

JOACHIM FUCHS<sup>1)</sup> und KARL FRIEDRICH JAHR

Zur Hydrolyse amphoterer Metallalkoxide, II<sup>2)</sup>

## Die Verseifung von Orthovanadinsäure-tert.-butylester in Gegenwart von schwachen Basen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 11. April 1963)

Die Hydrolyse von Orthovanadinsäure-tert.-butylester in Gegenwart von Basen liefert kristallwasserfreie Polyvanadate. In Gegenwart sehr schwacher organischer Basen (B), wie z. B. Acridin, entstehen orangefarbene Decavanadate der Formeln  $(\text{BH})_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ ,  $(\text{BH})_5\text{HV}_{10}\text{O}_{28}$  oder  $(\text{BH})_4\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}$  (B = Base). Ihre Zusammensetzung beweist, daß Decavanadinsäure kein Konstitutionswasser über die Formel  $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$  hinaus besitzt. — Bei der Esterhydrolyse in Gegenwart von Pyridin kann unter geeigneten Bedingungen ein (1:3)-Pyridiniumvanadat,  $[(\text{PyrH})\text{V}_3\text{O}_8]_n$ , entstehen. — In Gegenwart schwacher Basen (B), z. B. Ammoniak, führt die Hydrolyse zu farblosen Metavanadaten der Zusammensetzung  $[(\text{BH})\text{VO}_3]_n$ .

Die Voraussetzungen für die Entstehung von Polysäureverbindungen bei der Hydrolyse eines Metallsäureesters sind bei den Vanadin(V)-säureestern besonders günstig. Zwar werden diese Ester, ebenso wie andere Metallalkoxide, schließlich zum Oxidhydrat verseift, aber bei der sehr vorsichtig durchgeführten Hydrolyse des Äthyl-, Propyl- und Isoamylesters der Orthovanadinsäure konnten bereits von W. PRANDTL und L. HESS<sup>3)</sup> kondensierte Zwischenprodukte erfaßt werden. Auch bei der Hydrolyse des Phenylesters wurden von G. CANNERI und D. COZZI<sup>4)</sup> derartige Zwischenprodukte beobachtet. Alle diese Verbindungen sind sehr unbeständig und lassen sich nicht rein darstellen. Es sollte deshalb versucht werden, durch Zusatz einer Base bei der Hydrolyse<sup>2)</sup> des Vanadin(V)-säureesters die intermediär entstehenden Polyvanadinsäuren in stabile Verbindungen überzuführen.

### DARSTELLUNG UND REAKTIONEN DER VANADIN(V)-SÄUREESTER

Ester von Vanadin(V)-säuren wurden erstmalig von J. A. HALL<sup>5)</sup> durch Umsetzung von Silberorthovanadat mit Halogenalkylen in geringer Ausbeute erhalten:



Versuche von HALL<sup>5)</sup>, auf analoge Weise Ester der Pyro- und Metavanadinsäure herzustellen, waren erfolglos.

<sup>1)</sup> J. FUCHS, Dissertat., Freie Univ. Berlin 1960.

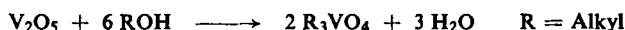
<sup>2)</sup> I. Mitteil.: K. F. JAHR und J. FUCHS, Chem. Ber. **96**, 2457 [1963], vorstehend.

<sup>3)</sup> Z. anorg. allg. Chem. **82**, 103 [1913].

<sup>4)</sup> Gazz. chim. ital. **74**, 13 [1944].

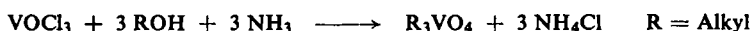
<sup>5)</sup> J. chem. Soc. [London] **51**, 751 [1887].

Eine bedeutend einfachere Darstellungsweise für Orthovanadinsäureester fanden 1913 W. PRANDTL und L. HESS<sup>3)</sup>, die diese Ester in guter Ausbeute beim Rückflußkochen von feinverteilter Vanadinpentoxid mit Alkoholen erhielten:



Versuche dieser Autoren, den Vanadin(V)-säure-äthylester durch Umsetzung von Vanadin-oxidchlorid,  $\text{VOCl}_3$ , mit Natriumäthylat herzustellen, schlugen fehl. Auf diesem Wege waren nur Dichlorvanadinsäure-monoäthylester  $\text{OV}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$  und Monochlorvanadinsäure-diäthylester  $\text{OV}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  erhältlich.

Dagegen konnten H. FUNK, W. WEISS und M. ZEISING<sup>6)</sup> zeigen, daß  $\text{VOCl}_3$  leicht mit Alkoholen unter Esterbildung reagiert, wenn Ammoniakgas eingeleitet wird:



Sie bemerkten ferner, daß sich einige Vanadin(V)-säureester durch Umesterung herstellen lassen. So bildet sich z. B. der Phenylester bei der Einwirkung von Phenol auf den Methylester in Benzol.

Eine neue, sehr einfache Darstellungsmethode besteht nach F. CARTAN und N. CAUGHLAN<sup>7)</sup> in der Umsetzung von Alkoholen mit Ammoniummetavanadat,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ . Das bei der Reaktion



entstehende Wasser wird durch Azeotropdestillation entfernt. Nach diesem Verfahren sollen Ester mit 60–90-proz. Ausbeute erhältlich sein.

