

THALLIUM(I)-POLYVANADATE(V)

L. ŽÚRKOVÁ, M. GREGOROVÁ und M. DILLINGER

*Institut für anorganische Chemie,
Komenský-Universität, Bratislava*

Eingegangen am 19. Februar 1970

Es wird die Herstellung von Thallium(I)-polyvanadaten(V) mit der Zusammensetzung Tl_3VO_4 , $Tl_4V_2O_7$, $TlVO_3$, $Tl_3V_5O_{14}$ und $Tl_6V_{10}O_{28} \cdot 4H_2O$ beschrieben. Bei den angeführten Verbindungen wurden die Dichten bestimmt, die Infrarotspektren im Bereich von $400-2000\text{ cm}^{-1}$ gemessen, beim $Tl_3V_5O_{14}$ und $Tl_6V_{10}O_{28} \cdot 4H_2O$ wurden die RTG-Pulveraufzeichnungen hergestellt und beim Thallium(I)-dekavanadattetrahydrat wurde die thermische Zersetzung von $20-300^\circ\text{C}$ verfolgt.

Die ersten Arbeiten hinsichtlich der Thallium(I)-polyvanadate stammen von Carnelley¹, der mehrere Thallium(I)-polyvanadate mit der Zusammensetzung Tl_3VO_4 , $Tl_4V_2O_7$, $TlVO_3$, $Tl_6V_4O_{13}$ und $Tl_{12}V_{10}O_{31}$ herstellte. Von Jahr und Fuchs² wird die Herstellung des Thallium(I)-metavanadats, von Carnelley¹ auch die verhältnismäßig komplizierte Methode zur Herstellung des Thallium(I)-tetra- und -dekavanadats mit der oben angegebenen Zusammensetzung aus den wäßrigen Lösungen angeführt. Die Existenz von $Tl_6V_4O_{13}$ und $Tl_{12}V_{10}O_{31}$ wurde von keinen weiteren Autoren bestätigt. Neuerdings beschäftigten sich Saxena und Mittal³ mit der Untersuchung von Thallium(I)-vanadaten(V) in wäßrigen Lösungen. Sie untersuchten amperometrisch die Zusammensetzung von Thallium(I)-vanadaten(V) bei der Reaktion des Thallium(I)-sulfats mit Alkalinanadaten(V) bei verschiedenen pH-Werten. Nach diesen Autoren bildet sich in wäßriger Lösung kein Thallium(I)-orthovanadat. Thallium(I)-divanadat entsteht im pH-Bereich von 8,4–8,6 und Thallium(I)-metavanadat im pH-Bereich von 6,1–6,4. Die erwähnten Autoren untersuchten desweiteren mittels derselben Methode die Reaktionen zwischen den Thallium(I)-salzen und den Alkalimetalldekavanadaten⁴. Im pH-Bereich von 4,9–5,8 setzen sie die Existenz des in Wasser gutlöslichen Thallium(I)-dekavanadats mit der Zusammensetzung $Tl_4V_{10}O_{27}$ voraus.

EXPERIMENTELLER TEIL

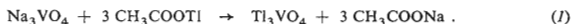
Chemikalien und Apparate

Sämtliche verwendeten Chemikalien waren analysenreine Präparate tschechoslowakischer Erzeugerfirmen. Ammoniummetavanadat wurde nach⁵ gereinigt. Vanadin(V)-oxid wurde nach⁶ hergestellt.

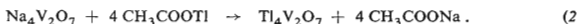
Es gelangte das Zeiss-Infrarotspektrophotometer UR-20, das Röntgen-Goniometer, GON-3, Typ 41 Y-312 (Fa. Chirana, Prag) und der Derivatograph, System F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey (Fa. MOM, Budapest) zur Anwendung.

