

JOACHIM FUCHS, KARL FRIEDRICH JAHR
und ADOLF NEBELUNG

Zur Hydrolyse amphoterer Metallalkoxide, IV *)

**Die Verseifung von Orthovanadinsäure-tert.-butylester
in Gegenwart starker Basen**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin
(Eingegangen am 13. Mai 1965)

Die Hydrolyse von Orthovanadinsäure-tert.-butylester in Gegenwart starker Anhydrobasen (B) liefert kristallwasserfreie Divanadate der Zusammensetzung $(\text{BH})_4\text{V}_2\text{O}_7$ und $(\text{BH})_3\text{HV}_2\text{O}_7$. Dadurch wird das Auftreten der Polyanionen $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ und $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$ bei der Kondensation der Orthovanadinsäure bestätigt.

Frühere Untersuchungen¹⁾ haben gezeigt, daß die Hydrolyse des Orthovanadinsäure-tert.-butylesters in Gegenwart schwacher und mittelstarker Basen quantitativ zu wohldefinierten polyvanadinsäuren Salzen führt, sofern man in einem Medium arbeitet, in dem diese Salze unlöslich sind. Das Base/Säure-Verhältnis der Salze bzw. der Kondensationsgrad ihrer Polyanionen ist dabei abhängig vom pK-Wert der bei der Hydrolyse anwesenden Base, ebenso wie im wäßrigen Medium der Kondensationsgrad der Ionen einer Vanadatlösung vom pH-Wert abhängt.

Läßt man die Reaktionen mit Ester und Base im Überschuß in einem organischen Lösungsmittel ablaufen, das nur sehr wenig Wasser gelöst enthält, so bilden sich in Gegenwart sehr schwacher Basen, wie z. B. Pyridin und Acridin, Salze mit niedrigem Base/Säure-Verhältnis und hochkondensiertem Anion (sog. Hexavanadate mit dem Base/Säure-Verhältnis 0.33:1 und Decavanadate mit den Base/Säure-Verhältnissen 0.4:1, 0.5:1 und 0.6:1), während bei Verwendung mittelstarker Basen, wie z. B. Ammoniak, Metavanadate (Base/Säure-Verhältnis 1:1) erhalten werden.

Die Hydrolyse des Esters liefert also unter den angegebenen Bedingungen Salze mit den gleichen Polyanionen, die auch in den aus wäßriger Lösung kristallisierenden Polyvanadaten auftreten. Im Unterschied zu diesen Salzen sind aber erfahrungsgemäß die durch Esterhydrolyse erhaltenen Verbindungen stets kristallwasserfrei²⁾.

Um Informationen über die in alkalischen Vanadatlösungen vorliegenden Ionenarten zu erhalten, wurde jetzt die Verseifung des Orthovanadinsäure-tert.-butylesters in Gegenwart starker Basen untersucht.

HYDROLYSE DES ORTHOVANADINSÄURE-TERT.-BUTYLESTERS
IN GEGENWART VON ANHYDROBASEN

Guanidin: Bei der Einwirkung einer Lösung von Orthovanadinsäure-tert.-butylester in Testbenzin auf eine wasserhaltige (~1 %) äthanolische Lösung von Guanidin

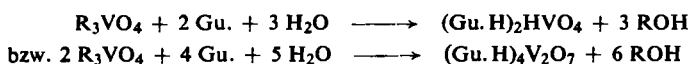
*) III. Mitteil.: J. Fuchs, K. F. Jahr und G. Heller, Chem. Ber. 96, 2472 (1963).

1) J. Fuchs und K. F. Jahr, Chem. Ber. 96, 2460 (1963).

2) K. F. Jahr und J. Fuchs, Chem. Ber. 96, 2457 (1963).