Die Orthovanadinsäureester sind farblose bis gelbliche, unter Normalbedingungen teils kristallisierte, teils flüssige Verbindungen. Während die Ester primärer und sekundärer Alkohole äußerst hydrolysenempfindlich sind und schon durch geringste Wasserspuren gelb gefärbt werden, sind die Ester tertiärer Alkohole verhältnismäßig beständig. Bei der Einwirkung von wasserhaltigem Äthanol auf Orthovanadinsäure-äthylester in absolutem Äthanol entsteht eine gelbe Fällung, die sich bei Zugabe weiteren wasserhaltigen Äthans teilweise wieder auflöst, wobei sich die Lösung tiefrot färbt. Bei erneuter Wasserzugabe entsteht rotes Vanadinpentoxidhydrat. PRANDTL und HESS<sup>3)</sup> identifizierten die gelbe Verbindung durch Elementaranalyse als Metavanadinsäureester  $[\text{RVO}_3]_n$  und formulierten sie, in Anlehnung an die Auffassung von P. DÜLLBERG<sup>8)</sup> über die Natur der in wäßriger Lösung existierenden Polyvanadate und auf Grund einer kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung in Phenol, als Trivanadinsäureester  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{V}_3\text{O}_9$ . Die rote Farbe der Lösung führten sie auf die Bildung eines Hexavanadinsäureesters zurück. Eine reine Verbindung ließ sich aus der Lösung nicht isolieren. Da nach neuen Untersuchungen die Existenz von Tri- und Hexavanadationen in wäßriger Lösung sehr fragwürdig ist, wurde die Molekulargewichtsbestimmung des Metavanadinsäureesters in Phenol von uns wiederholt. Das Ergebnis von PRANDTL und HESS<sup>3)</sup> konnte nicht bestätigt werden. Die Gefrierpunktsdepression änderte sich bei Wiederholung der Messungen stetig, was offensichtlich auf eine Umesterungsreaktion zurückzuführen ist, wie sie von H. FUNK, W. WEISS und M. ZEISING<sup>6)</sup> bereits bei der Einwirkung von Phenol auf Orthovanadin-

<sup>6)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 296, 36 [1958].

<sup>7)</sup> J. physic. Chem. 64, 1756 [1960].

<sup>8)</sup> Z. physik. Chem. 45, 129 [1903].

säure-methylester beobachtet worden war. Der Ester löst sich in Phenol mit roter Farbe. Auch diese Farbänderung deutet auf eine Reaktion des Esters mit dem Lösungsmittel. Während sich die Orthovanadinsäureester anderer primärer und sekundärer Alkohole bei der Hydrolyse ebenso verhalten wie der Äthylester, fällt aus der Lösung des tert.-Butylesters in tert.-Butanol bei Zugabe von wenig Wasser enthaltendem tert.-Butanol kein Niederschlag. Erst nach Zusatz stark wasserhaltigen Lösungsmittels oder reinen Wassers fällt rotes Vanadinpentoxidhydrat, das bei weiterer Wasserzugabe eine kolloidale, zum Gel erstarrende Lösung bildet. Dieses Gel läßt sich durch weiteres Wasser leicht zu einem Sol peptisieren. Ein Polysäureester ist als Zwischenprodukt bei der Hydrolyse einer alkoholischen Lösung nicht faßbar. Dagegen entsteht beim Versetzen einer ätherischen oder benzolischen Lösung von Orthovanadinsäure-tert.-butylester (2 g Ester pro 100 ccm Lösungsmittel) mit wasserhaltigem Äther bereits nach Zugabe weniger Tropfen ein gelber Niederschlag, der sich bei weiterem Zusatz wasserhaltigen Äthers vermehrt, ohne daß sich seine Farbe oder die der Lösung ändert. Bei Zusatz wasserhaltigen Acetons zur Lösung des Esters in absolutem Äther, Benzol oder Aceton fällt ein roter Niederschlag. Die abfiltrierten, mit den entsprechenden reinen Lösungsmitteln ausgewaschenen Niederschläge färben sich — auch unter Stickstoff — nach einiger Zeit grünlich und verlieren an Gewicht. Die möglichst rasch durchgeführte Vanadinbestimmung dieser unbeständigen Substanzen ergab Werte von 81–85%, die C-Bestimmung 5.2–7.4%, (H 2.4–2.7%). Der hohe  $V_2O_5$ -Gehalt läßt darauf schließen, daß es sich um saure Vanadinsäureester handelt. Die tiefe Farbe deutet nicht auf Ortho-, sondern auf Polyvanadinsäureester hin.

Metavanadinsäure-tert.-butylester war durch Umsetzung von Thalliummetavanadat mit tert.-Butylchlorid erhältlich<sup>9)</sup>. Sein kryoskopisch bestimmtes Molgewicht entspricht der Formulierung  $(C_4H_9)_4V_4O_{12}$ . Von den durch Hydrolyse erhältlichen Metavanadinsäureestern<sup>3)</sup> primärer und sekundärer Alkohole unterscheidet er sich durch seine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln.

Die Metavanadinsäureester primärer und sekundärer Alkohole sind in den üblichen organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Wahrscheinlich sind sie hochmolekular und besitzen eine ähnliche Struktur wie die kristallisierten Metavanadate<sup>10)</sup>, die, soweit heute bekannt, aus makromolekularen Ketten aufgebaut sind. Im Gegensatz dazu entspricht der Metavanadinsäure-tert.-butylester (Mol.-Gew. gef. = 614) den offenbar aus Tetraederringen aufgebauten Metavanadationen,  $[V_4O_{12}]^{4-}$ , in wäßriger Lösung<sup>11)</sup>.

#### DIE HYDROLYSE VON ORTHOVANADINSÄURE-tert.-BUTYLESTER IN GEGENWART VON ANHYDROBASEN

Als Ausgangsprodukt für die folgenden Untersuchungen dient Orthovanadinsäure-tert.-butylester, der sowohl kristallisiert als auch in Lösung praktisch unbegrenzt haltbar ist. Die Ester primärer und sekundärer Alkohole dagegen zersetzen sich allmählich infolge einer Redoxreaktion, da fünfwertiges Vanadin ein starkes Oxydationsmittel ist. Die bei der Hydrolyse des Orthovanadinsäure-tert.-butylesters intermediär gebildete Orthovanadinsäure kondensiert zu Polyvanadinsäuren. Durch

<sup>9)</sup> K. F. JAHR und J. FUCHS, Z. Naturforsch. 14b, 468 [1959].