Arbeitsgang

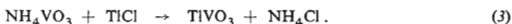
Thallium(I)-orthovanadat wurde durch Reaktion gesättigter wäßriger Natriumorthovanadat-lösungen mit Thallium(I)-acetat bei 80°C hergestellt. Die Natriumorthovanadatlösung wurde durch Lösen der entsprechenden Vanadin(V)-oxidmenge in 20%iger Natriumhydroxidlösung in der Siedehitze (pH \approx 14) gewonnen. Beim Thallium(I)-orthovanadat handelt es sich um eine schmutzgelbe mikrokristalline Substanz, die sich nach der Gleichung



bildet. Thallium(I)-divanadat entstand als deutlich gelber Niederschlag durch Reaktion gesättigter, wäßriger Natriumdivanadatlösungen mit Thallium(I)-acetat bei 80°C. Die Natriumdivanadat-lösung wurde durch Lösen der entsprechenden Vanadin(V)-oxidmenge in 20%igem Natriumhydroxid in der Siedehitze hergestellt und ihr pH-Wert wurde mit Essigsäure auf 12 eingestellt.



Thallium(I)-metavanadat wurde durch Doppelaustauschreaktion aus den wäßrigen Lösungen des Ammoniummetavanads und Thallium(I)-chlorids in der Siedehitze als gelbliche mikrokristalline Substanz hergestellt.



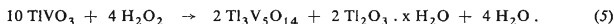
Das Thallium(I)-dekavanadattetrahydrat fiel bei der Reaktion zwischen den zum Sieden erhitzten wäßrigen Substanzlösungen als orangefarbener mikrokristalliner Stoff aus. Die Ammoniumdekavanadatlösung wurde durch Lösen von Ammoniummetavanadat in Wasser hergestellt und sein pH-Wert wurde mit Essigsäure auf 4 eingestellt.



Das Thallium(I)-pentavanadat wurde so hergestellt, daß 30%iges Wasserstoffperoxid mit Wasser (1 : 2) verdünnt und erhitzt wurde, worauf unter ständigem vorsichtigem Erhitzen Thallium(I)-metavanadat in Teilmengen zugegeben wurde. Der unlösliche Thallium(I)-metavanadat-rückstand wurde abfiltriert und das Filtrat weiter zum Sieden erhitzt. Nach ungefähr 40 Minuten änderte es die Farbe in Dunkelrot und die Lösung begann bis zum Überlaufen aufzuwallen. Es wurde kaltes Wasser zugegeben, wobei ein hellgelber Niederschlag ausfiel. Der Niederschlag zusammen mit der Lösung wurde weiter gekocht, ihre Farbe ging allmählich in Dunkelbraun über und aus der Lösung begannen gleichzeitig kleine Kristalle von granatroter Farbe auszufallen. Das Gemisch wurde ungefähr eine halbe Stunde abstehen gelassen, filtriert und am Filter bis zur Beseitigung des braunen Niederschlags mit heißem Wasser gewaschen.

Ein präziser Reaktionsverlauf des Entstehens von Thallium(I)-pentavanadat wurde nicht beobachtet. Es kann vorausgesetzt werden, daß übergangsweise Peroxovanadat (hellgelber Niederschlag) entsteht, das sich bei weiterem Kochen zersetzt; es entsteht Pentavanadat (granatrote mikrokristalline Substanz) und der freigewordene Sauerstoff oxydiert die in der Lösung anwesenden Thallium(I)-ionen zu Thallium(III)-oxid (dunkelbrauner Niederschlag). Diese Reaktion

läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Analyse

Thallium wurde volumetrisch mit 0,1N Kaliumbromat bestimmt; als Indikator diente eine 0,1%ige Methylrotlösung in Äthylalkohol⁷. Vanadin wurde volumetrisch mit 0,1N Eisen(II)-sulfat bestimmt; als Indikator kam eine 1%ige Diphenylaminlösung in konzentrierter Schwefelsäure zur Anwendung⁷. Das Kristallwasser wurde indirekt mittels der gravimetrischen Methode durch Trocknen bis zur Gewichtskonstanz bei 210°C bestimmt. Die Analyseergebnisse sind aus Tabelle I ersichtlich.

Die Dichte der Thallium(I)-polyvanadate wurde bei 20°C unter Verwendung von Petroleum pyknometrisch ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle II angeführt.

