

Fritz Preuss

## Über ein Cäsiumsalz eines bisher unbekanntes Polyvanadattypus

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 27. März 1969)

Es wird über Bildung und Eigenschaften eines gelben Cäsiumpolyvanadates mit einem bei Polyvanadaten bisher unbekanntes Base : Säure-Verhältnis  $\text{Cs}_2\text{O} : \text{V}_2\text{O}_5 = 0.52 : 1$  berichtet. Die Verbindung enthält Wasser ausschließlich in Form von OH-Gruppen (Strukturwasser); ihre Formulierung ist jedoch aufgrund der ermittelten Analysendaten nicht möglich. — Die Darstellung der bisher unbekanntes Cäsiumdecavanadate  $\text{Cs}_5\text{HV}_{10}\text{O}_{28} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Cs}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  wird beschrieben. Die Hydrolyse des Orthovanadinsäure-tri-tert.-butylesters in Gegenwart von Cäsiumsalzen in äthanolischer Lösung wird untersucht; als definierte Verbindungen werden auf diesem Wege das Metavanadat  $\text{CsVO}_3$ , das Decavanadat  $\text{Cs}_4\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}$  sowie das oben erwähnte gelbe unbekanntes Cäsiumpolyvanadat erhalten.

■

Die Decavanadinsäure  $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$  existiert nur in wäßriger Lösung und dissoziiert stufenweise unter Bildung der Anionen  $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ ,  $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$  und  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ . Es gibt dementsprechend decavanadinsäure Salze mit den Base : Säure-Verhältnissen  $\text{M}_2\text{O} : \text{V}_2\text{O}_5 = 0.4 : 1$ ,  $0.5 : 1$  und  $0.6 : 1$ . Die Decavanadinsäure und ihre Anionen zeigen unter bestimmten Bedingungen eine Tendenz zur Komplexbildung<sup>1, 2)</sup> mit Kationen und können daher auch höherbasige Salze<sup>3)</sup> mit größerem Base : Säure-Verhältnis als  $0.6 : 1$  bilden. Außerdem kennt man auch ein Decavanadat  $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_3\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ <sup>4)</sup> mit dem Base : Säure-Verhältnis  $0.3 : 1$ ; offenbar liegt der Grund, daß bei der Kristallisation die vier relativ stark sauren H-Atome der Decavanadinsäure nicht quantitativ durch die Base ersetzt werden, in einem hohen Raumbedarf des großen Tetra-n-butylammonium-Kations.

### Cäsiumdecavanadate

Bisher ist nur ein Cäsiumdecavanadat  $\text{Cs}_4\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ <sup>3)</sup> bekannt, das bei der Umsetzung von Lösungen der Decavanadinsäure mit Cäsiumacetat erhalten wird. Die Alkalidecavanadate  $\text{M}_4\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot \text{aq}$ ,  $\text{M}_5\text{HV}_{10}\text{O}_{28} \cdot \text{aq}$  und  $\text{M}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot \text{aq}$  lassen sich normalerweise aus angesäuerten Metavanadatlösungen isolieren. Auf diesem Wege gelingt es jedoch nicht, reine Cäsiumdecavanadate darzustellen. Beim Ansäuern von Cäsiummetavanadatlösungen fällt sofort ein kristalliner gelber Niederschlag, dessen Zusammensetzung je nach Konzentration der Vanadatlösung zwischen den Base : Säure-Verhältnissen  $(\text{Cs}_2\text{O} : \text{V}_2\text{O}_5)$   $0.54 : 1$  und  $0.56 : 1$  liegt und auf ein Substanzge-

<sup>1)</sup> K. F. Jahr, J. Fuchs und F. Preuss, Chem. Ber. 96, 556 (1963).

<sup>2)</sup> G. Schwarzenbach und G. Geier, Helv. chim. Acta 46, 906 (1963).

<sup>3)</sup> K. F. Jahr und F. Preuss, Chem. Ber. 98, 3297 (1965).

