

KARL FRIEDRICH JAHR, JOACHIM FUCHS und FRITZ PREUSS

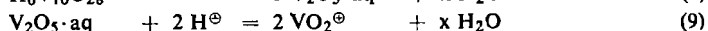
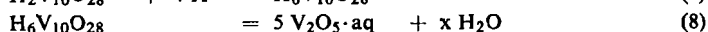
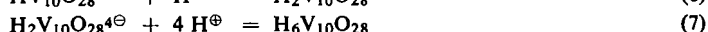
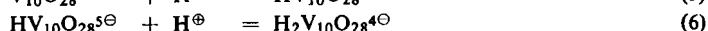
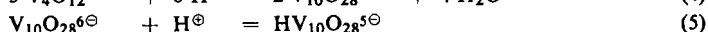
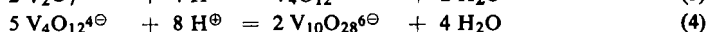
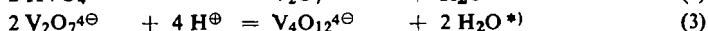
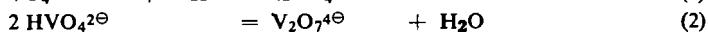
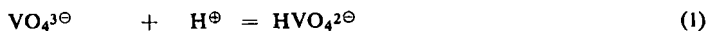
Über Einschlußkomplexe mit Decavanadationen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität, Berlin

(Eingegangen am 9. August 1962)

Durch Leitfähigkeitstitrationsen wird gezeigt, daß das Decavanadation, $V_{10}O_{28}^{6-}$, Komplexe mit Kationen bildet. Die Komplexbeständigkeit hängt dabei wesentlich vom Ionenradius des Kations ab. Es wird angenommen, daß das Decavanadation etwa kugelförmigen Bau hat und einen Hohlraum besitzt, in den ein hydratisiertes Kation unter Bildung eines *Einschlußkomplexes* eindringen kann. Durch die Feldwirkung des umhüllenden sauerstoffreichen Polyanions wird Wasserstoff des Hydratwassers am Kation acid. Dadurch wird das Decavanadation zur Bildung höherbasischer Salze befähigt. — Für die Decavanadinsäure wird ein Strukturmodell vorgeschlagen.

In Vanadatlösungen treten in Abhängigkeit vom pH Ionen mit verschiedener Teilchengröße auf. Nach dem heutigen Wissensstande bestehen in Vanadatlösungen folgende Gleichgewichte:



Die Gleichgewichte (2) und (8) hängen nicht von der Wasserstoffionen-, sondern von der Vanadinkonzentration ab.

Das orangefarbene Decavanadation, mit dessen Reaktionen sich die vorliegende Arbeit beschäftigt, wurde von folgenden Autoren übereinstimmend als zehnfach kondensiertes Teilchen erkannt: von F. J. C. ROSSOTTI und H. ROSSOTTI³⁾ durch Gleichgewichtsstudien auf der Grundlage potentiometrischer und spektrophotometrischer Messungen, von G. SCHWARZENBACH und Mitarb.^{4,5)} durch salzkryoskopische Messungen und potentiometrische Untersuchungen in einer Strömungsapparatur, von K. F. JAHR und L. SCHOEPP⁶⁾ durch salzkryoskopische Untersuchungen,

*) N. INGRI und F. BRITO¹⁾ sowie E. THILO und K. SCHILLER²⁾ halten das Metavanadation für trimer.

¹⁾ Acta chem. scand. **13**, 1971 [1959].

²⁾ Z. anorg. allg. Chem. **310**, 261 [1961].

³⁾ Acta chem. scand. **10**, 957 [1956].

⁴⁾ J. MEIER und G. SCHWARZENBACH, Chimia [Zürich] **12**, 328 [1958]; Helv. chim. Acta **40**, 907 [1957].

⁵⁾ G. PARISSAKIS und G. SCHWARZENBACH, Helv. chim. Acta **41**, 2425 [1958].

⁶⁾ Z. Naturforsch. **14b**, 467 [1959].

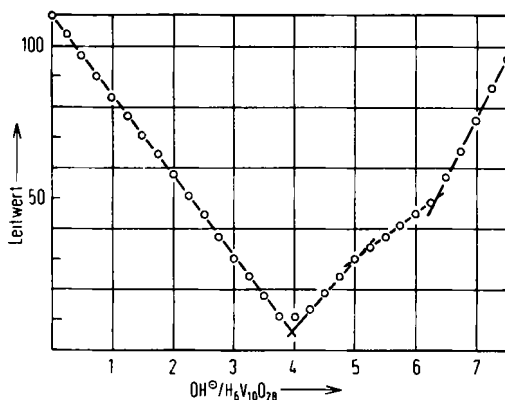
von R. V. RUSSELL und J. E. SALMON⁷⁾ durch Versuche an Ionenaustauschern, von O. GLEMSER und E. PREISLER⁸⁾ durch Untersuchungen mit der Ultrazentrifuge sowie von F. CHAUVEAU⁹⁾ durch Auswertung potentiometrischer Titrationskurven nach der Methode der potentiometrischen Flächen¹⁰⁾.

DARSTELLUNG DER DECAVANADINSÄURE

Die freie Decavanadinsäure läßt sich durch Lösen von Vanadinpentoxid in verdünntem Wasserstoffperoxid darstellen. Hierbei entsteht nach K. F. JAHR¹¹⁾ primär eine Lösung der gelben Diperoxoorthovanadinsäure, $\text{H}_3\text{VO}_2(\text{OO})_2$, die jedoch sehr bald unter Sauerstoffabgabe zerfällt. Das überschüssige Wasserstoffperoxid wird katalytisch zersetzt, und es entsteht, vermutlich durch Kondensation intermediär gebildeter freier Orthovanadinsäure, eine orangefarbene Lösung der Decavanadinsäure. Ferner ist es möglich, die Säure durch Ionenaustausch¹²⁾ aus ihren Alkalisalzen darzustellen. Dabei ist jedoch zu beachten, daß wegen des Gleichgewichtes zwischen der Decavanadinsäure und dem Dioxovanadin(V)-Ion, VO_2^\oplus , am sauren Ionenaustauscher Vanadin in kationischer Form festgehalten werden kann.

