

DENSIMETRISCHE UNTERSUCHUNG VON VANADATEN(V) IN NATRIUMPERCHLORATLÖSUNGEN*

V. JEDINÁKOVÁ^a und L. ŽÚRKOVÁ^b

^a Institut für Technologie der Kernbrennstoff- und Radiochemie,
Technische Hochschule für Chemie, 166 28 Prag 6,

^b Institut für anorganische Chemie, Naturwissenschaftliche Fakultät,
Komenský-Universität, 801 00 Bratislava

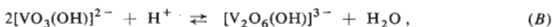
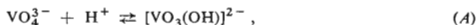
Eingegangen am 28. Dezember 1972

Mittels der Methode der Molvolumina wurde die Vanadat(V)-zusammensetzung in Natriumperchloratlösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung ($\text{pH} = 1-14$) und der Konzentration des Grundelektrolyten ($c_{\text{NaClO}_4} = 0,3$ bis $7,0$ mol/l) bei der Konzentration von 10^{-2} mol/l V in der Lösung untersucht. Beim pH-Wert 14 und 1 entstehen in diesen Lösungen VO_4^{3-} - und VO_2^+ -Ionen in wässrigen Lösungen ohne Zugabe eines weiteren Elektrolyten. In Lösungen mit pH-Werten 10 bis 12 erfolgt Verschiebung der Hydratationsgleichgewichte vom HVO_4^{2-} - zum $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ -Ion. Die Ergebnisse der densimetrischen Messung wurden mit aus den Absorptionsspektren im Ultraviolettbereich gewonnenen Schlüssen verglichen.

Es existieren Untersuchungen, die sich mit der Chemie der festen fünfwertigen Vanadinverbindungen und mit der Beobachtung dieser Formen in wässrigen Lösungen beschäftigen. Vanadin(V)-Ionen in wässrigen Lösungen ändern in Abhängigkeit von der Vanadat(V)-konzentration und dem Lösungs-pH¹⁻⁸ stark ihre Zusammensetzung. So kann bei gleichem pH-Wert und verschiedenen Vanadinkonzentrationen eine ganze Reihe von Verbindungen mit verschiedenem Hydratations- und Polymerisationsgrad entstehen. Es wurden Diagramme der einzelnen dieser Formen in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Konzentration des Vanadat(V)-Ions in wässrigen Lösungen konstruiert¹⁻³. Das fünfwertige Vanadin bildet in sauren Lösungen mit dem pH-Wert 1 das VO_2^+ -Kation, in Lösungen mit einem 3,5 übersteigenden pH-Wert und einer Vanadinkonzentration von maximal 10^{-4} mol/l entstehen Anionen von VO_3^- über HVO_4^{2-} und in Lösungen mit einem pH-Wert von 14 bildet sich das VO_4^{3-} -Ion. In Lösungen mit pH-Werten von 11-13 und der Konzentration von 10^{-2} mol/l Vanadin entsteht, wie auch durch die NMR-Methode⁵ bestätigt wurde, Divanadat. In neutralen und schwachsauren Lösungen polymerisiert das fünfwertige Vanadin und bei der 10^{-3} mol/l-Vanadinkonzentration entsteht eine ganze Skala polymerer Formen von neuen Trivanadat-, Pentavanadat- und Dekavadatanionen in verschiedenen Dissoziationsstufen ihrer Säuren.

Ebenso wurden auch für die 10^{-2} mol/l Vanadinkonzentration in Abhängigkeit vom pH-Wert aus den Versuchsdaten der Absorptionsspektren im Ultraviolettbereich und NMR⁵ folgende Gleichgewichte gefunden, wobei die im rechten Komplex koordinierten Wassermoleküle nicht in Betracht gezogen wurden:

* XXVI. Mitteilung in der Reihe: Beiträge zur Chemie hochkonzentrierter wässriger Elektrolytenlösungen; XXV Mitteilung: diese Zeitschrift 36, 3891 (1971).



Nur in stark alkalischen und stark sauren Lösungen sind die entstehenden Formen von der Konzentration des fünfwertigen Vanadins unabhängig, eine Feststellung, die von den in Lösungen mit pH-Werten von 0 und 14 mit verschiedenem Vanadinegehalt gemessenen Spektraldaten nachgewiesen wurde⁵⁻⁹.