(~10%) fällt sofort ein farbloses kristallines Salz aus. Die Analyse des nur kurze Zeit im Vakuumexsikkator getrockneten Salzes ergibt ein Base/Säure-Verhältnis von 2:1. Die Verbindung enthält noch Alkohol gebunden oder adsorbiert; denn die Summe aus basischem Oxid, $(\text{Gu.H})_2\text{O}$ (Gu. = Guanidin), und saurem Oxid, V_2O_5 , beträgt nur 89%. Auf Trocknen bis zur Gewichtskonstanz wurde verzichtet, da sich polysaure Salze leichtflüchtiger Basen erfahrungsgemäß bei scharfem Trocknen leicht zersetzen. Die Kenntnis des Base/Säure-Verhältnisses genügt nicht, um das Salz exakt zu formulieren. Es kann sich um ein saures Orthovanadat, $(\text{Gu.H})_2\text{HVO}_4$, oder um ein Divanadat, $(\text{Gu.H})_4\text{V}_2\text{O}_7$, handeln.

Da das Salz in Äthanol offenbar völlig unlöslich ist, müßte es prinzipiell möglich sein, aus dem Wasserverbrauch bei der Hydrolysereaktion zu ermitteln, welche der beiden Verbindungen vorliegt, da für die Bildung eines sauren Orthovanadats 3 Mol H_2O /g-Atom V verbraucht werden, für die Bildung eines Divanadats dagegen nur 2.5 Mol H_2O /g-Atom V.



Es war aber leider nicht möglich, den Wassergehalt der zur Hydrolyse verwendeten äthanolischen Guanidinlösung exakt genug zu bestimmen.

Natrium-tert.-butylat: Als Anhydrobase für die Darstellung eines Natriumvanadates wurde Natrium-tert.-butylat gewählt, da die Natriumalkoholate primärer und sekundärer Alkohole unbeständig sind und sich infolge von Kondensationsreaktionen sehr schnell verfärben. Die Vanadinesterhydrolyse mit einer (~1%) Wasser enthaltenden 10-proz. äthanolischen Lösung von Natrium-tert.-butylat^{*)} ergibt ein farbloses, röntgenamorphes Salz, das nach Trocknen bis zur Gewichtskonstanz (etwa 10 Wochen) in seiner Zusammensetzung dem Natriumdivanadat, $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$, mit 59.46% Na_2O und 40.54% V_2O_5 entspricht.

Das Salz bleibt beim Aufbewahren unter Ausschluß von Licht farblos. Dagegen verfärbt es sich, wenn es dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, an der Oberfläche innerhalb weniger Tage rotbraun. Auf das Analyseergebnis hat die Verfärbung keinen merklichen Einfluß. Durch Aufbewahren im Dunkeln läßt sich die Verfärbung nicht rückgängig machen. Das Remissionsspektrum einer rotbraun gefärbten Probe war nach dreimonatigem Aufbewahren unter Lichtausschluß in einer Sauerstoffatmosphäre unverändert. Das Salz verhält sich also anders als das von *Baudisch* und *Gates*³⁾ untersuchte Piperidiniummetavanadat, das unter Einfluß von UV-Strahlung innerhalb weniger Sekunden schwarz wird, aber beim Aufbewahren im Dunkeln bei Luftzutritt (oder in Gegenwart anderer Oxydationsmittel) wieder farblos wird.

Kalium-tert.-butylat: Auch die Verseifung des Orthovanadinsäure-tert.-butylesters mit einer wasserhaltigen, äthanolischen Lösung von Kalium-tert.-butylat^{*)} liefert ein farbloses, röntgenamorphes Salz. Die Zusammensetzung erwies sich aber bei verschiedenen Ansätzen als nicht immer konstant. Von 13 untersuchten Proben hatten zwei die Zusammensetzung eines Tetrakalium-divanadates, $\text{K}_4\text{V}_2\text{O}_7$, vier dagegen die eines Trikalium-hydrogen-divanadates, $\text{K}_3\text{HV}_2\text{O}_7$. Die restlichen sieben Proben stellten offenbar Gemische dieser beiden Verbindungen dar. Salze mit einem niedrigeren Base/Säure-Verhältnis als 3 $\text{K}_2\text{O} : 2 \text{V}_2\text{O}_5$ wurden nicht erhalten.

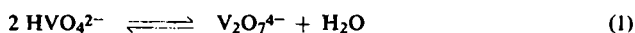
^{*)} Beim Lösen entsteht Natrium- bzw. Kaliumäthylat und freier tert.-Butylalkohol.