EIGENSCHAFTEN DER DECAVANADINSÄURE

Bei der konduktometrischen oder potentiometrischen Titration der Decavanadinsäure mit Natronlauge beobachtet man drei Neutralisationspunkte nach Verbrauch von 4, 5 und 6 OH^\ominus pro Decavanadinsäure (Abbild. 1). Sie ist demnach als 6-basige



Abbild. 1
Konduktometrische Titration
von 10 ml Decavanadin-
säure (0.01 m an V_2O_5)
mit 0.1 n NaOH

Säure, $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$, zu formulieren. Vier H^\oplus dissoziieren gleich stark, die beiden restlichen sind schwächer und dissoziieren stufenweise. Wie der Titrationsverlauf erwarten läßt, sind drei Reihen von Alkalidecavanadaten darstellbar mit der Zusammensetzung $\text{Me}_6^{\text{I}}\text{V}_{10}\text{O}_{28}$, $\text{Me}_5^{\text{I}}\text{HV}_{10}\text{O}_{28}$ und $\text{Me}_4^{\text{I}}\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}$. Die aus wäßriger Lösung

7) J. chem. Soc. [London] 1958, 4708.

8) Z. anorg. allg. Chem. 303, 303 [1960].

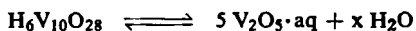
9) C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 247, 1120 [1958]; Bull. Soc. chim. France, Mém., Sér. 5 1960, 810.

10) J. LEFEBVRE, Journal Chim. physique 54, 553 [1957].

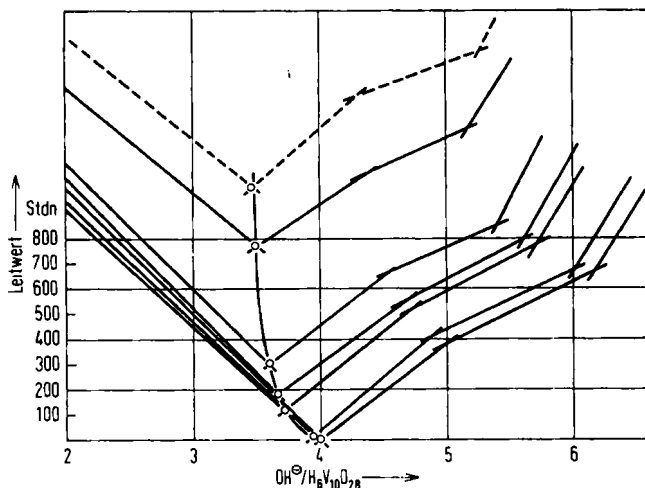
11) Naturforsch. Med. Dtschl. 1939–1946, Band 25, S. 176 ff.

12) J. MAGEE und E. RICHARDSON, J. inorg. nuclear Chem. 15, 272 [1960].

kristallisierenden Salze enthalten stets größere Mengen Kristallwasser. Die Decavanadinsäure ist nur in verdünnter Lösung beständig. Zu Titrationsversuchen müssen frisch bereitete Lösungen verwendet werden, da beim Altern infolge des Gleichgewichtes:



merkliche Mengen an Vanadinpentoxidhydrat entstehen. Das so gebildete Oxidhydrat wird durch Natronlauge verhältnismäßig langsam abgebaut und daher bei der konduktometrischen Titration nicht miterfaßt. Bei einer gealterten Lösung sind daher die Schnittpunkte zugunsten niedrigerer Base-Säure-Verhältnisse verschoben. Abbild. 2 gibt die konduktometrische Titration verschieden stark gealterter Decavanadinsäurelösungen mit Natronlauge wieder. Der erste Schnittpunkt ist jeweils gegen die Alterungszeit als Parameter aufgetragen.



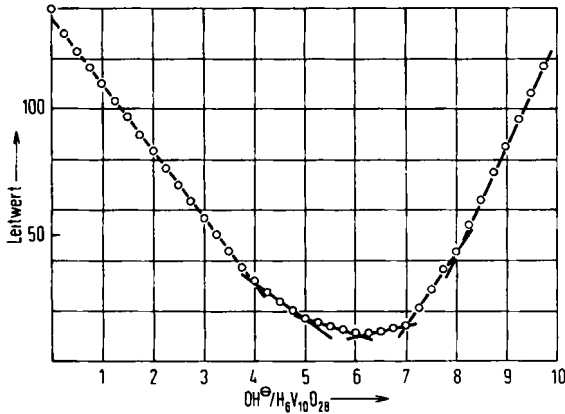
Abbild. 2. Konduktometrische Titration von 10 ccm verschieden stark gealterter Decavanadinsäurelösungen mit 0.1 n NaOH

Nach etwa 800 Stdn. ist bei einer Lösung der untersuchten Konzentration der Gleichgewichtszustand zwischen Decavanadinsäure und Vanadinpentoxidhydrat erreicht. Die gestrichelte Kurve der Abbild. 2 zeigt das Titrationsdiagramm eines gealterten Vanadinpentoxidhydrat-Sols gleicher Vanadinkonzentration. Vom Solzustand ausgehend, stellt sich das Endgleichgewicht zwischen Oxidhydrat und freier Säure bereits nach etwa 50 Stdn. ein.

TITRATION VON DECAVANADINSÄURE MIT NATRONLAUGE IN GEGENWART VON METALLIONEN

Titriert man Decavanadinsäure mit Erdalkalihydroxidlösungen oder setzt man der Säure ein neutrales Fremdsalz hinzu und titriert dann mit Natronlauge, so erhält man überraschenderweise Leitfähigkeitsdiagramme, die sich sehr wesentlich von dem in Abbild. 1 gezeigten Kurvenbild unterscheiden. Abbild. 3 zeigt die konduktometrische Titration von Decavanadinsäure mit Natronlauge in Gegenwart von Ba^{2+} .

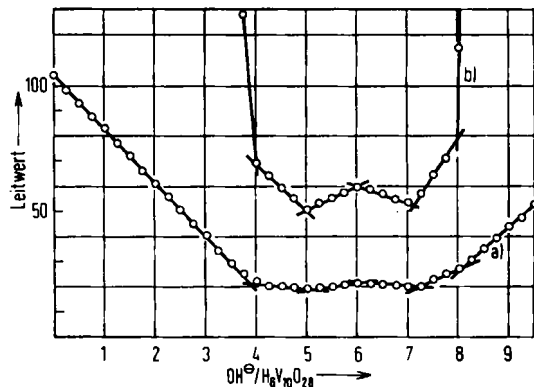
Die Leitfähigkeitsgeraden geben Schnittpunkte nach Zusatz von 4, 5, 6, 7 und 8 OH^\ominus pro Decavanadinsäure. Bei der Titration der Decavanadinsäure mit Natronlauge *ohne* Erdalkalisalzzusatz steigt die Leitfähigkeit nach Verbrauch von 4 OH^\ominus an, in Gegenwart von $\text{Ba}^{2\oplus}$ dagegen erst nach Verbrauch von 6 OH^\ominus . Ähnliche Leit-



Abbild. 3. Konduktometrische Titration von 10 ml Decavanadinsäure und 1 ml 0.1 n BaCl_2 -Lösung mit 0.05 n NaOH .