TABELLE I
Analyseergebnisse der hergestellten Verbindungen

Verbindung Mol. Gew.	% Ti		% V		% H ₂ O	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
Ti ₃ VO ₄ 728,1	84,20	84,03 ± 0,07	6,99	7,14 ± 0,17	—	—
Ti ₄ V ₂ O ₇ 1 031,5	79,23	78,99 ± 0,11	9,87	10,08 ± 0,19	—	—
TiVO ₃ 303,3	67,38	67,31 ± 0,25	16,81	16,85 ± 0,19	—	—
Ti ₃ V ₅ O ₁₄ 1 291,9	56,18	56,11 ± 0,14	23,34	23,17 ± 0,07	—	—
Ti ₆ V ₁₀ O ₂₈ ·4 H ₂ O 2 652,9	54,35	54,34 ± 0,08	22,58	22,61 ± 0,23	3,19	3,17 ± 0,10

TABELLE II
Dichten der Thallium(I)-polyvanadate bei 20°C

Verbindung ρ, g/cm ³	Ti ₃ VO ₄	Ti ₄ V ₂ O ₇	TiVO ₃	Ti ₃ V ₅ O ₁₄	Ti ₆ V ₁₀ O ₂₈ ·4 H ₂ O
	7,76 ± 0,02	8,35 ± 0,01	6,06 ± 0,02	9,69 ± 0,01	9,45 ± 0,02

Die Infrarotspektren wurden bei sämtlichen hergestellten Verbindungen im Bereich von 400–2000 cm^{-1} in einer Nujolsuspension und in KBr-Tabletten gemessen. Die resultierenden Werte sind mit den Werten verglichen, die aus den wäßrigen Natriumvanadat(V)-Lösungen für VO_4^{3-} -, $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ -, $\text{V}_n\text{O}_{3n}^n$ -Ionen gewonnen wurden⁸. Das Infrarotspektrum des Thallium(I)-dekavanadatetrahydrats und des Thallium(I)-pentavadadats wurden mit dem des $\text{K}_2\text{Zn}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$, dessen Struktur bekannt ist⁹, verglichen.

Die unter $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung angefertigten Diffraktionsaufzeichnungen wurden für $\text{Tl}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Tl}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ durchgeführt, die $\text{Cu}_{K\beta}$ -Komponente wurde mit Ni-Filter filtriert.

Die thermische Zersetzung des $\text{Tl}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ wurde mit Hilfe des Derivatographen unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

DTA-Empfindlichkeit	1/2	Einwaage, mg	800
Temperaturbereich, °C	20–300	Wasserabnahme, mg	12,5 23
GTA-Empfindlichkeit, mg	50	Wasserabnahme, %	1,56 2,87
Zeitdauer, min	100	Theor. Wasserabnahme, %	1,59 3,19

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In der Literatur werden die $\text{Tl}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ und $\text{Tl}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ Verbindungen nicht erwähnt. Tl_3VO_4 wurde bisher nur aus der Schmelze hergestellt. Die Herstellung von

TABELLE III

Infrarotspektren des Tl_3VO_4 , $\text{Tl}_4\text{V}_2\text{O}_7$, TlVO_3 verglichen mit den Literaturangaben⁸
st stark, sst sehr stark, m mittel, schw. schwach.

Verbindung	gemessen cm^{-1}	Literaturangaben cm^{-1}	Beordnung
Tl_3VO_4	840 st	827	$\nu_1(A_1)$
	790 st	780	$\nu_3(T_2)$
	720 schw.		
$\text{Tl}_4\text{V}_2\text{O}_7$	920 m	877	
	875 st		
	820 sst	850	$\nu_s + \nu_{as}\text{VO}_3$
	749 st		
	692 st	810	$\nu_{as}\text{V-O-V}$
487 schw.	503	$\nu_s\text{V-O-V}$	
TlVO_3	938 st	945	
	905 st		
	883 st	907	$\nu_s + \nu_{as}\text{VO}_2$
	832 st		
	665 st	630	$\nu_{as}\text{V-O-V}$
485 m	490	$\nu_s\text{V-O-V}$	

