Zur Darstellung von Peroxovanadaten durch Perhydrolyse von Orthovanadinsäure-tert.-butylester

JOACHIM FUCHS, KARL FRIEDRICH JAHR
und ROSEMARIE PALM

Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität
Berlin

(Z. Naturforsch. **22 b**, 1222 [1967]; eingegangen am 1. August 1967)

Peroxovanadate lassen sich durch Einwirkung von H_2O_2 auf alkalische Vanadat(V)-Lösungen darstellen. Bis jetzt konnten mit Sicherheit zwei Verbindungsreihen nachgewiesen werden:

1. Blaue Peroxovanadate, $\text{M}_3\text{VO}_8 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.
2. Gelbe Peroxovanadate, $2 \text{M}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{O}_{\text{ak}} \cdot y \text{H}_2\text{O}$.

Die blauen Salze erhält man aus stark peroxidhaltigen hochalkalischen Lösungen bei tiefer Temperatur (-15°C), die gelben kristallisieren bei Raumtemperatur und benötigen keinen so hohen Überschuß an H_2O_2 und $\text{OH}^\ominus$. Die Frage, ob es sich bei den gelben Salzen um Diperoxomonovanadate, M_2HVO_6 , oder um Tetraperoxodivanadate, $\text{M}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, handelt, bzw. ob beide Salztypen existieren, konnte noch nicht geklärt werden. Wegen des relativ hohen Dialysekoeffizienten ihres Anions in wäßriger Lösung¹ wurden die gelben Salze bisher als Diperoxomonovanadate formuliert.

Durch Perhydrolyse des in Äthanol gelösten Orthovanadinsäure-tert.-butylesters, $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{VO}_4$ ², in Gegenwart von Ammoniak, gelang es jetzt, ein *kristallwasserfreies* gelbes Ammoniumperoxovanadat darzustellen. Die Analyse zeigt, daß es kein Diperoxomonovanadat sein kann, sondern daß es ein mindestens dimeres Peroxovanadation enthält und somit als $(\text{NH}_4)_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ zu formulieren ist.

	gef.	ber. für	
		$(\text{NH}_4)_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HVO}_6$
% V	29,39	29,15	27,70
% NH_4	20,70	20,60	19,56
% O_{ak}	18,69	18,31	17,39

Darstellung des Tetra-ammonium-tetraperoxodivanadats: 1,8 ml 85-proz. H_2O_2 werden in 150 ml abs. Äthanol gelöst und 5 ml mit trockenem Ammoniakgas gesättigtes Äthanol hinzugefügt. Eine Lösung von 1,8 g Orthovanadinsäure-tert.-butylester in 50 ml abs. Äthanol wird langsam zugetropft. Nach Absetzen wird die Mutterlauge abdekantiert und durch 200 ml abs. Ätha-

nol ersetzt. Nach einer Stde. wird zentrifugiert, der gelbe kristalline Niederschlag mit Äthanol und Äther gewaschen und über Silikagel getrocknet. Das Salz ist im Gegensatz zu den unbeständigen aus wäßriger Lösung kristallisierenden Peroxovanadaten mehrere Wochen unzersetzt haltbar.

Die Verbindung entsteht auch, wenn man in eine Lösung von 2 g Orthovanadinsäure-tert.-butylester und 2 ml H_2O_2 in 200 ml Äthanol trockenes Ammoniakgas einleitet. Die anfangs orangefarbene Lösung färbt sich allmählich gelb, und das Salz flockt aus. Führt man die Reaktion bei -20°C durch, so entfärbt sich die Lösung nach längerem Stehen, und auch die Kristalle werden farblos. Bei weiterem Einleiten von NH_3 wandelt sich dann die Verbindung in das bekannte blaue Triammonium-tetraperoxomonovanadat, $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_8$, um. Die Analysenwerte des farblosen Zwischenproduktes entsprechen weitgehend der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{VO}_6$.

	gef.	ber. für $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{VO}_6$
% V	30,25	30,50
% NH_4	12,0	10,8
% O_{ak}	19,4	19,3

Der etwas zu hohe Ammoniumgehalt ist offenbar auf noch vorhandenes nicht umgesetztes $(\text{NH}_4)_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ zurückzuführen.

Das gelbe, nach (1) gebildete Salz

wird also erst durch Hydrolyse in ein monomeres Ion aufgespalten (2)

bevor es weiter peroxidiert wird (3)

In ähnlicher Weise lassen sich auch gelbe Kalium- und Guanidiniumperoxovanadate durch Perhydrolyse von Orthovanadinsäure-tert.-butylester in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat bzw. Guanidin darstellen. Die Salze enthalten allerdings noch Lösungsmittelanteile und sind weniger stabil als die Ammoniumverbindung. Bei der Reaktion mit Kalium-tert.-butylat entstehen außerdem stets Gemische von KH_2VO_6 und $\text{K}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (oder K_2HVO_6).

¹ K. F. JAHR, Naturforsch. u. Medizin in Deutschland 1939 bis 1946, **Bd. 25**, Teil III, S. 177.

² W. PRANDTL u. L. HESS, Z. anorg. allg. Chem. **82**, 103 [1913].