

ETUDE DE VANADATES DU VANADIUM(V) PAR ANALYSE THERMIQUE

THÉRÈSE DUPUIS et V. LORENZELLI

*Laboratoire de Pédologie, Université de Poitiers, France, et Istituto di Chimica Applicata,
Facoltà di Ingegneria, Genova, Italia*

(Reçu le 6 décembre 1968)

Three series of vanadates of vanadium(V) and their decomposition products, obtained by thermal treatment, were subjected to investigation by infrared adsorption spectroscopy.

o-vanadates have a tetrahedral structure which they preserve up to 950°.

p-and m-vanadates appear in two slightly different structures depending on the temperature.

Pyrovanadates and certain m-vanadates form chains of VO₄ tetrahedra which are connected at the apex. Other m-vanadates consist of trigonal bipyramidal chains linked along an edge.

Nous avons préparé un certain nombre de vanadates de V (V), (K, Ag, Ca, Sr, Ba), afin d'étudier leur structure à l'état solide par spectrographie infrarouge entre 3 et 35 μ . Dans le domaine de 6 à 15 μ , on connaissait déjà le spectre d'absorption de quelques uns d'entre eux par un travail de Frederickson et Hausen [1].

Il est souvent difficile d'obtenir par voie aqueuse les diverses catégories de vanadates d'un même métal à l'état de grande pureté. On effectue généralement leur préparation à partir d'une solution aqueuse de vanadate de sodium dans des domaines de pH strictement délimités. Selon le pH, on précipite ainsi les sels dénommés ortho-, pyro- et métavanadates.

Les trois sels d'argent précipitent anhydres et purs à partir d'une solution aqueuse de vanadate de sodium ajustée au pH convenable. Les sels alcalinoterreux précipitent anhydres ou hydratés, excepté le métavanadate de calcium qui est assez soluble dans l'eau. Ce sel, qui existe à l'état naturel sous le nom de rossite, est toujours impur quand on le prépare par cette méthode. Il faut donc dans ce cas avoir recours à un autre procédé.

Les vanadates alcalinoterreux sont préparés beaucoup plus facilement à l'état de pureté par réaction dans l'état solide. On fait agir l'oxyde V₂O₅ ou le métavanadate d'ammonium sur le carbonate correspondant en quantité calculée vers 800—900°, jusqu'à combinaison complète.

Nous avons été amenés à réduire l'étude aux sels alcalinoterreux et aux sels d'argent qui, parmi les séries de vanadates étudiées, ont donné des spectres infrarouges bien comparables entre eux.

De plus, l'analyse du spectre du métavanadate de potassium hydraté, dont la structure cristalline est bien connue, a été poursuivie dans un but de comparaison.

Méthodes expérimentales

Pour la réalisation des courbes d'analyse thermique différentielle, nous avons utilisé l'appareil "Bureau de Liaison", qui permet d'opérer avec des prises d'essai de 2 à 3 mg.

Les spectres d'absorption infrarouge sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre "Perkin-Elmer 521" et d'un spectromètre "Beckman IR 12". Les cuves sont confectionnées avec la poudre sèche ou mélangée avec un peu de vaseline placée entre deux lamelles de bromure de césium.

Discussion des résultats

I — Orthovanadates

Les orthovanadates $M_3(VO_4)_2$ (avec $M = Ca, Sr, Ba$) peuvent s'obtenir assez purs par voie sèche en portant, pendant plusieurs jours, à 900° un mélange contenant le carbonate alcalinoterreux et du métavanadate d'ammonium dans le rapport 3/2 jusqu'à disparition complète du carbonate initial.

En solution aqueuse, au contraire, en milieu très alcalin, il est quasi impossible de les précipiter exempts du carbonate du même métal. En effectuant la préparation en boîte à gants en présence de chaux sodée, on parvient toutefois à réduire considérablement la quantité de carbonate entraînée. Le sel d'argent précipite pur dans ces conditions.

Les orthovanadates de strontium et de baryum précipitent anhydres comme le sel d'argent. Le sel de calcium précipite à la température ordinaire, avec environ 4 molécules d'eau de cristallisation. Cette eau apparaît très liée dans le cristal. Sa perte se traduit en analyse thermique différentielle par un fort pic endothermique débutant à 145° et culminant vers 200° .