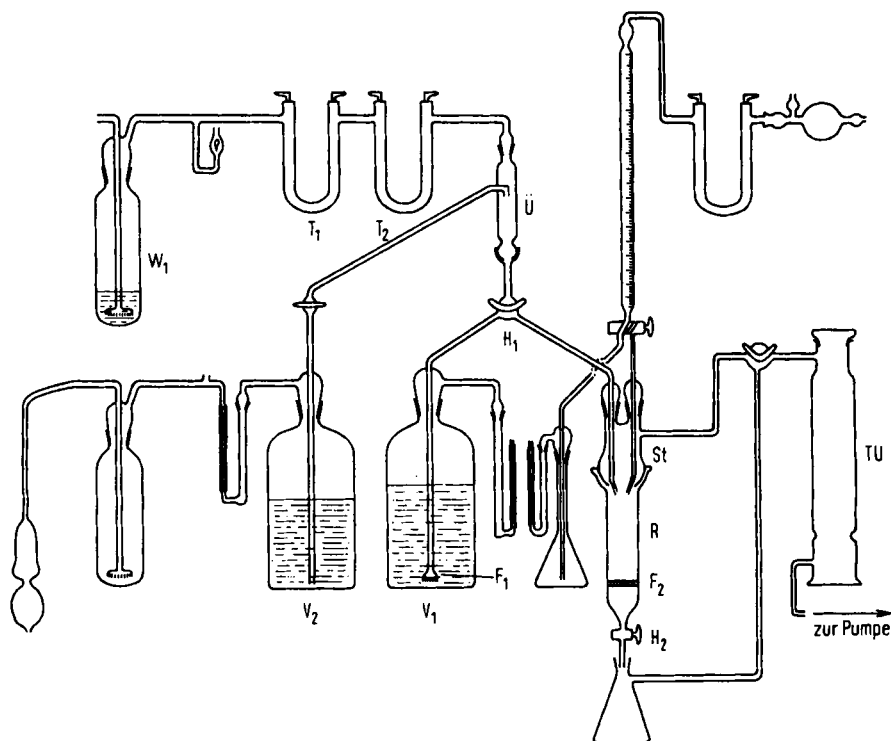
<sup>10)</sup> J. S. LUKESH, Acta crystallogr. [London] 3, 476 [1950].

<sup>11)</sup> K. F. JAHR und L. SCHOEPP, Z. Naturforsch. 14b, 467, 468 [1959].

die Anwesenheit einer Base während der Hydrolyse lassen sich diese Polysäuren durch Salzbildung fixieren. Die folgenden Untersuchungen zeigen, welche Typen von Polyvanadaten bei diesem Vorgang entstehen. Das Base-Säure-Verhältnis der gebildeten Verbindungen wird analytisch bestimmt und der Wasserverbrauch bei der Hydrolyse ermittelt. Die hierfür verwendete und im folgenden beschriebene Apparatur hat sich bereits für die Wasserbestimmung in organischen Lösungsmitteln nach K. F. JAHR und J. FUCHS<sup>12)</sup> bewährt.

### Beschreibung der Apparatur

Die Vorratsflasche  $V_1$  (s. Abbild.) enthält eine Lösung von Orthovanadinsäure-tert.-butylester und einer Anhydrobase in einem geeigneten organischen Lösungsmittel. Etwa vorhandenes Wasser reagiert sofort mit den Komponenten der Lösung unter Bildung eines Polyvanadates, das sich in der Flasche absetzt. Durch die Glasfritte  $F_1$  läßt sich durch Saugfiltration über den Dreiweghahn  $H_1$  eine nun absolut wasserfreie Lösung der Reaktionspartner über den Vorstoß  $St$  in das Reaktionsgefäß  $R$  leiten.  $St$  trägt ferner eine Bürette, aus der eine abgemessene Menge Lösungsmittel mit bekanntem Wassergehalt in das Gefäß  $R$  gebracht werden kann. Ein seitlicher Ansatz führt über den Trockenturm  $TU$  zur Saugpumpe. Das durch Hahn  $H_2$  verschlossene Reaktionsgefäß  $R$ , dessen Boden aus einer Fritte  $F_2$  besteht, ist durch ein Kugelschliffpaar mit  $St$  verbunden. Über den anderen Ansatz des Dreiweghahnes



Apparatur zur Hydrolyse von Orthovanadinsäure-tert.-butylester

<sup>12)</sup> Z. Naturforsch. 14b, 471 [1959]; Z. analyt. Chem. 176, 269 [1960].

H<sub>1</sub> läßt sich Luft durch das Reaktionsgefäß saugen, die zuvor die Trockenvorlagen W<sub>1</sub>, T<sub>1</sub> und T<sub>2</sub> passiert hat. Die gleiche Zuleitung gestattet ferner das Einsaugen von Waschflüssigkeit aus der Vorratsflasche V<sub>2</sub> über das Überlaufgefäß Ü in das Reaktionsgefäß.

Ein Überschuß der Ester-Base-Lösung wird im Reaktionsgefäß R durch das wasserhaltige Lösungsmittel hydrolysiert. Dabei wird die gleiche Arbeitstechnik angewendet, die bereits in unserer oben zitierten Veröffentlichung<sup>12)</sup> ausführlich beschrieben worden ist.

