

Spektrophotometrisches Studium basischer wäßriger Vanadat(V)-Lösungen

P. PETROVIČ, O. ČUTKOVÁ und P. SCHWENDT

*Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
an der Komenský-Universität, 801 00 Bratislava*

Eingegangen am 30. Juli 1972

Zur Publikation angenommen am 20. April 1973

Der Einfluß des pH-Wertes und der Gesamtkonzentration von Vanadium auf den Charakter der Absorptionsspektren von wäßrigen Vanadat(V)-Lösungen in basischer Umgebung wurde bei 20°C und bei der Ionenstärke von $\mu = 1,0$ untersucht. Die bei 36 900, 41 600 und 46 500 cm^{-1} beobachteten Banden ermöglichen die Unterscheidung von monomeren und polymeren Formen der Vanadat(V)-Ionen in der Lösung. Die Koordination dieser Ionen ist wahrscheinlich tetraedrisch.

The effect of the pH and vanadium concentration on the character of the absorption spectra of aqueous vanadate(V) solutions in basic media was studied at 20°C and at the ionic strength of $\mu = 1.0$. The bands found at 36 900, 41 600, and 46 500 cm^{-1} make it possible to differentiate the monomeric from the polymeric forms of vanadate(V) ions in the solution. The coordination of these ions is most likely tetrahedral.

Auf Grund der gegenwärtigen Kenntnisse aus der Literatur [1, 2] über die Zusammensetzung basischer Lösungen von Vanadaten kann festgestellt werden, daß in diesen Lösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Vanadiumkonzentration, bei konstanter Temperatur, im gegenseitigen Gleichgewicht folgende Ionenarten vorkommen: VO_4^{3-} , HVO_4^{2-} , H_2VO_4^- , $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$ und $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$. Die Messungen der infraroten [3], Raman-[4] und der Elektronen-Absorptionsspektren [5] zeigen, daß das Ion VO_4^{3-} in der Lösung, wie auch in der festen Phase, tetraedrisch ist. Bei Messungen der NMR-Spektren [6] wurde beobachtet, daß, falls die VO_4^{3-} -Ionen enthaltenden Lösungen stark gesäuert werden, die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von ^{51}V von der durchschnittlichen Ladung Z für alle Ionenarten von VO_4^{3-} bis $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ linear ist.

Die meisten Arbeiten, die sich mit dem spektrophotometrischen Studium wäßriger Vanadat(V)-Lösungen befassen, widmen ihr Interesse dem Gleichgewicht zwischen den einzelnen Ionenarten, jedoch der Charakter der Elektronen-Absorptionsspektren vom Standpunkt der Ionenkonfiguration wurde bis nun nicht genauer untersucht. Diesem Problemkomplex widmet sich die vorliegende Arbeit.

Experimenteller Teil

Zur Bereitung der Grundlösung wurde umkristallisiertes Natriummetavanadat $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ verwendet. Die zum Messen bestimmten Lösungen, in denen die Vanadiumkonzentration $10^{-1} - 10^{-4}$ M betrug, wurden aus der $6 \cdot 10^{-1}$ M Vorratslösung von

NaVO_3 bereitet. Als Pufferlösungen für den Bereich $\text{pH} = 7,0-11,0$ dienten Trihydroxymethylammoniummethan (TRIS) und das System Glyzin– NaOH . Alle Messungen wurden bei der Temperatur von 20°C und der konstanten Ionenstärke $\mu = 1,0$ (NaClO_4) vorgenommen.

Die Elektronen-Absorptionsspektren wurden mit einem Spektrophotometer des Typs Spektromom 202 (MOM, Budapest), in Quarzküvetten von der Stärke $0,5-0,01$ cm, im Bereich der Wellenlängen von $350-200$ nm gemessen.

Die Wasserstoffionenkonzentration wurde mit einem pH-Meter, Typ OP 201/1 (Radekis, Budapest) gemessen, wobei eine kombinierte Glaselektrode des Typs OP 800 verwendet wurde.