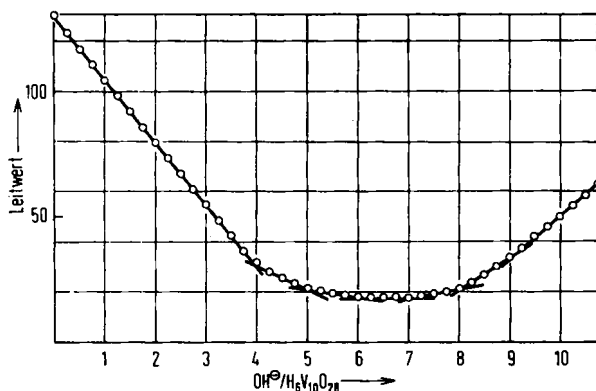
fähigkeitsdiagramme erhält man bei der Titration der Decavanadinsäure in Gegenwart von $\text{Sr}^{2\oplus}$, $\text{Ca}^{2\oplus}$ und $\text{Mg}^{2\oplus}$. Etwas unterschiedlich ist der Anstieg der einzelnen Leitfähigkeitsgeraden. Zahl und Lage der Schnittpunkte sind dagegen in allen Fällen gleich. Besonders deutlich lassen sie sich in einem Kurvenbild erkennen, das bei der Titration in Gegenwart von $\text{Sr}^{2\oplus}$ erhalten wurde (Abbild. 4). In Gegenwart von $\text{Be}^{2\oplus}$ erhält man bei der Basen-Titration der Decavanadinsäure noch einen weiteren Schnittpunkt der Leitfähigkeitsgeraden nach Zusatz von 9 OH^\ominus (Abbild. 5).

Abbild. 4
a) Konduktometrische Titration von 10 ml Decavanadinsäure und 1 ml 0.1 n $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ mit 0.05 n NaOH
b) zeigt einen Ausschnitt von a) bei stark erhöhter Meßempfindlichkeit



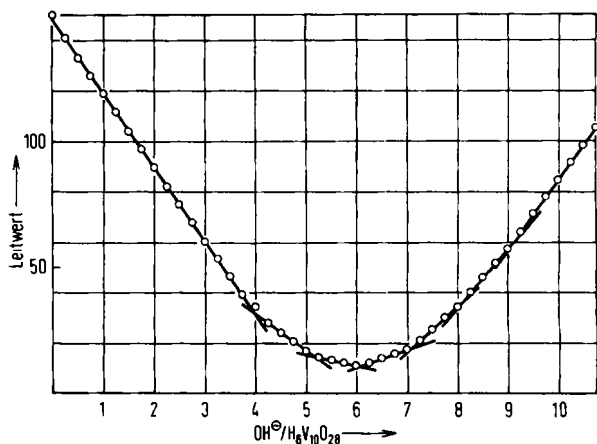
Schnittpunkte nach Zugabe von 4 bis 9 Äquivv. OH^\ominus erhält man auch bei Titrationen in Gegenwart von zweiwertigen Ionen der Nebengruppenelemente $\text{Cu}^{2\oplus}$, $\text{Zn}^{2\oplus}$,

Cd^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} und Ni^{2+} sowie in Gegenwart dreiwertiger Ionen. Diese beeinflussen in besonders charakteristischer Weise die Dissoziation der Decavanadinsäure.



Abbild. 5
Konduktometrische
Titration von 10 ml
Decavanadinsäure und 1 ml
 $0.1\text{ } n \text{ BeSO}_4$ mit $0.05\text{ } n \text{ NaOH}$

Die Leitfähigkeit nimmt bei der Basen-Titration bis zur Zugabe von 6 OH^- stark ab, also hat die Decavanadinsäure bei Anwesenheit dreiwertiger Ionen bis zu dieser Dissoziationsstufe die Eigenschaften einer starken Säure (Abbild. 6).

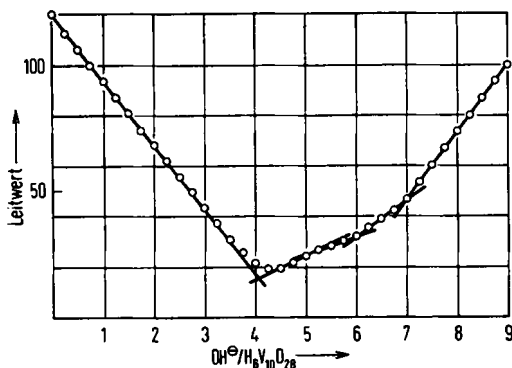


Abbild. 6
Konduktometrische
Titration von 10 ml
Decavanadinsäure und 1 ml
 $0.1\text{ } n \text{ La}(\text{NO}_3)_3$
mit $0.05\text{ } n \text{ NaOH}$

Auch einwertige Kationen können den Titrationsverlauf beeinflussen. Das gilt allerdings nur für die schweren Alkaliionen Cs^+ und Rb^+ . In Gegenwart von Li^+ , Na^+ und K^+ werden analoge Kurven wie in Abbild. 1 erhalten. Aus Abbild. 7 geht hervor, daß durch die Anwesenheit von Cs^+ (und Rb^+) bei der Titration ein zusätzlicher Schnittpunkt nach Verbrauch von 7 OH^- (beim Rb^+ etwa 6.7 OH^-) hervorgerufen wird.

Die Deutung der hier beobachteten Erscheinungen soll erst im Zusammenhang mit dem Ergebnis einer anderen, im nächsten Abschnitt beschriebenen Versuchsreihe diskutiert werden.

