

hydroxidkolloide nicht ausreicht und sich auch ihre Vertretung bis zum pH  $\sim 6,5$  erheblich ändert<sup>3,4</sup>.

## LITERATUR

1. Beneš P., Kučera J.: J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 103 (1971).
2. Beneš P., Smetana J., Majer V.: diese Zeitschrift 33, 3410 (1968).
3. Beneš P., Smetana J.: diese Zeitschrift 34, 1360 (1969).
4. Lengweiler H., Buser W., Feitknecht W.: Helv. Chim. Acta 44, 805 (1961).
5. Lavruchina A. K.: Ž. Anal. Chim. 12, 41 (1957).
6. Kolařík Z., Kouřim V.: diese Zeitschrift 26, 1082 (1961).
7. Kolařík Z.: diese Zeitschrift 27, 938, 951, 1333 (1962).
8. Jegorov Ju. V., Chrustalev B. N.: Radiochimija 9, 569 (1967).
9. Davydov Ju. P.: Radiochimija 9, 52 (1967).

Übersetzt von F. Grundfestová.

## HERSTELLUNG EINIGER DOPPELSALZE DER ALKALI-ZINK- UND ALKALI-CADMIUMPOLYVANADATE

L. ULICKÁ und M. DILLINGER

*Institut für anorganische Chemie,  
Komenský-Universität, Bratislava*

Eingegangen am 16. Februar 1970

Eine charakteristische Eigenschaft der wäßrigen Lösungen des fünfwertigen Vanadins besteht darin, daß sich in Abhängigkeit vom  $[H^+]$  und von der Vanadinkonzentration verschiedene kondensierte Vanadat(V)-ionen in der Lösung befinden. Durch Ansäuern stark alkalischer, das  $(VO_4)^{3-}$ ,  $(HVO_4)^{2-}$  und  $(H_2VO_4)^-$ -Ion enthaltender Vanadat(V)-lösungen verläuft Protonisierung und Kondensation der Ionen über die Divanadate  $-(V_2O_7)^{4-}$ ,  $(HV_2O_7)^{3-}$ , die Metavanadate  $-(V_3O_9)^{3-}$ , bzw.  $(V_4O_{12})^{4-}$  zu den Dekavanadaten  $-(V_{10}O_{28})^{6-}$ ,  $(HV_{10}O_{28})^{5-}$  und  $(H_2V_{10}O_{28})^{4-}$ . Beim pH 6,5 sind in der Lösung Dekavanadat- und  $VO_2^+$ -Ionen zugegen.

Bei der Reaktion von Alkalidekavanadaten mit gelösten Salzen anderer Metalle entstehen zum Großteil Doppelsalze. Von ihnen sind derzeit Verbindungen mit der Allgemeinformel  $M_2^I M_2^{II} V_{10} O_{28} \cdot n H_2O$  bekannt, wo  $M^I = K, Cs, NH_4^+$  und  $M^{II} = Mg, Zn, Mn, Co$  (siehe<sup>1</sup>). Vorläufig findet sich in der Literatur keine Erwähnung hinsichtlich der Feststellung, inwieweit der pH-Wert und die Konzentration der Alkalidekavanadatlösung die Zusammensetzung der gewonnenen Doppelsalze beeinflusst.

Es sind auch die Natrium-Kupfer(II)-, die Kalium-Kupfer(II)- und die Cäsium-Kupfer(II)-Dekavanadatdoppelsalze bekannt, die keine der oben angeführten Allgemeinformel entspre-

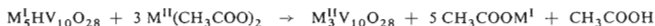
chende Zusammensetzung aufweisen. Es sind dies Komplexsalze, bei denen das Verhältnis des Kation-Grammäquivalents zum Vanadin-Grammatom über 0,6 : 1 liegt. Bei ihrer Herstellung wurde vom Alkalimetavanadat und Kupfer(II)-sulfat ausgegangen<sup>2,3</sup>.

