

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

Reaktivität von Koordinationsverbindungen XVI¹ Hydrolyse von Vanadium(IV)-Chelaten *

Summary

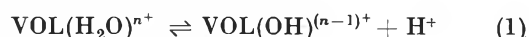
Various Vanadium(IV)-chelates have been studied in their tendency to hydrolyse and the potentiometrically determined *pK*-values are discussed. The structure of a partially hydrolysed complex with picolinic acid is thoroughly investigated. Spectrophotometric evidence leads to the conclusion that OH⁻ is in *trans*-position to the VO-group.

In der Reihe unserer Untersuchungen über den Mechanismus der Autoxydation von Metallkomplexen² ist das Vanadylion VO²⁺ aus zwei Gründen besonders interessant: (1) In der Partikel VO(H₂O)₅²⁺ ist im Gegensatz zu den meisten anderen, sechsfach koordinierten Metallionen durch die stabile VO-Doppelbindung eine Richtung ausgezeichnet. Dadurch ist sowohl die Elektronenverteilung im Molekülion VO²⁺³ als auch die Stereochemie seiner Chelate weitgehend festgelegt. Die bisher untersuchten Komplexe weisen entweder eine pyramidal quadratische mit Koordinationszahl 5 oder eine oktaedrisch verzerrte Struktur mit Koordinationszahl 6 auf⁴. (2) Einige Vorversuche haben gezeigt, daß die Geschwindigkeit der Oxydation von Vanadyl-Komplexen durch molekularen Sauerstoff nur dann merklich ist, wenn die Komplexe wenigstens teilweise hydrolysiert sind. Diese Tatsache ließ vermuten, daß der Oxydation nicht ein Elektronen-Transfer-, sondern eher ein Wasserstoff-Transfer-Mechanismus zugrunde liegt. Die Hypothese war der Anlaß zu einem genaueren Studium der Komplexbildungsreaktionen des Vanadylions mit verschiedenen Liganden, speziell aber der Struktur und der Zusammensetzung der in Lösung vorliegenden, teilweise hydrolysierten Partikeln.

Zur Bestimmung der durch Chelatbildung freigesetzten H⁺ sowie der entsprechenden *pK*-Werte bedienten wir uns der potentiometrischen pH-Titration. Bei der Untersuchung des uns besonders interessierenden Chelats mit Pikolinsäure (PS) kamen überdies spektrophotometrische Methoden zur Anwendung. Aus den Absorptionsspektren des sichtbaren und IR-Bereiches ließen sich Hinweise auf die Stereochemie einer komplexen Partikel von der Zusammensetzung [VO(PS)₂OH]⁻ gewinnen.

Folgende Substanzen wurden verwendet: Pikolinsäure (Fluka, purum) wurde zuerst mit Tierkohle entfärbt und dann aus Wasser/Äthanol umkristallisiert, bis der Smp. 136–137°C betrug; VOSO₄ (Merck) wurde in 10⁻¹ bis 10⁻²-M HClO₄ (Fluka, puriss. p.a.) aufgelöst und nach dem Rücktitrationsverfahren von KINNUNEN und WENNERSTRAND⁵ eingestellt⁶. Nitrilotriessigsäure (Siegfried), Iminodiessigsäure (BDH), 8-Hydroxychinolin (Merck, p.a.), Oxalsäure (Siegfried), Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan (TRIS) (Fluka, purum), NaClO₄ (Fluka, puriss. p.a.) und eingestellte NaOH (Merck, Titrisol) wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

Zur potentiometrischen Untersuchung der Komplexbildungsgleichgewichte wurden Ligand und VOSO₄ in verschiedenen Konzentrationsverhältnissen mit 0,1-M NaOH titriert. Durch Zugabe einer berechneten Menge NaClO₄ wurde die Ionenstärke auf *I* = 0,1 gehalten, so daß die Aktivitäten in guter Näherung den Konzentrationen proportional gesetzt werden können. Zur Verhinderung der Autoxydation des vierwertigen Vanadiums, die im neutralen und alkalischen Milieu in störendem Ausmaß auftritt⁷, arbeiteten wir stets unter reinstem Stickstoff⁸. Das Titrationsgefäß wurde auf 25 ± 0,02°C thermostatisiert. Die Messungen wurden teilweise mit einem Metrohm-Potentiometer E353 mit kombinierter Glaselektrode UX und teilweise mit einem Metrohm-Potentiographen E336 durchgeführt. Die Auswertung geschah nach üblichen Methoden⁹ und ergab für Reaktion (1) die in Tabelle 1 zusammengefaßten *pK*-Werte, denen zu Vergleichszwecken noch einige Literaturwerte beigelegt wurden.



