

JOACHIM FUCHS, KARL FRIEDRICH JAHR, ARNOLD EBERHARD
und FRITZ PREUSS

Zur Hydrolyse amphoterer Metallalkoxide, VII¹⁾

Die Verseifung des Orthovanadinsäure-tert.-butylesters in Gegenwart von Kupfersalzen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 13. Mai 1965)

Bei der Hydrolyse des Orthovanadinsäure-tert.-butylesters in Gegenwart von in organischen Solventien gelösten Kupfersalzen werden Kupferpolyvanadate erhalten. Das Verhältnis CuO : V₂O₅ (Base/Säure-Verhältnis) der entstehenden Salze wird durch das Anion des eingesetzten Kupfersalzes sowie durch die Art des Lösungsmittels bestimmt. Dargestellt wurden die Verbindungen Cu₃V₁₀O₂₈, Cu₂H₂V₁₀O₂₈ und CuV₆O₁₆.

Bei der Hydrolyse des Orthovanadinsäure-tert.-butylesters, (C₄H₉)₃VO₄, erhält man nicht die freie monomere Orthovanadinsäure, H₃VO₄, sondern ein wasserhaltiges Vanadinpentoxid V₂O₅ · x H₂O. Der Hydrolyse überlagert sich also eine Kondensationsreaktion, und es treten als Zwischenprodukte Isopolysäuren auf²⁾. Durch die Gegenwart einer Base kann der Kondensationsvorgang unterbrochen werden, so daß man Salze von Polysäuren mit definiertem Kondensationsgrad erhält. Entscheidend für die Größe dieses Kondensationsgrades ist im wesentlichen der pK-Wert der Base. Die Hydrolyse des Orthovanadinsäureesters hat sich so als eine brauchbare Methode zur Darstellung einheitlicher Polyvanadate erwiesen. Ein Nachteil dieser Methode bestand bisher darin, daß man von einer bestimmten Base in der Regel nur ein einziges Salz mit definierter Base/Säure-Verhältnis (= Verhältnis basisches Oxid:saurer Oxid, z. B. (NH₄)₂O : V₂O₅) erhalten konnte. Ferner ließen sich bisher nur Salze mit Kationen darstellen, die in organischen Lösungsmitteln lösliche Anhydrobasen oder Hydroxide bilden.

Da die Fällung polysaurer Salze aus einem organischen Lösungsmittel manche Vorteile gegenüber der Darstellung aus wäßriger Lösung bietet, und es daher wünschenswert ist, diese präparative Methode auszubauen, wurde jetzt untersucht, ob ein im organischen Lösungsmittel gelöstes Salz die Funktion der Base übernehmen kann. Die Untersuchungen wurden mit Kupfersalzen durchgeführt, da von den Schwermetallvanadaten die Kupferverbindungen wohl am besten bekannt sind. Außerdem lösen sich viele Kupfersalze gut in organischen Solventien. Da anzunehmen war, daß auch das Anion des Salzes den Kondensationsvorgang der Vanadinsäure bei der

¹⁾ VI. Mitteil.: K. F. Jahr, J. Fuchs und U. Skurnia, Chem. Ber. 98, 3600 (1965), vorstehend.

²⁾ K. F. Jahr und J. Fuchs, Chem. Ber. 96, 2457, 2460 (1963); J. Fuchs, K. F. Jahr und A. Nebelung, Chem. Ber. 98, 3582 (1965).

Esterhydrolyse beeinflußt, wurden Kupfersalze von Säuren mit sehr unterschiedlichen Dissoziationskonstanten verwendet.

Tatsächlich lassen sich durch Hydrolyse des Orthovanadinsäure-tert.-butylesters in Gegenwart gelöster Kupfersalze verschiedene Kupferpolyvanadate mit definiertem Base/Säure-Verhältnis darstellen. Bei Anwesenheit von in Aceton gelöstem Kupferdichloracetat wird das Decavanadat $Cu_3V_{10}O_{28}$ erhalten. Die Hydrolyse in Gegenwart von in Aceton gelöstem Kupfertrichloracetat oder Kupfernitrat liefert ein saures Decavanadat $Cu_2H_2V_{10}O_{28}$. Die Anwesenheit von in Äthanol gelöstem Kupfertrichloracetat führt dagegen zur Bildung eines sog. Hexavanadats CuV_6O_{16} . Mit Salzen schwacher Säuren (Kupferacetat und -chloracetat) wurden Fällungen mit einem bedeutend höheren Verhältnis $CuO : V_2O_5$ erhalten. Die Analysenwerte schwankten aber bei verschiedenen Ansätzen stark, und es ist anzunehmen, daß unter diesen Bedingungen keine einheitlichen Salze entstehen. Mit Kupferacetat bilden sich offenbar Gemische von Kupferorthovanadat, $Cu_3(VO_4)_2$, und Kupferdivanadat, $Cu_2V_2O_7$, mit Kupferchloracetat Gemische von Kupferdivanadat und Kupferdecavanadat, $Cu_3V_{10}O_{28}$.

Das Base/Säure-Verhältnis der entstehenden Salze hängt somit in einfacher Weise von der Stärke der Säure ab, von der sich das Anion des Kupfersalzes ableitet: je stärker die Säure, um so niedriger ist das Base/Säure-Verhältnis. Wie die Versuche mit Kupfertrichloracetat gezeigt haben, die in Aceton zu einem anderen Produkt führten als in Äthanol, hat auch das Lösungsmittel einen gewissen Einfluß auf die Zusammensetzung.