Ergebnisse und Diskussion

In wäßrigen Vanadatlösungen stellen sich in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Gesamtkonzentration des Vanadiums ziemlich komplizierte Gleichgewichte zwischen den einzelnen Ionen ein, die das Identifizieren der verschiedenen Formen erschweren. In sauren Lösungen (ausgenommen stark saure Lösungen, $\text{pH} < 2$), in denen die höchstpolymerisierten Formen vorkommen [2], ist die spektrophotometrische Identifizierung der einzelnen Ionen beinahe ausgeschlossen. In basischen Lösungen, in denen eine Art der Vanadationen überwiegt, ist es jedoch möglich in den Elektronen-Absorptionsspektren einige Absorptions-Grundbanden zu unterscheiden.

Frühere Messungen zeigten [5], daß stark basische Lösungen ($\text{pH} \sim 14$), unabhängig von der Vanadiumkonzentration, im Spektrum zwei ausgeprägte Banden aufweisen, und zwar bei $36\,900$ und $46\,500$ cm^{-1} . Beide Banden können auf Grund des allgemeinen Modells, das für tetraedrische Ionen ausgearbeitet wurde [7], als solche interpretiert werden, die dem Elektronenübergang von den $2p_\pi$ -Orbitalen des Sauerstoffs in die vakanten d -Orbitale des Vanadiums zugeordnet werden.

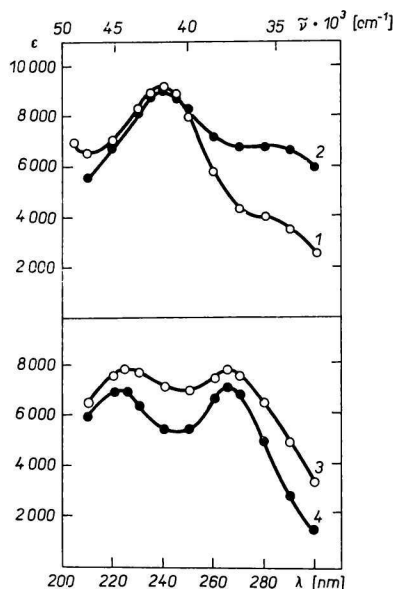


Abb. 1. Absorptionsspektren wäßriger Vanadat-(V)-Lösungen bei $\text{pH} = 11,0$.

1. $c_V = 10^{-1}$ M, $d = 0,01$ cm; 2. $c_V = 6 \cdot 10^{-2}$ M, $d = 0,05$ cm; 3. $c_V = 8 \cdot 10^{-3}$ M, $d = 0,10$ cm; 4. $c_V = 6 \cdot 10^{-4}$ M, $d = 0,49$ cm.

Schwarzenbach und Geier [8] stellten in Vanadat(V)-Lösungen bei $\text{pH} \leq 11$ und einer Vanadiumkonzentration von mehr als 10^{-3} M das Vorkommen von polymeren Formen fest, denen sie die Zusammensetzung $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ und $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$ zuschrieben, und für die Lösungen von $\text{pH} \sim 7$ werden die Ionen $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ angenommen. In den Elektronen-Absorptionsspektren

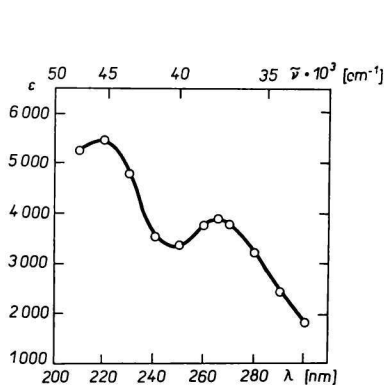


Abb. 2. Absorptionsspektrum einer wäßrigen Vanadat(V)-Lösung bei $\text{pH} = 9,2$, $c_V = 4 \cdot 10^{-4}$ M, $d = 0,49$ cm.

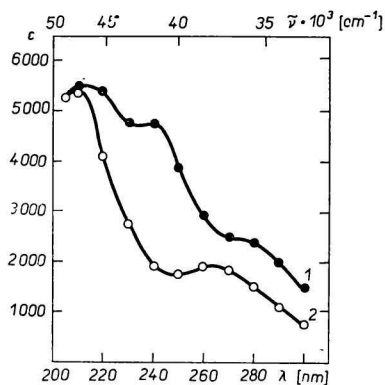


Abb. 3. Absorptionsspektren wäßriger Vanadat(V)-Lösungen bei $\text{pH} = 7,0$.

