

DEKAVANADATE(V) VON METALLEN DER CALCIUMUNTERGRUPPE

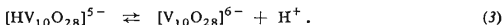
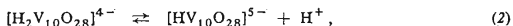
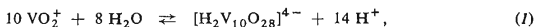
L. ŽÚRKOVÁ, V. SUCHÁ und M. DILLINGER

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

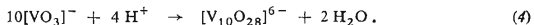
Eingegangen am 18. Jänner 1971

Es wurden $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$ hergestellt. Bei den gewonnenen Verbindungen wurde die Dichte mit Hilfe der Immersionsmethode bestimmt und die thermische Zersetzung mittels der DTA- und GTA-Methode im Temperaturintervall von 20 bis 600°C untersucht. Die Infrarotspektren wurden im Bereich von $400\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$ gemessen. Beim $\text{Ba}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$ wurde das Wasserlöslichkeitsprodukt bei 22°C ermittelt.

Beim Ansäuern von wäßrigen Vanadat(V)-lösungen verlaufen in diesen Lösungen hydrolytische Polymerisationsreaktionen, deren Produkte sich als Isopolyvanadate(V) erweisen. Die Zusammensetzung der Isopolyionen in wäßriger Lösung ist außer vom $[\text{H}]^+$ auch von der Vanadinkonzentration und der Temperatur abhängig¹. Im sauren Bereich werden von Rossotti und Rossotti² folgende Gleichgewichte angeführt:



Die angeführten Gleichgewichte wurden in wäßrigen Natriumvanadat(V)-lösungen im pH-Bereich von 0,5–7 bei 25°C und $\mu = 0,1 \text{ mol/l}$ beobachtet. Im pH-Bereich von 4–7 ist jedoch die Zusammensetzung der einzelnen Ionen nicht genau bekannt, insofern die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung sehr klein ist. Die Existenz dieser Ionen im angeführten pH-Bereich wird auch durch die Arbeiten^{3–6} bestätigt. Feste Dekavanadate(V) lassen sich allgemein durch Kristallisation aus wäßrigen Lösungen im pH-Bereich von 6,5–2,2 in Form orangefarbener Kristalle gewinnen⁷. Bei dieser Herstellung wird die wäßrige Lösung des entsprechenden (1 : 1)-Vanadats (Metavanadats) auf den erforderlichen pH-Wert angesäuert:



Wird jedoch eine Lösung von Alkalimetavanadat (KVO_3) mit weniger Säure versetzt und auf 40°C erhitzt, entsteht Pentavanadat(V) $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ (siehe⁸). Bei der Temperatur von $50\text{--}60^\circ\text{C}$

und unter Zugabe von 0,4 Säureäquivalenten wird aus der Lösung Trivanadat(V), KV_3O_8 (siehe⁹) ausgefällt. Dekavanadate können auch durch Reaktion der Hexahydrogendekavanadinsäure mit dem entsprechenden löslichen Salz gewonnen werden¹⁰. Nichtlösliche Dekavanadate(V) können durch Reaktion mit Doppelumsetzung hergestellt werden¹¹. Feste Dekavanadate enthalten in der Struktur die isolierte Struktureinheit $V_{10}O_{28}$, die durch in Form von Zehnernebenebenen miteinander verbundene VO_6 -Oktaeder gebildet werden^{7,12}.

Diese Erkenntnisse wurden auf Grund der Untersuchung der Eigenschaften von Natrium- und Kaliumdekavanadaten gewonnen. Hinsichtlich der Herstellung und der Eigenschaften der Erdalkalimetalldekavanadate(V), die das Thema dieser Arbeit bilden, zeigen sich in der Literatur nur geringfügige Angaben.

EXPERIMENTELLER TEIL

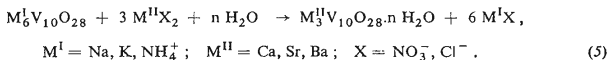
Apparate und Chemikalien

Die pH-Werte der Lösungen wurden mittels pH-Meters Radiometer (Kopenhagen) unter Zuhilfenahme der kombinierten Glaselektrode OP 800 gemessen. Die thermische Zersetzung wurde mittels Derivatograph (System F. und J. Paulík, L. Erdey, MOM Budapest) durchgeführt. Die kristallographischen Messungen wurden mit Hilfe des Weissenbergschen Goniometers (Fa. Präzisionsmechanik, Freiberg) und einer in den Werkstätten der Slowakischen Akademie der Wissenschaften hergestellten Präzisionskammer vorgenommen. Zur Messung der Infrarotspektren diente das Zeiss-Spektrophotometer UR-20.

