

Karl Friedrich Jahr und Fritz Preuss

Über Kupfer(II)-decavanadate und ihre Darstellung

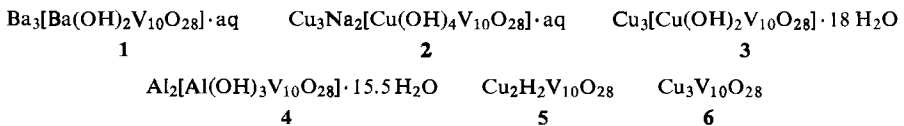
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 2. Dezember 1965)

Aus wäßriger Lösung können offenbar nur komplexe Kupfer(II)-decavanadate erhalten werden. — Die Reaktion von Alkalimetavanadat mit Kupfersulfat führt in der Wärme nicht zu einem Kupfermetavanadat, sondern zu komplexen Alkali-kupferdecavanadaten, deren Zusammensetzung vom Alkali-Kation abhängig ist. Für die Formulierung dieser Verbindungen wird ein Vorschlag diskutiert.

Die Decavanadinsäure, $H_6V_{10}O_{28}$, existiert nur in wäßriger Lösung und dissoziiert stufenweise unter Bildung der Anionen $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$, $HV_{10}O_{28}^{5-}$ und $V_{10}O_{28}^{6-}$. Es gibt dementsprechend Salze der Decavanadinsäure mit den Base/Säure-Verhältnissen $Me_2^I O$ bzw. $Me^{II} O$ bzw. $1/3 Me_2^{III} O_3 : V_2 O_5$ wie 0.4 : 1, 0.5 : 1 und 0.6 : 1. Nach Untersuchungen von Jahr und Mitarbb.¹⁾ bilden die Decavanadat-Ionen mit Kationen in Lösung 1:1-Einschlußkomplexe. Die Existenz komplexer Decavanadat-Ionen ist aber nicht nur auf den Lösungszustand beschränkt; es konnten im kristallisierten Zustand einige Vana date mit einem höheren Base/Säure-Verhältnis als 0.6 : 1 erhalten werden, die wegen ihrer Farbe, Eigenschaften und Zusammensetzung in Analogie zu den Verhältnissen in Lösung als komplexe Decavanadate gedeutet und entsprechend formuliert werden, z. B. die Verbindungen **1**^{1,2)}, **2**^{1,3)}, **3**⁴⁾ und **4**⁴⁾.

Außer den komplexen Kupferdecavanadaten **2** und **3** sind noch drei weitere Kupfersalze der Decavanadinsäure bekannt, zwei Decavanadate $Cu_2H_2V_{10}O_{28}$ (**5**) und $Cu_3V_{10}O_{28}$ (**6**) sowie ein sog. Hexavanadat *) CuV_6O_{16} . Diese Verbindungen wurden von Jahr und Mitarbb.⁵⁾ bei der Hydrolyse des Orthovanadinsäure-tert.-butylesters in organischen Lösungsmitteln in Gegenwart von Kupfersalzen gewonnen und enthalten sämtlich noch organisches Lösungsmittel anstelle von Kristallwasser gebunden.



*) Kristallisierte „Hexavanadate“ enthalten keine diskreten Hexavanadat-Ionen, sondern bilden ein hochmolekulares Schichtengitter mit sechs Vanadinatomen pro Elementarzelle, vgl. S. Block, Nature [London] **186**, 540 (1960) und A. D. Kelmers, J. inorg. nuclear Chem. **21**, 45 (1961).

1) K. F. Jahr, J. Fuchs und F. Preuss, Chem. Ber. **96**, 556 (1963).

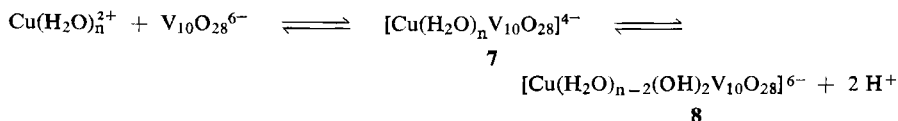
2) G. Jander und K. F. Jahr, Z. anorg. allg. Chem. **211**, 49 (1933).

3) A. Morette und N. Strupler, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **249**, 236 (1959); Bull. Soc. chim. France, Mem., Ser. 5, **1961**, 154.

4) K. F. Jahr und F. Preuss, Chem. Ber. **98**, 3297 (1965).

