

Studium systémů dvojmocný, trojmocný, čtyřmocný vanad— —kyselina ethylendiamintetraoctová ve vodném roztoku

J. PODLAHOVÁ

*Katedra anorganické chemie Přírodovědecké fakulty Karlovy university,
Praha*

Byly studovány systémy dvojmocný, trojmocný a čtyřmocný vanad—kyselina ethylendiamintetraoctová (dále H_4Y)—hydroxid sodný ve zředěném vodném roztoku pH-metricky, konduktometricky a spektrofotometricky. Ze získaných hodnot byly vypočteny kyselé disociační konstanty komplexních kyselin $H_2V^{II}Y$, $HV^{III}Y$ a $H_2V^{IV}OY$ a molární absorptivity těchto kyselin a jejich aniontů. Dále byla vypočtena rychlostní konstanta vzniku hydroxokomplexu $V^{IV}OYOH^{3-}$ ze složek a pohyblivost komplexního aniontu $V^{III}Y^-$.

Dosavadní údaje o vodných roztocích komplexů nižších oxidačních stupňů vanadu s kyselinou ethylendiamintetraoctovou jsou málo systematické. G. Schwarzenbach a J. Šandera [1] studovali oxidačně-redukční potenciály systémů jednotlivých kationtů vanadu v komplexních a nekomplexních prostředích a vypočetli hodnoty konstant nestálosti vzniklých komplexních aniontů $V^{II}Y^{2-}$, $V^{III}Y^-$ a $V^{IV}OY^{2-}$. V některých případech uvádějí též disociační konstanty hydrogenkomplexů, resp. hydroxokomplexů. Komplexy vanadu s kyselinou ethylendiamintetraoctovou byly studovány též polarograficky [2—4], infračervenou spektroskopií v roztoku [5] a konečně byl proveden rozbor ultrafialových a viditelných absorpčních spekter vanaditého a vana-dylového komplexu s kyselinou ethylendiamintetraoctovou [6, 7].

Úkolem této práce bylo doplnit údaje o acidobazických rovnováhách v systému dvojmocný až čtyřmocný vanad—kyselina ethylendiamintetraoctová—alkalický hydroxid ve zředěných vodných roztocích.

Experimentální část

Chemikálie a přístroje

Síran vanadnatý $VSO_4 \cdot 7H_2O$ byl připraven elektrolytickou redukcí síranu vanadylu [8]. Příprava sloučenin $HVY \cdot 3H_2O$ a $BaVOY \cdot 5H_2O$ je uvedena v pracích [9] a [10]. Chloristan sodný byl získán neutralizací zředěné kyseliny chloristé (p. a., Lachema) hydroxidem sodným (p. a., Lachema) a krystalizací. Dvojsodná sůl kyseliny ethylendiamintetraoctové $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ byl p. a. preparát fy Lachema. Ostatní použité chemikálie byly nejvyšší dosažitelné čistoty. Použité roztoky hydroxidu sodného byly prosty uhličitánů.

Měření pH bylo prováděno systémem vodíková—nasyčená kalomelová elektroda. Komerční vodíková elektroda (Laboratorní přístroje) byla před každou sérií měření

vyžihána a poplatinována z 2 % roztoku kyseliny chloroplaticité. Použitý vodík byl čištěn standardním způsobem [11]. Potenciál článku byl měřen kompenzačním přístrojem QTK (Metra Blansko). Měrný systém byl kalibrován standardními tlumivými roztoky o pH 3,56 (nasyčený roztok hydrovinanu draselného) a 9,24 (0,1 N roztok čtyřboritanu sodného). Měřené hodnoty pH byly vesměs reprodukovatelné s přesností $\pm 0,02$ pH.

K měřením vodivosti byl použit RLC můstek (Tesla) a ponorná vodivostní nádobka s poplatinovanými elektrodami. Vodivostní konstanta byla pravidelně kontrolována měřením vodivosti 0,1 N roztoku KCl při různých teplotách. Stupnice můstku byla kalibrována přesnou odporovou dekádou.

Spektrofotometrická měření byla prováděna na mřížkovém přístroji SFM 2 fy Rukov (měření roztoků obsahujících dvojmocný vanad) a na spektrofotometru UVISPEC H 700 (Hilger and Watts) s křemennými kyvetami o šířce 1,00 cm (ostatní měření).

Při všech měřeních s výjimkou spektrofotometrie byla udržována konstantní teplota $25 \pm 0,2$ °C.

Způsob měření

Titrace roztoků, obsahujících dvojmocný a trojmocný vanad, byly prováděny v inertní atmosféře dusíku prostého kyslíku. Při opakovaném měření titračních křivek za stejných podmínek se pH roztoků ve všech případech lišilo pouze v mezích experimentální chyby. Po skončeném měření byla vždy provedena analytická kontrola oxidačního stupně vanadu v konečném roztoku. Vzhledem k extrémní citlivosti roztoků dvojmocného vanadu k oxydaci byl pro každý bod titrační křivky připraven vždy čerstvý roztok, k němuž byl jako poslední složka přidán roztok síranu vanadatého.

Při kinetických měřeních v roztocích čtyřmocného vanadu byly studovány změny pH s časem v roztocích, obsahujících $2 \cdot 10^{-3}$ M- H_2VOY a $5,0$ – $6,0 \cdot 10^{-3}$ M- $NaOH$, upravených na iontovou sílu 0,2 ($NaClO_4$). Hodnoty pH v závislosti na čase pro jednotlivé roztoky uvádí tab. 1.

