

Karl Friedrich Jahr, Joachim Fuchs und Rolf Oberhauser

Zur Hydrolyse amphoterer Metallalkoxide, X¹⁾

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

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 5. August 1967)

Durch Hydrolyse des Orthovanadinsäure-tert.-butylesters, $(C_4H_9)_3VO_4$, in Gegenwart von Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid wird ein Decavanadat $[N(C_4H_9)_4]_3H_3V_{10}O_{28}$ erhalten. Damit wird erstmalig aus Lösungen ein definiertes Decavanadat isoliert, das weniger als 4 Kationen pro Decavanadat-Ion enthält. Noch basenärmere Decavanadate entstehen bei der Reaktion in Gegenwart von Tetra-*n*-propyl- bzw. Tetraäthylammoniumhydroxid. — Die Verseifung des Vanadinsäureesters in Gegenwart von Tetramethylammoniumhydroxid führt zum Tetramethylammonium-metavanadat $[N(CH_3)_4]VO_3$.

Die Hydrolyse des Orthovanadinsäure-tert.-butylesters in Gegenwart von Basen ist bereits sehr eingehend untersucht worden²⁻⁴⁾. Bisher wurden dabei folgende Polyvanadate bzw. Hydrogenpolyvanadate erhalten: Divanadate $b_4V_2O_7$ und $b_3HV_2O_7$ (b = Basen-Kation), Metavanadate bVO_3 , Decavanadate $b_6V_{10}O_{28}$, $b_5HV_{10}O_{28}$ und $b_4H_2V_{10}O_{28}$ sowie sog. Hexavanadate $b_2V_6O_{16}$.

Die durch Esterhydrolyse aus organischen Lösungsmitteln gefällten Salze enthalten also die gleichen Polyanionen wie die aus wäßriger Lösung kristallisierenden Polyvanadate. Nur Salze mit dem Hydrogen-divanadat-Ion $HV_2O_7^{3-}$ wurden bisher aus wäßriger Lösung noch nicht isoliert.

Nachdem Untersuchungen über die Hydrolyse des Wolfram(VI)-säure-tetramethylesters in Gegenwart von Tetraalkylammoniumbasen zu unerwarteten Ergebnissen geführt haben¹⁾, wurden die Versuche der Hydrolyse des Vanadinsäureesters jetzt erneut aufgenommen und in Gegenwart von Tetraalkylammoniumbasen durchgeführt.

Zu wasserhaltigen alkoholischen Lösungen von Tetraalkylammoniumbasen wurde eine Lösung des Orthovanadinsäure-tert.-butylesters in Testbenzin gegeben. Es kommt sofort zu einer Niederschlagsbildung. Um festzustellen, ob die Zusammensetzung der Fällungen von den Konzentrationsbedingungen abhängt, wurden das Verhältnis Ester: Base und die eingesetzte Wassermenge jeweils stark variiert.

¹⁾ IX. Mitteil.: K. F. Jahr, J. Fuchs und R. Oberhauser, Chem. Ber. 101, 477 (1968), vorstehend.

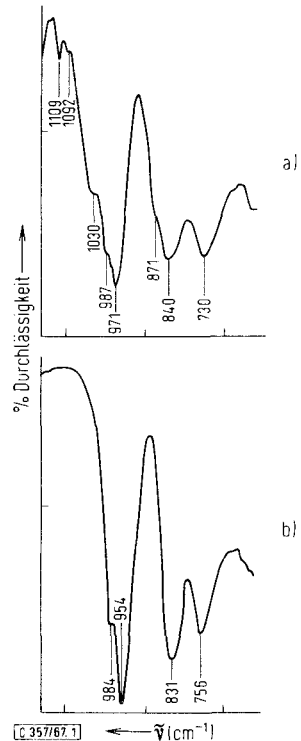
²⁾ J. Fuchs und K. F. Jahr, Chem. Ber. 96, 2460 (1963).