³⁾ O. *Baudisch* und F. L. *Gates*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 373 (1934).

Bei der Einwirkung von Sonnenlicht verhielten sich die Kaliumsalze wie das Natriumsalz.

DISKUSSION

Aus Wasser kristallisierende Alkalivanadate mit dem Molverhältnis $2 \text{Me}_2\text{O} : 1 \text{V}_2\text{O}_5$ sind bereits vielfach beschrieben worden, so z. B. $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}^{4,5)}$, $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}^{6)}$, $\text{K}_4\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}^{7)}$, $\text{K}_4\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}^{5)}$ usw. Da diese Salze sämtlich Wasser enthielten, konnte die Frage nicht entschieden werden, ob sie als Divanadate, $\text{Me}_4\text{V}_2\text{O}_7$, oder als den Hydrogenphosphaten analog aufgebaute Verbindungen der Zusammensetzung Me_2HVO_4 zu formulieren sind. Zahlreiche physikalische Messungen⁸⁻¹¹⁾ deuten darauf hin, daß in schwach alkalischen Vanadatlösungen das Gleichgewicht

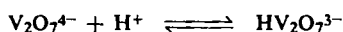


besteht.

Die Analysenergebnisse der durch Esterhydrolyse gewonnenen Natrium- und Kaliumvanadate mit dem Verhältnis $\text{Me}_2\text{O} : \text{V}_2\text{O}_5 = 2 : 1$ zeigen eindeutig, daß diese Verbindungen als Divanadate, $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ bzw. $\text{K}_4\text{V}_2\text{O}_7$, formuliert werden müssen. Damit ist noch einmal der Beweis für die Existenz des Divanadat-Ions, $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$, erbracht. Da die durch Hydrolyse dargestellten Alkalisalze röntgenamorph sind, ist ein kristallographischer Vergleich mit den entsprechenden aus Wasser erhältlichen Verbindungen leider nicht möglich. Man muß mit der Möglichkeit rechnen, daß aus wäßriger Lösung auch Monohydrogenvanadate kristallisieren können. Das Gleichgewicht (1) ist abhängig von der Wasserkonzentration. Unter den Bedingungen der Esterhydrolyse, also bei Anwesenheit nur ganz geringer Wassermengen, muß dieses Gleichgewicht, anders als in wäßriger Lösung, stark zugunsten der Bildung von $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ verschoben sein.

Besonders interessant ist die Tatsache, daß bei der Vanadinesterhydrolyse ein Kaliumsalz mit dem Molverhältnis $\text{K}_2\text{O} : \text{V}_2\text{O}_5 = 3 : 2$ entstehen kann. Die Analysenergebnisse beweisen, daß dieses Salz die Zusammensetzung $\text{K}_3\text{HV}_2\text{O}_7$ (42.5% K_2O , 54.8% V_2O_5) hat und nicht ein Gemisch von $\text{K}_4\text{V}_2\text{O}_7$ und Kaliummetavanadat, KVO_3 , darstellt. Ein dem Molverhältnis 3 : 2 entsprechendes Gemisch $\text{K}_4\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{KVO}_3$ hätte die Zusammensetzung 43.7% K_2O und 56.3% V_2O_5 .

Durch die Existenz dieses Salzes wird experimentell bestätigt, daß ein Gleichgewicht:



bestehen muß. Ein solches Gleichgewicht wurde erstmalig von *Ingri* und *Brito*¹¹⁾ angenommen, die potentiometrische Messungen nach der Sillénschen Methode auswerteten.

Bei der Durchführung der Arbeit erfreuten wir uns der Unterstützung durch ERP-Mittel.

⁴⁾ H. E. Roscoe, Ann. Suppl. 8, 104 (1872).

⁵⁾ C. Rammelsberg, Ann. Physik Wied. 2, 20, 934 (1883).

⁶⁾ A. Ditte, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 104, 1061 (1887).

⁷⁾ A. Ditte, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 104, 902 (1887).

⁸⁾ G. Jander und K. F. Jahr, Z. anorg. allg. Chem. 212, 1 (1933).

⁹⁾ P. Souchay und G. Carpent, Bull. Soc. chim. France 1946, 160.