$Tl_4V_2O_7$ und $TlVO_3$ wurde bereits unter Verwendung einer Methode, die der unseren ähnelt, beschrieben. Die stöchiometrischen Formeln der Verbindungen wurden von uns auf Grund der bei der chemischen Analyse gewonnenen Ergebnisse vorgeschlagen. Wenig findet sich in der Literatur das Thallium(I)-pentavanadat, das auch als wasserfreies Dekavanadat aufgefaßt werden könnte. Wasserfreie Dekavanadate sind vorläufig nicht bekannt, wir fanden jedoch in der Literatur ein granatrotes Salz mit der Zusammensetzung $K_3V_5O_{14}$ (siehe^{10,11}); dieselbe Farbe weist auch $Tl_3V_5O_{14}$ auf, während die Kristallwasser enthaltenden Dekavanadate orangefarben sind. Beim $K_3V_5O_{14}$ wurden auch Strukturangaben publiziert¹¹, aus denen hervorgeht, daß die Struktur des Pentavanadats geschichtet ist. Vorläufig wird in den bisher bekannten Strukturen der Dekavanadate^{9,12} als grundlegende Baueinheit die isolierte $V_{10}O_{28}$ -Gruppe angesehen, die von den durch Kanten miteinander verbundenen VO_6 -Oktaedern gebildet wird.

Sämtliche hergestellten Thallium(I)-polyvanadate sind in Wasser nur geringfügig löslich, in verdünnten Säuren lösen sie sich erst in der Siedehitze.

Die Infrarotspektren des Tl_3VO_4 , $Tl_4V_2O_7$ und $TlVO_3$ sind in Tabelle III angeführt, die Lage der Banden ist mit der Lage der Infrarotspektren der wäßrigen Natriumpolyvanadatlösungen verglichen. In Tabelle IV ist der Vergleich der Infrarotspektren des $Tl_6V_{10}O_{28} \cdot 4 H_2O$ und des $Tl_3V_5O_{14}$ mit denen des $K_2Zn_2V_{10}O_{28} \cdot 16 H_2O$, dessen Struktur bekannt ist, durchgeführt. Während das Thallium(I)-dekavanadat-tetrahydrat ein mit dem $K_2Zn_2V_{10}O_{28} \cdot 16 H_2O$ fast identisches Infrarotspektrum aufweist, wird beim Thallium(I)-pentavanadat eine unterschiedliche Lage und Intensität der Banden beobachtet. Wie durch die Infrarotspektren bestätigt wird, weisen $Tl_6V_{10}O_{28} \cdot 4 H_2O$ und $Tl_3V_5O_{14}$ unterschiedliche Strukturen auf; deswegen

TABELLE IV

Infrarotspektren des $Tl_6V_{10}O_{28} \cdot 4 H_2O$ und $Tl_3V_5O_{14}$, verglichen mit denen des $K_2Zn_2V_{10}O_{28} \cdot 16 H_2O$

st stark, sst sehr stark, m mittel.

$K_2Zn_2V_{10}O_{28} \cdot 16 H_2O$ cm^{-1}	$Tl_6V_{10}O_{28} \cdot 4 H_2O$ cm^{-1}	$Tl_3V_5O_{14}$ cm^{-1}
987 m	990 m	973 st
962 sst	955 sst	928 m
847 st	843 st	782 sst
760 m	760 st	722 st
600 st	600 st	667 m
540 st	545 st	468 m
466 m	466 m	435 m
417 m	418 m	405 m

neigen wir zur Ansicht, daß es sich bei der von uns hergestellten granatroten Verbindung um das Pentavanadat handelt.

Durch die in Tabelle V verarbeiteten Diffraktionsaufzeichnungen wird auch bestätigt, daß die Strukturen der oben angeführten Verbindungen verschieden sind.

Beim $\text{Tl}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurde die thermische Zersetzung im Temperaturintervall von 20–300°C durchgeführt (Abb. 1). Auf Grund der Interpretation der DTA- und GTA-Kurven kann gesagt werden, daß die Dehydratisierung bei diesem Salz in zwei Stufen verläuft. In der ersten Stufe mit einem endothermen Maximum bei 110°C entsteht unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser vorübergehend das Dihydrat und in der zweiten Stufe mit einem endothermen Maximum bei 155°C spalten sich unter Entstehen des wasserfreien Salzes weitere zwei Wassermoleküle ab. Das exotherme Maximum bei 210°C kann, insofern es nicht mit der Gewichtsabnahme auf der GTA-Kurve verbunden ist, der mit einer Strukturänderung verbundenen Kristallisation des wasserfreien Salzes entsprechen.

