

Alkalisalze eines neuen Vanadat(IV,V)-Ions

(Präparative Homogenfällung durch Komplexacidolyse,
7. Mitt.¹⁾

Von

Erich Hayek und Ursula Pallasser

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 8. Oktober 1968)

Durch homogene Acidifizierung von NH_4 -, Na- bzw. K-Thiovanadatlösungen wurden die Salze $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{V}_5\text{O}_{12} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{12} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ kristallin hergestellt. Die beiden letzteren lassen sich als Dekavanadate(IV,V) mit dem Anion $[\text{V}_8^{\text{IV}}\text{V}_2\text{VO}_{24}]^{6-}$ formulieren und bilden so weitere Glieder einer schon bekannten Reihe entsprechender Anionen mit dem $\text{V}^{\text{IV}} : \text{V}^{\text{V}}$ -Verhältnis 2 : 8 bis 7 : 3.

Homogeneous acidification of solutions of NH_4 -, Na-, or K-thiovanadates yield the crystalline salts $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{V}_5\text{O}_{12} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{12} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. The latter two can be formulated as decavanadates(IV,V), containing the anion $[\text{V}_8^{\text{IV}}\text{V}_2\text{VO}_{24}]^{6-}$ and constituting new members of a series of already known anions with ratios of $\text{V}^{\text{IV}} : \text{V}^{\text{V}}$ from 2 : 8 to 7 : 3.

Ostrowetsky und *Souchay*² haben die verschiedenartigen salzartigen Verbindungen, die Vanadium in den Wertigkeiten IV und V nebeneinander enthalten und aus wäbr. Lösungen ausgefällt werden können, in ein Schema gebracht, indem sie sie von einem Dekavanadat-Anion ableiten, in welchem das Verhältnis $\text{V}^{\text{IV}} : \text{V}^{\text{V}}$ von 2 : 8 bis 7 : 3 variieren kann. Es gelang uns, diese Reihe durch Salze des Verhältnisses 8 : 2 zu ergänzen, und zwar bilden sich solche in einfacher Weise bei der homogenen

¹ 6. Mitt.: *E. Hayek* und *U. Pallasser*, *Mh. Chem.* **99**, 2126 (1968).

² *S. Ostrowetsky* und *P. Souchay*, *C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci.* **257**, 1937 (1963).

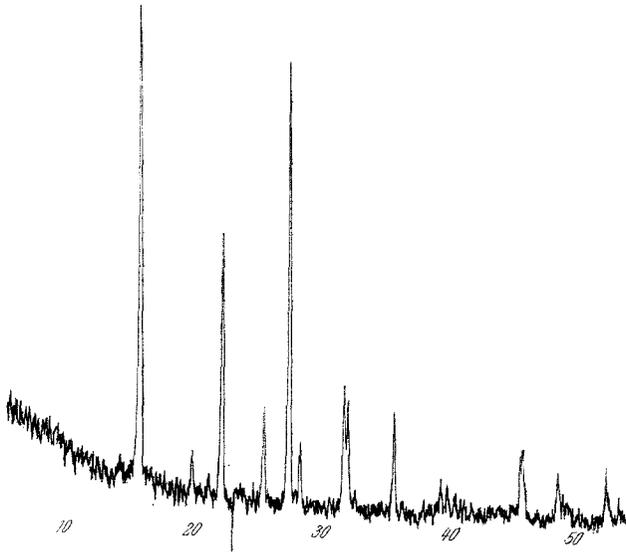


Abb. 1 a

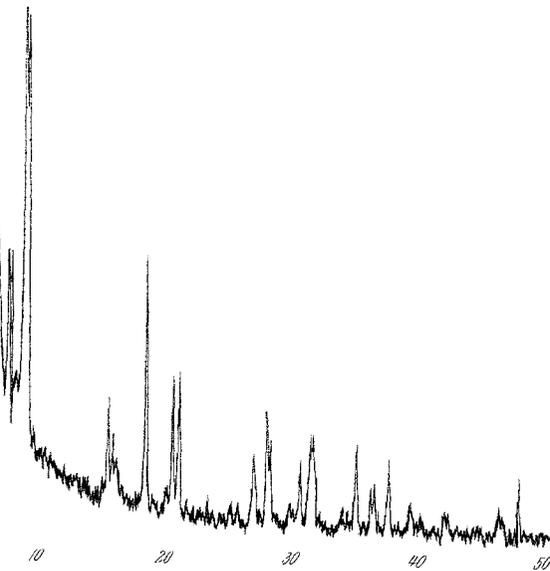


Abb. 1 b

Acidifizierung von Alkalthiovanadat(V)-Lösungen bei Siedehitze anstatt des zunächst erwarteten V_2S_5 . Es fallen hieraus unter Hydrolyse und

teilweiser Reduktion des V^V zu V^{IV} die kristallinen Verbindungen Na₃V₅O₁₂ · 8 H₂O und K₃V₅O₁₂ · 5 H₂O. Sie sind gegen Luft stabil im Gegensatz zur Mehrzahl der von den genannten Autoren hergestellten Salze. Ein wesentlicher Unterschied besteht allerdings in der Wertigkeit des Anions, die bei der bekannten Reihe — 4 beträgt, während sich die neuen Salze als Dekavanadate nur mit einem — 6-wertigem Anion formulieren lassen: Na₆V₈^{IV}V₂^VO₂₄ · 16 H₂O bzw. K₆V₁₀O₂₄ · 10 H₂O.

