

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 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 sind¹.

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 kann².

Über die Stöchiometrie der Vanadyl-Diphosphat-Komplexe herrscht noch völlige Unklarheit und die einzigen hierüber bekannten Literaturangaben^{3,4} 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 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.

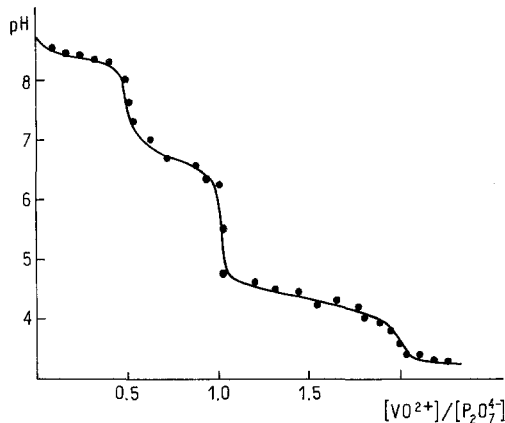


Abb. 1. Potentiometrische Titration von 0,1 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ mit 0,1 M VOSO_4

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 wurde⁵.

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 VO^{2+} -Ion ganz ähnlich wie zahlreiche andere zweiwertige Metall-Kationen verhält, welche mit Diphosphat auch 1:2- und 1:1-Komplexe bilden⁵.

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 wurden⁵.

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

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