DIE HYDROLYSE VON ORTHOVANADINSÄURE-TERT.-BUTYLESTER IN GEGENWART  
SEHR SCHWACHER ORGANISCHER BASEN

Die Zahl schwacher organischer Basen, die bei der Hydrolyse des Orthovanadinsäureesters ohne Nebenreaktionen unter Salzbildung reagieren, ist wegen des starken Oxydationsvermögens des fünfwertigen Vanadins sehr begrenzt. In Gegenwart leicht oxydierbarer Basen bilden sich bei der Hydrolyse tieffarbige Niederschläge. So entsteht z. B. mit Diphenylamin eine grüne, mit Benzidin eine blaue und mit Anilin eine braunschwarze Fällung. Die Farben werden durch Oxydationsprodukte der betreffenden Basen bzw. durch Verbindungen mit vierwertigem (evtl. auch dreiwertigem) Vanadin hervorgerufen. Dagegen entstehen in Gegenwart von sehr schwachen *tertiären* Basen orangefarbene Niederschläge, so z. B. mit Chinolin, Acridin u. a. Das Base-Säure-Verhältnis dieser Verbindungen beträgt 0.4:1 bis 0.6:1. Am Beispiel des Acridinvanadats wird noch gezeigt werden, in welcher Weise die Zusammensetzung der Verbindungen innerhalb dieser Grenzen von der Art und dem Wassergehalt des zur Hydrolyse verwendeten organischen Lösungsmittels abhängt. Farbe und Zusammensetzung dieser Hydrolysenprodukte lassen darauf schließen, daß es sich um Salze der Decavanadinsäure handelt.

Orangefarbene Salze mit einem Base-Säure-Verhältnis zwischen 0.4:1 und 0.6:1 bilden sich in wäßriger Lösung im Bereich zwischen pH 2.5 und pH 6. Auf verschiedenen Wegen ließ sich feststellen<sup>11,13-17)</sup>, daß in diesen Lösungen Decavanadationen vorliegen. Die analytische Zusammensetzung der orangefarbenen, aus wäßriger Lösung kristallisierten Salze läßt sich durch die Formeln

$4 \text{ MeI}_2\text{O} \cdot 10 \text{ V}_2\text{O}_5 \cdot x \text{ aq} \cdot y \text{ H}_2\text{O}$ ,  $5 \text{ MeI}_2\text{O} \cdot 10 \text{ V}_2\text{O}_5 \cdot x \text{ aq} \cdot y \text{ H}_2\text{O}$ ,  $6 \text{ MeI}_2\text{O} \cdot 10 \text{ V}_2\text{O}_5 \cdot x \text{ aq} \cdot y \text{ H}_2\text{O}$  wiedergeben. Darin bedeutet aq Konstitutions- und H<sub>2</sub>O Kristallwasser. Um den Konstitutionswasseranteil in den Decavanadaten zu bestimmen, wurde der Wasserverbrauch bei der Bildung von Acridindecavanadat durch Hydrolyse von Orthovanadinsäure-tert.-butylester in Gegenwart von Acridin gemessen. Als Ausgangslösung diente eine Mischung aus 35 g Orthovanadinsäure-tert.-butylester in 200 ccm Testbenzin und 15 g Acridin in 800 ccm Testbenzin. Zur Hydrolyse wurde wasserhaltiger Äther oder wasserhaltiges Aceton verwendet. Durch wasserhaltiges Äthanol ließ sich keine vollständige Fällung von Acridindecavanadat erreichen. Das Salz ist

<sup>13)</sup> F. J. C. ROSSOTTI und H. ROSSOTTI, Acta chem. scand. **10**, 957 [1956].

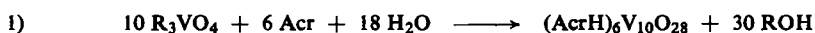
<sup>14)</sup> R. V. RUSSELL und J. E. SALMON, J. chem. Soc. [London] **1958**, 4708.

<sup>15)</sup> G. PARISSAKIS und G. SCHWARZENBACH, Helv. chim. Acta **41**, 2425 [1958]; J. MEIER und G. SCHWARZENBACH, Chimia [Zürich] **12**, 328 [1958]; Helv. chim. Acta **40**, 907 [1957].

<sup>16)</sup> O. GLEMSEK und E. PREISLER, Naturwissenschaften **46**, 474 [1959].

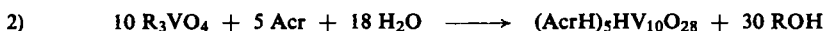
<sup>17)</sup> F. CHAUVEAU, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **247**, 1120 [1958].

offenbar in Äthanol etwas löslich. Der bei der Hydrolyse gemessene Wasserverbrauch betrug in allen Fällen 1.8 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  pro g-Atom Vanadin. Dennoch ließ schon die Farbe der verschiedenen Hydrolysenprodukte erkennen, daß nicht unter allen Bedingungen das gleiche Salz gebildet wird. Während mit wasserhaltigem Äther ein gelborangefarbenes Produkt erhalten wurde, entstand mit wasserreicherem Aceton (mehr als 3.5%  $\text{H}_2\text{O}$ ) ein leuchtend orangefarbenes, mit wasserärmerem Aceton (weniger als 3%  $\text{H}_2\text{O}$ ) ein dunkelorangefarbenes, etwas braunstichiges Salz (s. Tab. 1). Die Analyse ergab für das mit wasserhaltigem Äther (0.381%  $\text{H}_2\text{O}$ ) gefällte Produkt ein Base-Säure-Verhältnis von 0.6:1. Die Bildungsgleichung für diese Verbindung ist demnach, entsprechend dem Verbrauch von 1.8 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  pro g-Atom Vanadin:



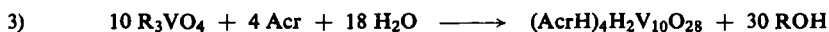
R = t-Bu, Acr = Acridin (Analysenwerte s. Tab. 5)

Für das mit wasserreicherem Aceton gefällte Salz wurde analytisch ein Base-Säure-Verhältnis von 0.5:1 gefunden:



R = t-Bu, Acr = Acridin (Analysenwerte s. Tab. 5)

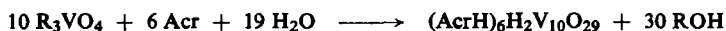
Bei der Hydrolyse mit wenig Wasser enthaltendem Aceton entstand ein Salz mit dem Base-Säure-Verhältnis 0.4:1.