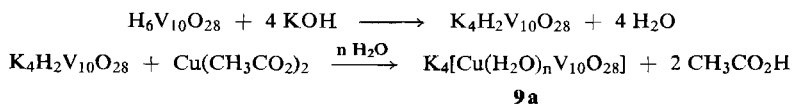
5) J. Fuchs, K. F. Jahr, A. Eberhard und F. Preuss, Chem. Ber. **98**, 3610 (1965).

Wie Leitfähigkeitsmessungen gezeigt haben, stehen Kupfer-Ionen und Decavanadat-Ionen in Lösung miteinander in einem von der Wasserstoffionenkonzentration abhängigen Gleichgewicht:



Im komplexen Decavanadat-Ion 7 kann ein Teil des Wasserstoffs des am Kupfer-Ion gebundenen Hydratwassers unter Abspaltung von H^+ acid werden. Das bestehende Gleichgewicht hat offenbar zur Folge, daß bisher aus wäßriger Lösung nur komplexe Kupferdecavanadate, die Verbindungen 2 und 3, isoliert werden konnten, wobei 3 sich vom in Lösung existierenden komplexen Kupferdecavanadat-Ion 8 ableitet. Die normalen Kupfersalze der Decavanadinsäure 5 und 6 lassen sich dagegen wegen ihrer leichten Hydrolysierbarkeit und der Bildung komplexer Decavanadat-Ionen in wäßriger Lösung nur aus einem wasserarmen Medium darstellen, wie es bei der Esterhydrolyse im organischen Lösungsmittel bei Verwendung eines Unterschusses an Wasser vorliegt. Unter diesen Reaktionsbedingungen entstehen keine komplexen Kupfersalze der Decavanadinsäure, sondern kristallwasserfreie normale Kupferdecavanadate, da zur Komplexbildung gemäß dem obigen Gleichgewicht hydratisierte Kationen erforderlich sind, deren Bildung jedoch nur in Gegenwart von überschüssigem Wasser erfolgt.

Bei der Umsetzung einer wäßrigen Lösung des Salzes $\text{K}_4\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}$, dargestellt aus der freien Decavanadinsäure und einer äquivalenten Menge Kaliumhydroxid, mit Kupfer(II)-acetat im molaren Verhältnis $\text{V}:\text{Cu} = 10:1$ läßt sich ein komplexes Kalium-kupferdecavanadat der Zusammensetzung $\text{K}_4[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_m\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (9) gewinnen, wobei $m + n = 7$.



Aus der wäßrigen Lösung des Salzes fallen OH^- kein unlösliches Kupferhydroxid; die orangefarbene alkalische Lösung wird erst in der Hitze entfärbt*). Der Versuch zeigt eindeutig, daß in Lösung keine freien Kupfer-Ionen vorliegen können, sondern nur komplexe Kupferdecavanadat-Ionen, die infolge einer nur geringen Eigendissoziation keine analytische Reaktion auf Cu^{2+} ergeben. Die Verbindung läßt sich demnach als ein komplexes Decavanadat beschreiben, das sich von dem in Lösung existierenden komplexen Kupferdecavanadat-Ion 7 ableitet. Ein Vergleich der Darstellungsbedingungen für die Verbindungen 3 und 9 zeigt, daß das in Lösung zwischen Kupfer-Ionen und Decavanadat-Ionen bestehende und von der $[\text{H}^+]$ abhängige Gleichgewicht sich durch Zugabe größerer Mengen Kupferacetat infolge der Pufferwirkung der Acetat-Ionen nach der Seite des höherbasischen komplexen Kupfer-

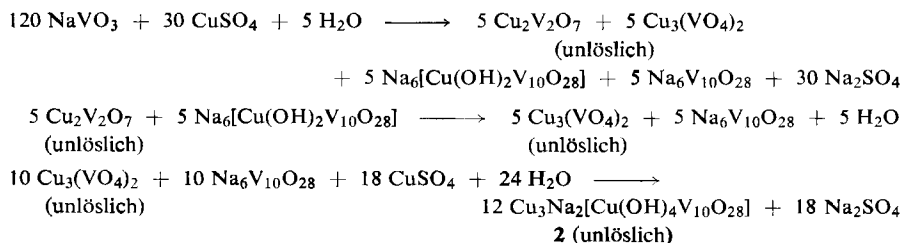
*) Ein analytisches Merkmal für die orangefarbenen Decavanadat-Ionen ist die Reaktion mit Basen. In der Hitze tritt augenblicklich Entfärbung unter Bildung von VO_4^{3-} ein; in der Kälte sind die Decavanadat-Ionen dagegen längere Zeit gegenüber OH^- beständig.

