

Über die Vanadate. V

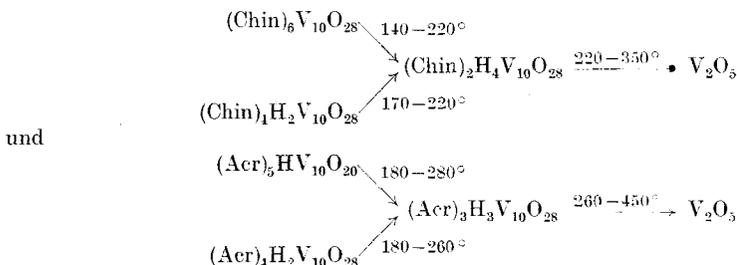
**Verbindungen mit organischen Kationen
(Chinolin, Acridin)**

VON ILEANA LUKÁCS, CONSTANȚA STRUSIEVICI UND C. LITEANU

Mit 6 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Aus wäßrigen Lösungen der Vanadate werden im pH-Bereich von 2,5–4,7 Chinolin- bzw. Acridinvanadate gewonnen, die als saure oder neutrale Dekavanadate vorliegen. Ihre Bildung entspricht im allgemeinen dem Zustandsdiagramm von THILO und SCHILLER¹⁾. Aus der Messung der Extinktion der in Dimethylformamid gelösten Verbindungen folgen für die „Absorptionskante“²⁾ Werte zwischen $\tilde{\nu} = 18622\text{--}18903\text{ cm}^{-1}$, welche den Kondensationsgrad 10, den der Dekavanadate für das Anion dieser Verbindungen bestätigen. Durch thermische Behandlung erfolgt eine Zersetzung nach dem Schema:



Durch direkte Fällung aus wäßrigen Lösungen hat man bisher folgende organische Katione enthaltende Vanadate hergestellt: Tributylammoniumdekavanadat²⁾, Tetraphenylphosphoniumdekavanadat³⁾ und Pacchicarpin- bzw. Guanidinpentavanadate⁴⁾. Die Pyridin-, Chinolin- und Acridindekavanadate hat man im Laufe der Hydrolyse des tert. Butylesters der Orthovanadinsäure in Gegenwart der entsprechenden Anhydrobase im organischen

1) K. SCHILLER u. E. THILO, Z. anorg. allg. Chem. **310**, 261 (1961).2) O. GLEMSER u. E. PREISLER, Z. anorg. allg. Chem. **303**, 304 (1960).3) C. LITEANU, I. LUKÁCS u. C. STRUSIEVICI, Analyt. chim. Acta **29**, 574 (1963).4) A. K. ILIASOVA u. A. B. BEKTUROV, Jurnal neorg. himii **7**, 2149 (1962).

Lösungsmittel erhalten. Nach der Art des Lösungsmittels und nach den im Reaktionsgemisch herrschenden Konzentrationsverhältnissen bilden sich drei verschiedene Salztypen und zwar: $(\text{BH})_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$, $(\text{BH})_5\text{HV}_{10}\text{O}_{28}$, $(\text{BH})_4\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ ($\text{BH} = \text{Anhydrobase}$)⁵⁾. Durch direkte Fällung der Vanadate mit Chinolinsulfat oder alkoholischer Acridinlösung aus stark sauren oder neutralen wäßrigen Lösungen hat man einige Verbindungen erhalten, die man als $2 \text{HVO}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ bzw. $2 \text{H}_2\text{V}_4\text{O}_{11} \cdot 5 \text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$ formulierte⁶⁾.

In der vorliegenden Arbeit haben wir die Fällung der Chinolin- bzw. Acridinvanadate in wäßrigen Lösungen in dem Existenzgebiet verschiedener Vanadationen in Abhängigkeit von pH untersucht.

Bei pH-Werten zwischen 2,5 und 4,7 aus entsprechend mit Salzsäure versetzten Natriumorthovanadat-Lösungen fallen auf Chinolinchlorhydrat-zusatz gelbe, flockige Niederschläge aus. Der chemischen und thermo-

Tabelle 1
Chinolinvanadate

pH der Ausgangslösung	Temperatur °C	Gefundener V_2O_5 -Gehalt Gew.-%
2,5	120	61,90
	90*)	61,38
	200	74,72
	200	74,21
3,0	120	61,11
	90*)	61,86
	130**)	62,20
	220	74,81
	220*)	75,78
	210**)	74,80
3,5	120	53,21
	120**)	61,17
	220	75,63
	200**)	73,80
4,7	100	52,71
	90*)	53,28
	120**)	61,71
	210	74,95
	210*)	74,83
	210**)	74,60

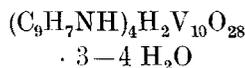
*) Vorläufig auf 90°C 4 Stunden lang getrocknet.