Rovnovážné hodnoty pH roztoků, obsahujících hydroxid sodný a H_2VOY v poměru

Tabulka 1

Závislost pH na čase roztoků $2 \cdot 10^{-3}$ M- H_2VOY s rostoucí koncentrací $NaOH$ při 25 °C a $\mu = 0,2$ ($NaClO_4$). Rychlostní konstanta κ_1 pro reakci vzniku $V^{IV}OYOH^3-$

| $\cdot 10^3$ M | pH | | κ_1 s ⁻¹ m ³ kmol ⁻¹ |
|----------------|-------|--------|--|
| 5,0 | 10,30 | 3 600 | 0,329 |
| 5,0 | 10,03 | 9 000 | 0,219 |
| 5,0 | 9,95 | 12 600 | 0,175 |
| 5,0 | 9,66 | 19 800 | 0,269 |
| 5,5 | 10,44 | 7 200 | 0,235 |
| 5,5 | 10,31 | 9 000 | 0,258 |
| 5,5 | 10,21 | 12 600 | 0,242 |
| 5,5 | 10,20 | 14 400 | 0,219 |
| 6,0 | 10,86 | 3 600 | 0,256 |
| 6,0 | 10,74 | 5 400 | 0,271 |
| 6,0 | 10,69 | 7 200 | 0,246 |
| 6,0 | 10,54 | 10 800 | 0,316 |

průměr: $0,253 \pm 0,008$

$2,5 > c_{Na} : c_V > 2,25$, byly měřeny při různých koncentracích vanadu po 24 hodinovém stání při 25 °C. Zjištěné hodnoty a jejich vyhodnocení uvádí tab. 2.

V roztocích, obsahujících čtyřmocný vanad, byla iontová síla upravena chloristanem sodným na hodnotu 0,2. Těto konstantní iontové síly nebylo možno použít u roztoků dvojmocného a trojmocného vanadu, neboť málo komplexotvorný anion chloristanový, resp. dusičnanový oxyduje dvojmocný a trojmocný vanad [12]. Ostatní anionty by mohly komplikovat studované rovnováhy případnou tvorbou smíšených komplexů.

Tabulka 2

Rovnovážné hodnoty pH alkalických roztoků Na_2VOY po 24 hodinách a rovnovážná konstanta K při 25 °C a $\mu = 0,2$ ($NaClO_4$)

| $\cdot 10^3$ M | $c_{Na} \cdot 10^3$ M | pH po 24 hod. | $K \cdot 10^5$ |
|----------------|-----------------------|---------------|----------------|
| 2,0 | 4,5 | 9,11 | 4,03 |
| 2,0 | 4,5 | 9,12 | 4,10 |
| 2,0 | 5,0 | 9,69 | 5,48 |
| 2,0 | 5,0 | 9,67 | 5,15 |
| 2,0 | 5,5 | 10,08 | 5,41 |
| 2,0 | 5,5 | 10,09 | 5,55 |
| 5,0 | 11,25 | 9,40 | 7,68 |
| 5,0 | 11,25 | 9,29 | 5,97 |
| 5,0 | 12,5 | 9,59 | 4,01 |
| 5,0 | 12,5 | 9,54 | 3,56 |
| 5,0 | 13,75 | 10,06 | 4,30 |
| 5,0 | 13,75 | 10,07 | 4,44 |

průměr: $4,97 \pm 0,23$

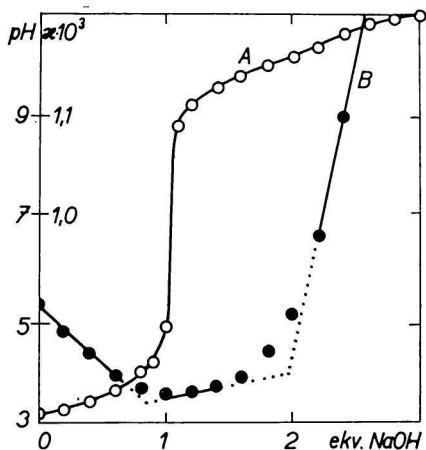
Pro studium změn spektra jednotlivých komplexů s pH byla měřena spektra příslušných komplexních kyselin v tlumivých roztocích, které v uvedených rozsazích vlnových délek prakticky neabsorbují. Roztoky dvojmocného a trojmocného vanadu byly přitom opět chráněny před oxydací vzdušným kyslíkem.

Výsledky a diskuse

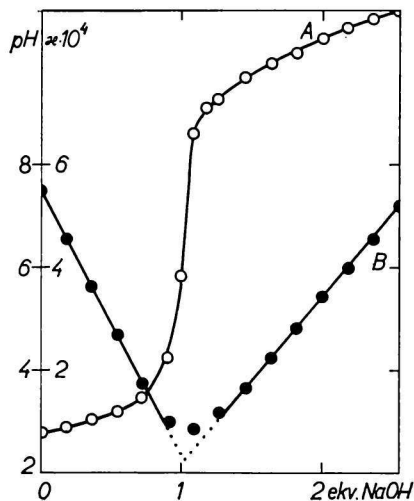
Podkladem pro studium dějů, probíhajících ve vodných roztocích jednotlivých komplexů při změně pH, byly pH-metrické a konduktometrické křivky, získané při titraci zředěných roztoků volných komplexních kyselin $H_2V^{IV}Y$, $HV^{III}Y$ a $H_2V^{IV}OY$ hydroxidem sodným. Roztok kyseliny H_2VY byl připraven smíšením ekvivalentních množství roztoků síranu vanadnatého a Na_2H_2Y , roztok HVY rozpuštěním preparátu $HVY \cdot 3H_2O$ ve vodě a roztok H_2VOY konverzí soli $BaVOY \cdot 5H_2O$ s kyselinou sírovou. Příslušné pH-metrické a konduktometrické titrační křivky jsou uvedeny na obr. 1 až 3.