R = t-Bu, Acr = Acridin (Analysenwerte s. Tab. 5)

Unter den Bedingungen der Esterhydrolyse entstehen also Salze mit den gleichen Base-Säure-Verhältnissen wie in wäßriger Lösung, nur mit dem Unterschied, daß die Hydrolysenprodukte kein Kristallwasser enthalten. Prinzipiell könnte die letztgenannte Verbindung,  $(\text{AcrH})_4\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ , ein Mol Kristallwasser enthalten und als  $(\text{AcrH})_4\text{V}_{10}\text{O}_{27} \cdot \text{H}_2\text{O}$  formuliert werden, da sich nicht beweisen läßt, daß unter den Bedingungen der Esterhydrolyse kristallwasserfreie Verbindungen entstehen *müssen*. Es ist jedoch unwahrscheinlich, daß zwei Decavanadationen mit verschiedener Struktur ( $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$  und  $\text{V}_{10}\text{O}_{27}^{4-}$ ) existieren. Mit Sicherheit läßt sich aussagen, daß das Decavanadation nicht *mehr* als 28 Sauerstoffatome pro 10 V-Atome besitzen kann.

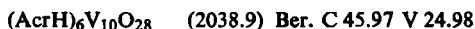
Die Kenntnis des Konstitutionswassergehaltes ermöglicht es, Aussagen über die Struktur des Decavanadations zu machen. Über ein Strukturmodell für die Decavanadinsäure ist bereits<sup>18)</sup> berichtet worden. Die drei Acridiniumdecavanadate sind nicht sehr beständig. Das Vanadin wird allmählich reduziert, wodurch sich die Salze nach einigen Tagen grün färben. Analysen müssen also sofort nach kurzzeitigem Trocknen der Fällungsprodukte durchgeführt werden. Am Beispiel der Acridiniumdecavanadate läßt sich gut demonstrieren, wie vorteilhaft die Bestimmung ihres Konstitutionswassergehaltes durch Messung des Wasserverbrauches bei der Hydrolyse ist. Für die Bildung eines hypothetischen Acridiniumdecavanadates, das ein Mol Konstitutionswasser mehr besitzt, würde sich der Wasserverbrauch von 1.8 Mol  $\text{H}_2\text{O}$ /g-Atom V auf 1.9 Mol  $\text{H}_2\text{O}$ /g-Atom V erhöhen, also um mehr als 5%:



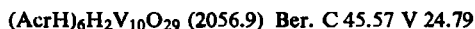
R = t-Bu, Acr = Acridin

<sup>18)</sup> K. F. JAHR, J. FUCHS und F. PREUSS, Chem. Ber. 96, 556 [1963].

Dagegen würden sich die Analysenwerte für Vanadin und Kohlenstoff nur so wenig verändern, daß man auf Grund der Analyse kaum zwischen den beiden Verbindungen

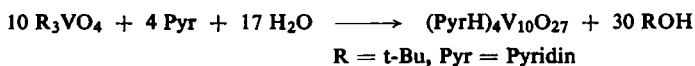


und



unterscheiden könnte, zumal sich die Unbeständigkeit der Salze ungünstig auf die Analysengenauigkeit auswirkt.

Die ebenfalls auf hydrolytischem Wege dargestellten orangefarbenen Vanadate anderer sehr schwacher Basen verhalten sich ganz ähnlich wie die Acridiniumdecanadate. Eine Ausnahme macht jedoch ein Pyridiniumpolyvanadat, das durch Hydrolyse einer pyridinhaltigen Lösung von Orthovanadinsäure-tert.-butylester in Testbenzin mit wasserhaltigem Aceton erhalten wurde. Dieses gleichfalls orangefarbene Salz färbte sich beim Benetzen mit Wasser sofort blutrot, löste sich dann aber schnell in Wasser, wobei sich die Farbe der Lösung nach Gelborange aufhellte. Die erhaltene Lösung unterschied sich in keiner Weise von einer anderen Decavanadatlösung gleicher Vanadinkonzentration. Eine analytische Bestimmung des Base-Säure-Verhältnisses in diesem Pyridiniumsalz war nicht möglich. Der Pyridingehalt war in jeder Hydrolysenprobe verschieden und nahm beim Trocknen ab, ohne daß ein konstanter Endzustand zu erreichen war. Offenbar ist in dieser Verbindung Pyridin nicht nur salzartig gebunden. Bei den durch Hydrolyse eines Alkoxides dargestellten Salzen kommt es verhältnismäßig oft vor, daß sie ein organisches Lösungsmittel gebunden enthalten. Im Gegensatz zum Pyridiniumvanadat ist aber in diesen Salzen die Lösungsmittelmenge im allgemeinen gut reproduzierbar; das Solvens nimmt hier offenbar die Stelle des fehlenden Kristallwassers ein. Der Wasserverbrauch bei der Bildung des Pyridiniumpolyvanadates durch Esterhydrolyse wurde zu 1.70 Mol  $\text{H}_2\text{O}/\text{g-Atom V}$  gefunden. Dieser Meßwert hatte uns ursprünglich<sup>19)</sup> zu der Annahme veranlaßt, daß das Decavanadation  $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$  unter bestimmten Bedingungen doch fähig ist, ein Mol  $\text{H}_2\text{O}$  abzugeben unter Bildung von  $\text{V}_{10}\text{O}_{27}^{4-}$ . Die Fällung des Salzes  $(\text{PyrH})_4\text{V}_{10}\text{O}_{27}$  würde 1.7 Mol  $\text{H}_2\text{O}/\text{g-Atom V}$  erfordern:



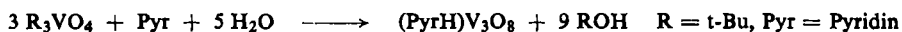
Nachdem in jüngster Zeit die Polyvanadate sehr genau untersucht worden sind, ist es aber wahrscheinlicher, daß es sich bei dem Pyridiniumsalz um ein sogenanntes „Hexavanadat“ handelt. Diese Verbindungen, die man wohl besser unter Angabe ihres Base-Säure-Verhältnisses als (1:3)-Vanadate bezeichnen sollte, sind Hochpolymere mit Schichtstruktur<sup>20)</sup> und können nach AL. WEISS und Mitarbb.<sup>21)</sup> zwischen den Schichten unter Quellung organische Lösungsmittel in nichtstöchiometrischer Menge einbauen. Diese (1:3)-Vanadate („Hexavanadate“) werden in der Literatur als  $\text{Me}^1\text{V}_3\text{O}_8$  bzw.  $\text{Me}^1_2\text{V}_6\text{O}_{16}$  formuliert. Obwohl diese Verbindungen bereits seit langem

<sup>19)</sup> K. F. JAHR, und J. FUCHS, Z. Naturforsch. **14b**, 470 [1959].

<sup>20)</sup> A. D. KELMERS, J. inorg. nuclear Chem. **21**, 45 [1961].

<sup>21)</sup> AL. WEISS, E. MICHEL und AR. WEISS, Angew. Chem. **73**, 707 [1961].

bekannt sind<sup>22)</sup>, und obwohl ihre Struktur röntgenanalytisch aufgeklärt werden konnte<sup>20)</sup>, ist noch völlig unklar, welche Beziehungen zwischen diesen Verbindungen und den Lösungen bestehen, aus denen sie sich bilden. Sie kristallisieren — vornehmlich in der Hitze — aus sauren Vanadatlösungen (pH 4–6), also aus Lösungen, in denen nach dem heutigen Wissensstande neben Decavanadationen spurenweise  $\text{VO}_2^\oplus$ -Ionen vorliegen können. Eine gewisse Erklärung für die Entstehung der (1:3)-Vanadate bietet die Annahme von G. JANDER und K. F. JAHR<sup>23)</sup>, nach der man diese Verbindungen als „Metall-Vanadanpentavanadate“ auffassen kann, d. h. heute, daß sie sich aus Decavanadationen, Metallionen und Dioxovanadin(V)-kationen bilden können. Der Wasserverbrauch bei der Bildung eines (1:3)-Vanadates durch Hydrolyse würde 1.67 (5/3) Mol  $\text{H}_2\text{O/g-Atom V}$  betragen:



Der gefundene Meßwert von 1.70 Mol  $\text{H}_2\text{O/g-Atom V}$  liegt allerdings bei der guten Genauigkeit der Bestimmungsmethode außerhalb der Fehlergrenze. Es ist möglich, daß sich ein Gemisch aus (1:3)-Vanadat und etwas Decavanadat bildet. Für ein Gemisch spricht auch die Tatsache, daß bei der Bildung eines Pyridiniumvanadats durch Esterhydrolyse mit wasserhaltigem Äther ein Wasserverbrauch zwischen 1.765 Mol  $\text{H}_2\text{O/g-Atom V}$  und 1.785 Mol  $\text{H}_2\text{O/g-Atom V}$  gemessen wurde.

*Die Hydrolyse von Orthovanadinsäure-tert.-butylester  
in Gegenwart schwacher Basen ( $pK_b$  4–7)*

Bei der Verseifung von Orthovanadinsäure-tert.-butylester in Gegenwart von Ammoniak oder schwacher organischer Basen wie Triäthylamin, Ephedrin, Piperidin, Urotropin u. a. bilden sich farblose Salze mit einem Base-Säure-Verhältnis von 1:1 (Metavanadate). Die Zusammensetzung der Hydrolysenprodukte ist dabei unabhängig von der Art und dem Wassergehalt des verwendeten Lösungsmittels, sofern es keine sauren oder stark reduzierenden Eigenschaften hat. Auffallend ist, daß in Gegenwart mittelstarker Basen keine Reduktion des Vanadins eintritt, auch wenn diese Basen verhältnismäßig leicht oxydierbar sind. Hierin zeigt sich wieder eine Parallele zu den Vorgängen in wäßriger Lösung; denn die Oxydationswirkung des fünfwertigen Vanadins ist in sauren Lösungen bedeutend stärker als in neutralen oder alkalischen<sup>24)</sup>.

Der Wasserverbrauch bei der Bildung eines Metavanadates aus Vanadin(V)-säure-ester mit wasserhaltigem Äthanol in Gegenwart einer der obengenannten Basen wurde zu 2.00 Mol  $\text{H}_2\text{O/g-Atom V}$  ermittelt. Eine größere Meßreihe wurde mit Ammoniak als Base durchgeführt. Als Reagenzlösung diente eine Mischung von ca. 35 g Orthovanadinsäure-tert.-butylester in 500 ccm Testbenzin mit 500 ccm Chloroform, das vorher mit Ammoniakgas gesättigt wurde (1 l Chloroform enthielt 28.15 g = 1.66 Mol  $\text{NH}_3$ ). Zur Hydrolyse wurden wasserhaltiges Äthanol und Pyridin verwendet. Bemerkenswert ist, daß auch in Gegenwart von Pyridin stets farbloses Ammonium-

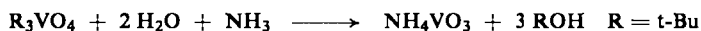
<sup>22)</sup> K. F. RAMMELBERG, Ann. Physique (Wied.) [2] 20, 928 [1883].