Gegenstand dieser Arbeit war die Herstellung einer Reihe von Polyvanadatdoppelsalzen durch Reaktion von Alkalimeta- und Alkalidekavanadaten mit Zink- und Cadmiumacetaten, wobei die Abhängigkeit der Zusammensetzung der gewonnenen kristallinen Substanzen von der Konzentration und vom pH-Wert der Alkalivanadat(V)-Lösung untersucht wurde.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Bei den Synthesen wurde von den nach<sup>3</sup> hergestellten  $\text{NaVO}_3$ -,  $\text{KVO}_3$ - und  $\text{CsVO}_3$ -Verbindungen ausgegangen. Bei  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  handelte es sich um analysereine Substanzen. Der pH-Wert der Metavanadatlösungen bewegte sich in Grenzen von 6,90–7,95. Bei der Reaktion des  $\text{CsVO}_3$  mit  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  entstand Zink-Cäsiummetavanadat. Bei der Reaktion der übrigen Alkalimetavanadate mit Zink- und Cadmiumacetat bildete sich ein Niederschlag, die Lösung über dem Niederschlag nahm sukzessive eine orangefarbene Tönung an, der pH-Wert sank auf 6,05–5,90 und gleichzeitig fielen aus der Lösung Kristalle aus, die eine sattere Farbe als der ursprünglich entstandene Niederschlag aufwiesen. Wie aus diesem Reaktionsverlauf ersichtlich ist, handelt es sich bei dem Reaktionsprodukt um keine einheitliche Verbindung, sondern um ein Gemisch von weniglöslichen Vanadaten(V). Nach Abtrennen des Niederschlags aus dem Filtrat wurden Doppelsalze des Dekavanadats gewonnen.

Bei den Reaktionen von den Alkalidekavanadaten mit Zink- und Cadmiumacetat wurde von der Voraussetzung ausgegangen, daß die Reaktion nach den Gleichungen



verläuft, weshalb das Verhältnis der Cadmium-(Zink-)molzahl zur Vanadinmolzahl bei allen Reaktionen 3 : 10 betrug. Verschieden konzentrierte Dekavanadatlösungen wurden durch Ansäuern der Lösungen der entsprechenden Metavanadate auf den pH-Wert von 6 und 4,5 gewonnen. Bei dem gegebenen pH-Wert wird in der Lösung die Gegenwart von  $(\text{V}_{10}\text{O}_{28})^{6-}$  und  $(\text{HV}_{10}\text{O}_{28})^{5-}$ -Ionen vorausgesetzt. Falls nach dem Zusammengießen der Reaktionslösungen der pH-Wert anstieg, wurde er von neuem mit Essigsäure auf den entsprechenden Wert ein-

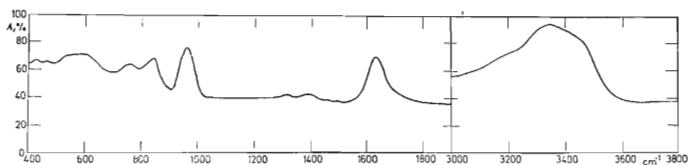


ABB. 1

Infrarotspektrum des  $\text{K}_2\text{Zn}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

TABELLE I

Synthetisierte Polyvanadat(V)-doppelsalze

*a, b, c* siehe Text.

Verbindung	Mol.-Gew.	Berechnet, %			
		M <sup>I</sup>	M <sup>II</sup>	V	H <sub>2</sub> O
Na <sub>4</sub> ZnV <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ·24 H <sub>2</sub> O	1 546,8	5,94	4,22	32,93	27,92
K <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> V <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ·16 H <sub>2</sub> O	1 454,5	5,73	8,98	35,02	19,80
Cs <sub>2</sub> ZnV <sub>4</sub> O <sub>12</sub> ·2,5 H <sub>2</sub> O	771,9	34,43	8,47	26,40	5,83
Cs <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> V <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ·14,5 H <sub>2</sub> O	1 615,0	16,46	8,09	31,55	16,16
Na <sub>4</sub> CdV <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ·26 H <sub>2</sub> O	1 629,9	5,64	6,89	31,26	28,71
Na <sub>4</sub> CdV <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ·24 H <sub>2</sub> O	1 593,9	5,76	7,05	31,96	27,10
K <sub>4</sub> CdV <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ·10 H <sub>2</sub> O	1 406,3	11,12	7,99	36,20	12,79
K <sub>2</sub> Cd <sub>2</sub> V <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ·14 H <sub>2</sub> O	1 512,5	5,17	14,86	33,68	16,66
Cs <sub>4</sub> CdV <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ·11 H <sub>2</sub> O	1 799,5	29,54	6,24	28,31	11,00