<sup>4)</sup> K. F. Jahr, J. Fuchs und R. Oberhauser, Chem. Ber. 101, 482 (1968).

misch hindeutet. Der Niederschlag ist in Wasser nur teilweise mit orangegelber Farbe löslich und enthält offenbar eine Komponente, die von verdünnter Base unter Entfärbung aufgelöst wird. Eine Trennung dieses Verbindungsgemisches durch Umkristallisation ist nicht möglich.

Die Darstellung der Cäsiumdecavanadate gelingt nur durch Neutralisation von Lösungen der freien Decavanadinsäure. Da die verschiedenen protonierten Decavanadat-Ionen untereinander in einem von der  $H^+$ -Konzentration abhängigen Gleichgewicht stehen, lassen sich durch Variation des pH-Wertes aus den Decavanadatlösungen reine Salze mit verschiedenen Base : Säure-Verhältnissen kristallisieren; die bisher noch nicht dargestellten Decavanadate  $Cs_5HV_{10}O_{28} \cdot aq$  und  $Cs_6V_{10}O_{28} \cdot aq$  werden bei der Neutralisation mit Cäsiumhydroxid bzw. -carbonat gewonnen. Protonen-Breitlinien-Kernresonanz-Untersuchungen zeigen, wie zu erwarten, daß die Verbindungen  $Cs_4H_2V_{10}O_{28} \cdot 5H_2O$  und  $Cs_5HV_{10}O_{28} \cdot 5H_2O$  neben Kristallwassermolekeln auch OH-Gruppen (Strukturwasser) enthalten.

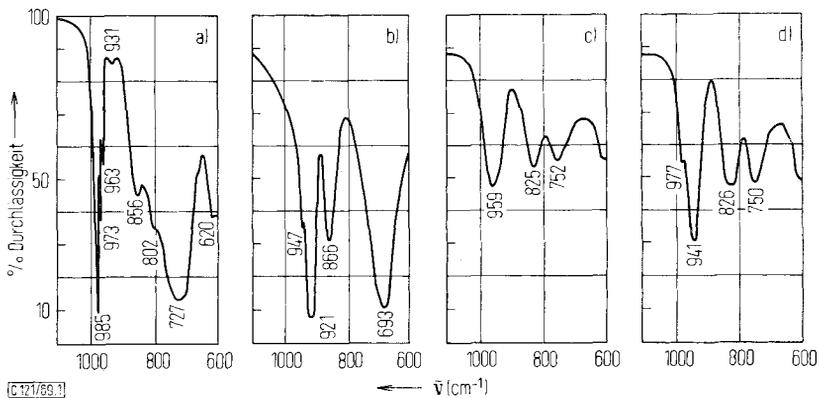
### Ein Cäsiumpolyvanadat von unbekannter Konstitution

Säuert man eine Cäsiummetavanadatlösung langsam mit Weinsäure an, so verläuft die Reaktion anders als beim Ansäuern mit Essigsäure oder Salzsäure. Die Lösung färbt sich sofort dunkelrot infolge der Bildung von komplexen Tartratovanadat-Ionen<sup>5)</sup>. Nach einiger Zeit beginnt eine gelbe Substanz zu kristallisieren; die abgeschiedene Menge ist vom molaren Verhältnis  $H_2C_4H_4O_6/CsVO_3$  in der Lösung abhängig und maximal beim Verhältnis 0.25 : 1, entsprechend einem Verhältnis  $H^+ : CsVO_3 = 0.5 : 1$ . Die Mutterlauge hellt sich während des langsam verlaufenden Kristallisationsvorganges auf und enthält Decavanadat- und komplexe Tartratovanadat-Ionen, wobei der Gehalt an dunkelroten Komplex-Ionen mit größer werdendem Verhältnis  $H_2C_4H_4O_6/CsVO_3$  zunimmt. Bei Zugabe von  $1/2$  Mol Weinsäure pro Mol  $CsVO_3$  scheiden sich überhaupt keine gelben Kristalle mehr ab; aus der dunkelroten Lösung läßt sich ein Cäsium-tartrato-vanadat(V) der Zusammensetzung  $Cs_2O \cdot V_2O_5 \cdot C_4H_4O_5 \cdot H_2O$ <sup>5)</sup> isolieren.