Sämtliche verwendeten Chemikalien waren analysenreine Präparate tschechoslowakischer Provenienz. Das Ammoniummetavanadat wurde noch¹³ einer Nachreinigung unterzogen. Vanadin(V)-oxid¹⁴ wurde durch thermische Zersetzung von NH_4VO_3 hergestellt.

Arbeitsgang

Die Kristallhydrate der der Calciumuntergruppe angehörenden Dekavanadate(V) wurden aus Metavanadaten, die in die Peroxoverbindungen¹⁵ überführt wurden, hergestellt. Diese Salze wurden auch durch Doppelumsetzung mittels Fällung von wäßrigen Lösungen der Alkalimetalldekavanadate(V) mit der Lösung des entsprechenden Ca-, Sr- und Ba-Salzes gewonnen.



Die hergestellten Verbindungen werden mit Eiswasser bis zur Beseitigung der Cl^- -, ggf. NO_3^- -Ionen gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Analyse der hergestellten Verbindungen. Calcium, Strontium und Barium wurden gravimetrisch bestimmt. Calcium wurde als Oxalat gefällt und als Sulfat gewogen. Strontium und Barium wurden als Sulfate gefällt und gewogen. Vanadin wurde volumetrisch mit 0,1N Eisen(II)-sulfat bestimmt, als Indikator diente eine 1%ige Diphenylaminlösung in konz. H_2SO_4 . Das Kristallwasser wurde indirekt mittels der gravimetrischen Methode durch Trocknen bis zur Gewichtskonstanz, u.zw. beim Calcium und Strontiumsalz bei 210°C, beim Bariumsalz bei 400°C bestimmt. Der Gehalt an Kristallwasser wurde auch mittels der GTA-Methode ermittelt. Die Analyseergebnisse sind in Tabelle I angeführt.

Löslichkeitsprodukt des Bariumsalzes. Es wurden gesättigte Lösungen des angeführten Salzes bei 100°C und 0°C hergestellt. Die Lösungen wurden bei der Temperatur von 22°C unter dauerndem Rühren bis zur Gleichgewichtseinstellung temperiert. Nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung wurde in der gesättigten Lösung der pH-Wert gemessen und die Vanadin- und Bariumkonzentration ermittelt. Der berechnete Wert des Löslichkeitsproduktes des Bariumdekavanadats(V) bei der Temperatur von 22°C und beim pH-Wert der gesättigten Lösung von 5,2 beträgt $8,54 \cdot 10^{-8}$ g Ion/l. Die den Kristallhydraten der Dekavanadate der Calciumuntergruppe entsprechende Dichte wurde mit Hilfe der Immersionsmethode bei der Temperatur von 22°C unter Verwendung von mit absolutem Alkohol verdünntem Bromoform bestimmt. Die Bedingungen der thermischen Zersetzung der hergestellten Verbindungen sind in Tabelle II angeführt. Die Infrarotspektren der gewonnenen Verbindungen wurden im Bereich von $400-2000 \text{ cm}^{-1}$ in Nujol-suspension und KBr-Tabletten gemessen. Beim Strontium- und Bariumsalz wurden die kristallographischen Grundangaben mittels der Weissenbergschen und Präzisionsmethode für Monokristalle bestimmt, es wurde das Volumen der Elementarzelle berechnet und die Raumsymmetriegruppe ermittelt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Dekavanadate(V) der Metalle der Calciumuntergruppe entstehen durch Lösen des entsprechenden Metavanadats in Wasserstoffperoxid. Übergangsweise entsteht eine Peroxoverbindung, deren peroxidische Bindung durch Essigsäure gesprengt wird. Man kann sie auch durch Doppelumsetzung unter Verwendung eines Alkalidekavanadats und des entsprechenden löslichen Salzes herstellen. Das Calciumsalz läßt sich auch durch Einstellen einer Calciummetavanadatlösung auf den pH-Wert 4 gewinnen. Alle drei Salze sind orangefarben und luftbeständig.