decavanadat-Ions **8** verschieben läßt. Aus solchen Lösungen erhält man Verbindung **3**, während in Gegenwart von nur einem Äquivalent Kupferacetat pro Decavanadat-Ion das Gleichgewicht vorwiegend auf der Seite des komplexen Ions **7** liegt. Bei Anwesenheit von Kalium-Ionen kristallisiert dann Verbindung **9**.

Reaktion zwischen Alkalimetavanadat und Kupfersulfat

Morette und *Strupler*³⁾ haben die Niederschlagsbildung beim Mischen von Lösungen stöchiometrischer Mengen Natriummetavanadat, NaVO_3 , und Kupfersulfat ($\text{V} : \text{Cu} = 2 : 1$) studiert und festgestellt, daß hierbei kein Kupfermetavanadat $\text{Cu}(\text{VO}_3)_2$ gebildet wird. Die Autoren untersuchten die Zusammensetzung von Niederschlag und Mutterlauge analytisch in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur. Der augenblicklich gebildete Niederschlag ist nicht einheitlich. Nach längerer Berührung mit der Mutterlauge wandelt er sich über mehrere Reaktionsstufen um und ergibt schließlich ein Kupfervanadat der konstanten Zusammensetzung $\text{Cu} : \text{Na} : \text{V} = 2 : 1 : 5$. Rühren und höhere Temperatur beschleunigen die Umwandlung. Nach dem Trocknen bei 100° enthält die Substanz noch 2 Mole Hydratationswasser und 1 Mol Konstitutionswasser pro 5 Vanadinatome. Nach *Morette* und *Strupler* bildet sich im Verlauf der stufenweisen Umwandlung des Niederschlags das Decavanadat-Ion $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$, das sich in ein Pentavanadat-Ion $\text{H}_2\text{V}_5\text{O}_{16}^{5-}$ umwandeln soll. Die orangefarbene Verbindung wird von den Autoren als $\text{Cu}_2\text{Na}(\text{H}_2\text{V}_5\text{O}_{16}) \cdot \text{aq}$ formuliert.

Für die Annahme eines Pentavanadat-Ions besteht jedoch keine Veranlassung mehr, nachdem der Kondensationsgrad des orangefarbenen Polyvanadat-Ions von zahlreichen Autoren *) eindeutig zu zehn bestimmt worden ist. Die Diffusionsmessungen von *Jander* und *Jahr*⁶⁾ haben zudem gezeigt, daß in sauren orangefarbenen Vanadatlösungen nur ein einziges Polyvanadat-Ion existiert. Auf Grund der Farbe, der chemischen Eigenschaften, der Acidität der Mutterlauge und der Vorstellung über die Bildung komplexer Kupferdecavanadat-Ionen in Lösung läßt sich dieses Salz als Komplexverbindung $\text{Cu}_3\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot \text{aq}$ (**2**) deuten, obwohl es das Base/Säure-Verhältnis 1:1 eines Metavanadates besitzt. Wir möchten daher den von *Morette* und *Strupler* vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus heute folgendermaßen formulieren:



Formel **2** erfordert zwei Moleküle Konstitutionswasser, die durch thermogravimetrische Untersuchungen bestätigt werden konnten. Als Zwischenstufe der Reaktion

*) Vgl. Literaturangaben in l. c. 1).

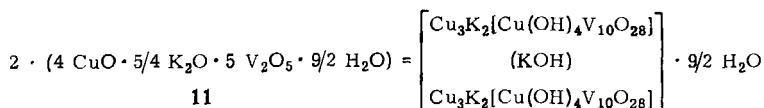
6) *G. Jander* und *K. F. Jahr*, *Z. anorg. allg. Chem.* **212**, 1 (1933).

wird das komplexe Kupferdecavanadat-Ion **8** gebildet. Im kristallisierten Zustand geht nun offenbar die Komplexbildung noch weiter als in Lösung, indem zwei weitere Wasserstoffatome des am Kupfer-Ion gebundenen Hydratwassers acid werden unter Bildung eines komplexen Kupferdecavanadat-Ions **10**. Das Ion **10**, das in Lösung bisher nicht nachgewiesen werden konnte, schließt ein Cuprat-Ion, $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$, ein. Die Umwandlung des schwer löslichen Kupferpyrovanadates bzw. -orthovanadates in das ebenfalls unlösliche Decavanadat **2** bei intensiver Berührung mit der Mutterlauge läßt sich nur mit der Annahme einer Komplexbildung befriedigend erklären.