Die analytische Untersuchung der gelben Verbindung ergibt ein gut reproduzierbares Base : Säure-Verhältnis  $Cs_2O : V_2O_5 = 0.521 : 1$ ; die Summe der beiden Oxide beträgt ungefähr 99.5%. Da die Elementaranalyse auf Kohlenstoff negativ verläuft, enthält die Verbindung als Rest zu 100% geringe Mengen  $H_2O$ , die sich auch durch Trocknen im Vakuum bei 130° nicht entfernen lassen. Mittels Protonen-Breitlinien-Kernresonanz-Untersuchungen wird sichergestellt, daß das Wasser ausschließlich in Form von OH-Gruppen (Strukturwasser) vorliegt. Ein Base-Säure-Verhältnis 0.521 : 1 läßt erwarten, daß die Substanz ein Gemisch der Decavanadate  $Cs_6V_{10}O_{28}$  und  $Cs_5HV_{10}O_{28}$  darstellt. Gegen diese Annahme spricht, daß die in Wasser fast unlösliche gelbe Verbindung in Gegenwart von  $OH^-$  (1 n) augenblicklich farblos in Lösung geht, während die Cäsiumdecavanadate relativ gut wasserlöslich sind und von überschüssigen  $OH^-$  bekanntlich nur sehr langsam zu farblosen Monovanadat-Ionen abgebaut werden. Weiterhin zeigt ein Vergleich der IR-Spektren (Abbild.) im Bereich der VO-Valenzschwingungen (1100–600/cm), daß das Spektrum des gelben unbekanntes

<sup>5)</sup> K. F. Jahr, F. Preuss und L. Rosenhahn, J. inorg. nuclear Chem. **31**, 297 (1969).

Cäsiumpolyvanadates weder mit den Spektren der Decavanadate  $\text{Cs}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Cs}_5\text{HV}_{10}\text{O}_{28} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  noch mit dem des Metavanadates  $\text{CsVO}_3$  übereinstimmt. Zweifellos handelt es sich bei diesem Polyvanadat um eine einheitliche definierte Verbindung, da unabhängig von der Konzentration der  $\text{CsVO}_3$ -Lösung und dem Verhältnis  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6/\text{CsVO}_3$  stets ein Salz gleicher Zusammensetzung und gleicher Röntgen-Diffraktogramme kristallisiert.



Teile der IR-Spektren (1100–600/cm) von a) gelbem unbekanntem Cäsiumpolyvanadat b)  $\text{CsVO}_3$ , c)  $\text{Cs}_5\text{HV}_{10}\text{O}_{28} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und d)  $\text{Cs}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ; KBr-Preßlinge

Obwohl in Wasser fast unlöslich, wird das Polyvanadat in Berührung mit Wasser nach einiger Zeit langsam hydrolytisch umgewandelt. Nach 2stdg. Rühren einer wäßrigen Aufschlämmung ist die Lösung (pH 4.8) über dem ungelösten, unveränderten Anteil der Verbindung gelborange geworden. Auf Zusatz von  $\text{Ba}^{2+}$  erfolgt keine Fällung von unlöslichem Bariummetavanadat; daraus folgt, daß der hydrolytische Abbau des unbekanntes Polyvanadates primär zur Bildung von Decavanadat-Ionen führt. Nach zehntägigem Rühren besteht der nun orangefarbene Niederschlag aus dem bekannten  $\text{Cs}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ ; die farblose Mutterlauge (pH 6.0) enthält dagegen nur gelöstes Cäsiummetavanadat. Die Dismutation von Decavanadat- in Metavanadat-Ionen und unlösliches hochmolekulares Hexavanadat<sup>6)</sup> läßt sich durch Erwärmen beschleunigen und findet eine präparative Anwendung bei der Darstellung dieser sog. Hexavanadate  $\text{M}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ . Die quantitative Umwandlung des gelben Polyvanadates in lösliches  $\text{CsVO}_3$  und unlösliches  $\text{Cs}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$  ist daher in der Siedehitze schon nach eintägigem Rühren der Aufschlämmung beendet.