Die bei Überschuß an Pikolinsäure erhaltene Titrationskurve läßt zwei Puffergebiete erkennen, wovon das nied-

* Eingegangen am 13. Januar 1966.

¹ XV: B. ERDEM und S. FALLAB, *Chimia* 19 (1965) 463.

² S. FALLAB, *Z. naturw. med. Grundlagenforsch.* 2 (1965) 220.

³ C. J. BALLHAUSEN und H. B. GRAY, *Inorg. Chem.* 1 (1962) 111.

⁴ M. M. JONES, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 5995 und *Z. Naturforsch.* 12 B (1957) 595.

⁵ J. KINNUNEN und B. WENNERSTRAND, *Chemist-Analyst* 46 (1957) 92.

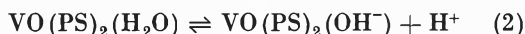
⁶ Nicht angesäuerte Lösungen von VOSO₄ autoxydieren sehr rasch, vgl. z. B. J. SELBIN, *Chem. Rev.* 65 (1965) 153 und dort zitierte Literatur.

⁷ G. A. DEAN und H. HERRINGSHAW, *Talanta* 10 (1963) 793.

⁸ 99,99prozentiges N₂ wurde zur vollständigen Entfernung von O₂ noch durch zwei eine saure Lösung von VCl₂ enthaltende Waschflaschen geleitet.

⁹ Die Puffergebiete der Hydrolyse überlappen in den meisten Fällen nicht mit anderen Puffergebieten, und die Auswertung geschieht daher wie die *pK*-Bestimmung einer einbasischen Säure.

rigere eindeutig der Reaktion (2) mit $pK = 6,95 \pm 0,05$ zugeordnet werden kann.



Die oberhalb pH 8 liegende Pufferzone ist von der [PS] abhängig. Eine quantitative Auswertung dieses zweiten Hydrolysen schrittes gestaltet sich aber schwierig, da hier, wie an der trägen pH-Anzeige zu erkennen war, die Gleichgewichtseinstellung offenbar langsam erfolgt.

Das Spektrum der uns speziell interessierenden Vanadium(IV)-Pikolinsäurekomplexe wurde im sichtbaren Bereich in wäßriger Lösung mit Hilfe eines Beckman-DB-Spektrophotometers eingehend untersucht. In Lösungen vom pH 5, in denen praktisch nur die Partikel $\text{VO}(\text{PS})_2$ vorliegt, fanden wir zwei schwächere $d-d^*$ -Übergänge bei 13680 cm^{-1} (732 nm, $\epsilon = 341 \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 18250 cm^{-1} (548 nm, $\epsilon = 191 \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und eine relativ starke Charge-Transferbande bei 28000 cm^{-1} (357 nm, $\epsilon = 4601 \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Das Spektrum des Komplexes $\text{VO}(\text{PS})_2\text{OH}^-$ bei pH 8,5 zeigt wiederum drei Banden. Bei 12500 cm^{-1} (800 nm, $\epsilon = 231 \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) erscheint die durch die Anlagerung des Hydroxidions stark verschobene erste Bande. Der zweite Übergang ist noch als Schulter bei etwa 19000 cm^{-1} (526 nm, $\epsilon \approx 201$

$\text{Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) erkennbar, während die Charge-Transferbande etwas intensiver geworden ist ($\epsilon = 5101 \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und bei 26200 cm^{-1} (382 nm) liegt.

Bei den IR-Messungen, die wir mit einem Beckman IR-8 in wäßriger Lösung in Irtran-Zellen vornahmen, beschränkten wir uns auf die für die VO-Streckschwingung charakteristische Bande bei etwa 1000 cm^{-1} . Die Bande von $\text{VO}(\text{PS})_2$ liegt bei pH 2–4 bei 967 cm^{-1} und verschiebt sich mit steigendem pH-Wert bis auf 952 cm^{-1} . Über pH 8 bleibt die Bande konstant. Die quantitative Auswertung der Spektren im sichtbaren Bereich nahmen wir bei 382 nm vor. Im Konzentrationsbereich $5 \cdot 10^{-5} - 10^{-3} \text{ Mol/l}$ war für die Partikel $\text{VO}(\text{PS})_2\text{OH}^-$ das Beer-Lambertsche Gesetz erfüllt. Der pH-Wert dieser Meßlösungen wurde durch Zugabe von TRIS-Puffer auf pH 8,5 konstant gehalten. Aus der Steigung der Eichkurve ergibt sich der molare Extinktionskoeffizient ϵ_2 bei 382 nm zu $5101 \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. In Lösungen vom pH 5,5, in denen die Partikel $\text{VO}(\text{PS})_2$ voll ausgebildet ist, berechneten wir bei der gleichen Wellenlänge ϵ_1 zu $3021 \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Bei der spektrophotometrischen Untersuchung des Gleichgewichts (2) wurde die Ionenstärke ebenfalls durch Zugabe von NaClO_4 auf $I = 0,1$ und die Temperatur auf $25 \pm 0,02^\circ \text{C}$ konstant gehalten. Die bei 382 nm gemessene Extinktion setzt sich nach (3) zusammen, so daß sich mit Hilfe der Stoffbilanz (4), worin die Partikeln $\text{VO}(\text{OH})^+$ und VO^{2+} vernachlässigt werden dürfen, die Gleichgewichtskonstante von (2) unter Benutzung verschiedener Wertepaare E_{382} , $[\text{H}^+]$ leicht errechnen läßt: $pK = 6,98 \pm 0,05$.