³⁾ J. Fuchs, K. F. Jahr und A. Nebelung, Chem. Ber. 98, 3582 (1965).

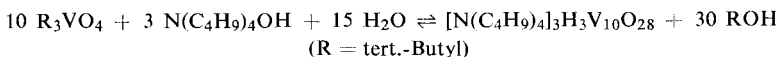
⁴⁾ J. Fuchs, K. F. Jahr, A. Eberhard und F. Preuss, Chem. Ber. 98, 3610 (1965).

Tetra-n-butylammoniumsalz: Bei Einsatz kleiner Mengen Tetra-n-butylammoniumhydroxid bildet sich ein orangefarbener, flockiger Niederschlag, der sich nach einiger Zeit in eine rote, gallertartige Masse umwandelt. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist eine Funktion der in der Lösung befindlichen überschüssigen Base. Bei hohen Basenkonzentrationen bildet sich sofort der rote Niederschlag. Die IR-Spektren der orangefarbenen und der roten Fällung stimmen weitgehend überein. Ein Vergleich der IR-Spektren mit denen anderer Polyvanadate im Bereich der VO-Schwingungen (600–1000/cm) zeigt, daß es sich um Decavanadate handelt (Abbild.).

- Teile der IR-Spektren von
- Tris-[tetra-n-butylammonium]-trihydrogendecavanadat, $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_3\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}$, und
 - Kaliumdecavanadat, $\text{K}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Die Analyse des roten Niederschlages ergibt das Verhältnis Tetrabutylammonium: Vanadin = 1 : 3.30 (3.03 : 10). Das Salz ist demnach als Tris-[tetra-n-butylammonium]-trihydrogendecavanadat, $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_3\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}$, zu formulieren, das nach der Gleichung



entsteht. Die röntgenamorphe Verbindung löst sich leicht in Aceton, weniger gut in Methanol, Äthanol und Wasser. Kristallisationsversuche aus Aceton bzw. Methanol verliefen negativ.

Tetraäthyl- und Tetra-n-propylammoniumsalz: Die gefällten Salze stimmen in ihrem Verhalten völlig überein. Auch gegenüber dem Tetra-n-butylammoniumsalz bestehen nur geringe Unterschiede. Es wird ebenfalls eine orangefarbene und eine rote Fällungs-

form beobachtet. Mit höheren Basenkonzentrationen bilden sich rote Öle, die eine deutliche Neigung zur Kristallisation besitzen. Da die eingesetzten Basen in Methanol gelöst waren (Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid in Methanol/Isopropylalkohol), kam es mit höheren Basenkonzentrationen zu einer Entmischung der Lösungsmittel Methanol/Testbenzin. Die untere rote, überwiegend aus Methanol bestehende Phase enthielt das Reaktionsprodukt. Aus dieser Phase kristallisierten im Verlauf mehrerer Tage rote, z. T. sehr gut ausgebildete, große Kristalle. Der Basegehalt hängt von der Basenkonzentration bei der Fällung ab. Bei Verwendung kleiner Basemenge wurde beim Tetraäthylammoniumsalz ein Verhältnis Base: Vanadin = 2,08:10, beim Tetrapropylammoniumsalz 2,10:10 festgestellt. Bei Baseüberschuß wurden dagegen sogar Werte von fast 4:10 ermittelt.

Tetramethylammoniumsalz: Beim Zusammengeben der Reaktionspartner werden voluminöse farblose Niederschläge erhalten. Sie sind unlöslich in Aceton, Methanol und Äthanol, aber leicht löslich in Wasser. Die wäßrige Lösung reagiert neutral. Nach Trocknen sind die Niederschläge hygroskopisch. Die Analyse ergibt ein Verhältnis von Tetramethylammonium: Vanadin = 1:1 (Metavanadat). Auch der Vergleich der IR-Spektren mit denen anderer Polyvanadate zeigt, daß es sich bei dem Tetramethylammoniumsalz um ein Metavanadat, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{VO}_3$, handelt.