Smíšením vodných roztoků síranu vanadnatého a Na_2H_2Y dochází k poklesu pH, který je způsoben vznikem komplexního aniontu VY^{2-} a uvolněním dvou protonů z karboxylových skupin kyseliny ethylendiamintetraoctové. Vznik

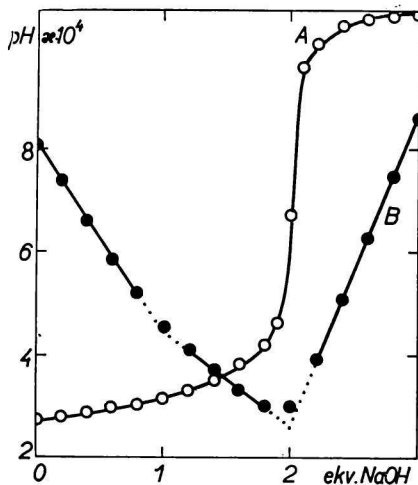
komplexu je spojen s výraznou změnou zbarvení: fialový roztok síranu vanadatného s maximem absorpce při 550 nm přechází přidáváním $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ na žlutohnědý a maximum absorpce se posouvá do ultrafialové oblasti. Absorpční spektrum vzniklého roztoku vykazuje zřetelnou závislost na pH, způsobenou adicí protonů, resp. hydroxylových skupin na anion VY^{2-} .



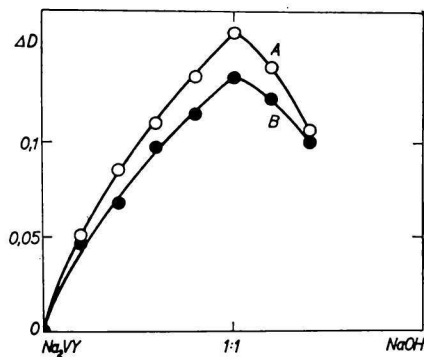
Obr. 1. pH-metrická (křivka A) a konduktometrická (křivka B) titrace $2,5 \cdot 10^{-3}$ M- $\text{H}_2\text{V}^{\text{IV}}\text{Y}$ 0,1 M roztokem NaOH.



Obr. 2. pH-metrická (křivka A) a konduktometrická (křivka B) titrace $2,22 \cdot 10^{-3}$ M- $\text{HV}^{\text{III}}\text{Y}$ 0,1 M roztokem NaOH.



Obr. 3. pH-metrická (křivka A) a konduktometrická (křivka B) titrace $2,0 \cdot 10^{-3}$ M- $\text{H}_2\text{V}^{\text{VO}}\text{Y}$ 0,1 M roztokem NaOH.



Obr. 4. Isomolární série $\text{Na}_2\text{V}^{\text{VI}}\text{Y} \leftrightarrow \text{NaOH}$ při koncentraci $5 \cdot 10^{-3}$ M. Křivka A: 450 nm; křivka B: 425 nm. Kyvety 1,25 cm. ΔD = absorpance směsi minus součet absorpancí složek.

Sloučenina H_2VY v roztoku obsahujícím ekvimolární množství síranu sodného se chová jako dvojsytná kyselina o disociačních konstantách:

$$pk_1 = 3,35 \pm 0,05; \quad pk_2 = 9,80 \pm 0,01.$$

Při pH 9,5 anion VY^{2-} aduje hydroxylovou skupinu a disociační konstanta vzniklého hydroxokomplexu jako kyseliny

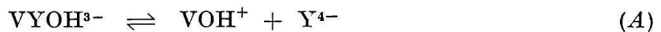
$$k_3 = \frac{[VYOH][H]}{[VY]} \quad (1)$$

činí $pk_3 = 10,92 \pm 0,04$.

Vznik monohydroxokomplexu byl potvrzen spektrofotometricky metodou isomolárních sérií $Na_2VY \leftrightarrow NaOH$ měřením absorbance při vlnových délkách 425 a 450 nm (obr. 4). Křivky vykazují ostrá maxima při poměru Na_2VY

$NaOH = 1$. Přidává-li se další hydroxid sodný, dochází při koncentraci $c_V = 5 \cdot 10^{-3}$ M a poměru $c_{NaOH} / c_{Na_2VY} \geq 3$ ke srážení hydroxidu vanadnatého.

Hydroxokomplex $VYOH^{3-}$ může disociovat v roztoku dvěma způsoby: na anionty VY^{2-} a OH^- , ale také na anion Y^{4-} a kation VOH^+ . Hodnoty příslušných konstant nestálosti se dají odvodit z konstant již zjištěných a hydrolytické konstanty vanadnatého iontu [8] pomocí obecného vztahu [13]. Pro konstantu nestálosti při reakci



platí:

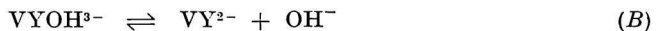
$$K_1 = \frac{[VOH][Y]}{[VYOH]} = \frac{K_n \cdot K_h}{k_3}, \quad (2)$$

kde

$$K_n = \frac{[V][Y]}{[VY]} = 2,0 \cdot 10^{-13} \quad (\text{viz [1]}) \quad (3)$$

a K_h , k_3 jsou dříve zjištěné konstanty hydrolytická a třetí disociační.