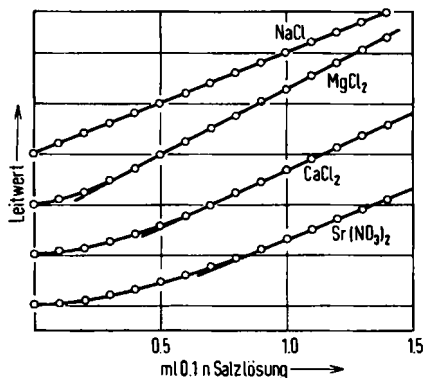
Abbild. 7
Konduktometrische
Titration von 10 ml
Decavanadinsäure
und 1 ml 0.1 n CsCl
mit 0.05 n NaOH



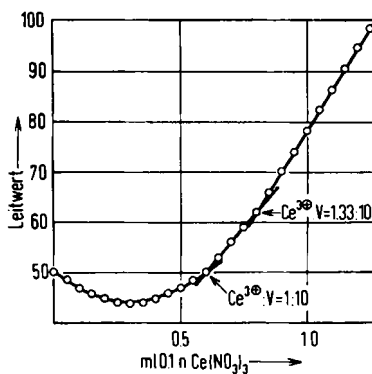
LEITFÄHIGKEITSÄNDERUNG VON DECAVANADATLÖSUNGEN BEI ZUSATZ VON EIN-, ZWEI- UND DREIWERSTIGEN KATIONEN

Bei Zugabe einer Alkalisalzlösung steigt die Leitfähigkeit einer Hexanatrium-decavanadatlösung erwartungsgemäß streng linear an. Dagegen beobachtet man bei Zugabe der Salzlösung eines *zweiwertigen* Kations, daß die Leitfähigkeit anfangs *nicht* linear zunimmt. Man erhält vor dem Einmünden in die Salzüberschußgerade einen durchgekrümmten Kurvenast (Abbild. 8). Beim Zutitrieren der Lösung eines dreiwertigen Kations nimmt die Leitfähigkeit sogar vorübergehend ab (Abbild. 9).

Die in der Abbild. 9 markierten Punkte, nämlich die Einmündung des gekrümmten Kurvenastes in ein geradliniges Teilstück und der Schnittpunkt dieses Teilstückes mit der Salzüberschußgeraden liegen stets bei den Molverhältnissen $\text{Me}^{3+} : \text{Vanadin} = 1 : 10$ und $1.33 : 10$, unabhängig davon, ob mit der Lösung eines Aluminium-, Lanthan- oder Cersalzes titriert wird und unabhängig von der Konzentration der vorgelegten Decavanadatlösung.



Abbild. 8. Konduktometrische Titration von 10 ml $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ -Lösung ($m/50$ an V) mit 0.1 n Salzlösung

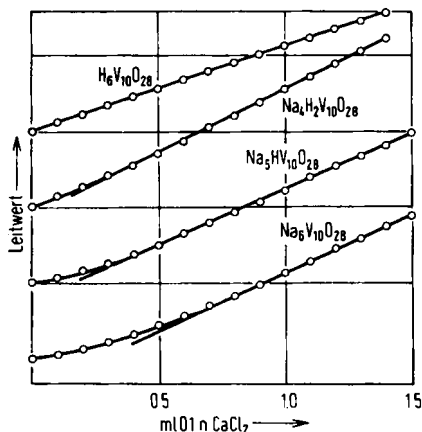


Abbild. 9. Konduktometrische Titration von 10 ml $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ -Lösung ($m/50$ an V) mit 0.1 n $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$

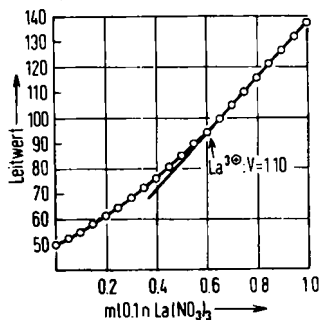
Bei der Titration mit Salzlösungen zweiwertiger Ionen ist kein genauer Ort für das Einmünden des gekrümmten Kurvenstückes (Abbild. 8) in die Salzüberschußgerade festzulegen. Die Lage des Einmündungspunktes ist für jedes zweiwertige Kation verschieden und verschiebt sich auch in Abhängigkeit von der Konzentration der Decavanadatlösung. Die Abweichung der Leitfähigkeitskurve von der Linearität ist bei den schweren Erdalkalitionen $\text{Ba}^{2\oplus}$ und $\text{Sr}^{2\oplus}$ viel stärker als beim $\text{Mg}^{2\oplus}$ oder bei den zweiwertigen Ionen der Nebengruppen-elemente, z. B. $\text{Zn}^{2\oplus}$.

Stark abhängig ist der Verlauf dieser Leitfähigkeitstitrationen vom pH der vorgelegten Decavanadatlösung. Abbild. 10 zeigt die Titration äquimolekularer Lösungen von $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$, $\text{Na}_5\text{HV}_{10}\text{O}_{28}$, $\text{Na}_4\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ und $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ mit Calciumchloridlösung. Bei der Salzlösung mit dem höchsten Base-Säure-Verhältnis ist die Leitfähigkeitskurve am stärksten gekrümmt. Die Leitfähigkeit der freien Säure erhöht sich bei Zugabe von CaCl_2 streng linear.

Bei der Titration von Decavanadinsäure mit Salzlösungen dreiwertiger Ionen tritt zwar kein Minimum auf, aber die Leitfähigkeitskurve ist gekrümmt und mündet beim Molverhältnis $\text{Me}^{3\oplus} : \text{Vanadin} = 1 : 10$ in die Salzüberschußgerade ein (Abbild. 11).



Abbild. 10. Konduktometrische Titration von Decavanadatlösungen verschiedener Base-Säure-Verhältnisse mit 0.1 n CaCl_2



Abbild. 11. Konduktometrische Titration von freier Decavanadinsäurelösung mit $0.1\text{ n La(NO}_3)_3$

DEUTUNG DER MESSERGEBNISSE

Der bei den zuletzt beschriebenen Messungen beobachtete gekrümmte Kurvenverlauf läßt sich nur durch eine Komplexbildung des Decavanadations mit zwei- und dreiwertigen Kationen deuten. Bei der Titration der Decavanadatlösung mit Salzlösungen dreiwertiger Ionen kommt das Leitfähigkeitsminimum dadurch zustande, daß die elektrische Ladung des Decavanadations durch das Abfangen der Kationen unter Komplexbildung vermindert wird. Die Komplexbildung ist abgeschlossen, wenn die Leitfähigkeitskurve in die Elektrolytgerade übergeht. Aus der Lage des Einmündungspunktes läßt sich das Verhältnis der pro Decavanadation komplex gebundenen Kationen errechnen, sofern die Komplexbildung vollständig ist. Bei der Titration mit Salzlösungen dreiwertiger Ionen ist die Lage dieses Punktes absolut unabhängig von der Konzentration und vom pH der vorgelegten Decavanadatlösung. Die Komplex-

bildung mit dreiwertigen Kationen in Lösung ist demnach weitgehend vollständig. Die Lage des Schnittpunktes im Leitfähigkeitsdiagramm beweist die Bildung von (1 : 1)-Komplexen zwischen dem Kation und dem Decavanadation. Der Schnittpunkt beim Verhältnis 1.33 Me^{3+} pro Decavanadation in der in Abbild. 9 gezeigten Kurve läßt sich zur Zeit noch nicht deuten.