Es verbleibt die ungeklärte Frage, wie sich die Vanadate(V) in Lösungen anderer Elektrolyten mit einer 1 mol/l übersteigenden Konzentration verhalten, ob die für die Lösungen des Vanadats(V) an sich charakteristischen Vanadat(V)-Ionen und das VO_2^+ -Ion in diesen stark konzentrierten Lösungen anderer Elektrolyten, wo die Wasseraktivität vermindert ist, identisch oder von anderer Art sind.

Die Mehrzahl der Methoden ist geeignet, festzustellen, welche Gleichgewichtsreaktionen in wäßrigen Lösungen erfolgen, und für sie die entsprechenden Konstanten zu ermitteln, sie gestatten jedoch nicht, die Hydratationsstufe dieser Formen zu bestimmen; wieviele Moleküle im Komplex des Vanadat(V)-Ions koordinationsmäßig gebunden sind, ist eine andere Frage, auf die durch eine densimetrische Untersuchung der entsprechenden Systeme die Antwort gegeben werden kann.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Natriumpolyvanadate(V) wurden durch Lösen von Vanadin(V)-oxid in 20%igem Natriumhydroxid hergestellt; die Kristallisation des (3 : 1)-Vanadats verlief beim pH-Wert von 13,5, des Divanadats beim pH 11, des (1 : 1)-Vanadats bei 8,0 und des Dekavanadats bei 6,0. Zur Bestimmung der pH-Werte diente das pH-Meter mit Niedrigohm-Glaselektrode 6200 C und als Bezugselektrode eine Kalomelektrode (Radiometer, Kopenhagen). Natrium wurde mittels Flammenphotometrie, Vanadin volumetrisch mit 0,1N Eisen(II)-sulfat unter Verwendung von Diphenylamin, und Wasser gravimetrisch durch Trocknen bei 200°C bestimmt. Das als Grundlektrolyt verwendete Natriumperchlorat war ein analysenreines Präparat, die Konzentration wurde densimetrisch ermittelt.

Die Bestimmungswerte sind in Prozenten, die entsprechenden errechneten Werte in Klammern angeführt. Für $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: Na $18,78 \pm 0,23$ (18,94), V $13,82 \pm 0,16$ (13,99) H_2O $49,39 \pm 0,02$ (49,48); für $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: Na $17,30 \pm 0,21$ (17,61), V $19,25 \pm 0,12$ (19,51), H_2O $41,29 \pm 0,03$ (41,41); für $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Na $14,12 \pm 0,19$ (14,55), V $32,18 \pm 0,09$ (32,15), H_2O $22,68 \pm 0,02$ (22,80); für $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$: Na $9,67 \pm 0,24$ (9,71), V $35,50 \pm 0,14$ (35,88), H_2O $22,52 \pm 0,02$ (22,84).

Die scheinbaren Molvolumina des Natrium-(3 : 1)-vanadats, -divanadats, -(1 : 1)-vanadats und -dekavanadats wurden in Natriumperchloratlösungen mit einem Konzentrationsbereich von 0,3 bis 7,0 mol/l mittels der Schwimmer-Differenzmethode gemessen¹¹. Die Einwaage der entsprechenden Vanadat(V)-Probe betrug stellenmäßig 10^{-3} mol auf 100 ml Grundlektrolytlösung. Das Verfahren der Lösungsherstellung, der eigentliche Vorgang bei der Messung der

scheinbaren Molvolumina und Auswertung der Versuchsdaten waren die gleichen wie in den vorangegangenen Mitteilungen¹⁰⁻¹⁵. Die Werte der Ionenmolvolumina und der Moleküle, die für die Berechnung der theoretischen Werte der Volumina der in Betracht gezogenen Reaktionen in der Lösung verwendet wurden, waren Koordinationsvolumina, V_{koord} , ml/mol für das V^{5+} -Ion 1,0, O^{2-} 8,5, H_2O 9,5; Molvolumen im wasserfreien Zustand V^0 , ml/mol: H_2O 18,0, Na^+ 6,0, H^+ 0,0, Molvolumen bei unendlicher Verdünnung V^∞ , ml/mol: H_2O 18,0, Na^+ -4,4, H^+ -3,5. Die resultierenden Werte der Molvolumina der Volumbilanzen bei den gegebenen Reaktionen sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Da die verwendeten Versuchseinrichtungen für die Messungen der Molvolumina¹¹ Messungen für die Differenzzugaben verlangen, die nur dem Konzentrationsbereich 10^{-2} bis 10^{-1} mol in 1 Liter Lösung entsprechen, konzentrierten wir uns auf die Untersuchung der Vanadate (V) in Lösungen, deren Konzentration stellenmäßig 10^{-2} mol/l betrug, und zwar in Abhängigkeit vom Lösungs-pH-Wert im Bereich der Natriumperchloratkonzentration von 0,3 bis 7,0 mol/l. Höhere Vanadat(V)-Konzentrationen in der Lösung ließen sich in einer Reihe von Fällen wegen der geringen Löslichkeit in konzentrierten Natriumperchloratlösungen nicht realisieren.