Diskussion

Durch konduktometrische Titrations von freier Decavanadinsäure mit Lauge⁵⁾ sowie durch potentiometrische Gleichgewichtsstudien an sauren Vanadatlösungen⁶⁾ wurden die Decavanadat-Ionen $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$, $[\text{HV}_{10}\text{O}_{28}]^{5-}$ und $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ nachgewiesen. Die ersten 4H-Atome der Decavanadinsäure, $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$, dissoziieren praktisch gleichzeitig. Dementsprechend wurden bisher aus wäßriger Lösung Salze der Decavanadinsäure mit Verhältnissen Base: Vanadin = 4:10, 5:10 und 6:10 isoliert.

Die durch Esterhydrolyse dargestellten Tetraalkylammoniumdecavanadate weisen in ihrer Zusammensetzung eine Besonderheit auf, indem hier die 4 stark sauren H-Atome nicht quantitativ substituiert werden. Der Grund hierfür liegt sicher in dem hohen Raumbedarf der verhältnismäßig großen Tetraalkylammonium-Ionen. So entstehen Salze der Zusammensetzung $\text{b}_3\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ und solche mit noch niedrigerem Basegehalt. Ob es sich bei den letzteren (Base: Vanadin = 2,08:10) um Gemische von Decavanadaten $\text{b}_2\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ mit höherbasischen Decavanadaten ($\text{b}_3\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ und $\text{b}_4\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}$) handelt oder ob das Kristallgitter innerhalb bestimmter Grenzen einen kontinuierlichen Einbau von Tetraalkylammonium-Ionen gestattet, konnte noch nicht geklärt werden.

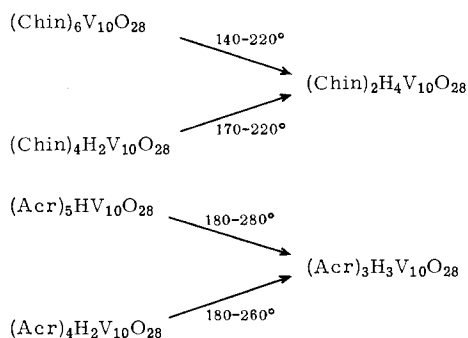
Innerhalb der Tetraalkylammoniumbasen muß insofern differenziert werden, als das relativ kleine Anfangsglied, das Tetramethylammoniumhydroxid, ein basischeres Vanadat (Metavanadat) bildet als die höheren Homologen. Auch bei der Bildung von Tetraalkylammoniumwolframat durch Esterhydrolyse¹⁾ nahm das Tetramethylammoniumsalz eine Sonderstellung ein. Eine weitere Parallele zu den Ergebnissen

⁵⁾ K. F. Jahr, L. Schoepp und J. Fuchs, Z. Naturforsch. **14b**, 469 (1959).

⁶⁾ F. J. C. Rossotti und H. Rossotti, Acta chem. scand. **10**, 957 (1956).

der Hydrolyse des Wolframsäureesters besteht darin, daß sich auch bei der Verseifung des Vanadinsäureesters in Gegenwart von Tetraalkylammoniumhydroxiden stets basenärmere Salze bilden als man aufgrund der hohen Basenstärke dieser Hydroxide erwarten sollte. Mögliche Gründe hierfür wurden bereits früher diskutiert¹⁾.

Ein basenarmes Tri-*n*-butylammonium-polyvanadat, das die Lichtabsorption eines Decavanadats zeigt, wurde bereits von *Glemser* und *Preisler*⁷⁾ beschrieben, aber nicht formuliert. Das von den Autoren gefundene Verhältnis $N(C_4H_9)_3 : V$ beträgt 2 : 6. Decavanadate, die weniger als 4 Kationen pro 10 Vanadinatome enthalten, wurden auch bereits von *Lukacs*, *Strusievici* und *Liteanu*⁸⁾ beschrieben. Die Verfasser geben an, durch thermische Behandlung von Chinolinium- und Acridiniumdecavanadaten Salze der Zusammensetzung $b_2H_4V_{10}O_{28}$ bzw. $b_3H_3V_{10}O_{28}$ erhalten zu haben.