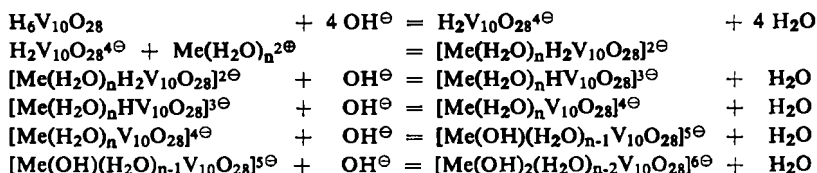
Die Komplexbildung mit zweiwertigen Kationen ist dagegen unvollständig. Überraschenderweise bilden die schweren Erdalkalimetalle, deren Neigung zur Komplexbildung normalerweise sehr gering ist, stabilere Komplexe als die zweiwertigen Übergangsmetalle. Die Komplexstabilität hängt also sehr wesentlich von der Ionengröße ab, und das spricht dafür, daß die Komplexbildung durch einen *Einschlußeffekt* überlagert wird. Das ist auch insofern einleuchtend, als die Bildung eines (1 : 1)-Komplexes in Lösung zwischen dem großen Decavanadation und einem im Verhältnis zu diesem sehr kleinen Kation nur dann zu einem symmetrisch gebauten Teilchen führen kann, wenn das Kation zentral in das Decavanadation eingebaut wird. In diesem Falle muß aber die Komplexstabilität zweifellos vom Ionenradius des eingeschlossenen Kations abhängig sein, da die Größe des vom Decavanadation zur Verfügung gestellten Einschlußraumes feststeht.

Das Decavanadation hat man sich demnach als etwa kugelförmig gebautes Teilchen mit Innenhohlraum vorzustellen. Die Auffassung, daß Polyanionen in Lösung kugelförmig gebaut sind, wurde u. a. bereits von A. ROSENHEIM und Mitarbb., G. JANDER und K. F. JAHR, sowie L. PAULING vertreten.

Durch die Annahme eines im Zentrum des Polyanions gebundenen Kations lassen sich die Ergebnisse der Titration der Decavanadinsäure in Gegenwart von Fremdionen (Abbild. 3 bis 8) deuten.

Es ist bekannt, daß bei Einschlußverbindungen ein sauerstoffreiches Wirtsmolekül einen acidifizierenden Einfluß auf das Gastmolekül ausübt. Das haben Untersuchungen an Einschlußverbindungen von Farbindikatoren in Cyclodextrinen (F. CRAMER¹³), W. BROSER¹⁴) gezeigt. Auch bei Chelatkomplexen läßt sich dieser acidifizierende Einfluß (Acidwerden alkoholischer Hydroxylgruppen z. B. im Fehling-Komplex, Bildung von starken Alkoxysäuren) feststellen. Das Auftreten von Schnittpunkten nach Zugabe von mehr als 6 OH^- bei der Titration der Decavanadinsäure in Gegenwart von Fremdionen läßt sich auf den gleichen Effekt zurückführen: das Decavanadation bindet komplex ein hydratisiertes Kation. Unter dem Einfluß der Komplexbildung wird ein Teil des Wasserstoffs im eingebauten $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_n]^{z+}$ acid.

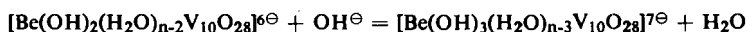
Die bei der Titration der Decavanadinsäure mit Natronlauge in Gegenwart von Erdalkalitionen beobachteten Leitfähigkeitsänderungen (Abbild. 3) lassen sich demnach formelmäßig etwa folgendermaßen deuten:



¹³) Einschlußverbindungen, S. 87, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1954.

¹⁴) Z. Naturforsch. 8b, 722 [1953].

Es resultieren also komplexe Decavanadationen, die 1 *Molekül* Erdalkalihydroxid eingeschlossen enthalten. Weitere Wasserstoffatome des am Erdalkalikation gebundenen Hydratwassers können unter dem Einfluß von überschüssigen OH^\ominus nicht mehr acid werden. Eine Ausnahme bietet das Berylliumhydroxid, das noch ein weiteres Wasserstoffatom als H^\oplus abdissoziieren kann. Es entsteht ein komplexes Decavanadation, das ein Beryllation eingeschlossen enthält:



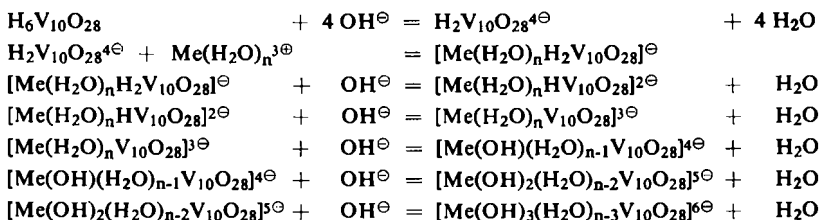
Diese Reaktion erklärt den weiteren Schnittpunkt im Leitfähigkeitsdiagramm nach Zusatz von 9 OH^\ominus zur Decavanadinsäure (Abbild. 5).

Ebenso wie das $\text{Be}^{2\oplus}$ verhalten sich die zweiwertigen Ionen der Übergangsmetalle. So lassen sich die komplexen Decavanadationen:



nachweisen.

