

DIVANADATE VON METALLEN DER CALCIUMUNTERGRUPPE

P. SCHWENDT, P. PETROVIČ und L. ŽÚRKOVÁ

*Institut für anorganische Chemie,
Komenský-Universität, Bratislava**Prof. Dr. S. Škramovský zum 70. Geburtstag gewidmet.*

Eingegangen am 18. Januar 1971

Es wird die Herstellung der Divanadate der zur Calciumuntergruppe gehörenden Elemente mit der Zusammensetzung $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ sowie deren thermische Zersetzung mit Hilfe der DTA- und GTA-Methode im Temperaturintervall von 20–600°C beschrieben. Bei den hergestellten Salzen wie auch bei den Produkten ihrer thermischen Zersetzung wurden die Pulverdiffraktionsaufzeichnungen gewonnen und die Infrarotspektren gemessen.

In der Literatur wird die Herstellung einiger Kristallhydrate von Divanadaten der zur Calciumuntergruppe gehörenden Metalle beschrieben. Es handelt sich hauptsächlich um Arbeiten^{1–3}, in denen die Herstellung der Divanadate mit der Zusammensetzung $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ angeführt werden. Die angeführten Verbindungen wurden durch Doppelumsetzung von wäßrigen Lösungen der entsprechenden Salze hergestellt. Beim Calciumsalz bewegte sich der pH-Wert der Lösung des Alkalinanadats(V) in Grenzen von 7,8–9,3, beim Strontiumsalz von 6–8,2 und beim Bariumsalz von 6,4–7,5. Die vollständigste Arbeit ist die von Dupuis und Lorenzelli³, von denen die Divanadate, $\text{M}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (M = Ca, Sr, Ba), hergestellt wurden. Die Zahl der Kristallwassermoleküle x wird von ihnen in Grenzen von 0–1 angeführt. Der Arbeitsgang in den Mitteilungen^{1–3} ist ungenügend charakterisiert, weshalb die angeführten Arbeiten nur wenig reproduzierbar sind. Es fehlen auch Angaben über den Bau des Divanadations und die Aufgabe des Wassermoleküls in der Struktur der angeführten Verbindungen. Diese Probleme sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

EXPERIMENTELLER TEIL

Apparate und Chemikalien

Es gelangte das pH-Meter „Radelkis, Typ OP 201/1“, der Derivatograph System F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey (MOM, Budapest), das RTG-Goniometer GON-3, Typ 41 Y–312 (Chirana, Prag) und das Zeiss-Infrarotspektrophotometer UR-20 zur Anwendung. Sämtliche verwendeten Chemikalien waren analysenreine Präparate tschechoslowakischer Erzeugung. Das Ammo-

niummetavanadat ((1:1)-Vanadat) wurde einer Vorreinigung unterzogen⁴. Vanadin(V)-oxid wurde durch thermische Zersetzung des Ammoniummetavanadats hergestellt⁵.

Arbeitsgang

Die Kristallhydrate von Divanaten der Erdalkalimetalle wurden durch Doppelumsetzung gewonnen. Es wurde von einer 10%igen wäßrigen Natriumdivanadatlösung mit dem pH-Wert 11 und von der gesättigten Lösung des entsprechenden löslichen Salzes ausgegangen. Beim Calciumdivanadat wurde Calciumchlorid, beim Strontium- und Bariumdivanadat wurden die entsprechenden Acetate herangezogen. Die Reaktionen der äquivalenten Mengen der entsprechenden Salze verliefen in der Siedehitze. Die Divanadatniederschläge wurden zusammen mit der Mutterlauge gekocht, mit heißem Wasser dekantiert und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

TABELLE I

Analyse der hergestellten Verbindungen

Verbindung	Ca, Sr, Ba		V		H ₂ O	
	% gew.	% ber.	% gew.	% ber.	% gew.	% ber.
Ca ₂ V ₂ O ₇ ·2 H ₂ O <i>M</i> = 330,1	23,85 ± 0,05	24,28	30,35 ± 0,1	30,62	10,85 ± 0,1	10,91
Sr ₂ V ₂ O ₇ ·1,5 H ₂ O <i>M</i> = 416,2	41,59 ± 0,2	42,11	24,55 ± 0,1	24,48	6,33 ± 0,1	6,4
Ba ₂ V ₂ O ₇ ·0,5 H ₂ O <i>M</i> = 497,6	54,06 ± 0,2	55,20	20,70 ± 0,1	20,48	1,93 ± 0,1	1,81