$$E_{382} = \epsilon_1 [\text{VO}(\text{PS})_2] + \epsilon_2 [\text{VO}(\text{PS})_2\text{OH}^-] \quad (3)$$

$$[\text{VO}^{2+}]_{\text{tot}} = [\text{VO}(\text{PS})_2] + [\text{VO}(\text{PS})_2\text{OH}^-] \quad (4)$$

Die Zusammensetzung des Komplexes $\text{VO}(\text{PS})_2\text{OH}^-$ wurde überdies nach der Job-Methode der kontinuierlichen Variationen bei pH 7,5 in TRIS-Puffer überprüft. Die Spektren der einen Überschuß an VO^{2+} enthaltenden Lösungen gehen durch einen isosbestischen Punkt bei 344 nm. Lösungen mit $x > 0,8$ werden infolge Ausfällung von $\text{VO}(\text{OH})_2$ leicht trüb. Nach ASMUS, BULL und WELLS DORF¹⁷ wird die Extinktion beim isosbestischen Punkt E_{344} gegen den Molenbruch x aufgetragen. Aus dem Verlauf dieser Funktion läßt sich bei $x = 0,36$ ein Äquivalenzpunkt feststellen, was auf einen Komplex mit dem Komponentenverhältnis 1:2 deutet.

Bei der Deutung der in Tabelle 1 zusammengestellten pK -Werte müssen im Prinzip sowohl Bindungseffekte als auch sterische Faktoren berücksichtigt werden. Auf die interessante Tatsache, daß die Konstanten des Gleichgewichts (1) für ganz verschiedenartige Liganden L in einem relativ engen Bereich liegen, hat bereits MARTELL¹⁵ hingewiesen. Unsere Messungen, die diese Beobachtung bestätigen, erlauben darüber hinaus den Schluß, daß bei der Hydrolysentendenz ein rein elektrostatischer Effekt von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Tabelle 1

$\text{VO}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$	5,36	¹⁰
$\text{VO}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$	4,77	$I \rightarrow 0^{11}$
$\text{VO}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$	6,0	3-M NaClO_4 ¹²
$\text{VO}(\text{DTPA})^{3-}$	$\geq 10,0$	DTPA = Diäthylentriaminpentaessigsäure ¹³
$\text{VO}(\text{EDTA})^{2-}$	$\geq 10,0$	EDTA = Äthylendiamintetraessigsäure ¹⁴
$\text{VO}(\text{NTE})^-$	$7,38 \pm 0,05$	$I = 0,1$, NTE = Nitrilotriessigsäure
$\text{VO}(\text{PIDE})$	$6,45 \pm 0,05$	$I = 0,1$, PIDE = N- α -Pikolyliminodiessigsäure
$\text{VO}(\text{IDE})$	$5,50 \pm 0,05$	$I = 0,1$, IDE = Iminodiessigsäure
$\text{VO}(\text{TIR})^{18}$	5,5	TIR = 3,5-Disulfobrenzcatechin (TIRON) ¹⁵
$\text{VO}(\text{TIR})^{2-18}$	$\geq 10,0$	
$\text{VO}(\text{SSS})^{18}$	5,7	SSS = 5-Sulfosalicylsäure ¹⁵
$\text{VO}(\text{CTS})^{18}$	6,0	CTS = Chromotropsäure ¹⁵
$\text{VO}(\text{OX})$	$5,7 \pm 0,1$	OX = Oxalsäure
$\text{VO}(\text{HCH})$	$5,3 \pm 0,1$	HCH = 8-Hydroxychinolin
$\text{VO}(\text{PS})^+$	$5,03 \pm 0,05$	$I = 0,1$, PS = Pikolinsäure
$\text{VO}(\text{PS})_2$	$6,95 \pm 0,05$	$I = 0,1$

¹⁰ L. MEITES, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 6059.