In der von *Morette* und *Strupler* dargestellten Verbindung **2**, $4\text{CuO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$, läßt sich das Natrium nicht analog durch Kalium ersetzen. Die Reaktion von Kaliummetavanadat und Kupfersulfat führt in der Wärme zu einer Kaliumverbindung **11**, die ein halbes Äquivalent Alkali mehr pro 10 Vanadinatome enthält als die Natriumverbindung **2**. Im Gegensatz zu **2** ändert sich jedoch die Zusammensetzung von **11** nach Beendigung der Reaktion bei längerer Berührung mit der Mutterlauge. Das Verhältnis V : Cu im Niederschlag nimmt langsam größere Werte als 2.5 an; der Gehalt an Kalium wird größer. Nach einiger Zeit läßt sich ein Produkt isolieren, das durch orangerote Kristalle verunreinigt ist, die aus dem bekannten Kaliumhexavanadat $\text{K}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ bestehen. Die im kalten Wasser unlösliche Verbindung **11** wird offenbar in der Wärme teilweise hydrolysiert, wobei Kupfer und Vanadin in Lösung gehen. Da die Lösung schwach sauer reagiert, liegt das Vanadin in Form von Decavanadat-Ionen vor, die in der Wärme sofort zum unlöslichen Kaliumhexavanadat^{7,8,9)} kondensieren. Mit steigender Konzentration an CuSO_4 in der Mutterlauge nimmt die Hydrolyse der Verbindung **11** ab, bei gleichbleibender Kupfersulfatkonzentration mit höherer Temperatur und längerer Kontaktzeit dagegen zu.

Die ocker- bis gelborangefarbene Verbindung **11** zeigt das charakteristische Verhalten der Decavanadate gegenüber Basen. Das Salz läßt sich deshalb in Analogie zur Natriumverbindung **2** ebenfalls als ein komplexes Decavanadat formulieren. Es ist nun denkbar, daß bei der Kristallisation zwischen den komplexen Decavanadateinheiten Hohlräume gebildet werden, in denen weitere hydratisierte Kationen von bestimmter Ionengröße eingeschlossen werden können. Da in der Kaliumverbindung **11** im Vergleich zu **2** auf zwei Decavanadateinheiten noch zusätzlich ein Kalium-Ion entfällt, kann man **11** formulieren:



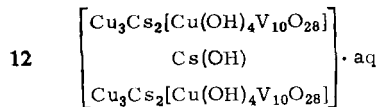
⁷⁾ *A. Rosenheim*, Z. anorg. allg. Chem. **96**, 172 (1916).

⁸⁾ *G. Jander* und *K. F. Jahr*, Z. anorg. allg. Chem. **220**, 201 (1934).

⁹⁾ *A. D. Kelmers*, J. inorg. nuclear Chem. **21**, 45 (1961).

Die voneinander abweichende Zusammensetzung der Verbindungen **2** und **11** läßt sich auf den relativ großen Unterschied der Ionenradien von Na^+ und K^+ zurückführen *); denn für den Einschluß eines Ions in einem Hohlraum muß die Voraussetzung erfüllt sein, daß das Volumen des einzuschließenden Ions der Größe des zur Verfügung stehenden Einschlußraumes möglichst gut entspricht. Diese Bedingung wird offenbar vom K^+ weit besser erfüllt als vom Na^+ .