TABELLE II

Bedingungen bei der thermischen Zersetzung der hergestellten Verbindungen

Wert	Ca ₂ V ₂ O ₇ ·2 H ₂ O	Sr ₂ V ₂ O ₇ ·1,5 H ₂ O	Ba ₂ V ₂ O ₇ ·0,5 H ₂ O
DTA-Empfindlichkeit	1/2	1/2	1/2
Temperaturbereich, °C	20–600	20–600	20–600
Wägeempfindlichkeit, mg	1/50	1/50	1/50
Zeitdauer, min	200	200	200
Einwaage, mg	200	200	420
Wasserabnahme, mg	12 21	11,5	9,5
Wasserabnahme, %	6 10,5	5,75	2,26

Die chemische Analyse der hergestellten Salze wurde mit Hilfe von laufend verwendeten Methoden durchgeführt. Calcium, Strontium und Barium wurden gravimetrisch bestimmt. Calcium wurde als Oxalat gefällt und als Calciumsulfat gewogen, während Barium und Strontium als Sulfate sowohl gefällt als auch gewogen wurden. Vanadin wurde mit 0,1N-FeSO₄ unter Verwendung von Diphenylamin als Indikator volumetrisch bestimmt. Das Kristallwasser wurde mittels der indirekten gravimetrischen Methode durch Trocknen bis zur Gewichtskonstanz bei 300°C bestimmt (Tab. I). Die hergestellten Salze wurden im Temperaturbereich von 20–600°C der thermischen Analyse unterzogen. Die bei der thermischen Analyse herrschenden Arbeitsbedingungen sind in Tabelle II angeführt. Die Pulverdiffraktionsaufzeichnungen wurden unter Verwendung von CuK_α-Strahlung hergestellt. Die Aufzeichnungen wurden bei den Kristallhydraten der hergestellten Salze und bei den Produkten ihrer thermischen Zersetzung gewonnen. Die Infrarotspektren der hergestellten Salze und die Produkte ihrer thermischen Zersetzung wurden in Nujolsuspension und KBr-Tabletten gemessen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Herstellung von Ca₂V₂O₇·2 H₂O, Sr₂V₂O₇·1,5 H₂O und Ba₂V₂O₇·0,5 H₂O unterscheidet sich von den Literaturangaben durch den pH-Wert der wäßrigen Natriumvanadat(V)-Lösung. Wie die chemische Analyse zeigte, hat die Änderung des pH-Wertes der Natriumvanadat(V)-Ausgangslösung Einfluß auf die Anzahl der Kristallwässer.

Die DTA- und GTA-Kurven von Kristallhydraten der Divanadate der zu der Calciumgruppe gehörenden Metalle sind in Abb. 1–3 angeführt. Beim Ca₂V₂O₇·2 H₂O

TABELLE III

Infrarotspektren der Kristallhydrate der Divanadate der zur Calciumuntergruppe gehörenden Metalle und der Produkte ihrer thermischen Zersetzung
st Stark, m mittelstark, s schwach, sch Schulter, sst sehr stark.

Verbindung	$\nu_s \text{VO}_3$	$\nu_{as} \text{VO}_3$	$\nu_{as} \text{VOV}$	$\nu_s \text{VOV}$	δVO_3	
Ca ₂ V ₂ O ₇ ·2 H ₂ O	922 m-st	890 st 852 st	879 st 833 st	810 st	628 s 518 m	550 s-m 422 s
Ca ₂ V ₂ O ₇ ·H ₂ O	918 m-st	888 st 853 st	875 sch 835 st	815 st		548 s 422 s
Ca ₂ V ₂ O ₇	938 st	900 st 833 st	850 sch 804 st	775 st	685 st	590 m-st 448 st 423 s-m
Sr ₂ V ₂ O ₇ ·1,5 H ₂ O	910 st	845 sst		782 st		541 m 412 m
Sr ₂ V ₂ O ₇	928 st	893 st 832 st	878 st 813 st	851 st 740 st		586 m 405 m
Ba ₂ V ₂ O ₇ ·0,5 H ₂ O	910 m	889 st 852 st	870 sch	791 st 742 m		567 s 400 s 535 sch
Ba ₂ V ₂ O ₇	920 m-st	900 st 844 st	886 s 829 s	862 s 812 s	743 st 722 st	572 s-m 403 s-m