¹⁰⁾ L. Newman, W. J. La Fleur, F. J. Broussides und A. M. Ross, J. Amer. chem. Soc. 80, 4491 (1958).

¹¹⁾ N. Ingri und F. Brito, Acta chem. scand. 13, 1971 (1959).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Orthovanadinsäure-tert.-butylester*¹²⁾: Nach Kochen von V_2O_5 mit *tert.-Butylalkohol* unter Rückfluß, Filtrieren des nicht umgesetzten V_2O_5 , Einengen und anschließender Vakuumdestillation erhält man farblose Kristalle, Schmp. 45.5°. Für die Untersuchungen wurde eine ~15-proz. Lösung in absol. Testbenzin verwendet.

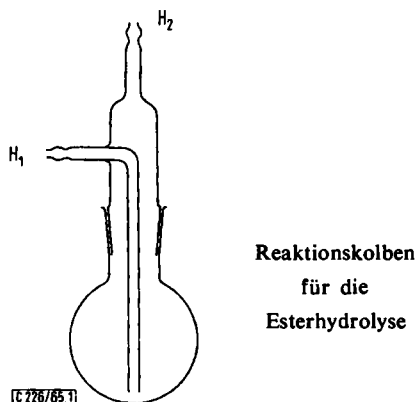
Guanidin: Darstellung nach Ramsay¹³⁾ aus *Guanidincarbonat* durch Neutralisation mit verd. *Schwefelsäure*, quantitatives Ausfällen von SO_4^{2-} mit $Ba(OH)_2$ und Einengen des Filtrats bei 12 Torr. Die Lösung des hellgelben, nicht kristallinen Produktes in absol. Äthanol wurde in einer Stickstoffatmosphäre von Guanidiniumhydrat, -carbonat und evtl. -sulfat abfiltriert.

Natrium-tert.-butylat wurde hergestellt nach Feuer, Shepherd und Savides¹⁴⁾ durch Zugabe von wasserfreiem *tert.-Butylalkohol* zu *Natriumsand*, 16stdg. Kochen unter Rückfluß und Abziehen des überschüss. *tert.-Butylalkohols*. Farbloses, stark hygroskopisches Produkt, löslich in Äthanol und Methanol*).

Kalium-tert.-butylat: Darstellung analog Natrium-tert.-butylat. Anschließend Reinigung durch Vakuumdestillation.

Durchführung der Fällung

In den mit trockenem Reinstickstoff gespülten Reaktionskolben (Abbild.) wird eine Äthanol. Lösung der *Anhydrobase* gebracht und wasserhaltiges Äthanol hinzugefügt. Dann werden 3 bis 5 Tropfen einer Lösung von *Orthovanadinsäure-tert.-butylester* in Testbenzin hinzugegeben. Sobald eine Trübung auftritt, wird der Rest der vorbereiteten Esterlösung ein-



gebracht. Die Mengen werden so gewählt, daß die für eine exakte Analyse ausreichende Menge von ca. 400 mg Salz entsteht und mindestens 3 Mol Base auf 1 Mol Ester entfallen, so daß sich prinzipiell das basischste Vanadat (Orthovanadat) bilden kann. Durch Einleiten eines trockenen Stickstoffstromes wird für kräftige Durchmischung und eine CO_2 -freie Atmosphäre gesorgt.

*) vgl. Fußnote auf S. 3583

12) W. Prandl und L. Hess, Z. anorg. allg. Chem. **82**, 103 (1913).

13) H. Ramsay, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 4386 (1908).

14) H. Feuer, J. W. Shepherd und Ch. Savides, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4364 (1956).

Nach Zugabe der Esterlösung färbt sich das Reaktionsgemisch in der Regel gelb. Mit wenigen Tropfen wasserhaltigen Äthanol wird die Lösung wieder völlig entfärbt. Nach kurzer Zeit fällt ein farbloser Niederschlag aus, von dem in einer Stickstoffatmosphäre dekantiert wird. Das Salz mit der restlichen Lösung wird in ein mit Stickstoff ausgespültes, mit einem Schliffstopfen verschließbares Zentrifugenglas gebracht und nach Zentrifugieren zu der abgossenen Lösung wasserhaltiges Äthanol gegeben, um zu prüfen, ob bei der Hydrolyse ein Überschuß an Ester und Base vorhanden war. Es muß sich ein Niederschlag bilden. Das Salz wird durch dreimaliges Aufschlännen mit absol. Äthanol und einmaliges Waschen mit absol. Äther von überschüss. Reagenzlösung befreit. Es wird dann im Vakuum-exsikkator über P_2O_5 getrocknet.