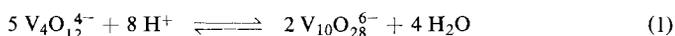
Eine exakte Formulierung der unbekanntes Verbindung aufgrund des analytisch ermittelten Base : Säure-Verhältnisses 0.521 : 1 ist nicht möglich. Unter der Annahme, daß der relative Analysenfehler maximal  $\pm 1\%$  beträgt, müssen als Grenzwerte auch die Base : Säure-Verhältnisse 0.516 : 1 und 0.526 : 1 berücksichtigt werden:

<sup>6)</sup> 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); A. D. Kelmers, J. inorg. nuclear Chem. **21**, 45 (1961).

Base : Säure-Verhältnis (Cs <sub>2</sub> O : V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	Cs : V
0.516 : 1	16 : 31
0.517 : 1	15 : 29
0.519 : 1	14 : 27
0.520 : 1	13 : 25
0.522 : 1	12 : 23
0.524 : 1	11 : 21
0.526 : 1	10 : 19

Das Verhältnis Cs : V = 13 : 25 nimmt insofern eine bevorzugte Stellung ein, als es noch am einfachsten die hydrolytische Spaltung des Polyvanadates in Decavanadat-Ionen erklären würde. Da die Verbindung nur Strukturwasser (OH-Gruppen) enthält, ließe sich als Mindestformulierung die Formel „Cs<sub>13</sub>H<sub>2</sub>V<sub>25</sub>O<sub>70</sub>“ aufstellen; vermutlich ist dieses kristallisierte Polyvanadat ebenso hochpolymer wie das in einer Schichtstruktur kristallisierende Hexavanadat Cs<sub>2</sub>V<sub>6</sub>O<sub>16</sub>.

Die gleiche Verbindung bildet sich bei der Hydrolyse des Orthovanadinsäure-*tri-tert.*-butylesters in äthanolischer Lösung in Gegenwart von Cäsiumsalzen. Analog zusammengesetzte Polyvanadate mit anderen Kationen als Cs<sup>+</sup> konnten weder aus wäßriger Lösung noch durch Esterhydrolyse dargestellt werden. Wie auch die folgenden Untersuchungen im nichtwäßrigen Medium zeigen, entsteht das gelbe Cäsiumpolyvanadat als Zwischenstufe bei der Kondensationsreaktion der Metavanadate zu den Decavanadat-Ionen. Der Reaktionsmechanismus der Umsetzung (1) ist noch weitgehend unbekannt. Wie erstmals von *Jander* und *Jahr*<sup>7)</sup> beschrieben, tritt beim



Ansäuern von konzentrierten Metavanadatlösungen, Cäsiummetavanadat aufgenommen, intermediär ein instabiles tiefrotes Polyvanadat-Ion unbekanntes Kondensationsgrades<sup>8)</sup> auf, das schon nach einigen Sekunden in das orangefarbene Decavanadat-Ion umgewandelt wird. Möglicherweise bildet sich im Verlauf von Reaktion (1) noch ein weiteres unbekanntes, hydrolyseempfindliches Polyvanadat-Ion, das in Gegenwart von Cs<sup>+</sup> unter Bildung eines gelben schwerlöslichen Cäsiumsalzes aus dem Hydrolysegleichgewicht abgefangen wird. Diese Annahme wird von der Beobachtung unterstützt, daß man beim Ansäuern einer Cäsiummetavanadatlösung neben Decavanadat stets das gelbe unbekanntes Polyvanadat erhält, und daß diese Verbindung hydrolytisch zu Decavanadat-Ionen abgebaut wird.