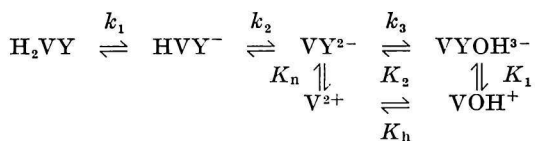
Konstanta nestálosti K_2 pro reakci



má tvar

$$K_2 = \frac{[VY] \cdot [OH]}{[VYOH]} = 10^{-14}/k_3. \quad (4)$$

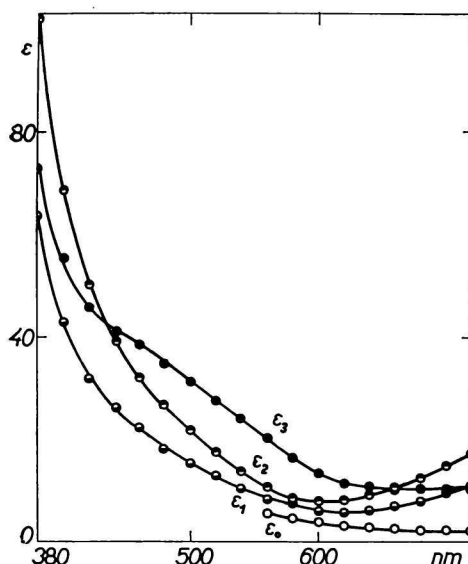
Protože $pK_1 = 8,55$ a $pK_2 = 3,08$, je zřejmé, že odštěpování aniontu Y^{4-} z hydroxokomplexu $VYOH^{3-}$ je zanedbatelné proti odštěpování hydroxylové skupiny. V systému $V^{2+} - Y^{4-}$ ve vodném roztoku se tedy ustavují tyto acidobazické a komplexní rovnováhy:



Hodnoty konstant:

| | |
|---------------------------------------|------------------------------------|
| $k_1 = (4,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$ | $\text{p}k_1 = 3,35 \pm 0,05$ |
| $k_2 = (1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}$ | $\text{p}k_2 = 9,80 \pm 0,01$ |
| $k_3 = (1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-11}$ | $\text{p}k_3 = 10,92 \pm 0,04$ |
| $K_1 = (2,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-9}$ | $\text{p}K_1 = 8,55 \pm 0,08$ |
| $K_2 = (8,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ | $\text{p}K_2 = 3,08 \pm 0,04$ |
| $K_h = (3,55 \pm 0,34) \cdot 10^{-7}$ | $\text{p}K_h = 6,45 \pm 0,04$ [8] |
| $K_n = (2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-13}$ | $\text{p}K_n = 12,70 \pm 0,10$ [1] |

Pro kvantitativní vyhodnocení změn spektra H_2VY s pH byly vypočteny nejprve koncentrace jednotlivých částic H_2VY , HVY^- , VY^{2-} a VYO^{H^3-} v roztocích o příslušném pH a z nich pak jejich molární absorptivity ε_0 , ε_1 , ε_2 a ε_3 při vlnových délkách 380–720 nm. Získané hodnoty jsou na obr. 5.



Obr. 5. Molární absorptivity ε_0 , ε_1 , a ε_3 částic $\text{H}_2\text{V}^{\text{II}}\text{Y}$, $\text{HV}^{\text{II}}\text{Y}^-$, $\text{V}^{\text{II}}\text{Y}^{2-}$ a $\text{V}^{\text{II}}\text{YO}^{\text{H}^3-}$ ($\text{cm}^2 \text{mmol}^{-1}$).

Komplex trojmocného vanadu VY^- patří k nejpevnějším komplexům kyseliny ethylendiamintetraoctové. Jeho konstanta nestálosti činí:

$$K_n = \frac{[\text{V}][\text{Y}]}{[\text{VY}]} = 1,3 \cdot 10^{-26} \quad (\text{viz [1]}). \quad (5)$$

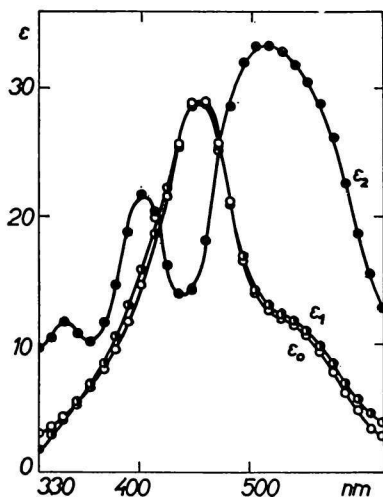
Roztoky ethylendiamintetraacetatovanaditanů jsou v kyselém a neutrálním

prostředí zabarveny hnědooranžově, v alkalickém prostředí červeně. Komplex trojmocného vanadu s kyselinou ethylendiamintetraoctovou je dostatečně stálý k oxidaci vzdušným kyslíkem, neboť oxidačně-redukční potenciál systému $VY^- - VOY^{2-}$ je posunut proti systému $V^{3+} - VO^{2+}$ téměř o 0,5 V ke kladnějším hodnotám. Pozoruhodná je také stálost tohoto komplexu v silně alkalickém prostředí: na rozdíl od práce [1] bylo zjištěno, že při koncentraci asi 10^{-2} M nedochází k rozkladu komplexu a srážení hydroxidu vanaditého ani při pH 12.