1. $c_V = 4 \cdot 10^{-3}$ M, $d = 0,05$ cm;
2. $c_V = 10^{-4}$ M, $d = 0,49$ cm.

der Lösungen, in denen vorwiegend das Ion $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$ vorkommt (Abb. 1, Kurve 1 und 2) zeigt sich bei $41\,600\text{ cm}^{-1}$ eine neue Bande, die bis nun nicht identifiziert wurde. Ein Sinken der Vanadiumkonzentration in der Lösung führt zum Zerfall der polymeren Formen der Vanadat(V)-Ionen in die monomeren Ionen HVO_4^{2-} und H_2VO_4^- . Im Elektronen-Absorptionsspektrum macht sich dieser Prozeß durch das Entschwinden der Bande bei $41\,600\text{ cm}^{-1}$ bemerkbar, sowie durch einen Anstieg der Intensität der Banden bei $36\,900$ und $46\,500\text{ cm}^{-1}$ (Abb. 1, Kurve 3 und 4). Diese Banden sind zum Unterschied von denen, die im Absorptionsspektrum der VO_4^{3-} -Ionen enthaltenden Lösung [5] gefunden wurden, breiter, was durch die Protonisierung des tetraedrischen Ions VO_4^{3-} verursacht sein könnte.

Ein Sinken des pH-Wertes in verdünnten Lösungen ($c_V < 10^{-3}$ M) (Abb. 2 und 3, Kurve 2) ändert praktisch nichts an der Lage der Bande bei $36\,900\text{ cm}^{-1}$. Für die Bande bei $46\,500\text{ cm}^{-1}$ wird beim Sinken von pH nur eine kleine Verschiebung zu den niedrigeren Wellenlängen beobachtet, sowie ein Ansteigen ihrer Intensität im Bezug auf die Bande bei $36\,900\text{ cm}^{-1}$. Aus diesen Ausführungen geht hervor, daß in verdünnten Lösungen im Intervall von $\text{pH} = 11-7$ keine wesentlichen Änderungen in der Ionenkonfiguration auftreten, was mit den Annahmen von Pope und Dale [2] im Einklang steht. Bei konzentrierteren Lösungen ($c_V > 10^{-3}$ M) für $\text{pH} = 10,2-7,8$, erscheint es nicht möglich die einzelnen Banden im Absorptionsspektrum voneinander zu unterscheiden, welcher Umstand dadurch erklärt wird, daß in diesen Lösungen gleichzeitig mehrere Arten von Vanadat(V)-Ionen vorkommen.

Bei $\text{pH} = 7$ wird in Lösungen mit höherer Vanadiumkonzentration als 10^{-3} M vorwiegend das Ion $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ vorgefunden [2]. Im Absorptionsspektrum dieser Lösung erscheint

neben den Banden bei 36 900 und 46 500 cm^{-1} auch wieder die Bande bei 41 600 cm^{-1} (Abb. 3, Kurve I). Mit fallender Konzentration schwindet diese wieder, was, wie schon erwähnt, mit der Depolymerisation zusammenhängt.

Die gewonnenen Ergebnisse zeigen, daß für polymere Formen der Vanadat(V)-Ionen in basischen Lösungen die Bande bei 41 600 cm^{-1} charakteristisch ist. Im beobachteten Bereich von pH und Konzentration zeigt sich keine wesentliche Änderung der Lage der Banden bei 36 900 und 46 500 cm^{-1} , was eine tetraedrische Koordination für alle in diesen Lösungen vorkommenden Ionen anzunehmen ermöglicht.

Literatur

1. Brito, F. und Ingri, N., *An. Real Soc. Espan. Fis. Quim.* **B56**, 165 (1960).
2. Pope, M. D. und Dale, B. W., *Quart. Rev. (London)* **22**, 527 (1968).
3. Siebert, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **275**, 225 (1954).
4. Griffith, W. P. und Wickins, T. D., *J. Chem. Soc.* **1966**, 1087.
5. Schwendt, P., Dillinger, M. und Petrovič, P., *Proc. 2nd Conf. Coord. Chem.*, S. 217. Bratislava 1969.
6. Howarth, O. W. und Richards, R. E., *J. Chem. Soc.* **1965**, 864.
7. Viste, A. und Gray, H. B., *Inorg. Chem.* **3**, 1113 (1964).
8. Schwarzenbach, G. und Geier, G., *Helv. Chim. Acta* **46**, 906 (1963).

Übersetzt von T. Guttmannová