### Hydrolyse des Orthovanadinsäure-*tri-tert.*-butylesters in Gegenwart von Cäsiumsalzen

Die Hydrolyse des Orthovanadinsäure-*tri-tert.*-butylesters in Gegenwart von Basen in organischen Lösungsmitteln wurde eingehend von *Jahr* et al.<sup>4, 9, 10)</sup> studiert. Weitere Untersuchungen über die Hydrolyse dieses Esters in Gegenwart von Kupfersalzen<sup>11)</sup> haben gezeigt, daß bei der Esterhydrolyse ein im organischen Lösungsmittel

<sup>7)</sup> G. Jander und K. F. Jahr, Z. anorg. allg. Chem. **212**, 1 (1933).

<sup>8)</sup> O. Glemser und E. Preisler, Z. anorg. allg. Chem. **303**, 303 (1960); die Autoren formulieren aufgrund von spektralphotometrischen Messungen ein Dodecavanadat-Ion V<sub>12</sub>O<sub>33</sub><sup>6-</sup>.

<sup>9)</sup> J. Fuchs und K. F. Jahr, Chem. Ber. **96**, 2460 (1963).

<sup>10)</sup> J. Fuchs, K. F. Jahr und A. Nebelung, Chem. Ber. **98**, 3582 (1965).

<sup>11)</sup> J. Fuchs, K. F. Jahr, A. Eberhard und F. Preuss, Chem. Ber. **98**, 3610 (1965).

gelöstes Metallsalz die Funktion der Base übernehmen kann, wobei das Base : Säure-Verhältnis  $M_2O : V_2O_5$  des entstehenden polyvanadinsäuren Salzes von der Stärke der Säure abhängig ist, von der sich das Anion des Metallsalzes ableitet. Je stärker die Säure, desto niedriger ist das Base : Säure-Verhältnis.

Die Hydrolyse des Orthovanadinsäure-tri-tert.-butylesters in Gegenwart von Cäsiumsalzen wird in Äthanol durchgeführt; als Cäsiumsalze werden in Form von äthanolischen Lösungen Carbonat, Acetat sowie die chlorierten Acetate eingesetzt. Die Zusammensetzung der entstehenden Hydrolyseprodukte ist abhängig vom Konzentrationsverhältnis Ester/Salz in der Reaktionslösung und von der Menge des zugesetzten Wassers, jedoch nur in untergeordneter Weise vom Anion des eingesetzten Cäsiumsalzes. Als definierte Verbindungen werden nur das Cäsiummetavanadat  $CsVO_3$  und das gelbe unbekannte Cäsiumpolyvanadat ( $Cs_2O : V_2O_5 = 0.521 : 1$ ) erhalten; sonst entstehen Gemische dieser Verbindungen. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß als Fällungsprodukte keine Decavanadate auftreten, während im Gegensatz dazu bei der Hydrolyse in Gegenwart von Kupferdichloracetat und -trichloracetat die Decavanadate  $Cu_3V_{10}O_{28}$  bzw.  $Cu_2H_2V_{10}O_{28}$  gebildet werden. Ein Cäsiumdecavanadat  $Cs_4H_2V_{10}O_{28}$  läßt sich nach der Methode der Esterhydrolyse nur gewinnen, wenn man die Hydrolyse in Gegenwart von Cäsiumdichloracetat und einem größeren Überschuß an freier Dichloressigsäure mit relativ viel Wasser vornimmt.