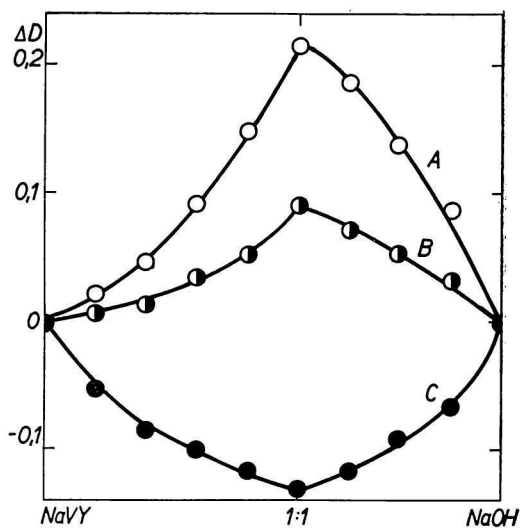
Dále bylo prokázáno, že komplexní anion VY^- se v roztoku v patrné míře protonizuje a vzniklá komplexní kyselina HVY je stálá i v tuhém stavu [9]. Její kyselá disociační konstanta při 25 °C a průměrné iontové síle $\mu = 3 \cdot 10^{-3}$ činí:

$$k_1 = (3,23 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}.$$

Odštěpením protonu z kyseliny HVY vzniká anion VY^- , který je převládající částicí v širokém oboru pH kolem neutrálního bodu. V alkalické oblasti aduje tento anion hydroxylovou skupinu a tvoří se částice $VYOH^{2-}$. Kyselá disociační konstanta tohoto hydroxokomplexu při 25 °C a průměrné iontové síle $\mu = 5 \cdot 10^{-3}$ činí:



Obr. 6. Molární absorptivity ϵ_0 , ϵ_1 a ϵ_2 částic $HV^{III}Y$, $V^{III}Y^-$ a $V^{III}YOH^{2-}$ ($\text{cm}^2 \text{mmol}^{-1}$).



Obr. 7. Isomolární série $NaV^{III}Y \leftrightarrow H_aOH$ při koncentraci $2 \cdot 10^{-2}$ M. Křivka A: 510 nm; křivka B: 410 nm; křivka C: 455 nm. Kvyety 1,00 cm; ΔD — viz obr. 4.

$$k_2 = (1,51 \pm 0,04) \cdot 10^{-10},$$

což je v dobrém souhlasu s hodnotou získanou dříve [1]. Další průběh titrační křivky při ještě vyšších hodnotách pH nasvědčuje tomu, že v systému se při těchto podmínkách tvoří další hydroxokomplex, zřejmě o složení $VY(OH)_2^{3-}$. Jeho koncentrace, vypočtená přímo z údajů pH-metrické titrace, je však i při nejvyšších hodnotách pH velmi malá a pohybuje se na hranici experimentální chyby.

Protože některé studované acidobazické disociace jsou provázeny výrazným změnami zabarvení, bylo provedeno kvantitativní vyhodnocení získaných spektrofotometrických dat. Reakce $HVY \rightleftharpoons H^+ + VY^-$ není provázena pozorovatelnou změnou zabarvení, a tedy vypočtené molární absorptivity ϵ_0 a ϵ_1 částic HVY a VY^- se ve studované oblasti vlnových délek podstatně neliší (obr. 6). Vznik monohydroxokomplexu $VYOH^{2-}$ byl potvrzen metodou isomolárních sérií (obr. 7). Z průběhu křivek je patrné, že výrazným maximum, resp. minimum se projevil pouze vznik monohydroxokomplexu.

Srovnáním hodnot kyselých disociačních konstanty hydroxokomplexu $VYOH^{2-}$, konstanty nestálosti aniontu VY^- a hydrolytické konstanty vanaditého iontu [14] je zřejmé, že částice $VYOH^{2-}$ disociuje prakticky výhradně na ionty VY^- a OH^- , kdežto její disociace na ionty VOH^{2+} a Y^{4-} je zcela zanedbatelná. V systému $V^{3+} - Y^{4-}$ ve vodném roztoku se tedy ustavují tyto acidobazické rovnováhy:



Hodnoty konstant:

$$\begin{array}{ll} k_1 = (3,23 \pm 0,03) \cdot 10^{-3} & pk_1 = 2,49 \pm 0,01 \\ k_2 = (1,51 \pm 0,04) \cdot 10^{-10} & pk_2 = 9,82 \pm 0,01 \\ k_3 \sim 10^{-14} & \end{array}$$

Z hodnot disociačních konstant byly vypočteny koncentrace částic HVY , VY^- a $VYOH^{2-}$ v jednotlivých tlumivých roztocích, s jejichž pomocí byly pak z hodnot absorbance roztoků $NaVY$ v závislosti na pH vypočteny molární absorptivity ϵ_0 , ϵ_1 a ϵ_2 těchto částic v oboru vlnových délek 330–600 nm. Vypočtené hodnoty molárních absorptivit jsou uvedeny na obr. 6.