¹¹ L. P. DUCRET, *Ann. Chim. (France)* 6 (1951) 705.

¹² F. C. J. ROSSOTTI und H. S. ROSSOTTI, *Acta Chem. Scand.* 9 (1955) 1177.

¹³ K. WÜTHRICH, private Mitteilung.

¹⁴ G. SCHWARZENBACH und J. SANDERA, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 1089.

¹⁵ S. CHABEREK, R. L. GUSTAFSON, R. C. COURTNEY und A. E. MARTELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 515.

¹⁶ P. JOB, *Ann. Chim. Physique* 9 (1928) 113.

¹⁷ E. ASMUS, A. BULL und F. WALLSDORF, *Z. anal. Chem.* 193 (1963) 81.

¹⁸ Die negative Ladung der Sulfogruppen ist hier nicht berücksichtigt.

So scheint, wie die Beispiele $\text{VO}(\text{EDTA})^{2-}$, $\text{VO}(\text{DTPA})^{3-}$ und $\text{VO}(\text{TIR})^{2-}$ ¹⁸ belegen, die negative Ionenladung die Dissoziation (1) stark zu hemmen. Auch der NTE-Komplex mit der Ladung -1 weist einen anomal hohen pK -Wert auf. Zur Struktur der übrigen Komplexe mit pK -Werten zwischen 5 und 6 können wir mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß die Hydroxogruppe in *cis*-Stellung zum Vanadylsauerstoff gebunden wird, während der relativ hohe pK -Wert für $\text{VO}(\text{PS})_2$ dadurch zustande kommt, daß ein Hydroxokomplex mit *trans*-ständiger OH -Gruppe ausgebildet wird.

Über die Hydrolyse des Pikolinsäurekomplexes $\text{VO}(\text{PS})_2$ ist bereits in einer früheren Arbeit von PÂRIS und MERLIN¹⁹ berichtet worden. Die Autoren geben die auf potentiometrischem und spektrophotometrischem Wege bestimmte Komplexzerfallskonstante $K_{\text{VO}(\text{PS})_2}^{\text{VO}} = 1,26 \cdot 10^{-12}$ an und deuten das bei pH 7 liegende Puffergebiet als Austausch eines Liganden PS^- gegen OH^- . Die Unabhängigkeit der bei einem Komponentenverhältnis $10 \gg [\text{PS}]/[\text{VO}^{2+}] \geq 2,5$ erhaltenen Titrationskurven von der $[\text{PS}]$, beweist aber, daß sie durch die von PÂRIS und MERLIN getroffenen Auswahl von Partikeln $\text{VO}(\text{PS})_2$ und $\text{VO}(\text{PS})\text{OH}$ nicht gedeutet werden können, und die ausgezeichnete Übereinstimmung unserer mit Hilfe potentiometrischer und spektrophotometrischer Methoden erhaltenen pK -Werte spricht eindeutig für das Gleichgewicht (2). Das sich über pH 8 abzeichnende Puffergebiet ist hingegen von der $[\text{PS}]$ abhängig, und es muß daher angenommen werden, daß der zweite Hydrolysschritt mit dem Austritt von mindestens einem Liganden PS^- aus dem Koordinationsverband verknüpft ist (5)²⁰. Die langsame Gleichgewichtseinstellung verhindert eine genaue Auswertung, und es muß angenommen werden, daß dem Hydrolysschritt (5) Kondensationsreaktionen folgen.



Die Zusammensetzung des Komplexes $\text{VO}(\text{PS})_2\text{OH}^-$ läßt im Prinzip zwei mögliche Strukturen noch offen: Die Hydroxidgruppe kann entweder *cis*- oder *trans*-ständig zum Vanadylsauerstoff gebunden sein. Für die *trans*-Konfiguration spricht eine Analyse der Absorptionsspektren auf Grund des Modells von BALLHAUSEN und GRAY³. Unter Berücksichtigung der $3d$ -, $4s$ - und $4p$ -Orbitale des Metalls und der $2s$ - und $2p$ -Orbitale der sechs O-Ligandatome lassen sich die in Abb. 1 schematisch skizzierten Energieniveaus berechnen. Zwischen Vanadium $3d_{z^2} + 4s$ - und dem sp_σ -Hybridorbital des Vanadylsauerstoffs entsteht eine starke, lokalisierte σ -Bindung der Symmetrie a_1 . Die Kombination der Vanadylsauerstoff- $2p_x$ - und $2p_y$ - mit den $3d_{xz}$ - und $3d_{yz}$ -