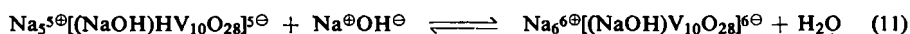
Die Schnittpunkte bei der Leitfähigkeitstitration der Decavanadinsäure mit OH^\ominus in Gegenwart dreiwertiger Ionen lassen sich durch den Ablauf folgender Reaktionen erklären:



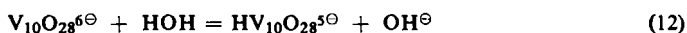
Die Titrationskurven der Decavanadinsäure mit Natronlauge in Gegenwart von Cs^\oplus und Rb^\oplus (Abbild. 7) zeigen, daß auch Alkaliionen vom Decavanadation komplex gebunden werden können. Beim Cs^\oplus ist die Komplexbildung bei der optimalen Hydroxylionenkonzentration praktisch vollständig. Es resultiert ein komplexes Ion der Zusammensetzung $[\text{Cs}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6\ominus}$. Die Sonderstellung des Cs^\oplus beweist erneut den Einfluß des Ionenradius des komplexbildenden Kations auf die Komplexstabilität und zeigt somit, daß die beschriebenen Ionen sowohl den Charakter von Komplex- als auch von Einschlußverbindungen haben. Wir schlagen deshalb vor, diese Verbindungen als *Einschlußkomplexe* zu bezeichnen. In geringem Maße sind auch die leichten Alkaliionen zur Komplexbildung mit Decavanadationen fähig. Eine genaue Betrachtung des Kurvenbildes, das man bei der Leitfähigkeitstitration der Decavanadinsäure mit Natronlauge erhält (Abbild. 1), zeigt, daß bis zum dritten Schnittpunkt etwas mehr als 6 OH^\ominus pro $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ verbraucht werden. Die Lage dieses Punktes ist dennoch absolut reproduzierbar, so daß angenommen werden muß, daß bereits in einer Lösung des Hexanatriumdecavanadates ein Gleichgewicht im Sinne der Gleichung:



besteht, das zwar weitgehend zugunsten der Reaktionspartner der linken Seite liegt, sich aber bei Zugabe von OH^\ominus nach rechts verschiebt, weil der Wasserstoff im $[(\text{NaOH})\text{HV}_{10}\text{O}_{28}]^{5\ominus}$, der schwach saure Eigenschaften hat, zum Teil neutralisiert wird.



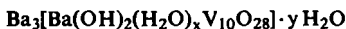
Der Gleichgewichtsvorgang (10), den man zweckmäßig als *innere Hydrolyse* bezeichnen kann, ist insofern äußerst interessant, als er die Erklärung dafür bietet, daß Alkalidecavanadatlösungen schwach sauer reagieren, während man eigentlich infolge einer normalen Hydrolyse (12)



eine schwach alkalische Reaktion erwarten sollte.

KRISTALLISIERTE HÖHERBASISCHE DECAVANADATE

Die Existenz komplexer Decavanadationen ist mit Sicherheit nicht auf den Lösungszustand beschränkt. Schon seit langem ist ein Bariumvanadat der Zusammensetzung $4\text{BaO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}^{15)}$ bekannt, das auf Grund seiner Eigenschaften zweifellos als Decavanadat anzusprechen und demnach als



zu formulieren ist.

Als komplexes Decavanadation ist sicher auch das von A. MORETTE und N. STRUPLER¹⁶⁾ beschriebene Natrium-kupfer-vanadat der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{CuO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{aq}$ aufzufassen, das von den Autoren als Pentavanadat formuliert wurde. Da keine Veranlassung mehr für die Annahme eines Pentavanadations besteht, schlagen wir für dieses Salz die Formulierung



vor. Diese Formulierung steht durchaus im Einklang mit dem Befund von MORETTE und STRUPLER, daß beim thermogravimetrischen Abbau der kristallwasserhaltigen Verbindung 1 Mol. Wasser pro 5 Vanadinatome besonders fest gebunden bleibt, was auch diese Autoren veranlaßt hat, es als Konstitutionswasser zu deuten.

G. SCHWARZENBACH und G. GEIER¹⁷⁾ haben die Darstellung von zwei Decavanadaten der Zusammensetzung



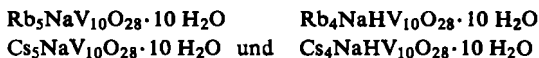
beschrieben. Beide Salze enthalten nur ein einziges Na^\oplus pro Decavanadat im Kristallgitter. Nach Ansicht der Autoren muß für dieses Alkaliion „eine besonders passende Koordinationsenklave“ im Kristallgitter vorhanden sein. Man kann dieses Na^\oplus nicht

¹⁵⁾ G. JANDER und K. F. JAHR, Z. anorg. allg. Chem. **211**, 49 [1933].

¹⁶⁾ C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **249**, 236 [1959]; Bull. Soc. chim. France, Mém., Sér. 5 **1961**, 154.

¹⁷⁾ Helv. chim. Acta **44**, 859 [1961].

durch ein anderes Alkaliion ersetzen. Dagegen lassen sich an Stelle von K^{\oplus} Rubidium- oder Cäsiumionen einführen, wobei die Salze



gebildet werden. Die Tatsache, daß in diesen Salzen jeweils *ein* Natriumion eine Sonderstellung einnimmt, macht es wahrscheinlich, daß eine Beziehung zwischen diesen Verbindungen und den in Lösung nachgewiesenen Komplexen der Decavanadinsäure mit Alkaliionen besteht, obwohl sie kein höheres Base-Säure-Verhältnis als $0.6 Me_2O : 1 V_2O_5$ besitzen. Auffallend ist allerdings, daß im kristallisierten Zustand nur das Na^{\oplus} eingebaut wird, während in Lösung die schweren Alkaliionen am stärksten zur Komplexbildung neigen. Eine eindeutige Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten im kristallisierten und gelösten Zustand kann vorläufig nicht gegeben werden. Ergebnisse präparativer Arbeiten über weitere Decavanadate mit einem höheren Base-Säure-Verhältnis als 0.6 : 1 werden wir in Kürze mitteilen.

EIN STRUKTURMODELL FÜR DIE DECAVANADINSÄURE

Die Erkenntnis, daß das Decavanadatmolekül Einschlußkomplexe bildet und somit über einen Innenhohlraum verfügen muß, bietet einen Ansatzpunkt für Aussagen über die Struktur dieses Teilchens.

Das Decavanadation muß im Lösungszustand aus VO_4 -Tetraedern aufgebaut sein; denn es läßt sich leicht zeigen, daß ein Molekül der Zusammensetzung $Z_{10}O_{28}$ nicht mit einem Hohlraum konstruierbar ist, wenn trigonale Bipyramiden bzw. Pyramiden mit quadratischer Grundfläche (Koordinationszahl 5) oder Oktaeder (Koordinationszahl 6) als Bauelemente benutzt werden.