Die Bildung des gelben Cäsiumpolyvanadates bei der Hydrolyse des Orthovanadinsäure-tri-tert.-butylesters zeigt eindeutig, daß das Polyanion, das diesem Salz zugrunde liegt, als Zwischenstufe bei der Kondensationsreaktion der monomeren Orthovanadinsäure zum hochmolekularen Vanadin(V)-oxidhydrat auftritt und in Gegenwart von  $Cs^+$  bei einer bestimmten Wasserstoff-Ionen-Konzentration als schwerlösliches Salz aus dem Hydrolysegleichgewicht abgefangen wird. Nur durch Erhöhung von  $[H^+]$ , z. B. durch Zugabe von Säure, gelangt man zum Decavanadat  $Cs_4H_2V_{10}O_{28}$ , da offenbar in diesem pH-Bereich das unbekannte Polyvanadat-Ion nicht existenzfähig ist. Der Existenzbereich dieser Kondensationsstufe liegt demnach zwischen den Meta- und Decavanadaten. Die Esterhydrolyse in Gegenwart von Rubidiumsalzen führt unter analogen Reaktionsbedingungen zu Rubidiumdecavanadaten bzw. zum Hexavanadat  $Rb_2V_6O_{16}$ . Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Untersuchungen in wäßriger Lösung, denn aus diesem Medium läßt sich das unbekannte Polyvanadat ebenfalls nur als schwerlösliches Cäsiumsalz isolieren, während die anderen Alkali-Kationen unter gleichen Bedingungen Decavanadate bilden.

Herrn Professor Dr. *K. F. Jahr*, geschäftsführender Direktor des Instituts für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin, danke ich für sein reges Interesse an dieser Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit einem IR-7 der Fa. Beckman, die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit einem 60 MHz-Breitlinien-Kernresonanz-Spektrometer der Fa. Varian bei  $90^\circ\text{K}$  aufgenommen.

*Pentacäsium-hydrogendecavanadat-5-Wasser*,  $\text{Cs}_5\text{HV}_{10}\text{O}_{28} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ : 400 ccm 0.004 *m*  $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ , bereitet durch Auflösen von  $\text{V}_2\text{O}_5$  in verd.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung<sup>3)</sup>, werden mit 8 ccm *n CsOH* tropfenweise unter Rühren bis zur Stufe  $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$  neutralisiert und nach einiger Zeit bei Raumtemp. i. Vak. weitgehend eingengt, bis sich am Boden des Rundkolbens orangefarbene Kristalle abscheiden. Die Mutterlauge wird dekantiert, die Substanz zur Entfernung von gleichzeitig ausgefallenem orangegelbem  $\text{Cs}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot \text{aq}$  mit wenig Eiswasser digeriert, abgesaugt, mehrmals mit Aceton gewaschen und über Blaugel getrocknet. Orangerote Kristalle, in Wasser löslich.

$\text{Cs}_5\text{HV}_{10}\text{O}_{28} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (1713.1) Ber. Cs 38.79 V 29.74 Gef. Cs 38.89 V 29.87

*Hexacäsium-decavanadat-9-Wasser*,  $\text{Cs}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ : 300 ccm 0.004 *m*  $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$  werden mit einem geringen Überschuß an  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (1.37 g) neutralisiert. Nach einiger Zeit engt man bei Raumtemp. i. Vak. weitgehend ein. Die abgeschiedenen Kristalle werden nach Dekantieren mehrmals mit Aceton digeriert, abgesaugt, mit Aceton gewaschen und über Blaugel getrocknet. Orangegelbe feine Kristallnadeln, in Wasser löslich.

$\text{Cs}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (1917.1) Ber. Cs 41.60 V 26.58 Gef. Cs 41.45 V 26.63

*Gelbes, unbekanntes Cäsiumpolyvanadat*: 3.48 g *Cäsiummetavanadat*,  $\text{CsVO}_3$ <sup>12)</sup> (15 mMol), werden unter Erwärmen in 75 ccm Wasser gelöst. Nach dem Erkalten werden unter Rühren 7.5 ccm 0.5 *m Weinsäure* (3.75 mMol) zugesetzt; die Lösung färbt sich dunkelrot und bleibt anfangs klar. Man rührt mit einem Glasstab, wobei sich langsam eine gelbe kristalline Substanz abscheidet. Nach 1stdg. Stehenlassen werden die Kristalle abgesaugt, reichlich mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser farblos abläuft, und schließlich auf Ton vorgeetrocknet. Zur Entfernung von anhaftendem Wasser wird die Verbindung i. Vak. bei  $130^\circ$  getrocknet (24 Stdn.). Leuchtend gelbe, feinkristalline Verbindung, in Wasser fast unlöslich.

