

HERSTELLUNG VON KALIUM- UND THALLIUMPENTAVANADAT(V) DURCH THERMISCHE ZERSETZUNG VON DEKAVANADATEN(V)

L. ŽÚRKOVÁ^a, V. SUCHÁ^a, Č. VARGOVÁ^a und J. ČORBA^b

^a Institut für anorganische Chemie, Komenský-Universität, Bratislava,

^b Institut für anorganische Chemie, Slowakische Akademie der Wissenschaften, Bratislava

Eingegangen am 8. März 1973

Durch thermische Zersetzung von Kristallhydraten der Kalium- und Thalliumdekavanadate(V) wurden Pentavanadate(V) mit der Zusammensetzung $K_3V_5O_{14}$ und $Tl_3V_5O_{14}$ hergestellt. Bei den hergestellten Pentavanadaten(V) wurden die Infrarotspektren gemessen und beim Thalliumpentavanadat(V) wurden die Gitterparameter berechnet und präzisiert.

In der Literatur wurde bisher nur das Kaliumpentavanadat(V), das durch schnelles Verdampfen der wäßrigen Lösung hergestellt wurde, eindeutig beschrieben¹. Die Bildung dieser Verbindung wurde auch bei der thermischen Untersuchung des Systems $KVO_3-V_2O_5$ in Sauerstoff- und Stickstoffatmosphäre im Temperaturintervall von 20–850°C beobachtet². Bei der Lösung¹ der Struktur von $K_3V_5O_{14}$ wurde die Existenz zweier unterschiedlicher Arten von koordinierten, miteinander verbundenen und Netzebenen bildenden Vanadin-Sauerstoffpolyedern des VO_4 und VO_5 festgestellt. Damit ändert sich die Struktur des Kaliumpentavanadats(V), die auch als Dekavanadat(V), $K_6V_{10}O_{28}$, formuliert werden konnte, wesentlich von den Strukturen der Kristallhydrate der Dekavanadate(V) (siehe³), in denen sich die strukturell isolierten Einheiten, $V_{10}O_{28}^{6-}$, vorfinden.

Thalliumpentavanadat(V) wurde auch aus einer wäßrigen Lösung hergestellt⁴, deren Existenz jedoch auf Grund unterschiedlicher Infrarotspektren von $Tl_6V_{10}O_{28} \cdot 4H_2O$ und $Tl_3V_5O_{14}$ und auf Grund unterschiedlicher Pulverdiffraktionsaufzeichnungen der angeführten Verbindungen indirekt nachgewiesen wurde.

In der vorliegenden Arbeit wird die Möglichkeit der Kalium- und Thalliumpentavanadat(V)-herstellung bei der thermischen Zersetzung von $K_6V_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$ und $Tl_6V_{10}O_{28} \cdot 4H_2O$, also die Möglichkeit der Strukturumformung des Dekavanadats(V) zu Pentavanadat(V) untersucht.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien und Apparate. Bei den verwendeten Chemikalien handelte es sich um analysenreine Präparate. Vanadin(V)-oxid wurde mittels thermischer Zersetzung von Ammonium(1 : 1)-Vanadat hergestellt⁵.

Die Infrarotspektren wurden mittels Zeiss-Spektrophotometers UR-20 in Nujol-Suspension gemessen, die Pulverdiffraktionsaufzeichnungen wurden mit Hilfe des Philips-Diffraktographen

mit Goniometer PW 1058 unter Verwendung von $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung hergestellt. Das Diffraktionsverzeichnis, das zwecks Präzisierung der Gitterparameter zur Anwendung gelangte, wurde mit Silicium als Innenstandard hergestellt. Die Gitterparameter wurden mittels des Rechners CDC 3300 mit Hilfe eines publizierten Programms präzisiert⁶.

Arbeitsgang. $\text{K}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ wurde durch Kristallisieren aus einer wäßrigen Kalium(1:1)-Vanadat(V)-Lösung⁵, deren pH mit verdünntem HCl auf den Wert 6,0 gebracht wurde, hergestellt.

$\text{Ti}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurde durch Doppelumsetzung aus Thallium(I)-chlorid und Ammoniumdekavanadat(V) gewonnen⁴.

Die thermische Zersetzung der Kristallhydrate der angeführten Dekavanadate(V) wurde in Sauerstoffatmosphäre in Tiegelöfen untersucht, und zwar beim $\text{K}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bis 850°C (Temperatur der Literatur entnommen²), beim $\text{Ti}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bis 300°C. Die bei den einzelnen Temperaturen gewonnenen Produkte der thermischen Zersetzung wurden vorerst in Sauerstoffatmosphäre auf Raumtemperatur abgekühlt und dann mittels der Pulverdiffraktionsmethode und der Infrarotspektroskopie analysiert. Beim Kaliumsalz handelte es sich um Produkte, die bei Temperaturen von 180, 200, 250, 300, 400, 500, 600, und 850°C, bei den Thalliumprodukten, die bei 200, 250 und 300°C gewonnen wurden.

