

UNTERSUCHUNG DES pH-EINFLUSSES AUF DIE DEKAVANADATBILDUNG

V. SUCHÁ und M. SIVÁK

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

Prof. RNDr M. Dillinger zum 70. Geburtstag gewidmet.

Eingegangen am 14. Oktober 1971

Es wurden die pH-Bereiche, in denen aus gesättigten, wäßrigen Lösungen feste Dekavanadate kristallisieren, ermittelt. $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert im pH-Bereich von 5,4–3,9, $\text{Sr}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ im pH-Bereich von 3,9–2,8, $\text{Ba}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$ im pH-Bereich von 3,6–2,5 und $\text{Tl}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ unter Niederschlagsbildung bei 4,7–3,0. Bei den untersuchten Kationen wurde keine Bildung kristallischer, $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$, bzw. $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ enthaltender Dekavanadate nachgewiesen, wie dies bei den Natrium- und Kaliumdekavanadaten der Fall ist.

Die Existenzbereiche von Dekavanadationen in wäßrigen Lösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Vanadinkonzentration werden von Schiller und Thilo¹, sowie von Pope und Dale² in ihren Zustandsdiagrammen angeführt, die auf Grund der Ergebnisse der die Alkalimetallvanadate(V) betreffenden Arbeiten konstruiert wurden. Nach² existieren in gesättigten, wäßrigen Lösungen im sauren Bereich folgende Ionenarten: $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ bei pH-Werten von 7,0 bis 5,8, $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$ bei pH-Werten von 5,8–3,8, $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ bei pH-Werten von 3,8–1,8 und beim $\text{pH} < 1,8$ V_2O_5 . Von den Autoren wird jedoch angeführt, daß durch das Zustandsdiagramm die Wirklichkeit nicht präzise ausgedrückt wird. Von Glemser und Preisler³ wurden im sauren Bereich die Salze mit der Zusammensetzung $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_4\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ aus gesättigten wäßrigen Lösungen isoliert.

Von anderen Autoren^{4–7} wurde gezeigt, daß die aus den Arbeiten^{1,2} gezogenen Schlußfolgerungen keine Allgemeingültigkeit besitzen. So wird beispielsweise von Saxena angegeben, daß im pH-Bereich von 4,5–5,5 $\text{HgO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ entsteht⁴, daß er im pH-Bereich von 3,5–4,8 $\text{ThO}_2 \cdot 2 \text{V}_2\text{O}_5$ herstellte⁵ und im pH-Bereich von 4,25–5,25 aus Lösungen $\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ gewonnen werden kann⁶. Auf Grund der Zustandsdiagramme kristallisieren aus wäßrigen Lösungen in diesen pH-Bereichen bei den Alkalimetallen Dekavanadate oder Hydrogendekavanadate. Von Mital⁷ wird im pH-Bereich von 4,9–5,8 das Entstehen von $\text{Tl}_4\text{V}_{10}\text{O}_{27}$ beschrieben. Auf Grund von Untersuchungen zahlreicher Autoren, die in einer übersichtlichen Arbeit² bewertet wurden, existiert im pH-Bereich von 2,0–6,5 in wäßrigen Vanadat(V)-Lösungen wahrscheinlich eine größere Anzahl verschiedener Ionenarten, zwischen denen sich das Gleichgewicht sehr langsam einstellt. Daher überrascht es nicht, daß der Charakter der aus diesen Lösungen kristallisierenden Substanzen stark von den Herstellungsbedingungen abhängig ist.

In der Literatur wurden die pH-Grenzen der wäßrigen Lösungen, aus denen die Dekavanadate der Calciumuntergruppe kristallisieren, bisher nicht exakt definiert. In der Arbeit ist auch das Thallium(I)-dekavanadat einbezogen, insoweit sich seine Zusammensetzung von dem in der Arbeit⁷ beschriebenen Dekavanadat unterscheidet.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien und Apparate. Sämtliche verwendeten Chemikalien waren analysenreine Präparate der Fa. Lachema. NH_4VO_3 wurde nach⁸ gereinigt. V_2O_5 wurde durch thermische Zersetzung von NH_4VO_3 hergestellt⁹. Der pH-Wert der Lösungen wurde mit Hilfe des pH-Meters PHM 22 (Radiometer, Kopenhagen) unter Verwendung der von der gleichen Firma gelieferten Glaselektrode 6200 C und einer gesättigten Kalomelektrode gemessen. Die Glaselektrode wurde mittels sauren Phthalat- und Phosphatpuffers geeicht. Zur Natriumbestimmung wurde das Zeiss-Flammenphotometer, Modell III, mit Metallinterferenzfilter für Na herangezogen.