TABELLE I

Werte der Molvolumina V^0 und V^∞ , ausgewertet aus den Volumbilanzen für die angeführten Reaktionen

| Ion | V^0 , ml/mol | V^∞ , ml/mol | Ion | V^0 , ml/mol | V^∞ , ml/mol |
|--|-------------------|------------------------|---|-------------------|------------------------|
| $NaVO_3 + 2 H^+ + x H_2O =$ $= [VO_2(H_2O)_x]^+ + Na^+$ | | | $Na_4V_2O_7 + x H_2O =$ $= 2[HVO_4(H_2O)_{x-1}]^{2-} + 4 Na^+$ | | |
| VO_2^+ | 15,1 | 14,8 | HVO_4^{2-} | -32,0 | -29,8 |
| $[VO_2(H_2O)]^+$ | 10,1 | 9,8 | $[HVO_4(H_2O)_2]^{2-}$ | -35,0 | -32,0 |
| $[VO_2(H_2O)_2]^+$ | 5,1 | 4,8 | $[HVO_4(H_2O)_3]^{2-}$ | -40,0 | -33,4 |
| $[VO_2(H_2O)_4]^+$ | -6,6 | -5,2 | | | |
| $Na_3VO_4 + x H_2O =$ $= [VO_4(H_2O)_x]^{3-} + 3 Na^+$ | | | $Na_4V_2O_7 + x H_2O =$ $= [V_2O_7(H_2O)_x]^{4-} + 4 Na^+$ | | |
| VO_4^{3-} | 68,0 | -27,7 | $V_2O_7^{4-}$ | 110,0 | -7,0* ^a |
| $[VO_4(H_2O)]^{3-}$ | 63,5 | -31,2 | $[V_2O_7(H_2O)]^{4-}$ | 104,5 | -13,0* ^a |
| $[VO_4(H_2O)_2]^{3-}$ | 59,2 | -34,2 | $[V_2O_7(H_2O)_2]^{4-}$ | 98,3 | -19,0* ^a |
| $Na_4V_2O_7 + x H_2O =$ $= 2[VO_4(H_2O)_{x-1}]^{3-} + 4 Na^+ + 2 H^+$ | | | | | |
| VO_4^{3-} | -30,0 | -39,0 | | | |
| $[VO_4(H_2O)]^{3-}$ | -33,0 | -32,0 | | | |
| $[VO_4(H_2O)_2]^{3-}$ | -35,8 | -45,0 | | | |

^a Annähernde Werte.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die beim pH 14 in Natriumperchloratlösungen in 1N Natriumhydroxid gefundenen Molvolumina entsprechen im gesamten Konzentrationsbereich der Dissoziation zu VO_4^{3-} -Ionen und Na^+ , und zwar infolge ihres Absolutwertes als auch ihres Richtungskoeffizienten (Abb. 1, Tab. I). Das (3 : 1)-Vanadation bindet in wäßrigen Lösungen in seine Koordinationssphäre kein Wassermolekül und existiert demnach, ähnlich wie PO_4^{3-} - und AsO_4^{3-} -Ionen, als wasserfreies VO_4^{3-} -Ion.

Natriumdivanadat behält in diesem Medium (Abb. 1) während der Messung (ca. 1 Std.) seine Zusammensetzung. In diesem Zeitraum können demnach in der Lösung folgende Reaktionen noch nicht festgestellt werden. Offensichtlich erfolgt



hier die Einstellung dieser Gleichgewichte, insofern sie in stark konzentrierten Natriumperchloratlösungen verlaufen, bei normaler Temperatur sehr langsam. Die theoretischen, diese Reaktionen charakterisierenden Werte der Molvolumina liegen tief unter den experimentell gefundenen und im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich des Natriumperchlorats erfolgt lediglich Dissoziation zu Na^+ - und $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ -Ionen, ohne daß das $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ -Ion Wassermoleküle koordinationsmäßig bände.