Hodnoty vodivosti roztoků $LiVY$ v závislosti na koncentraci byly extrapolovány na nekonečné zředění (tab. 3) a z extrapolované hodnoty pak byla vypočtena pohyblivost aniontu VY^- , která při 25 °C činí:

$$l_{VY^-} = 28,3 \pm 0,5 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}.$$

Na rozdíl od údajů práce [1] se při studiu komplexů čtyřmocného vanadu s kyselinou ethylendiamintetraoctovou ukázalo, že anion VOY^{2-} , vznikající

Tabulka 3

Hodnoty specifické vodivosti σ , molární vodivosti Λ a molární vodivosti Λ_0 při nekonečném zředění různě koncentrovaných roztoků LiVY při 25 °C

| $c_{\text{LiVY M}}$ | $\sigma \cdot 10^4$ ohm ⁻¹ cm ⁻¹ | $\Lambda = 1000 \sigma/c$ ohm ⁻¹ cm ² val ⁻¹ | $\Lambda_0 = \Lambda - a\mu^{1/2}$ ohm ⁻¹ cm ² val ⁻¹ |
|---------------------|---|--|---|
| 0,128 | 60,0 | 46,8 | 70,0 |
| 0,064 | 34,3 | 53,6 | 66,9 |
| 0,032 | 18,4 | 57,5 | 64,9 |
| 0,016 | 9,55 | 59,7 | 66,9 |
| 0,008 | 4,94 | 61,8 | 69,0 |
| 0,004 | 2,53 | 63,3 | 65,6 |
| 0,002 | 1,28 | 63,9 | 65,5 |
| 0,001 | 0,644 | 64,4 | |

průměr: 67,0 ± 0,5

smíšením roztoků solí VO²⁺ a Y⁴⁻ a úpravou pH na hodnotu asi 7, aduje při okyselení ne pouze jeden, ale dva protony za vzniku komplexní kyseliny H₂VOY. Tato kyselina je stálá ve zředěném vodném roztoku, nedá se však izolovat v tuhém stavu [10]. Již z charakteru titrační křivky jejího roztoku hydroxidem sodným vyplynulo, že obě její kyselé disociační konstanty jsou si blízké, neboť křivka vykazuje pouze jeden inflexní bod při spotřebě dvou ekvivalentů louhu na jeden ekvivalent kyseliny. Obdobný závěr vyplývá i z charakteru křivky vodivostní. Příslušné disociační konstanty při 25 °C a $\mu = 0,2$ činí:

$$k_1 = (2,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}; \quad k_2 = (4,4 \pm 1,2) \cdot 10^{-4}.$$

Na rozdíl od postupného odštěpování protonů z kyseliny H₂VOY, které probíhá prakticky okamžitě, ustavuje se rovnováha pochodu, probíhajícího v alkalickém prostředí:



poměrně pomalu. Měřením rovnovážného pH roztoků, obsahujících NaOH a H₂VOY v ekvivalentním poměru 2 : 1 až 3 : 1 při různé celkové koncentraci (tab. 2), byly získány hodnoty pro výpočet příslušné konstanty nestálosti hydroxokomplexu

$$K = \frac{[\text{VOY}][\text{OH}]}{[\text{VOYOH}]}, \quad (6)$$

resp. třetí kyselé disociační konstanty kyseliny H₂VOY

$$k_3 = \frac{[\text{VOYOH}][\text{H}]}{[\text{VOY}]} = \frac{10^{-14}}{K}. \quad (7)$$

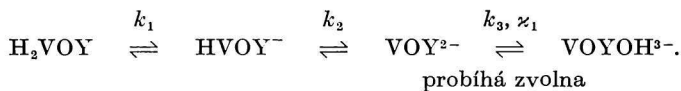
Při 25 °C a $\mu = 0,2$ činí:

$$k_3 = (2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}; \quad K = (4,97 \pm 0,23) \cdot 10^{-5}.$$

Dále byla vypočtena rychlostní konstanta α_1 reakce vzniku hydroxokomplexu ze složek. Výpočet byl proveden z experimentálních hodnot časové závislosti pH roztoků H_2VOY za přidání 2,5—3 ekvivalentů NaOH (tab. 1). Hodnota této rychlostní konstanty při 25 °C a $\mu = 0,2$ činí:

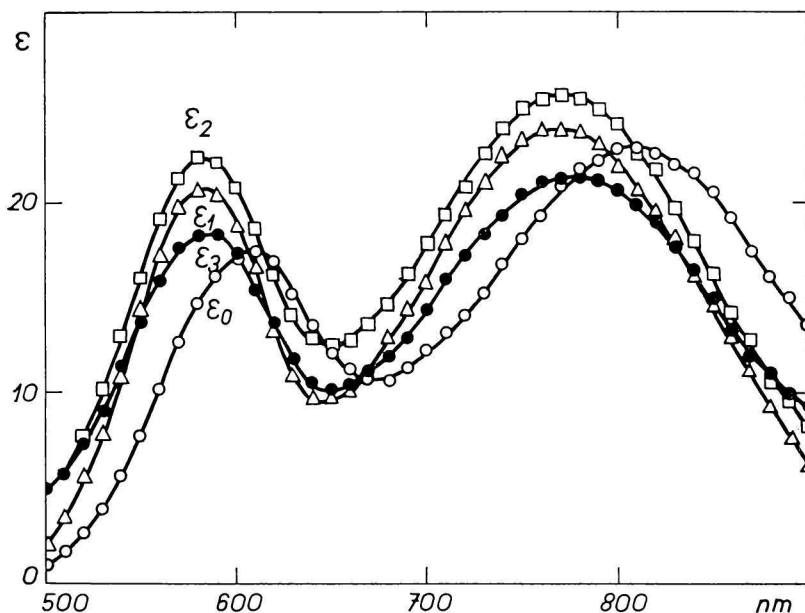
$$\alpha_1 = 0,253 \pm 0,008 \text{ s}^{-1} \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}.$$