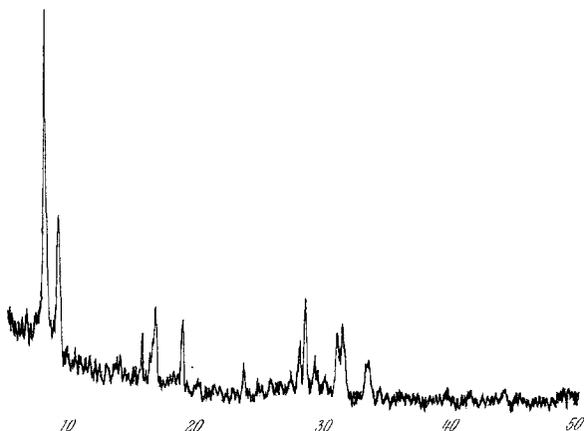


Abb. 1c

Abb. 1. Röntgenpulverdiagramme von a) (NH₄)₂V₃O₈ · ½ H₂O;
b) Na₃V₅O₁₂ · 8 H₂O; c) K₃V₅O₁₂ · 5 H₂O

Aus einer Ammoniumthiovanadatlösung fällt durch Abdampfen des Ammoniaks das Salz (NH₄)₂V₃O₈ · ½ H₂O, welches nicht als Dekavanadat formulierbar ist und schon von *Scheye*³, allerdings auf anderem Wege, erhalten wurde.

Die Alkalisalze werden nach Einleiten von H₂S in Alkalivanadatlösungen durch Acidifizierung mittels Hydrolyse von Acetessigester ausgefällt. Der Unterschied in der Zusammensetzung gegenüber dem Ammoniumsalz ist durch die wesentlich höhere, ohne Ausfällung des Sulfides erreichbare Sulfidkonzentration in der Alkalisalzlösung (V : S = 5 : 1 gegen 1 : 4 in der Ammoniumsalzlösung) zu erklären.

Alle drei Verbindungen geben scharfe Röntgendiagramme, wobei auch das Na- und das K-Salz, offenbar durch den Wassergehalt, verschieden sind. Die IR-Absorptionsmaxima liegen, wie bei den bekannten Salzen bei etwa 1000 cm⁻¹.

³ A. *Scheye*, Dissertation, Bern 1905; *Gmelin*, Hb. Anorg. Chem., 8. Aufl. Bd. Vanadium B, 449.

Experimenteller Teil



Eine klare Lösung von Ammonvanadat in halbkonzentriertem NH_3 wird mit Ammonsulfidlösung versetzt bis zum Maximalverhältnis $\text{S} : \text{V} = 1 : 5$. Die Lösung wird im Rotationsverdampfer bis zur Erreichung eines pH-Wertes von etwa 9 zum Sieden erhitzt. Die feinen schwarzen Kristalle werden nacheinander mit Wasser, Äthanol, CS_2 und Aceton gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Es werden identische Produkte erhalten, wenn das Ausgangsverhältnis $\text{S} : \text{V}$ zwischen $1 : 20$ und $1 : 5$ liegt.

Analyse: V^{IV} wurde mit Permanganat titriert, V^{V} aus der Summe des Vanadiums nach Reduktion zu V^{IV} bestimmt.

$(\text{NH}_4)_2\text{V}^{\text{IV}}\text{V}^{\text{V}}\text{VO}_8 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	Ber. V^{IV} 15,6	V^{V} 31,2	H_2O 2,8	NH_3 10,6
	Gef. V^{IV} 15,8	15,5	V^{V} 31,4	31,3 H_2O 2,8
			2,9	NH_3 10,4
				10,5

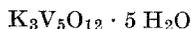
Das Salz ist auch in siedendem Wasser unlöslich, in starken Säuren und Alkalien löslich.



NH_4VO_3 wird in 3proz. NaOH gelöst, die Lösung bis zur völligen Vertreibung des NH_3 gekocht, abgekühlt, mittels Durchleitens von H_2S auf ein Verhältnis $\text{V} : \text{S}$ zwischen $1 : 1$ und $1 : 4$ gebracht. Nach Zufügen von Acetessigester wird etwa 12 Stunden gekocht, wobei der pH-Wert auf etwa 8,5 absinkt. Reinigung der Fällung mit CS_2 und Nachwaschen mit Äthanol ist notwendig.

Braunschwarze Kristalle, prismatisch oder blättchenförmig, welche nach Trennung das gleiche Röntgendiagramm geben. Löslich in kaltem Wasser, nicht in Äthanol.

$\text{Na}_3\text{V}_4^{\text{IV}}\text{V}^{\text{V}}\text{VO}_{12} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	Ber. V^{IV} 31,4	V^{V} 7,7	Na 10,4	H_2O 20,9
	Gef. V^{IV} 31,2	31,4	V^{V} 7,5	7,6 Na 10,2
			10,2	H_2O 21,0
				20,9



Die Darstellung erfolgte analog der des Na-Salzes. Wie oben ergab auch wechselndes $\text{V} : \text{S}$ -Verhältnis der Ausgangslösung das gleiche Fällungsprodukt. Reinigung wie oben. Schwarze längliche Prismen, in kaltem Wasser wenig löslich.

$\text{K}_3\text{V}_4^{\text{IV}}\text{V}^{\text{V}}\text{VO}_{12} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Ber. V^{IV} 31,2	V^{V} 7,8	K 17,9	H_2O 13,7
	Gef. V^{IV} 31,3	31,5	V^{V} 7,7	8,0 K 17,8
			17,8	H_2O 13,7
				13,8

Röntgenpulverdiagramme (Abb. 1)

Sie wurden mit dem Gerät Siemens Kristalloflex IV, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung gewonnen.