Arbeitsgang. Das als Ausgangsprodukt bei Herstellung der Natriumpolyvanadate verwendete Natriummetavanadat (Natrium(1:1)-vanadat) wurde durch Lösen von V_2O_5 in 20%igem NaOH hergestellt. Aus Natriummetavanadat wurden bei der Temperatur von 20°C gesättigte wäßrige Lösungen bereitet, deren pH-Wert mittels 0,1M-HCl so eingestellt wurde, daß alle Arten von festen Polyvanadaten im in dem Zustandsdiagramm beschriebenen² sauren Bereich gewonnen werden könnten.

Calcium- und Strontiumdekavanadat wurden nach¹⁰ gewonnen. Aus Calcium- und Strontiummetavanadat wurden bei 20°C gesättigte wäßrige Lösungen hergestellt. Beim Lösen von Strontiummetavanadat gelangte H_2O_2 (1:1) zur Anwendung. Der pH-Wert der Lösungen wurden in Grenzen von 7,0–1,8 so eingestellt, daß sich die einzelnen Lösungen um pH-Werte von 0,5 voneinander unterschieden. Die Lösungen wurden nach der Stabilisierung ihrer pH-Werte der Kristallisierung ausgesetzt. Die Grenze der pH-Bereiche, in denen nur Dekavanadat, nicht aber Gemische von Dekavanadaten oder Gemische von Dekavanadaten mit V_2O_5 kristallisieren, wurde mit einer Genauigkeit von 0,1 pH bestimmt. Barium- und Thallium(I)-dekavanadat wurden durch Doppelumsetzung aus Ammoniumdekavanadat und Barium- bzw. Thallium(I)-chlorid hergestellt. Der pH-Wert der wäßrigen Lösungen der reagierenden Komponenten wurde ähnlich wie bei der Herstellung des Calcium- und Strontiumdekavanadats eingestellt.

Analyse der hergestellten Verbindungen. Natrium wurde mit Hilfe der Flammenphotometrie, Calcium, Strontium und Barium wurden gravimetrisch, Thallium und Vanadin volumetrisch¹¹ bestimmt. Das Kristallwasser wurde durch Trocknen bis zur Gewichtskonstanz bei der Temperatur von 210°C, beim Bariumsalz bis 400°C ermittelt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wie sich auf Grund des Zustandsdiagramms² erwarten ließ, kristallisieren aus gesättigten wäßrigen Natriumpolyvanadatlösungen im sauren Bereich normale, Hydrogen- und Dihydrogendekavanadate. Durch die Zusammensetzung der von uns hergestellten Substanzen wird diese Voraussetzung bestätigt.

Beim pH 6,0 wurde $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ gewonnen (I 420) (berechnet: 9,71% Na, 35,88% V, 22,84% H_2O ; gefunden: $9,74 \pm 0,24\%$ Na, $35,50 \pm 0,14\%$ V, $22,58 \pm 0,02\%$ H_2O). Beim pH 5,0 und 4,0 kristallisierte $\text{Na}_5\text{HV}_{10}\text{O}_{28} \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ (I 396) (berechnet: 8,23% Na, 36,50% V, 23,22% H_2O ; gefunden: $8,48 \pm 0,13\%$ Na, $36,36 \pm 0,21\%$ V, $22,84 \pm 0,01\%$ H_2O). Beim pH 3,1 kristallisierte $\text{Na}_4\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ (I 376) (berechnet: 6,69% Na, 37,02% V, 23,57% H_2O ; gefunden: $6,75 \pm 0,11\%$ Na, $36,87 \pm 0,22\%$ V, $23,80 \pm 0,07\%$ H_2O).

Bei den Calcium-, Strontium-, Barium- und Thallium(I)-salzen kristallisieren aus Lösungen weder Hydrogen- noch Dihydrogendekavanadate, sondern nur normale Dekavanadate. Auf Grund der chemischen Analyse, die durch Röntgendiffraktionsaufzeichnungen bestätigt wurde^{10,12}, wurde festgestellt, daß $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ bei 20°C aus gesättigten wäßrigen Lösungen im pH-Bereich von 5,4–3,9, $\text{Sr}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ im pH-Bereich von 3,9–2,8, $\text{Ba}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot$

.19 H₂O im pH-Bereich von 3,6–2,6 kristallisiert und Tl₆V₁₀O₂₈·4 H₂O unter Niederschlagsbildung im pH-Bereich von 4,7–3,0 ausfällt.