Analyse. Kalium wurde mittels Flammenphotometrie, Thallium und Vanadin wurden volumetrisch, das Kristallwasser wurde durch Trocknen bei der Temperatur von 200°C bis zur Gewichtskonstanz bestimmt.

TABELLE I

Netzebenenabstände (Å) und Relativintensitäten (%) für $\text{Ti}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$, verglichen mit dem der Literatur² entnommenen $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$

st stark, sst sehr stark, m mittel, schw schwach, sschw sehr schwach.

$\text{Ti}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$			$\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$			$\text{Ti}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$			$\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$						
h	k	l	$d_{\text{erm.}}$	$d_{\text{ber.}}$	I	d	I	h	k	l	$d_{\text{erm.}}$	$d_{\text{ber.}}$	I	d	I
1	0	0	7,557	7,561	5	—	—	2	1	2	1,898	1,899	10	1,88	schw
0	0	1	5,096	5,081	7	5,01	sst	3	0	2	1,790	1,789	5	1,77	schw
1	1	0	4,365	4,365	25	4,35	schw	4	0	1	1,770	1,771	1	—	—
1	0	1	4,227	4,217	10	4,17	schw	3	2	0	—	—	—	1,73	schw
2	0	0	3,780	3,780	2	3,77	schw	0	0	3	—	—	—	1,67	sschw
1	1	1	3,314	3,311	100	3,29	st	2	2	2	1,656	1,655	5	1,64	schw
2	0	1	3,035	3,033	30	3,02	m	3	2	1	1,641	1,641	10	1,63	schw
2	1	0	2,859	2,858	25	2,85	m	3	1	2	1,617	1,617	10	1,60	sschw
0	0	2	2,544	2,540	15	2,50	st	1	1	3	1,579	1,579	7	—	—
3	0	0	2,521	2,520	15	—	—	4	1	1	1,570	1,570	5	1,56	schw
2	1	1	2,491	2,491	10	2,48	schw	5	0	0	1,512	1,512	3	—	—
3	0	1	2,258	2,258	7	2,24	sschw	5	0	1	1,450	1,450	3	—	—
1	1	2	2,197	2,196	10	—	—	4	2	0	1,430	1,430	3	—	—
2	2	0	2,182	2,182	7	2,17	schw	4	2	1	1,376	1,375	5	—	—
3	1	0	2,096	2,097	10	2,09	schw	5	1	0	1,357	1,358	2	—	—
2	2	1	2,005	2,005	5	—	—	3	1	3	1,318	1,318	3	—	—
3	1	1	1,938	1,938	15	—	—	5	0	2	1,299	1,299	3	—	—

Für $K_6V_{10}O_{28} \cdot 10 H_2O$ (1372,2) berechnet: 17,09% K, 37,13% V, 13,13% H_2O ; gefunden: $16,95 \pm 0,10\%$ K, $37,04 \pm 0,02\%$ V, $13,20 \pm 0,05\%$ H_2O . Für $K_3V_5O_{14}$ (596,1) berechnet: 19,67% K, 42,74% V; gefunden: $19,39 \pm 0,17\%$ K, $42,31 \pm 0,12\%$ V. Für $Tl_6V_{10}O_{28} \cdot 4 H_2O$ (2652,9) berechnet: 54,35% Tl, 22,58% V, 3,19% H_2O ; gefunden: $54,32 \pm 0,20\%$ Tl, $22,46 \pm 0,12\%$ V, $3,05 \pm 0,12\%$ H_2O . Für $Tl_3V_5O_{14}$ (1091,9) berechnet: 56,18% Tl, 23,34% V; gefunden: $56,09 \pm 0,15\%$ Tl, $23,12 \pm 0,06\%$ V.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bei der Dehydratation von $K_6V_{10}O_{28} \cdot 10 H_2O$ bei $180^\circ C$ entsteht $K_3V_5O_{14}$. Wie aus den Diffraktionsaufzeichnungen der in Temperaturintervallen von $200-850^\circ C$ gewonnenen Substanzen festgestellt wurde, wird die Struktur des $K_3V_5O_{14}$ sukzessive zerstört.

Bei der Dehydratation von $Tl_6V_{10}O_{28} \cdot 4 H_2O$ bei $200^\circ C$ entsteht $Tl_3V_5O_{14}$. Durch Temperaturerhöhung auf 250 und $300^\circ C$ ändert sich seine Struktur.

Wie der Vergleich der Diffraktionsaufzeichnungen und Infrarotspektren des $Tl_3V_5O_{14}$ zeigte, das durch Dehydratation von $Tl_6V_{10}O_{28} \cdot 4 H_2O$ mit aus einer Lösung⁴ bereitetem Thalliumpentavanadat(V) hergestellt wurde, handelt es sich um identische Verbindungen.