***) Vorläufig mit Äthylalkohol gewaschen.

⁵⁾ K. F. JAHR u. I. FUCHS, Z. Naturforsch. **14b**, 470 (1959).

⁶⁾ J. FIDLER, Chem. Abstr. **44**, 6767i (1950); Chem. Abstr. **44**, 7185 (1950).

gravimetrischen Analysen nach (Tab. 1) entspricht die Zusammensetzung des bei pH 2,5 und 3 ausfallenden Niederschläge einem tetrabasischen Dekavanadat der Formel:



(mit 61,4proz. theoretischen Gehalt an V_2O_5 in der wasserfreien Verbindung), die bei pH 3,5 bzw. 4,7 gebildeten Niederschläge einem hexabasischen Dekavanadat der Formel $(\text{C}_9\text{H}_7\text{NH})_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 1-9 \text{H}_2\text{O}$ (52,32% V_2O_5 in der wasserfreien Substanz). Diese Verbindung geht bei Auflösung mit Äthylalkohol in das entsprechende tetrabasische Dekavanadat über.

Die thermogravimetrischen Kurven (Abb. 1 und 2 sind als Beispiel gegeben) zeigen in allen Fällen Wasserverlust bis 100–110 °C, die Anhydro-

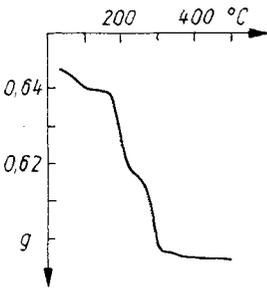


Abb. 1. Die thermogravimetrische Kurve des bei pH 3 erhaltenen Chinolindekavanadates

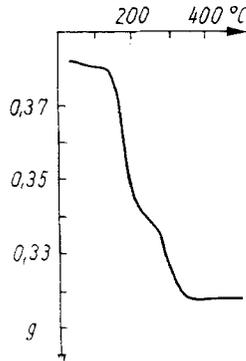


Abb. 2. Die thermogravimetrische Kurve des bei pH 3,5 erhaltenen Chinolindekavanadates

verbindungen sind bis zu 130–170 °C beständig, dann scheiden sich bis 200–220 °C 2 bzw. 4 Molekeln von Chinolin an, und es entsteht $(C_9H_7NH)_2 \cdot H_4V_{10}O_{28}$ (74,43% V_2O_5 -Gehalt) (Tab. 1 u. 3).

Diese Verbindung zersetzt sich vollständig zum V_2O_5 bei 300–350 °C. Die Verbindungen schmelzen im Laufe der thermischen Behandlung nicht, man kann aber Farbänderungen bei 167 °C von gelb in braun, bei 280 °C in violett-braun bemerken (mit Hilfe „Boëtius“-Mikroheiztisches).

Im Falle von Acridin wird die Fällung nur bei pH 2,5; 2; 3,2 und 3,5 untersucht, weil bei pH = 4,7 die Acridinbase selbst ausfällt.

Der bei pH = 2,5 und pH = 3 gebildete gelbe

Tabelle 2. Acridinvanadate

pH der Ausgangslösung	Temperatur °C	Gefundener V_2O_5 -Gehalt Gew.-%
2,5	120	55,00
	260	62,09
3,0	120	54,56
	120*)	54,77
	120**)	56,24
	250	62,08
	250*)	60,54
250**)	63,81	
3,2	120	48,93
	120**)	53,61
	260	59,79
3,5	250**)	62,23
	120	47,67
	120**)	52,20
	280	59,07
	280**)	61,90

*) Vorläufig auf 90 °C 4 Stunden lang getrocknet.