„ $\text{Cs}_{13}\text{H}_2\text{V}_{25}\text{O}_{70}$ “ (4123.6) Ber. Cs 41.90 V 30.89 Gef. Cs 41.93 V 30.86

### Darstellung von Cäsiumpolyvanadaten durch Esterhydrolyse

Verwendet wird eine 0.2 *m* Lösung des *Orthovanadänsäure-tri-tert.-butylesters*<sup>9, 13)</sup> in absol. Äther. Bei der Umsetzung mit den Cäsiumsalzen wird nur soviel Wasser zugegeben, daß noch überschüssiger unverseifter Ester in der Mutterlauge vorhanden ist.

*Cäsiummetavanadat*,  $\text{CsVO}_3$ : 20 ccm Esterlösung werden mit 50 ccm absol. Äthanol verdünnt und unter Schütteln mit 40 ccm 0.05 *m* absol. äthanol. *Cäsiumcarbonat*-Lösung vermischt, der zuvor einige Tropfen  $\text{H}_2\text{O}$  zugefügt werden. Es bildet sich sofort ein weißer Niederschlag, der nach 12 Stdn. abgesaugt, mehrmals mit absol. Äthanol und anschließend mit absol. Äther gewaschen, auf der Fritte trockengesaugt und schließlich bei  $80^\circ$  getrocknet wird.

$\text{CsVO}_3$  (231.9) Ber. Cs 57.32 V 21.97 Gef. Cs 57.56 V 22.00

*Gelbes, unbekanntes Cäsiumpolyvanadat*: 20 ccm Esterlösung werden mit 50 ccm absol. Äthanol verdünnt und unter Schütteln mit 20 ccm 0.05 *m* absol. äthanol. *Cäsiumcarbonat*-Lösung vereinigt, der zuvor 2 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  zugesetzt werden. Es bildet sich sofort ein gelber Niederschlag. Nach 12stdg. Stehenlassen wird die Verbindung abgesaugt, mehrmals mit

<sup>12)</sup> K. F. Jahr und F. Preuss, Chem. Ber. **99**, 1602 (1966).

<sup>13)</sup> W. Prandtl und L. Hess, Z. anorg. allg. Chem. **82**, 103 (1913).

absol. Äthanol sowie anschließend mit absol. Äther gewaschen und auf der Fritte trocken-gesaugt. Anstelle von Cäsiumcarbonat kann man auch Cäsiumtrichloracetat, das aus  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  und  $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$  bereitet wird, einsetzen. In diesem Falle setzt man der verdünnten Esterlösung 40 ccm 0.1 *m* äthanol. Cäsiumtrichloracetat-Lösung zu. Zur schwach gelben Reaktionslösung gibt man unter kräftigem Schütteln 1.5 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  in Portionen von jeweils 0.5 ccm, wobei langsam ein gelber Niederschlag ausfällt. Weitere Verarbeitung, wie zuvor beschrieben. Die Fällungsprodukte enthalten noch Äthanol in unreproduzierbarer Menge gebunden, der durch Trocknen bei  $50^\circ$  nur unter Zersetzung der Produkte (Reduktion des fünfwertigen Vanadins) entfernt werden kann. Leuchtend gelbe Verbindung.

$$\text{Gef. Cs}_2\text{O} : \text{V}_2\text{O}_5 = 0.521 : 1$$

*Analytisches:* Cäsium wird in salzsaurer Lösung bei  $0^\circ$  gravimetrisch als Tetraphenylborat<sup>14)</sup> bestimmt. Die Bestimmung des Vanadins erfolgt ferrimetrisch unter Verwendung von *N*-Methyl-diphenylamin-*p*-sulfonsaurem Natrium als Redoxindikator<sup>15)</sup>.

<sup>14)</sup> K. Sporek und A. F. Williams, *Analyst* **80**, 347 (1955).

<sup>15)</sup> J. Knop und M. Knopova, *Z. analyt. Chem.* **122**, 183 (1941).