Die Wasserlöslichkeit sinkt bei den Dekavanadaten der Erdalkalimetalle in der Richtung vom Calcium- zum Bariumsalz. Wie im Verlauf der Gleichgewichtseinstellung beim Calcium- und Strontiumsalz beobachtet wurde, begannen sich nach ungefähr drei Tagen auch gelbe Kristalle der entsprechenden Metavanadate aus der gesättigten Lösung auszukristallisieren. Demnach stellte sich das Gleichgewicht nicht nur im System festes Dekavanadat(V)-seine gesättigte Lösung ein, sondern auch das Gleichgewicht festes Metavanadat-seine gesättigte Lösung ein. Diese Erscheinung kann damit erklärt werden, daß in der gesättigten Lösung von Calciumdekavanadat (pH 5,4) und von Strontiumdekavanadat (pH 5,3) bei der Temperatur von 22°C Depolymerisation des Dekavanadat(V)-ions erfolgt. Aus diesem Grund konnte bei den angeführten Substanzen das Löslichkeitsprodukt nicht ermittelt werden; die Bestimmung war lediglich beim Bariumsalz möglich, bei dem sich diese Erscheinung nicht zeigte. In verdünnten Säuren lösen sich sämtliche hergestellten Salze, wobei nach Überschreiten eines gewissen pH-Wertes (2–2,8), der von der Vanadinkonzentration in der Lösung und von der Temperatur abhängig ist, Vanadin(V)-oxid ausfällt. Die Farbe der Lösung über dem Niederschlag ändert sich zufolge der Gegenwart von VO_2^+ -Ionen in Hellgelb.

TABELLE I

Analysen der hergestellten Verbindungen

Verbindung	Ca, Sr, Ba		V		H ₂ O	
	% gewonnen	% berech.	% gewonnen	% berech.	% gewonnen	% berech.
Ca ₃ V ₁₀ O ₂₈ ·16 H ₂ O <i>M</i> = 1 366	8,51 ± 0,12	8,80	36,77 ± 0,20	37,29	22,00 ± 0,17	22,10
Sr ₃ V ₁₀ O ₂₈ ·24 H ₂ O <i>M</i> = 1 653	15,39 ± 0,22	15,19	31,23 ± 0,18	30,83	26,26 ± 0,15	26,16
Ba ₃ V ₁₀ O ₂₈ ·19 H ₂ O <i>M</i> = 1 712	24,01 ± 0,10	24,06	29,68 ± 0,12	29,76	19,69 ± 0,16	19,19

TABELLE II

Bedingungen bei der thermischen Zersetzung der hergestellten Verbindungen

Werte	Ca ₃ V ₁₀ O ₂₈ ·16 H ₂ O	Sr ₃ V ₁₀ O ₂₈ ·24 H ₂ O	Ba ₃ V ₁₀ O ₂₈ ·19 H ₂ O
DTA-Empfindlichkeit	1/10	1/10	1/10
Temperaturbereich, °C	20–600	20–600	20–600
Wägeempfindlichkeit, mg	1/100	1/100	1/500
Zeit, min	100	100	50
Einwaage, mg	300	280	1 470
Wasserabnahme, mg	62,5	73,0	290
Wasserabnahme, %	20,83	26,07	19,72
Dichte, g cm ⁻³	2,45 ± 0,01	2,52 ± 0,01	2,62 ± 0,01

Die Dichte bei diesen Substanzen steigt erwartungsgemäß vom Calcium- zum Bariumsalz. Der Dichteanstieg in der angeführten Reihenfolge kann auf Grund der kristallographischen Angaben motiviert werden (Tab. III). Wie aus diesen Angaben hervorgeht, entfällt auf ein bestimmtes Volumen der Elementarzelle die gleiche Anzahl von Formeleinheiten (*Z*). Unter der Voraussetzung, daß das Strukturgrundmotiv bei diesen Salzen das gleiche ist, wird der Dichteanstieg durch das Anwachsen der relativen Atommassen in der Richtung vom Calcium zum Barium verursacht. Bis zu einem gewissen Grad wird die Dichte auch von der Anzahl der Kristall-

wasser beeinflusst. In der Tabelle IV sind der Vollständigkeit halber auch die Strukturangaben für zwei bekannte Hydrate des Calciumsalzes angeführt. Beim $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ wurde die komplette Struktur gelöst¹².