verläuft die Dehydratisierung in zwei Stufen. Die erste Stufe zeigt sich im Temperaturintervall von 98–253°C mit dem endothermen Maximum bei 192°C, die zweite Stufe im Intervall von 253–360°C mit dem Maximum bei 295°C. Durch die GTA-Kurve wird auch die zweistufige Dehydratisierung bestätigt. In der ersten Stufe entsteht übergangsweise das Monohydrat, zum Schluß das wasserfreie Salz (Abb. 1). Beim $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ erweist sich der Wasserverlust als kontinuierlich mit dem endothermen Maximum bei 316°C. Durch die GTA-Kurve wird diese Tatsache bestätigt (Abb. 2). Beim $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ verläuft die Dehydratisierung ebenfalls kontinuierlich mit dem endothermen Maximum bei 135°C. Auf der DTA-Kurve zeigt sich darüberhinaus ein exothermes Maximum bei 437°C.

Nach Dupuis³ erfolgen über 250°C Strukturänderungen der wasserfreien Divanadate der zur Calciumuntergruppe gehörenden Metalle. Auf Grund der Voraussetzung der Autoren äußert sich die Änderung des sog. Tieftemperaturstrukturtyps zu dem sog. Hochtemperaturtyp auf den DTA-Kurven beim Calcium- und Strontiumsalz durch ein bei 300°C beginnendes endothermes Maximum und beim Bariumsalz durch ein bei 320°C beginnendes exothermes Maximum. Ähnliche Schlüsse ließen sich aus unseren Aufzeichnungen nicht ziehen. Den endothermen Maxima (Abb. 1–3) entspricht in jedem Fall eine Wasserabnahme und der mit der fallweisen Strukturänderung verbundene energetische Prozeß kann von der Dehydratisierung maskiert

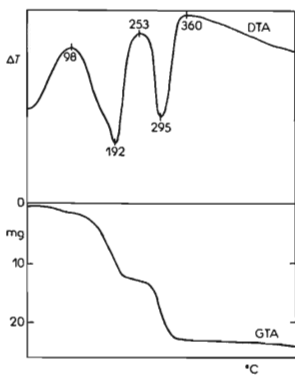


ABB. 1

DTA- und GTA-Kurven des $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

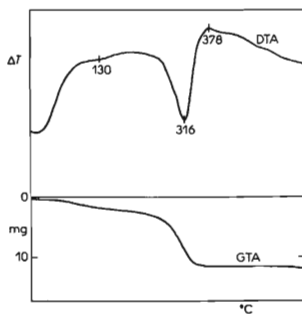


ABB. 2

DTA- und GTA-Kurven des $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$

sein. Die Frage, ob im angeführten Temperaturintervall Strukturänderung erfolgt, wurde von uns durch Anfertigung von Diffraktionsaufzeichnungen der Kristallhydrate und der wasserfreien Divanadate gelöst. Beim Calciumsalz wurde auch die Diffraktionsaufzeichnung des durch Analyse als Monohydrat festgestellten Zwischenprodukts angefertigt.

Die Diffraktionsverzeichnisse des $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Abb. 4a,b) zeigen nur geringfügige Unterschiede, während sich die Struktur des $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Abb. 4c) von den beiden obenangeführten Hydraten markant unterscheidet. Diese Aufzeichnungen unterstützen die Voraussetzung, daß die Strukturänderung gleichzeitig mit einer Dehydratisierung verläuft, insofern sich auf der DTA-Kurve (Abb. 1) nach Dehydratisierungsende kein Maximum zeigt, das einer Strukturänderung zugeschrieben werden könnte. Wie von uns durch Vergleich der Diffraktionsaufzeichnungen (Abb. 4d,e) festgestellt wurde, handelt es sich beim $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ und

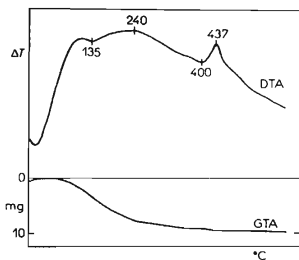


ABB. 3

DTA- und GTA-Kurven des $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

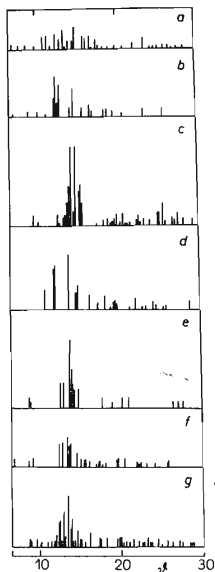


ABB. 4

Diffraktionsaufzeichnungen der Kristallhydrate der Divanadate der in die Calciumuntergruppe gehörenden Metalle und der Produkte ihrer thermischen Zersetzung

a $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, b $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$,
c $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, d $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, e $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$,
f $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, g $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