TABELLE V

Röntgenographische Charakteristik des $\text{Tl}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Tl}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$

I Relative Intensität, *d* Netzebenenabstand, sst sehr stark, st stark, m mittel, schw. schwach, sschw. sehr schwach.

$\text{Tl}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$				$\text{Tl}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$			
<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å
m	9,40	schw	3,20	m	7,63	schw	2,01
schw	8,80	sschw	3,15	schw	5,11	m	1,94
schw	6,73	sschw	3,10	sst	4,37	schw	1,90
schw	5,51	sschw	2,87	schw	4,23	schw	1,79
schw	5,20	sschw	2,84	sschw	4,04	schw	1,77
schw	5,14	sschw	2,73	schw	3,80	schw	1,74
schw	4,97	sschw	2,71	sschw	3,67	sschw	1,70
schw	4,73	sschw	2,64	sschw	3,54	schw	1,66
schw	4,42	schw	2,58	sst	3,31	schw	1,65
sschw	4,28	sschw	2,53	sschw	3,18	m	1,64
schw	4,07	sschw	2,50	st	3,04	schw	1,62
schw	3,99	sschw	2,44	sst	2,86	schw	1,58
schw	3,81	schw	2,34	m	2,54	schw	1,57
m	3,67	sschw	2,31	st	2,52		
sschw	3,59	schw	2,22	m	2,50		
m	3,42	sschw	2,18	m	2,26		
schw	3,38	sschw	2,05	m	2,20		
schw	3,32	sschw	1,96	m	2,19		
schw	3,30	sschw	1,90	st	2,10		

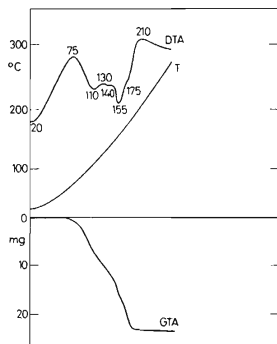


ABB. 1

Thermische Zersetzung des Thallium(I)-dekavanadattetrahydrats

Wie durch die aus der GTA-Kurve gewonnenen Angaben bestätigt wird, handelt es sich bei dem hergestellten Salz um das Tetrahydrat.

Abschließend sprechen wir Dr. P. Schwendt für die aus den Infrarotspektren gewonnenen Daten und Dr. Š. Holý für die aus der thermischen Analyse gewonnenen Angaben unseren Dank aus.

LITERATUR

1. Carnelley T.: J. Chem. Soc. 26, 323 (1873).
2. Jahr K. F., Fuchs J.: Z. Naturforsch. 14b, 468 (1959).
3. Saxena R. S., Mittal M. L.: Indian Chem. Soc. 41, 2 (1964).
3. Saxena R. S., Mittal M. L.: Indian J. Chem. 4, 10 (1966).
5. Karjakin J. V., Angelov J. J.: Čistýje Chimičeskije Reaktivy, 1. Ausg. Naučno-techničeskoje Izd. Chim. Lit., Moskau 1955.
6. Brauer G.: Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie. Enke, Stuttgart 1954.
7. Tomiček O.: Kvantitativní analiza, 3. Ausg. Herausgegeben von Státní zdravotnické nakladatelství, Prag 1954.
8. Griffith W. P.: J. Chem. Soc. (London) 1966, 1087.
9. Evans H. T. jr.: Inorg. Chem. 5, 967 (1966).
10. Pope M. T., Dale B. W.: Quart. Revs. (London) 22, 527 (1968).
11. Byström A. M., Evans H. T. jr.: Acta Chem. Scand. 13, 377 (1959).
12. Swalow A. G., Ahmed F. R., Barnes W. H.: Acta Cryst. 21, 397 (1966).

Übersetzt von K. Grundfest.