Sämtliche durch Esterhydrolyse dargestellten Kupferpolyvanadate enthielten noch organisches Lösungsmittel. Vermutlich nehmen die Lösungsmittelmoleküle im Kristall die Räume ein, die bei den aus wäßriger Lösung kristallisierenden Salzen vom Kristallwasser besetzt werden. Aus Wasser kristallisierte Schwermetallpolyvanadate haben stets einen hohen Kristallwassergehalt. Eine Entfernung der Wasser- bzw. Lösungsmittelmoleküle durch Temperaturerhöhung ist nicht möglich, ohne daß sich die Verbindungen unter Sauerstoffabgabe zersetzen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Orthovanadinsäure-tert.-butylester*³⁾: Verwendet wird eine 0.2 m Lösung des nach I. c.¹⁾ dargestellten Esters in Äther (A).

2. *Kupferdichloracetat*, $Cu(CHCl_2CO_2)_2$: Unter Umrühren wird zu 0.2 Mol *Dichloressigsäure* in 150 ccm Wasser portionsweise die äquiv. Menge basisches *Kupfercarbonat* gegeben. Die Einwaage wird auf den vorher elektrolytisch bestimmten Kupfergehalt bezogen. Das auskristallisierende Salz wäscht man nach Filtrieren mit wenig Wasser und Äthanol. Ausb. 50–60%.

3. *Kupfertrichloracetat*, $Cu(CCl_3CO_2)_2$: Aus *Trichloressigsäure* und bas. *Kupfercarbonat* wie unter 2.; Ausb. nach 12 stdg. Kristallisation und nach Herstellen einer weiteren Fraktion durch Einengen der Mutterlauge 75%.

³⁾ W. Prandtl und L. Hess, Z. anorg. allg. Chem. 82, 103 (1913).

Darstellung von Kupferpolyvanadaten durch Esterhydrolyse

Bei der Umsetzung des Esters mit den Kupfersalzen und mit Wasser wurde nur so viel Wasser zugegeben, daß noch überschüssiger Ester vorhanden war. Ferner wurde stets mehr Cu^{2+} angeboten, als zur Salzbildung benötigt.

Kupferdecavanadat, Cu₃V₁₀O₂₈: 10 ccm der 0.2 m Esterlösung A werden zu 50 ccm einer 0.04 m Lösung von *Kupferdichloracetat* in Aceton gegeben. Der hellgrüne Niederschlag wird nach 4 Tagen abgesaugt, mit Äther und Aceton gewaschen und auf Ton abgepreßt.

Verhältnis CuO/V₂O₅: 0.596:1; 0.606:1; 0.598:1 (ber. 0.600:1).

Kupferdihydrogendifcavanadat, Cu₂H₂V₁₀O₂₈

a) Zu 25 ccm einer 0.05 m Lösung von $Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$ in handelsüblichem Aceton (Wasergehalt 0.26%) werden 25 ccm der 0.2 m Esterlösung A gegeben. Nach 4 Tagen wird der ockerfarbene Niederschlag abgesaugt, mit Äther und Aceton gewaschen und auf Ton abgepreßt.

Bei drei verschiedenen Ansätzen betrug das analytisch ermittelte Verhältnis CuO/V₂O₅: 0.392:1; 0.406:1; 0.402:1 (ber. 0.400:1).

b) 20 ccm Esterlösung A werden zu 25 ccm einer 0.05 m Lösung von *Kupfertrichloracetat* in Aceton gegeben, die zusätzlich 0.2 ccm Wasser enthält. Der Niederschlag wird nach 4 Tagen abgesaugt und wie unter a) gewaschen und getrocknet.

Verhältnis CuO/V₂O₅: 0.398:1; 0.394:1; 0.396:1.

„*Kupferhexavanadat*“, CuV₆O₁₆*): 20 ccm Esterlösung A werden zu 50 ccm einer 0.05 m Lösung von *Kupfertrichloracetat* in absol. Äthanol gegeben, der 3 ccm Wasser hinzugefügt wurden. Nach 4 Tagen wird der grüngelbe Niederschlag abgesaugt, gewaschen und getrocknet.

Verhältnis CuO/V₂O₅: 0.336:1; 0.332:1; 0.334:1 (ber. 0.333:1).

Analyse der Kupferpolyvanadate: ca. 0.5 g Substanz werden in 10 ccm verd. Schwefelsäure (1:4) gelöst, das Lösungsvolumen wird mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt, das Kupfer elektrolytisch abgeschieden und ausgewogen.

Nach der Elektrolyse liegt das Vanadin vierwertig vor. Die saure Lösung wird auf pH 5.2 gebracht und mit einigen Tropfen Perhydrol oxydiert. Durch mehrstdg. Kochen wird überschüss. Perhydrol zerstört und das jetzt fünfwertige Vanadin ferrometrisch⁴⁾ unter Verwendung von Natrium-N-methyl-diphenylamin-p-sulfonat als Redoxindikator titriert.

*): Kristallisierte „Hexavanadate“ enthalten nicht diskrete Hexavanadat-Ionen, sondern bilden ein hochmolekulares Schichtengitter, vgl. S. Block, Thesis, John Hopkins University 1955; Nature [London] 186, 540 (1960); A. D. Kelmers, J. Inorg. nuclear Chem. 21, 45 (1961).

4) vgl. *Jander-Jahr-Knoll*: Maßanalyse, 10. Aufl., S. 83, Walter de Gruyter & Co, Berlin 1963.
[229/65]