$\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ um verschiedene Strukturen. Aus dem Verlauf der DTA-Kurve (Abb. 2) kann geschlossen werden, daß auch bei diesem Salz gleichzeitig mit der Dehydratisierung eine Strukturänderung verläuft. Die Diffraktionsaufzeichnungen des $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Abb. 4f,g) sind voneinander verschieden. Wie durch Vergleich dieser Aufzeichnungen mit dem DTA-Kurvenverlauf vorausgesetzt werden kann, verläuft auch hier sukzessive gleichzeitig mit der Dehydratisierung ein Gitterumbau, der Fertigbau der Struktur ist aber noch durch ein scharfes, exothermes Maximum bei 437°C verdeutlicht (Abb. 3).

Die Bandenbeordnung in den Infrarotspektren (Tab. III) stützt sich auf die Voraussetzung der relativen Selbständigkeit des $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ -Ions, u.zw. ähnlich wie dies bei den $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ - und $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -Ionen der Fall ist^{6,7}. In den Strukturen des $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (siehe⁸) und $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (siehe⁹) wurden tatsächlich isolierte Baueinheiten des V_2O_7 gefunden. In der ersten Näherung kann man desweiteren die Unabhängigkeit der VO_3 - und $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ -Schwingungen voraussetzen¹⁰. Bei den VO_x -Polyedern gilt zum Unterschied von PO_x (siehe⁶) und von CrO_x (siehe¹¹), $\nu_s > \nu_{as}$. In Übereinstimmung wurden die Banden im Bereich über 900 cm^{-1} den symmetrischen Valenzschwingungen der VO_3 -Gruppe beigeordnet. Antisymmetrische Valenzschwingungen der VO_3 -Gruppe zeigen sich im Bereich von $800-900 \text{ cm}^{-1}$. Das breite intensive Band im Bereich von $810-720 \text{ cm}^{-1}$ wurde den antisymmetrischen VOV -Valenzschwingungen beigeordnet. Das enge Band der mittleren Intensität von $600-540 \text{ cm}^{-1}$ gehört zu den symmetrischen $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ -Valenzschwingungen. Deformationsschwingungen zeigen sich im unter 450 cm^{-1} liegenden Bereich.

Im Spektrum des $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zeigen sich sämtliche Valenzschwingungen bis auf ein Band, das der symmetrischen Valenzschwingung $\nu_s \text{VO}_3$ entspricht. Die Banden 628 und 518 cm^{-1} , die nach Trocknen des Dihydrats zum Monohydrat (180°C) verschwinden, wobei der Spektralrest fast ohne Änderung bleibt, werden offensichtlich durch die Gegenwart von Wasser verursacht. Beim $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ erfolgt in bezug auf $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ Strukturänderung, da die Wellenzahlen aller Valenzschwingungen verschoben sind. Außerdem zeigt sich im Spektrum ein verhältnismäßig intensives Band bei 685 cm^{-1} , dessen Entfernung von den nächsten Banden $\nu_{as} \text{V}-\text{O}-\text{V}$ (775 cm^{-1}) und $\nu_s \text{V}-\text{O}-\text{V}$ (590 cm^{-1}) die Möglichkeit der Spaltung irgendeines dieser Banden, ob nun durch Einfluß der strukturell ungleichwertigen Anionen in der Grundzelle oder der unterschiedlichen Hälften des $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ -Anions, ausschließt. Möglicherweise hört V_2O_7 auf, analog wie bei den Dimolybdänanen und Diwolframaten^{12,13}, eine selbständige Baueinheit zu sein.

Das Infrarotspektrum des $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ stimmt fast mit dem publizierten Spektrum überein³. Analog wie beim Calciumsalz erfolgt auch beim Strontiumsalz eine Strukturänderung beim wasserfreien Salz gegenüber $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$. Die größere Zahl von Banden im Bereich der Valenzschwingungen νVO_3 wird wahrscheinlich dadurch verursacht, daß die Korrelationsinteraktionen zwischen den

Anionen beim $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ unter der Abschirmung durch die H_2O -Moleküle nicht zur Auswirkung kommt.