gestellt. Durch Kristallisation bei Raumtemperatur wurden orangefarbene bis orangefarbene Kristalle gewonnen. Falls in der Lösung ein Stoffgemisch entstand, konnte dieser Vorgang visuell verfolgt werden, da die äußere Form und die Farbe der Kristalle für die gegebene Verbindung charakteristisch sind. Die einzelnen Komponenten des Gemisches wurden nicht durch deren Trennen gewonnen, sondern aus Lösungen mit entsprechender Konzentration, ggf. mit anderem pH-Wert hergestellt.

Der pH-Wert der Lösungen wurde unter Zuhilfenahme des pH-Meters der Firma Radelkis gemessen. Die Infrarotspektren wurden im Bereich von 400–3800 cm<sup>-1</sup> mittels des Perkin-Elmerschen Apparates unter Zuhilfenahme der KBr-Tablettentechnik (0,75 mg Probe)/500 mg KBr) angefertigt.

Der Vanadengehalt in den Verbindungen wurde mittels Eisen(II)-sulfatmaßlösung bestimmt<sup>4</sup>. Die Art der Cadmiumbestimmung war von der Wasserlöslichkeit der zu analysierenden Verbindung abhängig. Bei den löslichen Salzen wurde das Vanadin mit TiCl<sub>3</sub> in Form des nicht-löslichen Thallium(I)-dekavanadats gefällt und das Cadmium wurde in der Lösung titrimetrisch mit Chelaton III unter Verwendung von Eriochromschwarz T bestimmt<sup>4</sup>. Die Löslichkeit der übrigen Salze wurde durch Zugabe von 0,5–1 ml 25%igem H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> erhöht und Cadmium wurde als Carbonat aus der Lösung ausgefällt<sup>4</sup>. Der CdCO<sub>3</sub>-Niederschlag wurde in einer alkalischen Lösung (350 ml 25%iges Ammoniak + 54 g NH<sub>4</sub>Cl in 1000 ml Lösung) gelöst und Cadmium wurde titrimetrisch mit Chelaton III unter Verwendung von Eriochromschwarz T bestimmt. Zink wurde titrimetrisch mit Chelaton III in Gegenwart von Xylenolorange bestimmt, wobei Vanadin mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> maskiert wurde<sup>5</sup>. Der Gehalt an Alkalimetallen in den Verbindungen wurde mit Hilfe der Flammenphotometrie ermittelt<sup>6</sup>. Die Anzahl der Kristallwasser wurde durch Trocknen der Substanzen festgestellt, und zwar bis 350°C, da die Temperatur von 200°C unzureichend war.

Die Ergebnisse der Synthesen, bei denen eine Verbindung mit stöchiometrischer Zusammensetzung entstand, sind in Tabelle I angeführt. Die Bedingungen der Herstellung *a, b, c* bezeichnen

TABELLE I  
(Fortsetzung)

Gefunden, %				Herstellungsbedingungen
M <sup>I</sup>	M <sup>II</sup>	V	H <sub>2</sub> O	
5,90	4,26	32,71	27,65	1M-NaVO <sub>3</sub> ; a, b, c
5,31	8,80	34,94	20,08	1M 0,5M, 0,25M-KVO <sub>3</sub> ; a, b, c
34,24	8,52	26,30	5,65	0,1M-CsVO <sub>3</sub> ; a
16,56	8,04	31,85	16,10	0,02M-CsVO <sub>3</sub> ; c
5,73	6,90	31,47	28,88	1M-NaVO <sub>3</sub> ; a, c
5,59	7,05	31,57	27,44	1M-NaVO <sub>3</sub> ; b
11,07	7,95	36,25	12,75	0,25M-KVO <sub>3</sub> ; b
5,27	14,68	33,76	16,49	0,125M-KVO <sub>3</sub> ; b
29,41	6,43	28,20	11,12	0,02M-CsVO <sub>3</sub> ; c 0,01M-CsVO <sub>3</sub> ; b