Orbitalen des Vanadiums erlaubt eine zusätzliche π -Bindung (e_π). Durch Überlappung der Gruppenorbitale aus den sp -Hybriden der vier gleichwertigen Wassermolekeln und den $4s-3d_{z^2}$ -, $4p_x$ -, $4p_y$ - und $3d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen des Vanadiums entstehen vier σ -Bindungen. Das $3d_{xy}$ -Orbital des Vanadiums bleibt im wesentlichen nicht bindend.

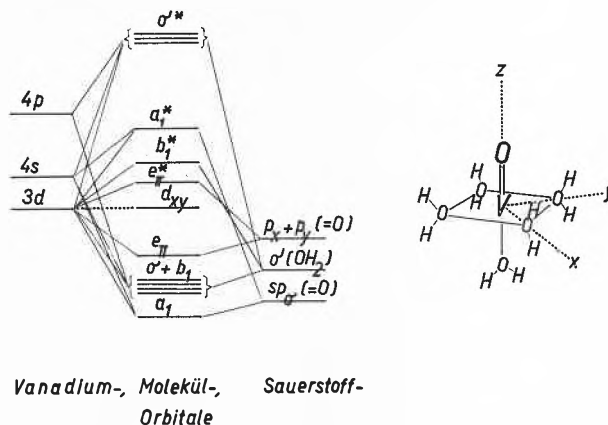


Abb. 1

Alle Molekülorbitale bis hinauf zum bindenden e_π sind mit Elektronen voll besetzt. Das unpaarige Elektron befindet sich im nichtbindenden $3d_{xy}$ -Orbital und kann nun in einen der drei antibindenden Zustände e_π^* , b_1^* oder a_1^* angeregt werden. b_1 bzw. b_1^* sind die Molekülorbitale, die aus $3d_{x^2-y^2}$ und der passenden Linearkombination der Sauerstoff- sp -Hybridorbitale gebildet werden. Die bei 732 nm liegende Bande entspricht einem $d_{xy} \rightarrow e_\pi^*$ -Übergang. Sie stimmt praktisch mit derjenigen von $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ überein, wird aber durch die Anlagerung einer Hydroxidgruppe stark verschoben (800 nm). Die zweite schwache Bande bei 548 nm erscheint in $\text{VO}(\text{PS})_2\text{OH}^-$ nur wenig verschoben bei etwa 525 nm und entspricht einem $d_{xy} \rightarrow b_1^*$ -Übergang. Die im nahen UV gelegene Absorption ist, wie schon erwähnt, eine Charge-Transfer-Bande, die den dritten möglichen $d-d^*$ -Übergang $d_{xy} \rightarrow a_1^*$ vollständig überdeckt. Da nun der e_π^* -Zustand besonders empfindlich auf Veränderungen in der Koordinations-sphäre entlang der z -Achse reagiert, während die Liganden in der xy -Ebene vorwiegend auf den $d_{xy} \rightarrow b_1^*$ -Übergang wirken, kann aus dem Vergleich der Spektren von $\text{VO}(\text{PS})_2$ und $\text{VO}(\text{PS})_2\text{OH}^-$ geschlossen werden, daß die Hydroxidgruppe in *trans*-Stellung zum Vanadylsauerstoff eindringt. Damit in Übereinstimmung ist auch die starke Verschiebung der VO-Streckschwingung von 967 cm^{-1} in $\text{VO}(\text{PS})_2$ auf 951 cm^{-1} in $\text{VO}(\text{PS})_2\text{OH}^-$. Substitution in *trans*-Stellung zur VO-Doppelbindung vermindert deren Kraftkonstanten und verschiebt damit die Absorptionsfrequenz nach kleineren Werten¹⁸.

Der Ciba-Stiftung danken wir für einen Beitrag an die Kosten dieser Arbeit.

TH. KADEN und S. FALLAB

Institut für anorganische Chemie der Universität Basel

¹⁹ M. PÂRIS und J. C. MERLIN, *Bull. Soc. Chim. France* 1962, 800.

²⁰ PÂRIS und MERLIN¹⁹ deuten das zweite Puffergebiet als Austitration des überschüssigen Liganden, was aber sicher unzutreffend ist, da der höhere pK -Wert von Pikolinsäure bei 5,3 liegt.

²¹ J. SELBIN, H. R. MANNING und G. CESSAC, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 25 (1963) 1253.