V systému $VO^{2+} - Y^{4-}$ ve vodném roztoku se tedy ustavují tyto acidobazické rovnováhy:



Hodnoty konstant:

| | |
|--------------------------------------|------------------------|
| $k_1 = (2,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$ | $pK_1 = 2,68 \pm 0,02$ |
| $k_2 = (4,4 \pm 1,2) \cdot 10^{-4}$ | $pK_2 = 3,36 \pm 0,14$ |
| $k_3 = (2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}$ | $pK_3 = 9,70 \pm 0,02$ |
| $K = (4,97 \pm 0,23) \cdot 10^{-5}$ | $pK = 4,30 \pm 0,02$ |
| $\alpha_1 = 0,253 \pm 0,008$ | |



Obr. 8. Molární absorptivity ϵ_0 , ϵ_1 , ϵ_2 a ϵ_3 částic $H_2V^{IV}OY$, $HV^{IV}OY^-$, $V^{IV}OY^{2-}$ a $V^{IV}OYOH^{3-}$ ($\text{cm}^2 \text{ mmol}^{-1}$).

Ze změny spektra roztoků H_2VOY v závislosti na pH byly podobně jako u dvojmocného a trojmocného vanadu vypočteny molární absorptivity ϵ_0 , ϵ_1 , ϵ_2 , ϵ_3 částic H_2VOY , HVOY^- , VOY^{2-} a VOYOH^{3-} v rozmezí vlnových délek 500–900 nm (obr. 8). Z uvedených hodnot molárních absorptivit je zřejmé, že spektrum komplexu čtyřmocného vanadu s kyselinou ethyldiamintetraoctovou ve zkoumané oblasti vlnových délek závisí na pH podstatně méně než spektrum komplexu vanaditého.

Metodika výpočtu

Kyselá disociační konstanty komplexních kyselin byly vypočteny z hodnot pH, získaných při titraci roztoku kyseliny hydroxidem sodným. Přitom byla zpravidla nejprve uvažována pouze disociace do prvního stupně a získané hodnoty k_1 byly pak použity při výpočtu k_2 a podobně hodnoty k_2 při eventuálním výpočtu k_3 . Typickým příkladem je výpočet k_1 a k_2 kyseliny HVY: pro výpočet k_1 z experimentálních bodů před dosažením 1. ekvivalence bylo použito rovnic:

$$k_1 = \frac{[\text{H}][\text{VY}]}{[\text{HVY}]}, \quad (8)$$

$$c_V = [\text{HVY}] + [\text{VY}], \quad (9)$$

$$[\text{H}] + c_{\text{Na}} = [\text{VY}] + [\text{OH}] \quad (10)$$

s neznámými $[\text{HVY}]$, $[\text{VY}]$ a k_1 . Hranaté závorky označují aktuální koncentrace částic v roztoku, náboje částic jsou vynechány.

Pro výpočet k_2 z bodů mezi 1. a 2. ekvivalencí pak platí:

$$k_1 = \frac{[\text{H}][\text{VY}]}{[\text{HVY}]}, \quad (8)$$

$$k_2 = \frac{[\text{H}][\text{VYOH}]}{[\text{VY}]}, \quad (11)$$

$$c_V = [\text{HVY}] + [\text{VY}] + [\text{VYOH}], \quad (12)$$

$$[\text{H}] + c_{\text{Na}} = [\text{VY}] + 2[\text{VYOH}] + [\text{OH}] \quad (13)$$

s neznámými $[\text{HVY}]$, $[\text{VY}]$, $[\text{VYOH}]$ a k_2 .

U komplexní kyseliny H_2VOY nelze použít tohoto postupu, neboť k_1 a k_2 jsou si blízké. Proto byly vypočteny grafickou metodou Schwarzenbachovou [15].

Rovnovážná konstanta reakce (C), resp. konstanta nestálosti hydroxokomplexu, byla vypočtena z rovnovážných hodnot pH v alkalických roztocích Na_2VOY ze systému rovnic:

$$c_v = [\text{VOY}] + [\text{VOYOH}], \quad (14)$$

$$c_{\text{Na}} = 2[\text{VOY}] + 3[\text{VOYOH}] + [\text{OH}], \quad (15)$$

$$K = \frac{[\text{VOY}][\text{OH}]}{[\text{VOYOH}]} \quad (6)$$

s neznámými $[\text{VOY}]$, $[\text{VOYOH}]$ a K .

Rychlostní konstanta κ_1 pro reakci (C) byla vypočtena řešením diferenciální rovnice pro tento typ reakcí (zvratné reakce 2. řádu). Rovnice má obecný tvar:

$$\frac{dx}{d\tau} = \kappa_1(a - x)(b - x) - \kappa_2x, \quad (16)$$

kde x značí aktuální koncentraci částic VOYOH^{3-} v čase τ . Tato aktuální koncentrace byla nalezena ze vztahu

$$x = c_{\text{Na}} - 2c_v - [\text{OH}], \quad (17)$$

který plyne z rovnic (14) a (15); a , b jsou počáteční koncentrace částic VOY^{2-} a OH^- ; $\kappa_1/\kappa_2 = K$. Integrováním diferenciální rovnice (16) v příslušných mezích, úpravou a převedením přirozeného logaritmu na dekadický se získá konečná rovnice pro rychlostní konstantu κ_1 ve tvaru

$$\kappa_1 = \frac{2,303 K}{\tau \cdot f(K)} \log \frac{K[2ab - x(a + b)] - x(1 - f(K))}{K[2ab - x(a + b)] - x(1 + f(K))}, \quad (18)$$

kde

$$f(K) = \sqrt{K^2(a - b)^2 + 2K(a + b) + 1}. \quad (19)$$

Do této rovnice byly dosazeny hodnoty z 12 experimentálních bodů. Vypočtené hodnoty κ_1 jsou uvedeny v tab. 1.