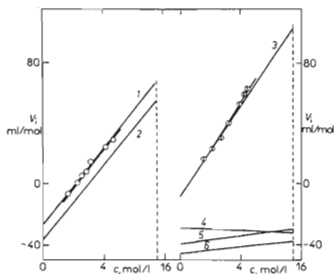


ABB. 1

Scheinbares Molvolumen von Na_3VO_4 und $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ in 1N-NaOH- und NaClO_4 -Lösungen

Theoretische Ionenkurven: 1 VO_4^{3-} , 2 $[\text{VO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$, 3 $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$, 4 HVO_4^{2-} , 5 VO_4^{3-} , 6 $[\text{VO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$, \circ Na_3VO_4 , \odot $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$.

Für Medien im pH-Bereich von 12 bis 9 und einer Vanadat(V)-Konzentration von 10^{-2} mol/l in der Lösung ist HVO_4^{2-} als charakteristische Form anzusehen^{3,4}. Zum gleichen Schluß gelangten wir auch in Lösungen des mit Natriumhydroxid auf den pH-Wert von 10 bis 12 eingestellten Natriumperchlorats (Abb. 2). Das, durch Hydratation des Natriumdivanadats entstehende HVO_4^{2-} -Ion ist jedoch lediglich in Lösungen mit einer unter 0,1 mol/l liegenden Gesamtkonzentration des Grundelektrolyten die überwiegende Komponente. Mit steigender Natriumperchloratkonzentration in der Lösung wird die Hydratation des $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ -Ions zu HVO_4^{2-} -Ionen dauernd mehr unterdrückt und in Lösungen mit über 1 mol/l liegender Konzentration überwiegt bereits das $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ -Ion. Das sukzessive Anwachsen der $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ -Ionenkonzentration auf Kosten des HVO_4^{2-} -Ions ist auch auf den im Wellenlängenbereich von 200–400 nm liegenden Spektren deutlich sichtbar.

Im pH-Bereich 1 beschäftigten wir uns mit dem Verhalten des Vanadats(V) in mit Perchlorsäure angesäuerten Natriumperchloratlösungen (Abb. 2). Wie aus dem Vergleich der theoretischen Volumbilanz für mögliche Reaktionen in diesem Medium hervorgeht, bildet das Natriumvanadat(V) im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich des Natriumperchlorats das Vanadylion VO_2^+ nach der Gleichung

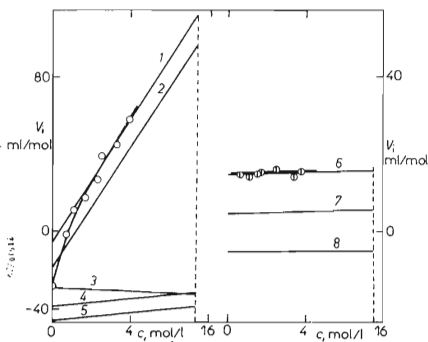
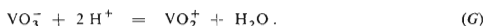


ABB. 2

Scheinbares Molvolumen des $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ in NaClO_4 -Lösungen im pH-Bereich von 10–12 und des NaVO_3 in auf 0,1N- HClO_4 angesäuerten NaClO_4 -Lösungen

Theoretische Ionenkurven: 1 $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$, 2 $[\text{V}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$, 3 HVO_4^{2-} , 4 VO_4^{3-} , 5 $[\text{VO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$, 6 VO_2^+ , 7 $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, 8 $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$. \circ $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$, \oplus NaVO_3 .

In wäßrigen Lösungen entsteht nur das VO_2^+ -Kation, das in seine Koordinations-sphäre kein Wassermolekül mehr aufnehmen kann.

Wir beschäftigten uns auch mit dem Neutralbereich, der für die Polyvanadat(V)-hauptsächlich aber für die (1 : 1)-Vanadat- und Dekavanadatbildung, bei der Vanadatkonzentration 10^{-2} mol/l typisch ist. Die Molvolumina der Vanadat(V)-Lösungen im Natriumperchlorat mit pH 2,8 bis 3,2 und pH 7 bis 8 zeigen eine große Kontraktion, der Unterschied $V^0 - V^\infty$ beträgt in diesen Fällen bis 31 ml/mol. Diese so markante Kontraktion deutet darauf hin, daß sich in den Lösungen Anionen mit großer, 4 übersteigender Ladung bilden. Da für so hohe Ladungen die theoretischen, für die Berechnung der theoretischen Volumbilanzen der möglichen Reaktionen erforderlichen theoretischen Werte der Molvolumina bereits nicht mehr geschätzt werden können, konnte in diesen Neutrallösungen auch kein präziser Schluß hinsichtlich der stöchiometrischen Zusammensetzung der Komplexe gezogen werden. Für die Ermittlung der Vanadat(V)-Bildung in diesen Neutrallösungen, wann komplexe Polymeranionen mit hoher Ladung entstehen, ist die densimetrische Methode für die präzise Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung der Komplexe in wäßrigen Lösungen nicht geeignet. Es kann der Typ des Komplexes auf Grund der Kontraktionsgröße $\Delta V = V^0 - V^\infty$ nur qualitativ geschätzt werden.