<sup>23)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 211, 49 [1933].

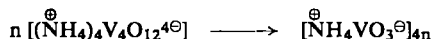
<sup>24)</sup> H. T. EVANS JR. und R. M. GARRELS, Geochim. cosmochim. Acta [London] 15, 131 [1958].



metavanadat gebildet wird, obwohl Pyridin selbst zur Salzbildung fähig ist. Die stärkere Base entscheidet also über den Kondensationsgrad des entstehenden Hydrolysenproduktes:



Beim Metavanadat sind Rückschlüsse vom kristallisierten Zustand auf den Zustand in wäßriger Lösung besonders schwierig: Das bei der Esterhydrolyse anfallende Ammoniummetavanadat ist kristallin, sein Debyeogramm stimmt bezüglich der Lage seiner Interferenzlinien mit dem eines aus wäßriger Lösung kristallisierten Präparates überein. Das Salz ist also aus makromolekularen Ketten,  $[NH_4VO_3]_n$ , aufgebaut. Andererseits wissen wir, daß das Metavanadation in wäßriger Lösung ebenso tetramer<sup>11)</sup> ist wie der Metavanadinsäure-tert.-butylester in tert.-Butylchlorid<sup>9)</sup>. Die Tatsache, daß bei der Esterhydrolyse in Gegenwart von Ammoniak das gesamte vorhandene Wasser innerhalb kürzester Zeit verbraucht wird, macht es sehr unwahrscheinlich, daß die Kristallisation des Ammoniummetavanadates durch einen komplizierten Kondensationsvorgang überlagert wird. Demnach ist anzunehmen, daß das Metavanadation bereits in Lösung als konstitutionswasserfreies, ringförmiges  $V_4O_{12}^{4-}$  vorliegt, das im Verlauf der Einordnung in das Kristallgitter einer Polymerisation und Umordnung unterliegt:



Die meisten Produkte, die bei der Verseifung von Orthovanadinsäureester in Gegenwart von Basen entstehen, sind röntgenamorph. Das Triäthylammoniumsalz scheidet sich sogar als Öl ab und wird erst nach längerem Schütteln fest. Weil das Ammoniumsalz besonders gut und rasch kristallisiert, erwies sich die Hydrolyse des Orthovanadinsäure-tert.-butylesters in Gegenwart von Ammoniak als besonders gut geeignet für die Ausarbeitung eines Verfahrens zur Wasserbestimmung in organischen Lösungsmitteln<sup>12)</sup>.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir herzlich für die Unterstützung unserer Arbeit.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**Orthovanadinsäure-tert.-butylester:** Etwa 50 g  $V_2O_5$  werden mit 1 l tert.-Butanol 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird heiß über ein Faltenfilter vom nicht umgesetzten  $V_2O_5$  abfiltriert und überschüss. tert.-Butanol zuerst bei Normaldruck (Sdp. 82°), dann i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand erstarrt beim Abkühlen zu zerfließlichen, schwach gelblich gefärbten Kristallen. Vakuumdestillation bei 95°/4 Torr liefert farblose Kristalle vom Schmp. 45°.

**Vanadinbestimmung:** Vanadin wurde unter Verwendung von N-methyl-diphenylamin-p-sulfonsaurem Natrium als Redoxindikator ferrometrisch titriert<sup>25)</sup>.

Zu Tab. 1: Bei der Fällung mit Aceton/3.023 %  $H_2O$  bilden sich offensichtlich Gemische aus den beiden Salzen mit 30.4 und 27.3 % Vanadin.

<sup>25)</sup> Vgl. E. BLASIUS und G. WITTWER, in „Neuere maßanalytische Methoden“, herausgegeben von G. Jander, „Die chemische Analyse“, 33. Band, S. 272, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1956.

Tab. 1. Vanadinegehalt von Acridinpolyvanadaten

Lösungsmittel	Vanadinegehalt (%)
Aceton/0.233 % H <sub>2</sub> O	30.47
Aceton/1.274 % H <sub>2</sub> O	30.41
Aceton/2.328 % H <sub>2</sub> O	30.39
Aceton/3.023 % H <sub>2</sub> O	27.44 bis 29.38 (schwankend)
Aceton/3.443 % H <sub>2</sub> O	27.37
Aceton/5.699 % H <sub>2</sub> O	27.30
Aceton/8.349 % H <sub>2</sub> O	27.30
Äther/0.381 % H <sub>2</sub> O	25.00

Tab. 2. Wasserverbrauch bei der Hydrolyse von Orthovanadinsäure-tert.-butylester in Gegenwart von Acridin

Zur Hydrolyse verwendetes Lösungsmittel	Lösungsmittelmenge (ccm)	Wassermenge (mg)	Vanadinmenge im Fällungsprodukt (mg)	Mol H <sub>2</sub> O pro g-Atom V
Aceton/0.233 % H <sub>2</sub> O	10.0	23.30	36.65	1.798
	10.0	23.30	36.50	1.805
	10.0	23.30	36.50	1.805
	10.0	23.30	36.72	1.795
	10.0	23.30	36.69	1.796
Aceton/1.274 % H <sub>2</sub> O	3.0	38.22	60.47	1.787
	3.0	38.22	60.20	1.796
	3.0	38.22	60.36	1.792
	3.0	38.22	60.10	1.800
	1.5	19.11	30.08	1.798
Aceton/2.328 % H <sub>2</sub> O	1.5	34.92	54.82	1.802
	1.5	34.92	55.22	1.789
	1.5	34.92	55.08	1.793
	1.5	34.92	54.99	1.798
	2.0	46.56	73.09	1.803
Aceton/3.443 % H <sub>2</sub> O	1.0	34.43	54.49	1.788
	1.0	34.43	54.38	1.793
	1.0	34.43	54.04	1.804
	1.0	34.43	54.18	1.800
	1.0	34.43	54.23	1.797
Aceton/5.699 % H <sub>2</sub> O	1.0	56.99	89.77	1.796
	1.0	56.99	89.22	1.807
	1.0	56.99	89.41	1.803
	1.0	56.99	89.22	1.807
	1.0	56.99	89.30	1.805
Äther/0.381 % H <sub>2</sub> O	10.0	38.10	60.00	1.797
	10.0	38.10	59.78	1.804
	10.0	38.10	59.78	1.804
	10.0	38.10	59.89	1.802
	10.0	38.10	59.72	1.805