Die von den Autoren mitgeteilten Analysenwerte stimmen allerdings nur unbefriedigend mit den berechneten überein, und erfahrungsgemäß zersetzen sich Decavanadate bereits bei viel niedrigeren Temperaturen, als sie hier angewendet wurden, unter Sauerstoffabgabe. Es ist daher ziemlich sicher, daß die Verbindungen bereits Vanadin in niedrigeren Oxydationsstufen enthielten.

Beschreibung der Versuche

Orthovanadinsäure-tert.-butylester^{9,2)}: Die verwendete Lösung (A) enthielt 7.5 g Ester auf 200 ccm Testbenzin (90–100°) (= 0.13 *m*).

Tetraalkylammoniumbasen: 0.1*m* Lösungen von Tetra-*n*-butyl- bzw. Tetramethylammoniumhydroxid in Methanol/Isopropylalkohol (Merck) (3 : 1) und von Tetrapropyl- bzw. Tetraäthylammoniumhydroxid in Methanol werden hergestellt nach *Cundiff* und *Markunas*¹⁰⁾.

Tetraalkylammoniumvanadate: Das Tetrabutylammoniumsalz, $[N(C_4H_9)_4]_3H_3V_{10}O_{28}$, wird durch Mischen von 20 ccm Lösung A, 3 bis 10 ccm der Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung und 1 ccm handelsüblichem Äthanol, Wasser-Gehalt 5.3%, erhalten.

⁷⁾ O. Glemser und E. Preisler, Z. anorg. allg. Chem. **303**, 303 (1960).

⁸⁾ I. Lukacs, C. Strusievici und C. Liteanu, J. prakt. Chem. **28**, 209 (1965).

⁹⁾ W. Prandtl und L. Hess, Z. anorg. allg. Chem. **82**, 103 (1913).

¹⁰⁾ R. H. Cundiff und P. C. Markunas, Analytic. Chem. **28**, 792 (1956).

Tetrapropyl- und *Tetraäthylammoniumsalze* mit dem Verhältnis Base:Vanadin = 2.1 : 10 bilden sich beim Mischen von 20 ccm *Lösung A*, 4 ccm der *Tetrapropyl-* bzw. *Tetraäthylammoniumhydroxid-*Lösung und 0.5 ccm Äthanol (*Wasser-Gehalt* 5.3%). Bei Erhöhung der Basemenge bilden sich basenreichere Decavanadate.

Das *Tetramethylammoniummetavanadat* fällt bei Zugabe von 10 ccm *Lösung A* zu 20 ccm der *Tetramethylammoniumhydroxid-*Lösung und 1 ccm Äthanol (*Wasser-Gehalt* 5.3%).

Alle Fällungen enthalten noch organisches Lösungsmittel in unreproduzierbarer Menge gebunden. Da sich die Verbindungen bei schärferem Trocknen zersetzen, ist eine Angabe der bei den einzelnen Ansätzen gefundenen Absolutgehalte an Base und Vanadin zwecklos.

Analytisches: Vanadin wurde mit Fe^{II} -Lösung unter Verwendung von *N-Methyl-diphenylamin-p-sulfonsaurem Natrium* als Redoxindikator titrimetrisch bestimmt.

Tetraalkylammonium wurde nach *Sporek* und *Williams*¹¹⁾ mit Kalignost in stark saurer Lösung ($\text{pH} = 1$) und in der Kälte (0°) bestimmt.

¹¹⁾ *K. Sporek* und *A. F. Williams*, *Analyst* **80**, 347 (1955).