Je mehr Ecken (Sauerstoffatome) das einzelne Bauelement besitzt, umsomehr *gemeinsame* Ecken bzw. Kanten muß der aus diesen Bausteinen durch Kondensation entstandene Mehrkernkomplex haben. Um die Zusammensetzung $Z_{10}O_{28}$ zu erreichen, müssen entweder 10 ZO_4 -Tetraeder 12 Ecken oder 10 ZO_5 -Polyeder 22 Ecken oder 10 ZO_6 -Oktaeder 32 Ecken gemeinsam haben. Wenn Kantenbindungen entstehen, tritt an die Stelle von zwei Ecken eine Kante. Je dichter aber die Kondensation wird, umso geringer wird die Möglichkeit für die Entstehung eines Hohlraumes.

In den bis jetzt untersuchten kristallisierten orangefarbenen Polyvanadaten^{18,19)} und im Vanadinpentoxid²⁰⁾ besitzt das Vanadin eine höhere Koordinationszahl als vier. Es können aber bezüglich der Koordinationszahl kaum Rückschlüsse vom Kristall auf den Lösungszustand gezogen werden. So hat z. B. nach H. T. EVANS und Mitarbb. das Vanadin im wasserfreien Kaliummetavanadat, KVO_3 , die Koordinationszahl vier²¹⁾, dagegen im Monohydrat, $KVO_3 \cdot H_2O$, die Koordinationszahl fünf (trigonale Bipyramiden)²²⁾, obwohl beiden Salzen zweifellos das gleiche Anion zugrundeliegt.

18) A. BYSTROEM und H. T. EVANS JR., Acta chem. scand. 13, 377 [1959].

19) H. G. BACHMANN und W. H. BARNES, Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchem. 115, 215 [1961].

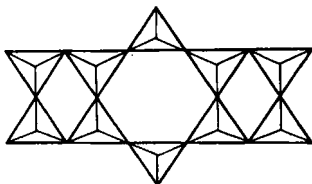
20) A. BYSTROEM, K. A. WILHELM und O. BROTZEN, Acta chem. scand. 13, 377 [1959].

21) H. T. EVANS JR. und S. BLOCK, Amer. Mineralogist 39, 327 [1954].

22) C. L. CHRIST, J. R. CLARK und H. T. EVANS JR., Acta crystallogr. [Copenhagen] 7, 801 [1954].

Mit Hilfe von Tetraedernmodellen ließen sich drei Anordnungsmöglichkeiten für ein Molekül der Zusammensetzung $Z_{10}O_{28}$ auffinden, die im folgenden diskutiert werden:

1. Das Doppelkettenmodell

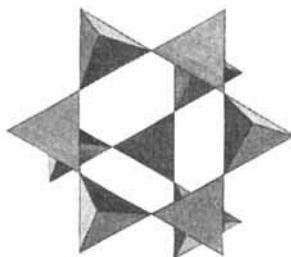


Abbild. 12
Doppelkettenmodell
für $Z_{10}O_{28}$

Es ist sehr unwahrscheinlich, daß das Decavanadation diese Form besitzt, obwohl eine ähnliche Struktur bereits von J. F. HAZEL, W. M. McNABB und R. SANTINI²³⁾ dafür vorgeschlagen wurde. Es ist nicht einzusehen, warum ein doppelkettenförmiges Molekül mit genau begrenzter Kettenlänge auftreten soll. Man müßte bei kettenförmiger Kondensation ein statistisches Gleichgewicht zwischen Molekülen mit verschiedener Kettenlänge erwarten. Dann könnte aber der mittlere Kondensationsgrad nicht über einen größeren pH-Bereich konstant sein, das Gleichgewicht müßte sich bei pH-Änderungen kontinuierlich verschieben. Ferner sollte das im Molekül erkennbare, aus 6 VO_4 -Tetraedern gebildete Ringsystem, nämlich ein Hexavanadation, in Lösung beständig sein.

2. Das Modell mit Adamantanstruktur

Abbild. 13
Modell für $Z_{10}O_{28}$
mit Adamantanstruktur

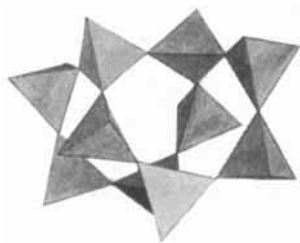


In diesem Modell sind vier aus je 6 Tetraedern gebildete Ringsysteme (Sesselform) zu einem kugelförmigen Körper vereinigt.

Der abgeschlossene räumliche Bau dieses Körpers würde die Hydrolysenunempfindlichkeit der Decavanadate gut erklären. Auch die Tendenz zur Innerkomplexbildung würde durch den Hohlraum des Körpers eine Erklärung finden. Dagegen ist bei dem hochsymmetrischen Bau nicht verständlich, warum die freie Decavanadinsäure in verschiedenen Stufen dissoziieren sollte. Ferner wäre zu erwarten, daß alle Decavanadate eine hochsymmetrische Kristallform haben, wenn dem Ion eine Adamantanstruktur zugrunde läge; sie kristallisieren aber monoklin oder triklin.

²³⁾ J. physic. Chem. **57**, 681 [1953].

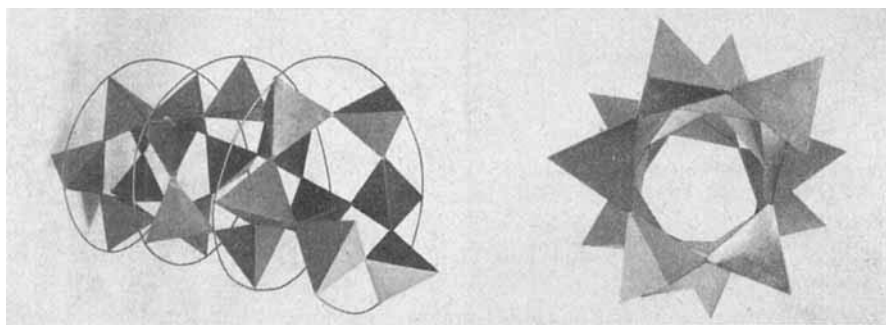
3. Das Modell aus Tetraedersechsringen mit Wannenform



Abbild. 14
Modell für $Z_{10}O_{28}$
aus Tetraedersechsringen
mit Wannenform

Durch Kombination von vier Tetraedersechsringen läßt sich noch ein weiteres symmetrisches Modell konstruieren. Es unterscheidet sich von dem Modell mit Adamantanstruktur dadurch, daß die Sechsringe nicht *Sessel-*, sondern *Wannenform* haben.