Tab. 3. Wasserverbrauch bei der Hydrolyse von Orthovanadinsäure-tert.-butylester in Gegenwart von Pyridin

Zur Hydrolyse verwendetes Lösungsmittel	Lösungsmittelmenge (ccm)	Wassermenge (mg)	Vanadinmenge im Fällungsprodukt (mg)	Mol H <sub>2</sub> O pro g-Atom V
Aceton/0.683 % H <sub>2</sub> O	3.00	20.49	33.56	1.726
	3.00	20.49	33.51	1.729
	3.00	20.49	33.81	1.714
	3.00	20.49	33.76	1.716
	3.00	20.49	33.66	1.721
Aceton/1.252 % H <sub>2</sub> O	2.00	25.04	41.59	1.702
	2.00	25.04	41.69	1.698
	2.00	25.04	41.95	1.688
	2.00	25.04	41.80	1.695
	3.00	37.66	62.64	1.695
Aceton/2.356 % H <sub>2</sub> O	1.50	35.74	58.48	1.715
	1.50	35.74	58.73	1.708
	1.50	35.74	58.78	1.707
	2.00	47.12	78.10	1.706
	2.00	47.12	78.27	1.703
Aceton/3.103 % H <sub>2</sub> O	2.00	47.12	77.95	1.709
	1.50	46.55	77.54	1.698
	1.50	46.55	77.19	1.706
	1.50	46.55	77.14	1.707
	1.50	46.55	77.39	1.701
Aceton/4.528 % H <sub>2</sub> O	2.00	62.06	103.37	1.698
	1.00	45.28	75.51	1.697
	1.00	45.28	75.00	1.707
	1.00	45.28	75.25	1.702
	1.00	45.28	75.00	1.707
Äther/0.381 % H <sub>2</sub> O	1.00	45.28	75.31	1.700
	10.00	38.10	60.76	1.773
	10.00	38.10	61.07	1.765
	10.00	38.10	60.76	1.773
	10.00	38.10	60.76	1.773
	10.00	38.10	60.41	1.784

Tab. 4. Wasserverbrauch bei der Hydrolyse von Orthovanadinsäure-tert.-butylester in Gegenwart von Ammoniak

Zur Hydrolyse verwendetes Lösungsmittel	Lösungsmittelmenge (ccm)	Wassermenge (mg)	Vanadinmenge im Fällungsprodukt (mg)	Mol H <sub>2</sub> O pro g-Atom V
Äthanol/1.091 % H <sub>2</sub> O	2.00	21.82	30.78	2.005
	2.00	21.82	30.98	1.992
	2.00	21.82	30.93	1.995
	3.00	32.73	46.41	1.994
	3.00	32.73	46.26	2.001
Äthanol/3.024 % H <sub>2</sub> O	1.50	45.36	64.25	1.997
	1.50	45.36	63.99	2.005
	1.50	45.36	64.20	1.998
	1.50	45.36	64.40	1.992
	1.50	45.36	64.30	1.995

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Zur Hydrolyse verwendetes Lösungsmittel	Lösungsmittelmenge (ccm)	Wassermenge (mg)	Vanadinmenge im Fällungsprodukt (mg)	Mol H <sub>2</sub> O pro g-Atom V
Äthanol/5.089 % H <sub>2</sub> O	1.00	50.89	71.79	2.004
	1.00	50.89	72.09	1.997
	1.00	50.89	72.19	1.993
	1.00	50.89	71.94	2.000
	1.00	50.89	71.94	2.000
Pyridin/1.099 % H <sub>2</sub> O	3.00	32.97	47.28	1.972
	3.00	32.97	47.08	1.982
	3.00	32.97	47.08	1.982
	3.00	32.97	46.88	1.989
	3.00	32.97	47.03	1.984
Pyridin/2.028 % H <sub>2</sub> O	1.50	30.41	42.80	2.009
	1.50	30.41	43.10	1.995
	1.50	30.41	43.21	1.991
	1.50	30.41	43.36	1.984
	1.50	30.41	42.85	2.007
Pyridin/3.134 % H <sub>2</sub> O	1.00	31.34	44.58	1.988
	1.00	31.34	44.63	1.986
	1.00	31.34	44.43	1.995
	1.00	31.34	44.22	2.004
	1.00	31.34	44.53	1.987

Tab. 5. Analysenwerte von Acridinpolyvanadaten

Lösungsmittel	Base-Säure-Verhältnis	Formel	Mol.-Gew.	Analyse (%)	
				C	V
1) Äther	0.6:1	(Acr *)H <sub>6</sub> V <sub>10</sub> O <sub>28</sub>	(2038.9)	Ber. 45.97 Gef. 45.1	24.98 25.00
2) Aceton	0.5:1	(AcrH) <sub>5</sub> HV <sub>10</sub> O <sub>28</sub>	(1859.7)	Ber. 42.00 Gef. 42.0	27.39 27.37
3) Aceton	0.4:1	(AcrH) <sub>4</sub> H <sub>2</sub> V <sub>10</sub> O <sub>28</sub>	(1681.4)	Ber. 37.18 Gef. 37.1	30.31 30.40

\*) Acr = Acridin