***) Vorläufig mit Äthylalkohol gewaschen.

Niederschlag entspricht einem tetrabasischen Dekavanadate (ähnlich wie im Falle von Chinolin) der Formel $(C_{13}H_9NH)_4H_2V_{10}O_{28} \cdot 5-7 H_2O$ (54,12% V_2O_5 -Gehalt der entwässerten Verbindung); die Zusammensetzung des bei pH 3,2 und 3,5 ausfallenden Niederschlages (ebenfalls gelb) entspricht den pentabasischen Dekavanadaten: $(C_{13}H_9NH)_5HV_{10}O_{28} \cdot 3-4 H_2O$ (48,90%

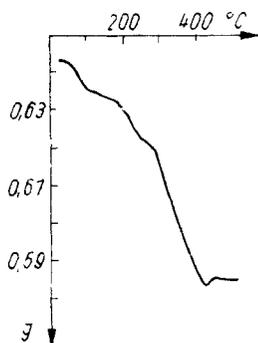


Abb. 3. Die thermogravimetrische Kurve des bei pH 3 erhaltenen Acridin-dekavanadates

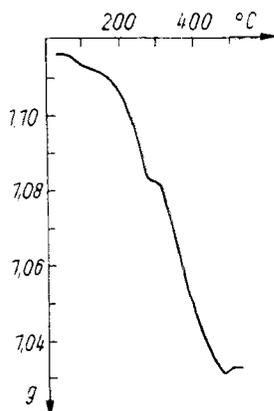


Abb. 4. Die thermogravimetrische Kurve des bei pH 3,5 erhaltenen Acridin-dekavanadates

V_2O_5 -Gehalt in der wasserfreien Verbindung) (Tab. 2). Diese Verbindung geht auch bei Auflösung mit Äthylalkohol in die entsprechende tetrabasische Verbindung über.

Tabelle 3

Substanz	V_2O_5	Gehalt im Gew.-%		
		C	H	N
Chinolinverbindung, auf 220°C erhitzt	75,00	19,29 20,34	1,61 1,91	2,85 2,77
$(Chin)_2H_4V_{10}O_{28}$ (theoretisch)	74,43	17,69	1,65	2,29
Acridinverbindung auf 260°C erhitzt	63,50	30,74 30,33	2,11 2,07	3,27 3,07
$(Acr)_3H_3V_{10}O_{28}$ (theoretisch)	60,58	31,20	2,22	2,80

Die thermogravimetrischen Kurven (als Beispiel sei Abb. 3 und 4 gegeben) zeigen Wasserverlust bis 100–110°C.

Die Anhydroverbindungen sind zwischen 100 und 180 °C stabil. Die beiden Typen wandeln sich durch Acridinverlust in ein tribasisches Dekavanadat (60,58% V_2O_5 -Gehalt) um, das bei 400–450 °C in V_2O_5 übergeht. Die Acridinverbindungen schmelzen nicht, sie zeigen aber Farbänderungen, bei 195 °C werden sie braun und bei 292 °C geht die Farbe in violett-braun über.

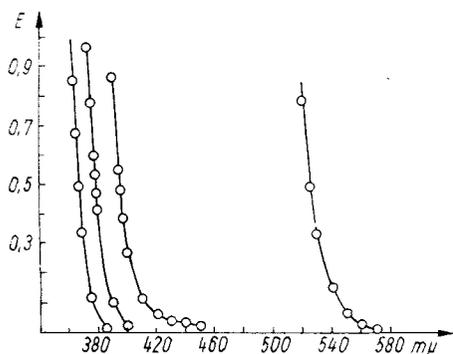


Abb. 5. Absorptionsspektren der Natriumortho-, pyro-, -meta- und -dekavanadatlösungen (0,1 m in bezug auf V). Schichtdicke 1 cm

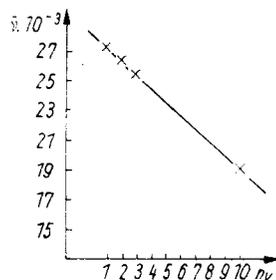


Abb. 6. Die Lage der „Absorptionskante“ in Abhängigkeit von der Zahl der im Anion enthaltenen Vanadinatome

Die erhaltenen Chinolin- und Acridindekavanadate sind in den meisten organischen Lösungsmitteln und in Wasser schwer löslich. Die Verbindungen lösen sich aber ziemlich gut in Dimethylformamid. Es ist also möglich, die Formel dieser Verbindungen auch mit Hilfe des Zusammenhangs zwischen der Lage der „Absorptionskante“ (der Punkt der Extinktionskurve, in dem die Extinktion den Wert $E = 0,500$ durchläuft) und dem Kondensationsgrad der Isopolyvanadaten²⁾ zu bestätigen.