TABELLE II  
Frequenzen der Dekavanadatdoppelsalze  
st stark, sst sehr stark, m mittel, schw. schwach, sschw sehr schwach

Verbindung	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$	$\gamma_4$	$\gamma_5$	$\gamma_6$
Na <sub>4</sub> ZnV <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ·24 H <sub>2</sub> O	990 m	847 st	754 m	600 m	533 m	460 schw
	958 sst	814 m				425 schw
K <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> V <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ·16 H <sub>2</sub> O	987 m	836 st	782 schw	600 m	530 m	456 schw
	957 sst		755 schw			410 m
Cs <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> V <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ·14,5 H <sub>2</sub> O	992 m	858 m	755 m	600 m	535 m	465 schw
	960 sst	848 st				415 schw
		819 m				
Na <sub>4</sub> CdV <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ·26 H <sub>2</sub> O	993 m	856 st	755 m	605 m	533 m	462 schw
	961 sst	810 m				425 schw
Na <sub>4</sub> CdV <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ·24 H <sub>2</sub> O	975 m	845 st	757 m	600 st	545 st	467 m
	955 sst					417 m
K <sub>4</sub> CdV <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ·10 H <sub>2</sub> O	985 m	835 st	755 m	592 m	538 m	467 schw
	958 sst					415 m
K <sub>2</sub> Cd <sub>2</sub> V <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ·14 H <sub>2</sub> O	990 schw	840 st	760 m	600 m	535 m	465 schw
	956 sst					410 m
Cs <sub>4</sub> CdV <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ·11 H <sub>2</sub> O	990 schw	855 m	785 schw	600 st	532 st	465 m
	958 sst	840 st	755 m			415 m
		820 st				

die Reaktion des Zink- (Cadmium-)acetats mit Alkalimetavanadat, Dekavanadat mit dem pH-Wert 6 und Dekavanadat mit dem pH-Wert 4,5.

Die charakteristischen Frequenzen in den Infrarotspektren der hergestellten Verbindungen sind in Tabelle II angeführt und zur Illustration ist in Abb. 1 das Spektrum des  $K_2Zn_2V_{10}O_{28} \cdot 16 H_2O$  veranschaulicht.

#### DISKUSSION

Bei den Alkali-Zink- und Alkali-Cadmiumdekavanadat(V)-doppelsalzen kann die Zusammensetzung sämtlicher gewonnener Verbindungen nicht mit der obenangeführten Allgemeinformel ausgedrückt werden. Die hergestellten Verbindungen müssen in zwei Gruppen eingeordnet werden: a) Verbindungen mit der Zusammensetzung  $M_2^I M_2^{II} V_{10} O_{28} \cdot n H_2O$ , wo  $M^I = K, Cs$  und  $M^{II} = Zn, Cd$ ; b) Verbindungen mit der Zusammensetzung  $M_4^I M^{II} V_{10} O_{28} \cdot n H_2O$ , wo  $M^I = Na, K, Cs$  und  $M^{II} = Zn, Cd$ .

Das Natrium nimmt in den Doppelsalzen eine besondere Stellung ein. Vorläufig ist kein Dekavanadat bekannt, bei dem das Verhältnis  $Na : M^{II} 1 : 1$  lautete. Erwägt man die aus den gelösten Strukturen von  $K_2Zn_2V_{10}O_{28} \cdot 16 H_2O$ ,  $Ca_3V_{10}O_{28} \cdot 16 H_2O$  und  $Na_6V_{10}O_{28} \cdot 18 H_2O$ <sup>1,7,8</sup> hervorgehende Tatsache, daß das Dekavanadat-Ion durch den Komplex von zehn durch Kanten verbundenen  $VO_6$ -Oktaedern gebildet wird und daß seine Struktur in den untersuchten Fällen von den anwesenden Kationen nicht abhängig ist, dann ist die Anordnung und Stabilität des Gitters lediglich durch die Größe und Zahl der Kationen, ggf. der Kristallwasser gegeben. Mit Rücksicht auf das eben Gesagte scheint am wahrscheinlichsten die Erklärung, die sich auf die Vertretung des Natriums in den Dekavanadatdoppelsalzen mit seinem, im Vergleich mit den übrigen Kationen der Alkalimetalle kleinen Ionenhalbmesser stützt. Die Natrium-Cadmium- und Natrium-Zinkdekavanadate sind auch durch die große Zahl der die Unbeständigkeit der Verbindungen verursachenden Kristallwasser gekennzeichnet.