Für Ca₃V₁₀O₂₈·16 H₂O (1366) berechnet: 8,80% Ca, 37,29% V, 21,10% H₂O; gefunden 8,68 ± 0,10% Ca, 37,00 ± 0,06% V, 21,33 ± 0,11% H₂O. Für S₃V₁₀O₂₈·24 H₂O (1653) berechnet: 15,90% Sr, 30,93% V, 26,16% H₂O; gefunden: 15,75 ± 0,01% Sr, 31,01% ± 0,18% V, 26,08 ± 0,21% H₂O. Für Ba₃V₁₀O₂₈·19 H₂O (1712) berechnet: 24,07% Ba, 29,76% V, 19,99% H₂O; gefunden: 23,88 ± 0,11% Ba 29,75 ± 0,06% V, 20,13 ± 0,16% H₂O. Für Tl₆V₁₀O₂₈·4 H₂O (2653) berechnet 54,36% Tl, 22,58% V, 3,19% H₂O; gefunden: 54,32 ± 0,20% Tl, 22,24 ± 0,12% V, 3,05 ± 0,01% H₂O.

Vom Calcium- zum Bariumsalz verschieben sich die pH-Bereiche der Lösungen, aus denen feste Dekavanadate kristallisieren, zu den niedrigeren Werten hin und verengen sich. Dies kann nachfolgend erklärt werden: Wie aus den Arbeiten^{10,13} hervorgeht, sinkt die Löslichkeit der Meta- und Dekavanadate vom Calcium zum Barium. Auf die Verengung und Verschiebung des pH-Bereichs der wäßrigen Lösungen, aus denen die Dekavanadate kristallisieren, dürfte der Unterschied in der Löslichkeit der Meta- und Dekavanadate des gegebenen Metalls den größten Einfluß haben. Dieser Unterschied ist beim Barium am größten, bei den Calciumsalzen am kleinsten. Ihre Löslichkeiten sind offensichtlich von der Kristallstruktur und von der Anzahl der Kristallwässer abhängig, so daß die festgestellte Erscheinung auch von weiteren Faktoren, beispielsweise von Verhältnis der Halbmesser der gebundenen Ionen, von der Elektronegativität der Atome u. a. beeinflußt wird.

Durch die höhere Löslichkeit der sauren Salze kann die Tatsache erklärt werden, daß die festen Hydrogen- und Dihydrogendekavanadate der der Untergruppe des Calciums angehörenden Metalle und des Thalliums nicht hergestellt werden konnten.

LITERATUR

- Schiller K., Thilo E.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 310, 286 (1961).
- Pope M. T., Dale B. W.: Quart. Rev. Chem. Soc. 22, 527 (1968).
- Glemser O., Preisler E.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 303, 303 (1960).
- Saxena R. S., Sharma O. P., Mital M. L.: J. Prakt. Chem. 36, 225 (1967).
- Saxena R. S., Sharma O. P.: J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 195 (1966).
- Saxena R. S., Sharma O. P.: Bull. Chem. Soc. Japan 41, 377 (1968).
- Mital M. L., Saxena R. S.: Indian J. Chem. 4, 450 (1966).
- Karjakin J. V., Angelov J. J.: Čistýje Chemičeskije Reaktivty, S. 38. Goschimizdat, Moskau 1955.
- Brauer G.: Rukovodstvo po Preparativnoj Neorganičeskoj Chimii, S. 584. Izd. Inostr. Lit., Moskau 1056.
- Žůrková E., Suchá V., Dillinger M.: diese Zeitschrift 36, 3788 (1971).
- Tomřček O.: Kvantitativní analyza. 3. Ausg. S. 78, 80, 192, 217. Herausgegeben von Státní zdravotnické nakladatelství, Prag 1954.
- Žůrková E., Gregorová M., Dillinger M.: diese Zeitschrift 36, 1906 (1971).
- Žůrková E., Ulická L., Dillinger M.: diese Zeitschrift 34, 3835 (1969).

Übersetzt von K. Grundfest.