Bei der Umsetzung von Cäsiummetavanadat, CsVO_3 , mit Kupfersulfat in der Wärme wird eine der Kaliumverbindung **11** analog zusammengesetzte Cäsiumverbindung **12** gebildet, die jedoch geringe Mengen eines Cäsiumdihydrogendecavanadates **13**⁴⁾, $\text{Cs}_4\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot \text{aq}$, enthält. Die aus der Mutterlauge isolierte Substanz hat die Zusammensetzung $\text{Cu} : \text{Cs} : \text{V} : \text{H}_2\text{O} = 3.726 : 2.602 : 10 : 4.304$. Das Analyseergebnis zeigt, daß das dargestellte Produkt nicht einheitlich ist. Seine Zusammensetzung läßt sich sinnvoll deuten, wenn man annimmt, daß es sich größtenteils um die der Verbindung **11** analog zusammengesetzte Cäsiumverbindung **12** ($\text{Cu} : \text{Cs} : \text{V} = 4 : 2.5 : 10$) handelt, der noch ein Cäsiumvanadat **13** beigemischt ist. Unter der Voraussetzung, daß der analytisch gefundene Kupfergehalt nur der Verbindung **12** zugeordnet wird, läßt sich die Zusammensetzung und die Menge des Cäsiumvanadates **13** rechnerisch ermitteln. Für **13** errechnet sich ein Verhältnis $\text{Cs} : \text{V} = 3.997 : 10$; es entspricht der Verbindung $\text{Cs}_4\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot \text{aq}$, deren Anteil an der isolierten Substanz 7.33% beträgt. **12** läßt sich analog **11** formulieren:



Aus Ammoniummetavanadat, NH_4VO_3 , und Kupfersulfat bildet sich kein definiertes, einheitliches Produkt. Offenbar wird der Reaktionsablauf durch die Bildung komplexer Kupfertetrammin-Ionen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ gehemmt.

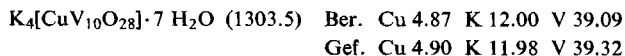
Wir danken herzlich für die Unterstützung dieser Untersuchungen durch die Gewährung von ERP-Mitteln.

Beschreibung der Versuche

1) *Tetrakalium-kupferdecavanadat-7-Wasser (9)*: 3.64 g reines Vanadinpentoxid ($1/50$ Mol) werden unter Zusatz von 50 ccm 30-proz. H_2O_2 -Lösung in Wasser gelöst. Die Lösung wird auf 1000 ccm aufgefüllt. Nach mehreren Tagen endet die Sauerstoffentwicklung, und es resultiert eine Decavanadinsäure-Lösung, die 0.004 m an $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ ist. Die Decavanadinsäure wird durch Zugabe von 16 ccm *n KOH* bis zur Stufe $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ neutralisiert. Die orangefarbene Lösung wird danach unter Rühren mit 0.799 g *Kupfer(II)-acetat-1-Wasser* ($1/250$ Mol), in wenig Wasser gelöst, versetzt und eventuell filtriert. Die klare Lösung ($\text{pH} = 4.5-4.6$) wird bei Raumtemp. im Vakuum-Rotationsverdampfer weitgehend eingengt. Die aus-

*) $r_{\text{Na}^+} = 0.98 \text{ \AA}$, $r_{\text{K}^+} = 1.33 \text{ \AA}$ (nach V. M. Goldschmidt).

geschiedenen Kristalle werden über einer Glasfritte gesammelt, mit wenig kaltem Wasser und anschließend mit Aceton gewaschen und über Blaugel getrocknet. Ocker-orangefarbene Kristalle, in kaltem Wasser einigermaßen, in heißem Wasser dagegen leicht löslich.

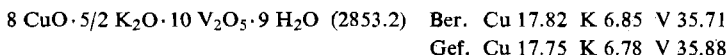


2) *Kaliummetavanadat*, KVO_3 : 48 g *Ammoniummetavanadat* (0.4 Mol) und 44 g *Kaliumhydroxid* (0.8 Mol) werden zusammen in 750 ccm Wasser gelöst und solange gekocht, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist. Danach wird die Lösung mit verd. Essigsäure auf pH 7–9 gebracht und im Vakuum-Rotationsverdampfer bei Raumtemp. eingengt. Die Kristalle werden abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen, einmal aus heißem Wasser umkristallisiert und im Trockenschrank bei 50° getrocknet.