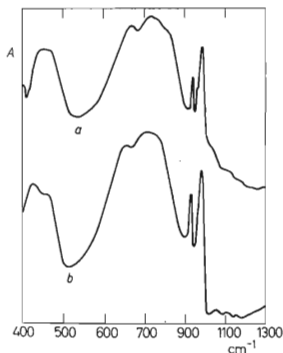


ABB. 1
Infrarotspektren *a* von $K_3V_5O_{14}$, *b* von $Tl_3V_5O_{14}$

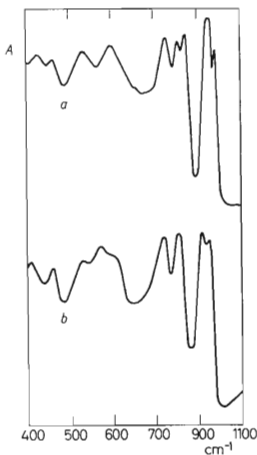


ABB. 2
Infrarotspektren *a* von $K_6V_{10}O_{28} \cdot 10 H_2O$,
b von $Tl_6V_{10}O_{28} \cdot 4 H_2O$

Auf Grund des Vergleichs der Pulverdiffraktionsaufzeichnungen von $K_3V_5O_{14}$ und $Tl_3V_5O_{14}$ (Tab. I) kann die Voraussetzung ausgesprochen werden, daß diese Verbindungen als isostrukturelle Präparate aufzufassen sind. $K_3V_5O_{14}$ und $Tl_3V_5O_{14}$ kristallisieren im hexagonalen System. Ihre Gitterparameter sind:

$Tl_3V_5O_{14}$	$K_3V_5O_{14}$ (siehe ¹) P 31 m
$a = 8,7303 \pm 0,0015 \text{ \AA}$	$a = 8,6769 \pm 0,0020 \text{ \AA}$
$c = 5,0808 \pm 0,0012 \text{ \AA}$	$c = 4,9914 \pm 0,0008 \text{ \AA}$
$V = 335,37 \text{ \AA}^3$	$V = 325,56 \text{ \AA}^3$

Diese Voraussetzung wird auch durch die Infrarotspektren des $K_3V_5O_{14}$ und $Tl_3V_5O_{14}$ (Abb. 1) bestätigt. Wie aus diesen Spektren im Bereich von $900-1000 \text{ cm}^{-1}$ hervorgeht, ist für die Pentavanadate(V) ein Paar von intensiven Absorptionsbanden, die den Valenzschwingungen der V—O-Endbindungen angehören, charakteristisch. Beim $K_3V_5O_{14}$ liegen die Absorptionsmaxima in diesem Bereich bei 940 und 985 cm^{-1} , beim $Tl_3V_5O_{14}$ bei 922 und 971 cm^{-1} . Im Bereich von $400-900 \text{ cm}^{-1}$ befinden sich beim $K_3V_5O_{14}$ ein breites intensives Absorptionsband mit dem Maximum bei 450 cm^{-1} und zwei breite intensive Absorptionsbanden mit den Maxima bei 672 und 716 cm^{-1} . Beim $Tl_3V_5O_{14}$ befinden sich ein breites geteiltes intensives Absorptionsband mit den Maxima bei 424 und 452 cm^{-1} und zwei breite Absorptionsbanden mit den Maxima bei 652 und 717 cm^{-1} . Diese Maxima können den Schwingungen der V—O—V-Brückenbindungen zugesprochen werden.

Die Infrarotspektren der Pentavanadate(V) unterscheiden sich wesentlich von den Infrarotspektren der Dekavanadate(V), wobei sich der Nachweis auch aus den Spektren der Ausgangsverbindungen ergibt (Abb. 2).

Wie aus den Messungsergebnissen hervorgeht, entstehen $K_3V_5O_{14}$ und $Tl_3V_5O_{14}$ im Verlauf der Dehydratation von $K_6V_{10}O_{28} \cdot 10 H_2O$, bzw. von $Tl_6V_{10}O_{28} \cdot 4 H_2O$, demnach erfolgt gleichzeitig unter Freiwerden von Wassermolekülen Umbau der Struktur des Dekavanadats(V) zu Pentavanadat(V). $K_3V_5O_{14}$ entsteht bei $180^\circ C$ während 4 Tagen, $Tl_3V_5O_{14}$ bei $200^\circ C$ im Verlauf von 24 Stunden. Weitere Erhöhung der Temperatur bei beiden Verbindungen führt zur Zerstörung der Pentavanadat(V)-struktur.

LITERATUR

1. Byström A. M., Evans jr H. T.: *Acta Chem. Scand.* 13, 377 (1959).
2. Kelmers A. D.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 23, 279 (1961).
3. Evans jr. H. T.: *Inorg. Chem.* 5, 967 (1966).
4. Žůrková E., Gregorová M., Dillinger M.: diese Zeitschrift 36, 1906 (1971).
5. Brauer G.: *Rukovodstvo po Preparativnoj Neorganičeskoj Chimii*, S. 584, 775. Izd. Inostr. Lit., Moskau 1956.
6. Lindquist O., Wengelin F.: *Arkiv Kemi* 28, 179 (1967).

Übersetzt von K. Grundfest.