TABELLE III
Kristallographische Angaben

Verbindung (Lit.)	Raumgruppe der Symmetrie	Ausmaße der Elementarzelle Å	Z	Volumen der Elementarzelle Å^3
$\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (12)	12 oder 12/m	$a = 16,83$ $\beta = 93^\circ 08'$ $b = 10,15$ $c = 10,92$	2	
$\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (16)	C2/m	$a = 16,89$ $\beta = 93^\circ 20'$ $b = 10,20$ $c = 10,91$	2	1 887,36
$\text{Sr}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (15)	C2/c	$a = 18,63$ $\beta = 109^\circ 24'$ $b = 12,61$ $c = 18,50$	4	4 099,50
$\text{Ba}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot 19\text{H}_2\text{O}$	P1	$a = 9,54$ $\alpha = 92^\circ 39'$ $b = 11,51$ $\beta = 115^\circ 25'$ $c = 22,08$ $\gamma = 109^\circ 20'$	2	1 944,84

TABELLE IV
Infrarotspektren der hergestellten Verbindungen
st stark, m mittel, schw schwach, Sch Schulter.

$\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$	$\text{S}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot 19\text{H}_2\text{O}$
415 m	411 m	412 m
461 m	470 schw	462 m
545 m	528 m	535 m
600 m	595 m	595 m
750 m	750 m	747 m
822 m	825 m	828 m
920 Sch		
959 st	958 st	951 st

Die Voraussetzung, daß der Bau des Dekavanadat(V)-ions in diesen Verbindungen der gleiche ist, kann durch Infrarotspektren bestätigt werden (Tab. IV). Die Frequenzen der einzelnen Vibrationen bei den hergestellten Verbindungen stimmen fast überein und in der Struktur des Calciumsalzes wurde festgestellt, daß $V_{10}O_{28}$ eine selbständige Baueinheit bildet.

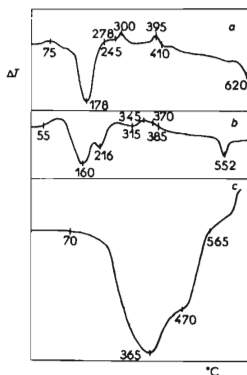


ABB. 1

DTA-Kurven der hergestellten Salze

a $Ca_3V_{10}O_{28} \cdot 16 H_2O$, *b* $Sr_3V_{10}O_{28} \cdot 24 H_2O$, *c* $Ba_3V_{10}O_{28} \cdot 19 H_2O$.

Wie aus den DTA-Ergebnissen hervorgeht (Abb. 1), verläuft die Dehydratation bei diesen Salzen sukzessive, das bedeutet, daß die Moleküle des Kristallwassers in den Elementarzellen strukturell nicht gleichwertig sind.

LITERATUR

- Schiller K., Thilo E.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **310**, 286 (1961).
- Rossotti F. J. C., Rossotti H. S.: *Acta Chem. Scand.* **10**, 957 (1956).
- Howarth O. W., Richards R. E.: *J. Chem. Soc.* **157**, 864 (1956).
- Schwarzenbach G., Geier G.: *Helv. Chim. Acta* **46**, 906 (1963).
- Ingri N., Brito F.: *Acta Chem. Scand.* **13**, 1971 (1959).
- Pope M. T., Dale B. W.: *Quart. Revs London* **22**, 527 (1968).
- Evans H. T.: *Inorg. Chem.* **5**, 967 (1966).

8. Byström A. M., Evans H. T.: *Acta Chem. Scand.* **13**, 377 (1959).
9. Evans H. T., Block S.: *Inorg. Chem.* **5**, 1808 (1966).
10. Jahr K. F., Preuss Ch.: *Chem. Ber.* **10**, 3297 (1965).
11. Žůrková L., Gregorová M., Dillinger M.: diese Zeitschrift, im Druck.
12. Swallow A. G., Ahmed F. R., Barnes W. H.: *Acta Cryst.* **21**, 397 (1966).
13. Karjakin J. V., Angelov J. J.: *Čistyje Chimičeskije Reaktivty*, 1. Ausg. Gos. Nauč. Techn. Izd. Chim. Lit., Moskau 1955.
14. Brauer G.: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*. Enke-Verlag, Stuttgart 1954.
15. Hanic F., Žůrková L.: *Chem. zvesti* **15**, 486 (1961).
16. Evans H. T., Mrose G. E., Marvin R.: *Am. Mineralogist* **202**, 314 (1955).

Übersetzt von K. Grundfest.