Bei den Kalium- und Cäsiumdoppelsalzen haben die Kationenhalbmesser scheinbar keinen wesentlichen Einfluß auf die Zusammensetzung der Dekavanadate. Hier handelt es sich vornehmlich um die unterschiedliche Löslichkeit der Salze mit der Zusammensetzung  $M_2^I M_2^{II} V_{10} O_{28} \cdot n H_2O$  und  $M_4^I M^{II} V_{10} O_{28} \cdot n H_2O$ .

Interessant ist auch die Erkenntnis, daß das Mischverhältnis des Cadmium-(Zink)acetats zu den Alkalivanadaten(V) keinen Einfluß auf die Zusammensetzung der hergestellten Verbindungen hat. Wiewohl dieses Verhältnis bei jeder Reaktion 3 : 10 lautete (bezogen auf das Zink-, bzw. Cadmium- und Vanadinmol), bilden sich Salze mit verschiedenem Verhältnis von  $M^I : M^{II}$ . Bei der Reaktion der Alkalimetavanadate mit Cadmium- und Zinkacetat entstand schließlich ein Niederschlag mit verhältnismäßig hohem Gehalt an Zink und Cadmium, demgegenüber kristallisierten in einigen Fällen aus dem Filtrat Dekavanadate mit der gleichen Zusammensetzung aus, wie sie bei der Reaktion nur die kristalline Substanz aufwies. Durch diese Tatsache und auch die Herstellung einiger Salze,  $M_2^I M_2^{II} V_{10} O_{28} \cdot n H_2O$  und  $M_4^I M^{II} V_{10} O_{28} \cdot n H_2O$  mit den gleichen Kationen nur mit veränderter Konzentration der Lösung wird bestätigt, daß der bestimmende Faktor für die Herstellung von Doppelsalzen der Polyvanadate mit bestimmter Zusammensetzung in der Löslichkeit zu erblicken ist.

Auf Grund des Vergleichs der Infrarotspektren der untersuchten Dekavanadate (Tab. II) kann in Übereinstimmung mit der röntgenographischen Untersuchung einiger Dekavanadate der Schluß gezogen werden, daß die Struktur des Dekavanadat-Ions von den Kationen nicht beeinflußt wird.

*Abschließend sprechen wir PhMr. V. Suchá für die Hilfe bei der Analyse der hergestellten Verbindungen unseren Dank aus.*

## LITERATUR

1. Evans H. T. Jr.: Inorg. Chem. 5, 967 (1966).
2. Motette A., Strupler N.: Compt. Rend. 249 (1959).
3. Jahr K. F., Preuss F.: Chem. Ber. 99, 1602 (1966).
4. Tomíček O.: *Kvantitativní analýza*, IV. Ausg., S. 68, 217. Herausgegeben von Státní zdravotnické nakladatelství, Prag 1968.
5. Sajó I.: *Komplexometria*, II. Ausg. Müszaki Könyvkiadó, Budapest 1962.
6. Herrman R.: *Plameňová fotometria*, S. 136. Herausgegeben von Slovenské vydavateľstvo techn. literatúry, Bratislava 1961.
7. Swallow A. G., Ahmed F. R., Barnes W. H.: Acta Cryst. 21, 397 (1966).
8. Pullman N.: Dissertation Abstr. 28 B, 140 (1967).

Übersetzt von K. Grundfest.