Le spectre d'absorption infrarouge des orthovanadates pris sur la poudre sèche (Fig. 1) montre que, dans le cristal comme en solution aqueuse, le spectre présente les 4 régions d'absorption caractéristiques du tétraèdre VO_4 . D'après Siebert [2], on relève les 4 fréquences suivantes en solution aqueuse pour l'ion VO_4 (en cm^{-1}):

ν_1	ν_3	ν_4	ν_2
870	825	480	345

Dans les sels alcalinoterreux et d'argent anhydres, on retrouve sensiblement les mêmes régions d'absorption, très déplacées toutefois dans le cas de l'orthovanadate d'argent.

Dans le cas des vanadates alcalinoterreux, la bande très intense qui correspond aux vibrations de valence du tétraèdre VO_4 est remarquablement constante d'un métal à l'autre.

De plus, pour l'orthovanadate de calcium hydraté, on note sur le spectre infrarouge une bande supplémentaire à 655 cm^{-1} et les bandes caractéristiques de l'eau d'hydratation à $1\ 640$ et $3\ 100\text{ cm}^{-1}$. Ces deux dernières confirment bien,

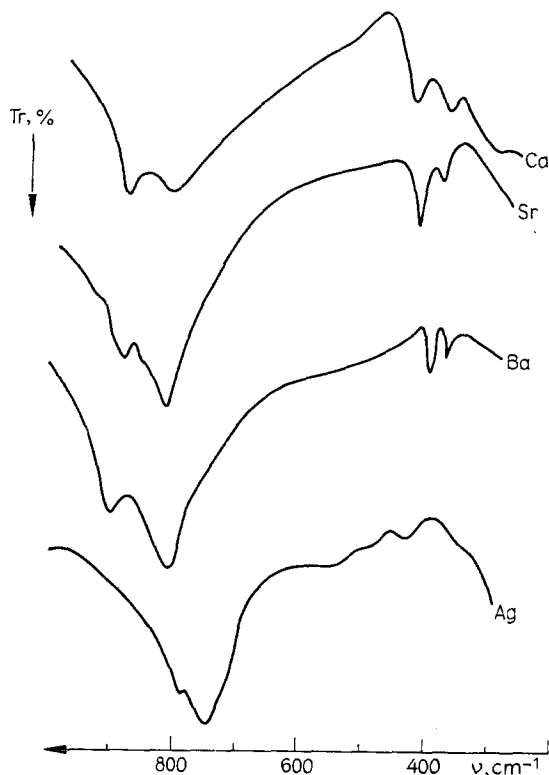


Fig. 1. Spectres infrarouges d'orthovanadates à l'état cristallin entre 1000 cm^{-1} et 250 cm^{-1}

par leur position dans le spectre, la forte liaison de l'eau de cristallisation. Quand on chauffe cet hydrate vers 300° , la bande de 655 cm^{-1} disparaît alors que le reste du spectre demeure pratiquement le même. D'après sa situation dans une région caractéristique des vibrations métal-ligand, on peut attribuer cette bande à une vibration $\text{V} \dots \text{OH}_2$.

Les spectres des orthovanadates de strontium et de baryum préparés en solution aqueuse et qui ne contiennent pas d'eau d'hydratation sont sensiblement identiques aux spectres des sels correspondants préparés par réaction dans l'état solide.

II — Pyrovanadates

Les pyrovanadates $M_2V_2O_7 \cdot x H_2O$ (avec $M = Ca, Sr, Ba$) qui précipitent vers pH 9 en solution aqueuse sont très peu hydratés. Après séchage à l'air, ils contiennent de 0 à 1 molécule d'eau par molécule $M_2V_2O_7$ selon le métal et le