Die mittels der Methode der Molvolumina gewonnenen Ergebnisse zeigen den Zustand auf, welcher sich in den Lösungen unmittelbar nach Zugabe der entsprechenden Vanadate(V) in wäßrige Natriumperchloratlösungen vorfindet. Das Entstehen anderer Formen wurde auf diesem Weg im Zeitraum von 5 bis 60 Minuten nach Substanzzugabe nicht identifiziert. Auf Grund unserer Feststellung ändern die Farblösungen nach mehrtägigem Stehenlassen ihre Tönung, wodurch der Nachweis erbracht ist, daß in den Lösungen sehr langsame Umbildungen in Zusammensetzung und Struktur der Vanadat(V)-Ionen erfolgen. Bei der Beständigkeit der entstehenden Vanadat(V)-Ionen und ihrer Umbildung- Polymerisation, Hydratations- und Dehydratationsprozesse – handelt es sich um Fragen, mit denen man sich noch beschäftigen muß.

Vanadate(V) in stark konzentrierten wäßrigen Natriumperchloratlösungen mit einer Vanadinkonzentration von 10^{-2} mol/l entsprechen ihren Zusammensetzungen nach bei pH-Werten von 14 und 1 den Ionen, die in diesen Medien ohne Zugabe weiterer Elektrolyten entstehen. In Lösungen mit dem pH-Wert 14 herrscht das VO_4^{3-} -Ion und mit dem pH-Wert 1 das VO_2^+ vor. In Lösungen mit pH-Werten von 10 bis 12 entstehen in konzentrierten Natriumperchloratlösungen Formen, die den um 1 bis 2 Größenordnungen höheren Vanadat(V)-konzentrationen entsprechen; es erfolgt hier Verschiebung der Hydratationsgleichgewichte von HVO_4^{2-} zum $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ -Ion. Das $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ -Ion kann sich, wiewohl hier das (3 : 1)-Vanadat als die charakteristische Gleichgewichtsform anzusehen ist, geraume Zeit in der Lösung halten.

Abschließend sprechen wir Prof. J. Čeleda und Prof. M. Dillinger für die fachmännische Diskussion und ihr nicht alltägliches Interesse für diese Arbeit unseren Dank aus.

LITERATUR

1. Schiller K., Thilo E.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **310**, 261 (1961).
2. Pope M. T., Dale B. W.: *Quart. Rev. (London)* **22**, 527 (1968).
3. Scharzenbach G., Geier G.: *Helv. Chim. Acta* **46**, 906 (1963).
4. Scharzenbach G.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **8**, 302 (1958).
5. Howarth O. W., Richards R. E.: *J. Chem. Soc.* **1965**, 864.
6. Naumann A. W., Hallada C. J.: *Inorg. Chem.* **3**, 70 (1965).
7. Copley D. B., Banerjee A. K., Tyrre S. Y.: *Inorg. Chem.* **4**, 1480 (1965).
8. Naumann A. W.: *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 547 (1959).
9. Rossotti F. J. C., Rossotti H. S.: *Acta Chem. Scand.* **10**, 957 (1956).
10. Jedináková V., Čeleda J.: *Sborník Vysoké školy chemickotechnologické, Prag. Anorg. Chem. und Technol. B* **7**, 79 (1966).
11. Jedináková V.: *Dissertation*. Technische Hochschule für Chemie, Prag 1966.
12. Čeleda J., Jedináková V.: *diese Zeitschrift* **32**, 271 (1967).
13. Jedináková V., Čeleda J.: *diese Zeitschrift* **32**, 1679 (1967).
14. Jedináková V., Čeleda J.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**, 555 (1968).
15. Jedináková V., Čeleda J.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 2793 (1969).

Übersetzt von K. Grundfest.