abb. 1 zu entnehmen. Aus dieser kann man deutlich erkennen, daß sich die *pH*-Sprünge bei den gleichen Vanadyl-Diphosphat-Verhältnissen wie bei der konduktometrischen-Titrierung ergeben.

Interessant ist, daß sich im vorliegenden Fall bei keinem der beobachteten *pH*-Sprünge ein Niederschlag feststellen ließ, wie dies bei der Titration anderer Übergangsmetall-Kationen mit Diphosphat-Lösungen beobachtet wurde<sup>5</sup>.

Beide Methoden erbringen also den Beweis, daß sich im  $\text{VO}^{2+}/\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -System drei Verbindungen mit dem Vanadyl:Diphosphat-Verhältnis 1:2, 1:1 und 2:1 bilden können. Dies bedeutet,

daß sich zwei anionische Komplexe der Stöchiometrie  $[\text{VO}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$  und  $[\text{VOP}_2\text{O}_7]^{2-}$  stabilisieren und sich schließlich das neutrale Vanadyl-Diphosphat,  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ , bildet.

Diese Ergebnisse zeigen weiterhin, daß sich das  $\text{VO}^{2+}$ -Ion ganz ähnlich wie zahlreiche andere zweiwertige Metall-Kationen verhält, welche mit Diphosphat auch 1:2- und 1:1-Komplexe bilden<sup>5</sup>.

### Experimenteller Teil

*Reagentien und Lösungen:* Die Lösungen wurden aus käuflichen, analysenreinen Reagentien und Leitfähigkeitswasser dargestellt. Benutzt wurden  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (Mallinckrodt) und  $\text{VOSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (Fluka).

*Konduktometrische Messungen:* Diese wurden mit einem Konduktometer der Fa. L. Pusl (München) Typ L201 mit einer Standard Meßzelle (Zellenkonstante ca. 1/cm) durchgeführt. Bei jeder Titration wurden genau 2 ml der 0,1 M Diphosphat-Lösung in einem Becher einpipettiert und auf 500 ml mit Leitfähigkeitswasser verdünnt. Diese Lösung wurde, unter ständigem Rühren mit einem magnetischen Rührer, mit einer 0,1 M Vanadyl-Sulfat-Lösung aus einer 10 ml-Bürette titriert. Die Leitfähigkeits-Messungen wurden anfänglich in 0,4 ml Abständen durchgeführt und um eine Verfeinerung der Ergebnisse zu ermöglichen mit 0,2 ml-Abständen wiederholt. Während der Durchführung der Messungen wurde das Rühren der Lösung augenblicklich unterbrochen.

Bei der umgekehrten Titration wurde ähnlich gearbeitet, indem 2 ml der Vanadyl-Lösung in 500 ml Wasser verdünnt und anschließend mit 0,1 M Natrium-Diphosphat titriert wurden.

*Potentiometrische Messungen:* Diese wurden mit einer Standard pH-Glas-elektrode und einem Metrohm pH-Meter (Typ E 396 B) durchgeführt. Zu diesen Titrierungen wurden jeweils 25 ml der 0,1 M  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Lösung auf 100 ml verdünnt und mit 0,1 M Vanadyl-Sulfat-Lösung titriert.

Im vorliegenden Fall ergaben sich bei der Titration keine Schwierigkeiten mit der Einstellung und Stabilisierung der pH-Werte, wie sie etwa in anderen Systemen beschrieben wurden<sup>5</sup>.

*Dank:* Diese Arbeit wurde mit Unterstützung der SUBCYT, des CONICET und der CIC-Provincia de Buenos Aires durchgeführt. Vorliegende Untersuchung ist auch Teil eines speziellen Forschungsprogrammes über die Chemie und Biochemie des Vanadins, welches mit Unterstützung der Stiftung Volkswagenwerk (Hannover, BRD) durchgeführt wird.

### Literatur

- <sup>1</sup> Selbin J., Chem. Rev. **65**, 153 (1965).
- <sup>2</sup> Ochiai E. I., Williams D. R., Laboratory Introduction to Bio-Inorganic Chemistry. London: Macmillan. 1979.
- <sup>3</sup> Malik W. U., Singh M. P., J. Indian Chem. Soc. **53**, 74 (1976).
- <sup>4</sup> Singh M. P., Singh Y. P., Malik W. U., J. Indian Chem. Soc. **54**, 568 (1977).
- <sup>5</sup> Rogers L. B., Reynolds C. A., J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2081 (1949).