Analysenmethoden

Vanadinbestimmung: Nach Blasius und Wittwer¹⁵⁾ durch ferrometrische Titration mit Natrium-*N*-methyl-diphenylamin-*p*-sulfonat als Redoxindikator.

Guanidin: Kjeldahl-Bestimmung nach Aufschluß mit Selen-Reaktionsgemisch.

Natrium: Flammenphotometrische Bestimmung (mit Flammenphotometer Beckman DU). Zugrundegelegt wurde eine Eichkurve von NaCl-Lösungen mit Vanadinzusatz (als Decavanadinsäure) in Konzentrationen, wie sie in den Analysenproben vorliegen. Messung bei 591 m μ .

Kalium: Flammenphotometrische Bestimmung bei 766.5 m μ . Kontrollbestimmungen gravimetrisch als Kaliumtetraphenylborat nach Raff und Brotz¹⁶⁾.

Analysenergebnisse

Guanidinvanadat

Ansatz	% V ₂ O ₅	%(Gu.H) ₂ O	(Gu.H) ₂ O/V ₂ O ₅
aus äthanolischer Lösung gefällt			
1	34.06	51.20	2.001
	34.18	51.10	
2	33.54	51.12	2.026
	33.97	50.88	
3	33.91	50.83	2.001
	34.10	50.91	
4	33.95	51.03	2.001
	34.24	51.06	
5	33.85	50.88	2.011
	33.67	50.78	
6	33.63	50.95	1.998
	34.27	50.84	
aus methanolischer Lösung gefällt			
7	35.76	53.59	2.006
	35.97	54.13	
8	35.58	53.85	1.993
	35.52	52.45	

¹⁵⁾ E. Blasius und G. Wittwer, Neuere maßanalytische Methoden, in G. Jander, Die Chemische Analyse, 33. Band, S. 272, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1956.

¹⁶⁾ P. Raff und W. Brotz, Z. analyt. Chem. 133, 241 (1951).

Natriumvanadat

Ansatz	% V ₂ O ₅	% Na ₂ O
bei Lichtzutritt aufbewahrt		
1	59.10	40.67
	59.07	40.53
2	59.18	40.60
	59.09	40.62
3	59.23	40.49
	59.30	40.68
4	59.27	40.71
	59.22	40.75
5	59.59	40.32
	59.77	40.42
6	60.02	40.34
	59.91	40.11
unter Lichtausschluß aufbewahrt		
7	59.00	40.28
	59.12	40.37
8	59.09	40.05
	59.14	40.22
9	59.71	40.10
	59.82	40.22
10	59.96	40.14
	59.92	40.37
ber. für Na ₄ V ₂ O ₇ (305.9)	59.46 % V ₂ O ₅	40.54 % Na ₂ O

Kaliumvanadat

Ansatz	% V ₂ O ₅	% K ₂ O
1	54.46	42.82
	54.77	42.88
2	54.62	43.61
	54.27	43.45
3	54.59	42.34
	54.45	42.64
4	54.76	43.85
	54.61	43.86
5	52.64	45.45
	52.73	45.29
6	51.80	46.43
	51.48	46.50
7	53.39	44.81
	53.14	45.02
8	53.93	44.32
	54.09	44.19
9	55.44	42.53
	55.59	42.40
10	49.02	50.50
	49.27	50.65
11	53.39	45.26
	53.57	45.27
12	49.43	50.69
	49.64	50.78
13	51.95	45.02
	51.50	45.10
ber. für K ₄ V ₂ O ₇ (370.3)	49.12 % V ₂ O ₅	50.88 % K ₂ O
K ₃ HV ₂ O ₇ (332.2)	54.76 % V ₂ O ₅	42.53 % K ₂ O