3) *Kalium-kupferdecavanadat* (11): 200 ccm *m/10 KVO₃* (pH 6.3) werden unter Rühren tropfenweise mit 20 ccm *m CuSO₄* (pH 3.8) versetzt. Es bildet sich sofort ein olivgelber Niederschlag, während die Mutterlauge eine orange Färbung annimmt. Die Mischung wird nun 150 Stdn. bei 60° kräftig gerührt. Nach ungefähr 1–2 Tagen beginnt die Umwandlung des Niederschlages; er färbt sich ocker, und alles Vanadin verschwindet aus der Mutterlauge, so daß sie nach Beendigung der Reaktion eine blaugrüne Farbe besitzt (pH 3.9). Die Verbindung wird abgesaugt, mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen, auf einer Tonkachel abgepreßt und über Blaugel getrocknet. Das Darstellungsverfahren kann auch geringfügig abgeändert werden: Es werden 200 ccm *m/10 KVO₃* (pH 7.7) und 10 ccm *m CuSO₄* (pH 3.8) eingesetzt, und die Rührdauer beträgt 11 Tage bei 40°.

Ocker-gelborangefarbene Substanz, in Wasser praktisch unlöslich.



4) *Cäsiummetavanadat*, CsVO_3 : 2000 ccm *Decavanadinsäure*-Lösung (0.004 *m* an $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$), bereitet nach Vorschrift 1), werden mit 15.640 g *Cäsiumcarbonat* (12/250 Mol), in wenig Wasser gelöst, versetzt. Zur Vertreibung des entstehenden Kohlendioxids wird zum Sieden erhitzt, wobei die Lösung farblos wird. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit verd. Essigsäure auf pH 7–8 gebracht und anschließend im Rotations-Vakuumverdampfer bei Raumtemp. eingengt. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen, einmal aus Wasser umkristallisiert und im Trockenschrank bei 50° getrocknet. Die Substanz ist hygroskopisch.



5) *Cäsium-kupferdecavanadat* (12): 200 ccm *m/10 CsVO₃* (pH 6.4) werden tropfenweise unter Rühren mit 10 ccm *m CuSO₄* (pH 3.8) versetzt. Es bildet sich sofort ein olivgrüner Niederschlag, während die Mutterlauge eine orange Färbung annimmt. Die Mischung wird nun 280 Stdn. bei 40° kräftig gerührt. Während dieser Zeit wandelt sich der Niederschlag um; die Mutterlauge enthält kein Vanadin mehr und ist schwach blau gefärbt. Die Substanz wird abgesaugt, mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen, auf einer Tonkachel abgepreßt und über Blaugel getrocknet. Goldorangefarbenes Produkt, in Wasser kaum löslich.



Die Verbindung läßt sich nicht rein isolieren und enthält noch 7.33% $\text{Cs}_4\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot \text{aq}$ als Verunreinigung, die sich mit Wasser nicht auswaschen lassen, obwohl das Salz $\text{Cs}_4\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot \text{aq}$ in Wasser einigermaßen löslich ist. Vermutlich erfolgt eine Mischkristallbildung mit 12.

Analysenmethoden

Der *Wassergehalt* wird rechnerisch ermittelt aus der Differenz der Summe von basischem und saurem Oxid zu 100 %.

Die *Bestimmung des Vanadins* erfolgt mit Fe^{II} -Lösung durch Titration unter Verwendung von *N*-methyl-diphenylamin-*p*-sulfonsaurem Natrium als Redoxindikator^{10,11}. Cu^{2+} stören die Titration; sie werden aus schwefelsaurer Lösung elektrolytisch abgeschieden und ausgewogen. Das in der Lösung verbliebene Vanadin wird nach Oxydation mit Perhydrol¹² bei pH 5.2 durch ferrometrische Titration bestimmt. *Kalium* und *Cäsium* werden mit Kalignost (Natrium-tetraphenylborat)^{13,14} gefällt. Cu^{2+} müssen vor der Bestimmung elektrolytisch entfernt werden; anschließend wird das Vanadin wieder oxydiert.

¹⁰) *J. Knop* und *M. Knopova*, *Z. analyt. Chem.* **122**, 183 (1941).

¹¹) Vgl. *E. Blasius* und *G. Wittwer*, in „Neuere maÑanalytische Methoden“, herausgegeben von *G. Jander*, „Die chemische Analyse“, Bd. 33, S. 272, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1956.

¹²) *H. H. Willard* und *F. Fenwick*, *J. Amer. chem. Soc.* **45**, 91 (1923).

¹³) *P. Raff* und *W. Brotz*, *Z. analyt. Chem.* **133**, 241 (1951).

¹⁴) *W. Geilmann* und *W. Gebauhr*, *Z. analyt. Chem.* **139**, 161 (1953).