Im Infrarotspektrum des $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ sind die Banden der Valenzschwingungen der V—O—V-Gruppe gespalten, eine Tatsache, die auf die Gegenwart von strukturell nicht gleichwertigen Anionen in der Grundzelle, ggf. auf die Existenz ungleicher Anionenhälften hindeutet.

Nach Cruickshank¹⁴ hat die Vergrößerung des XOX-Winkels in den Anionen vom Typ $\text{X}_2\text{O}_7^{n-}$ eine Verstärkung der Bindungen in der X—O—X-Gruppe und Abschwächung der Bindungen in der XO_3 -Gruppe zur Folge. Auf Grund der Wellenzahlen der Schwingungen $\nu_s \text{VO}_3$ und $\nu_{as} \text{V—O—V}$ kann vorausgesetzt werden, daß die Winkel in der V—O—V-Brückengruppe in der Reihe $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} > \text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O} > \text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, wie auch in der Reihe $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7 > \text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7 > \text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ sinken. Einen analogen Einfluß auf die Winkelgröße des VOV hat auch die Strukturänderung beim Erhitzen der Substanz bis 600°C , d.h. die VOV-Winkel sind in hydratisierten Divanadaten größer.

Die Infrarotspektren des $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ enthalten neben den Banden der Valenz- und Deformationsschwingungen der Wassermoleküle nur zum Anion $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ gehörende Banden. Lediglich beim $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zeigen sich verhältnismäßig ausgeprägte Banden bei 618 und 528 cm^{-1} , die nach Umwandlung der Substanz zum Monohydrat verschwinden. Im erwähnten Spektralbereich kann vor allem Libration der Wassermoleküle¹⁵ erwartet werden, die durch Wasserstoffbindungen an die Sauerstoffatome des Divanadatanions gebunden sind. Die erwähnten Banden könnten jedoch auch mit den Molekülschwingungen des direkt an das Vanadinatom gebundenen Wassers ($\text{V} \cdots \text{OH}_2$) erklärt werden.

Durch die Infrarotspektren werden die auf der DTA-, GTA- und RTG-Diffraktionsaufzeichnungen gewonnenen Schlußfolgerungen bestätigt. Gleichzeitig mit der Dehydratisierung der Kristallhydrate des Divanadats der zur Calciumuntergruppe gehörenden Elemente erfolgt Strukturänderung.

Abschließend sprechen wir RNDr. Š. Hollý für die Herstellung der thermischen Aufzeichnungen und für die wertvollen Ratschläge bei deren Interpretierung unseren Dank aus.

LITERATUR

1. Guiter H.: Bull. Soc. Chim. France 1946, 400.
2. Guiter H.: Ann. Chim. (Paris) 15, 5 (1941).
3. Dupuis T., Lorenzelli V.: J. Therm. Anal. 1, 15 (1969).
4. Karjakin J. V., Angelov J. J.: Čistýje Chimičeskije Reaktivy, 1. Ausg. Gos. Nauč.-Techn. Izd. Chim. Lit., Moskau 1955.
5. Brauer G.: Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie. Enke, Stuttgart 1954.
6. Steger E., Kässner B.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 355, 131 (1967).
7. Stammreich H., Bassi D., Sala O., Siebert H.: Spektrochim. Acta 13, 192 (1958).
8. Au P. K. L., Calvo C.: Can. J. Chem. 45, 2297 (1967).

9. Dorm E., Marindar B. O.: *Acta Chem. Scand.* *21*, 590 (1967).
10. Simon A., Wagner H.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* *311*, 102 (1961).
11. Müller A., Baran E. J., Hendra O. J.: *Spectrochim. Acta* *25A*, 1654 (1969).
12. Fredericksen L. D. jr., Hausen D. M.: *Anal. Chem.* *35*, 818 (1963).
13. Caillet P., Saumagne P.: *J. Mol. Structure* *4*, 351 (1969).
14. Cruickshank D. W. J.: *J. Chem. Soc.* *1961*, 5486.
15. Elskén J., Robinson D. W.: *Spectrochim. Acta* *17*, 1249 (1961).

Übersetzt von K. Grundfest.