Extrapolace molární vodivosti Λ na nekonečné zředění byla provedena podle rovnice paraboly (viz např. [16]):

$$\Lambda = \Lambda_0 + a\mu^{1/2}, \quad (20)$$

kde μ je iontová síla roztoku.

Jednotlivé vypočtené hodnoty vždy ze dvojice koncentrací 0,128—0,064 m; 0,064—0,032 m atd. jsou uvedeny spolu s experimentálními hodnotami specifické a molární vodivosti při jednotlivých koncentracích LiVY v tab. 3. Po odečtení pohyblivosti kationtu Li^+ , která činí 38,7 při 25 °C (viz [17]), získá se pohyblivost aniontu VY^- při této teplotě.

Závěrem děkuji prof. dr. S. Škramovskému, DrSc., za zájem, kterým provázel vznik a pokračování této práce.

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМ ДВУХВАЛЕНТНЫЙ, ТРЕХВАЛЕНТНЫЙ,
ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНЫЙ ВАНАДИЙ—ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНАЯ
КИСЛОТА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Я. Подлагова

Кафедра неорганической химии Естественного факультета, Карлов университет,
Прага

Кондуктометрически, *pH*-метрически и спектрофотометрически изучались системы двухвалентный, трехвалентный и четырехвалентный ванадий—этилендиаминтетрауксусная кислота—гидроокись натрия в разбавленном водном растворе. На основе полученных данных были рассчитаны константы диссоциации комплексных кислот $H_2V^{II}Y$, $HV^{III}Y$, $H_2V^{IV}OY$ и молярное поглощение этих кислот и их анионов. Также была рассчитана константа скорости образования гидроксокомплекса $V^{IV}OYOH^{3-}$ из составных компонентов и подвижность комплексного аниона $V^{III}Y^-$.

Preložila T. Dillingerová

STUDIUM DER SYSTEME V(II), V(III), V(IV)—
—ÄTHYLENDIAMINTETRAESSIGSÄURE IN WÄSSRIGER LÖSUNG

J. Podlahová

Lehrstuhl für anorganische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
an der Karls-Universität, Praha

Es wurden die Systeme V(II), V(III), V(IV)—Äthylendiamintetraessigsäure—
—Natriumhydroxid in verdünnten wäßrigen Lösungen mittels *pH*-Messung, Leitfähigkeitbestimmung und Spektrophotometrie studiert. Aus den erhaltenen Ergebnissen wurden einerseits die Dissoziationskonstanten der komplexen Säuren $H_2V^{II}Y$, $HV^{III}Y$ und $H_2V^{IV}OY$, andererseits die molaren Absorbtivitäten dieser Säuren und ihrer komplexen Anione berechnet. Ferner wurde die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion der Bildung von $V^{IV}OYOH^{3-}$ aus seinen Komponenten und die Beweglichkeit des komplexen Anions $V^{III}Y^-$ ermittelt.

Preložil V. Jesenák

LITERATURA

1. Schwarzenbach G., Šandera J., *Helv. Chim. Acta* **36**, 1089 (1953).
2. Pecsok R. L., Juvet R. S., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 1202 (1953).
3. Kopanica M., Příbil R., *Sborník celostátní pracovní konference o analytické chemii*, 74. Praha 1952.
4. Micka K., Tockstein A., *Chem. listy* **48**, 648 (1954).
5. Sawyer D. T., Tackett J. E., *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2390 (1963).
6. Jörgensen C. K., *Acta Chem. Scand.* **9**, 1362 (1955).
7. Jörgensen C. K., *Acta Chem. Scand.* **11**, 73 (1957).
8. Podlaha J., Podlahová J., *Collection Czech. Chem. Commun.* **29**, 3164 (1964).
9. Podlahová J., *Collection Czech. Chem. Commun.* (v tisku).

10. Podlahová J., *Collection Czech. Chem. Commun.* (v tisku).
11. Číhalík J., *Potenciometrie*, 172. Nakladatelství ČSAV, Praha 1961.
12. Seifert H. J., *Z. anorg. Chem.* **315**, 56 (1962).
13. Frei V., *Z. Chem.* **3**, 70 (1963).
14. Bjerrum J., Schwarzenbach G., Sillén L. G., *Stability Constants II*, 82. Interscience Publishers, London 1958.
15. Schwarzenbach G., Willi A., Bach R. O., *Helv. Chim. Acta* **30**, 1303 (1947).
16. Rai A. K., Mehrotra R. C., *Z. phys. Chem. (Frankfurt)* **29**, 237 (1961).
17. Landolt—Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen*, Erg.-Bd. II, 1061. Springer-Verlag, Berlin 1931.

Do redakcie došlo 20. 6. 1964
V revidovanej podobe 9. 3. 1965

Adresa autora:

Prom. chem. Jana Podlahová, CSc., Katedra anorganické chemie PFKU, Praha 2, Albertov 2030.