Mit Hilfe dieses Modells lassen sich die Eigenschaften der Decavanadinsäure am besten deuten: bezüglich ihrer gegenseitigen Bindung sind die 10 VO_4 -Tetraeder nicht gleichwertig. Es lassen sich drei Gruppen von Tetraedern unterscheiden. Zur 1. Gruppe gehören vier Tetraeder, die jeweils über drei Ecken mit den anderen verbunden sind und also nur noch je eine freie Ecke (O-Atom) besitzen. Zur 2. Gruppe zählen zwei Tetraeder, die mit je zwei Tetraedern der ersten Gruppe verknüpft sind. Sie haben also je zwei freie Ecken. Die restlichen vier Tetraeder bilden die dritte Gruppe. Sie sind auch nur mit zwei Tetraedern verbunden, aber jeweils mit einem Tetraeder der ersten und einem der eigenen Gruppe. Aus diesen Unterschieden läßt sich die Verschiedenheit der Dissoziationskonstanten der Säure $H_6V_{10}O_{28}$ ableiten: 4 H^+ dissoziieren stark, die beiden restlichen sind schwächer und dissoziieren stufenweise.



Abbild. 15. Modell für die Aneinanderreihung mehrerer $Z_{10}O_{28}$ -Aggregate (nach Abbild. 14) zu fortlaufender spiralförmiger Anordnung

Wie Abbild. 15 zeigt, besitzen die Tetraeder in dem Strukturmodell eine spiralförmige Anordnung. Mehrere Modelle lassen sich leicht unter Bildung einer fortlaufenden Spirale aneinanderreihen, wenn sie jeweils über drei Tetraederecken miteinander verbunden werden. Die diesem Vorgang entsprechende Kondensation würde zur Bildung eines $(V_2O_5)_n \cdot 3H_2O$ führen. Es könnten also auf diesem Wege gestreckte Vanadinpentoxidhydrat-Teilchen entstehen. Das bei der Alterung der freien Decavanadinsäure entstehende Vanadinpentoxidhydrat-Sol, das sich mit der Decavanadinsäure ins Gleichgewicht setzt, enthält bekanntlich stäbchenförmige Teilchen.

SCHLUSSBEMERKUNGEN

Zur Bildung von „Einschlußkomplexen“ sind, wie wir in neuester Zeit beobachtet haben, nicht nur Decavanadationen, sondern auch andere höher kondensierte Polyanionen fähig. Dabei können nicht nur hydratisierte Kationen, sondern auch Sauerstoffsäuren und sogar organische Farbindikatoren eingeschlossen werden. Wir werden darüber in Kürze berichten.

Einschlußkomplexe von Polyanionen mit Sauerstoffsäuren bilden höchstwahrscheinlich die Vorstufe für die Entstehung der bekannten Heteropolysäuren in wäßriger Lösung. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Die Durchführung der Untersuchungen ist durch die Gewährung von ERP-Mitteln und von Mitteln der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT wesentlich gefördert worden. Die Verfasser danken dafür sehr herzlich.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Meßanordnung für konduktometrische Titrations: Als Meßzelle für die konduktometrischen Titrations diente ein Gefäß von 35 mm Durchmesser mit zwei im Abstand von 30 mm angebrachten platinieren Platinelektroden (je 1.2 cm² Fläche). Alle Messungen wurden im Thermostaten bei 20° durchgeführt. Die Titerlösung wurde mit einer Mikrobürette abgemessen, deren zu einer langen Kapillare ausgezogene Spitze in die kräftig gerührte Meßlösung eintauchte. Die vorgelegte Lösung wurde mit aqua bidest. auf 70 ml (bei der in Abbild. 4 gezeigten Titration auf 35 ml) aufgefüllt. Als Meßgerät diente das direktanzeigende „Konduktoskop“, Type E 165, der Fa. Metrohm.

Decavanadinsäure (0.01 m an V₂O₅): 1.8190 g reinstes Vanadinpentoxid ($\frac{1}{100}$ Mol), dargestellt aus Ammoniummetavanadat, werden unter Zusatz von 25 ml phosphorsäurefreier H₂O₂-Lösung (30-proz.) in bidest. Wasser gelöst. Dann wird die Lösung auf 1000 ml aufgefüllt. Nach mehreren Tagen endet die Sauerstoffentwicklung, die Lösung der freien Decavanadinsäure ist für die Messungen bereit.

Vanadinpentoxidhydrat-Sol (0.01 m an V₂O₅): Durch Hydrolyse von Orthovanadinsäuretert.-butylester²⁴⁾ wird ein Vanadinpentoxidhydrat-Sol hergestellt. Sein Vanadiningehalt wird durch Titration mit Fe^{II}-Lösung unter Verwendung von N-methyl-diphenylamin-p-sulfonsaurem Natrium als Redoxindikator²⁵⁾ bestimmt. Durch Verdünnen der Sol-Lösung mit der ber. Wassermenge wird der gewünschte Vanadiningehalt eingestellt.

Hexanatriumdecavanadat-19-Wasser (Na₆V₁₀O₂₈·19 H₂O): 24.4 g Natriummetavanadat, NaVO₃, ($\frac{1}{5}$ Mol) werden in warmem Wasser gelöst. Die tropfenweise mit 4.8 g Eisessig ($\frac{2}{25}$ Mol) versetzte Lösung wird im Rotations-Vakuumverdampfer bis zur Bildung einer Kristallhaut eingeengt. Das orangefarbene Salz wird abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser und anschließend mit Äther gewaschen. Es wird einmal aus wenig warmem Wasser umkristallisiert und i. Vak. über Blaugel getrocknet.

Na₆V₁₀O₂₈·19 H₂O (1437.6) Ber. Na 9.59 V 35.44 Gef. Na 9.55 V 35.41

Zur Darstellung der verwendeten Meßlösung (0.02 m an V) wurden 2.875 g Na₆V₁₀O₂₈·19 H₂O ($\frac{1}{500}$ Mol) mit aqua bidest. zu 1000 ml gelöst. Der Vanadiningehalt wurde durch ferrometrische Titration bestimmt.

²⁴⁾ W. PRANDTL und L. HESS, Z. anorg. allg. Chem. **82**, 103 [1913].

²⁵⁾ J. KNOP und M. KNOPOVA, Z. analyt. Chem. **122**, 183 [1941].