Wir haben die erwähnte Beziehung überprüft bzw. haben die Absorptionsspektren von Natriumortho-, pyro-, meta- und -dekavanadaten in 0,1 molaren (in bezug auf V) wässrigen Lösungen im sichtbaren Spektralbereich gemessen (Abb. 5).

Aus Tab. 4 ersieht man, daß die „Absorptionskanten“ der dazugehörigen Vanadate, mit Ausnahme des Pyrovanadates, in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten von O. GLEMSER und E. PRESSLER²⁾ sind.

Hier sei bemerkt, daß — in unserem Falle — im Gegensatz zu den Literaturdaten²⁾ der Wert für die Wellenzahl der Absorptionskante des Pyrovanadates sehr gut der Gerade entspricht und der Wert für das Meta- vanadat nur dann auf der Gerade liegt, wenn man diese Verbindung als Trimetavanadat betrachtet (Abb. 6). Diese Erscheinung wird noch untersucht.

Die Messungen der Extinktion der in Dimethylformamid gelösten Chinolin- bzw. Acridinverbindungen geben die in Tab. 5 angeführten Werte für die „Absorptionskante“. Aus der Lage der Absorptionskante folgt für das Anion dieser Verbindungen der Kondensationsgrad 10, der Dekavanadat.

Tabelle 4
„Absorptionskante“ ($E = 0,500$) verschiedener Vanadate

Substanz	Unsere Messungen		Literaturdaten ²⁾	
	($m\mu$)	(cm^{-1})	($m\mu$)	(cm^{-1})
Na_3VO_4	367	27248	366	27400
$Na_4V_2O_7$	379	26385	367	27250
$(NaVO_3)_n$	395	25317	393	25400
$Na_6V_{10}O_{28}$	526	19011	525	19100

Man sieht, die Resultate zusammenfassend, daß die Fällung der sauren und neutralen Chinolin- bzw. Acridindekavanadate aus wäßrigen Lösungen

im allgemeinen dem Zustandsdiagramm von E. THILO und K. SCHILLER¹⁾ entspricht.

Tabelle 5
„Absorptionskante“ ($E = 0,500$) einiger Chinolin- und Acridinvanadate

Substanz	($m\mu$)	(cm^{-1})
bei pH = 3 erhaltene Chinolinverbindung	530	18868
bei pH 4,7 erhaltene Chinolinverbindung	529	18903
bei pH 3,0 erhaltene Acridinverbindung	530	18868
bei pH 3,2 erhaltene Acridinverbindung	537	18622

Der Literatur nach⁷⁾ nimmt die Zahl der an Anion gebundenen Mole der organischen Kationen mit dem Molekulargewicht der letzten ab. Die Bildung des hexabasischen Chinolindekavanadates und des pentabasischen Acridinvanadates bestätigt diese Regel. Man soll daher erwarten, daß die größeren Acridinkationen sich bei

der thermischen Behandlung leichter abspalten als die des Chinolins. Unsere Resultate entsprechen aber dieser Voraussetzung nicht.

Experimentelles

Die Vanadat-Lösungen hat man durch Ansäuern einer 0,1 m Natriumorthovanadat-Lösung mit Salzsäure hergestellt.

In den 0,1 m Chinolin- bzw. Acridin-Lösungen wurden pH-Werte mit Salzsäure eingestellt.

⁷⁾ Z. F. SAHOVA u. S. A. GAVRILOVA, Vestnik Moskovskovo Universiteta 1959, (2), 179.

Die Verbindungen wurden durch Ausfällen aus den auf entsprechenden pH-Wert eingestellten Vanadatlösungen mit Chinolin- bzw. Acridinlösungen desselben pH-Wertes im Überschuß dargestellt.

Für die Extinktionsmessungen bei den Wellenlängen 340–600 m μ wurde ein Zeiss (Jena) Spektrophotometer verwendet.

Dazu wurden (in bezug auf Vanadin) 0,033 molare Lösungen der Chinolin- bzw. Acridin-vanadate in Dimethylformamid und Küvetten von 3 cm Schichtdicke verwendet.

Cluj, Institut für Chemie der Akademie der Rumänischen Volksrepublik.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. April 1964.