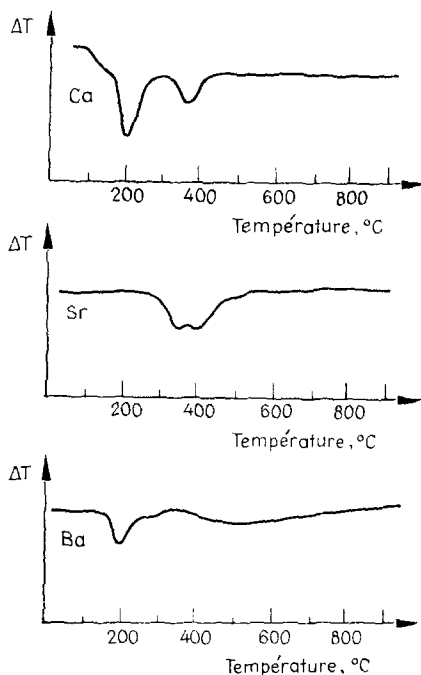


Fig. 2. Courbes d'A.T.D. de pyrovanadates

temps de séchage. La courbe d'A.T.D. (Fig. 2) montre que le départ de cette eau se produit vers 170° par la présence d'un pic endothermique qui culmine à 200°. Au-dessus de 250° se produit un changement de structure du vanadate anhydre. Ce passage d'un type "basse température" à la structure du pyrovanadate "haute température" se traduit, sur la courbe d'A.T.D. des pyrovanadates, par un pic endothermique fort pour les sels de calcium et de strontium, débutant vers 300° et par un pic exothermique étalé pour le sel de baryum, débutant vers 320°.

Comme on peut le voir sur la figure 3, le spectre infrarouge des pyrovanadates hydratés et anhydres "basse température" sont semblables dans les régions caractéristiques des liaisons V—O.

Si l'on chauffe les sels hydratés jusqu'à 400° environ, les sels anhydres forme "haute température" ainsi apparus présentent un spectre infrarouge (Fig. 4)

semblable à celui des pyrovanadates préparés par réaction dans l'état solide. Ces derniers s'obtiennent facilement à l'état pur en faisant réagir le métavanadate d'ammonium sur le carbonate correspondant pendant plusieurs jours à 700°.

Ces deux séries de spectres offrent en fait peu de différences: on note souvent, pour la forme "haute température", un dédoublement des bandes relatives aux vibrations de valence de la liaison V—O. On observe également une variation

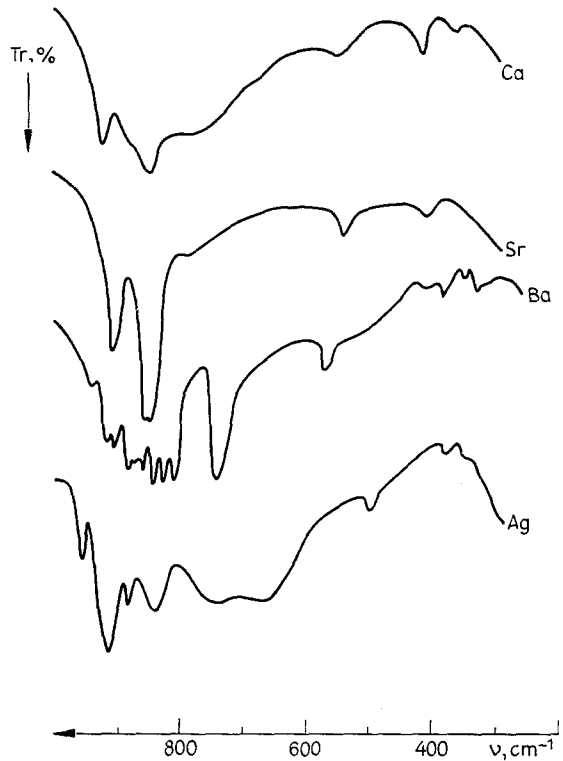


Fig. 3. Spectres infrarouges de pyrovanadates hydratés et anhydres "basse température", entre 1000 cm^{-1} et 250 cm^{-1}

dans la position et l'intensité des 2 bandes situées vers 760 et 560 cm^{-1} . Comme dans l'orthovanadate de calcium, on pourrait s'attendre à retrouver, dans le spectre des pyrovanadates hydratés, des manifestations de vibrations V...OH₂. Cependant, les bandes relevées dans la région 500—800 cm^{-1} , sont toujours beaucoup plus intenses dans le cas du sel obtenu à haute température. On est ainsi amené à attribuer ces variations, non à la présence de l'eau, mais au changement de structure qui a lieu vers 400°.

Ces pyrovanadates anhydres montrent un spectre infrarouge tout à fait sem-

blable à celui du pyrovanadate de sodium anhydre déjà étudié par l'un de nous [3]. Dans le pyrovanadate $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$, on peut considérer que le groupement V_2O_7 est constitué par deux tétraèdres VO_4 , mettant en commun un sommet d'oxygène. Dans cette structure déjà connue pour d'autres composés de la forme X_2O_7 , on peut distinguer des vibrations caractéristiques des liaisons X—O, très proches de celles qui existent dans le tétraèdre XO_4 (phosphates, sulfates, chromates, etc..)

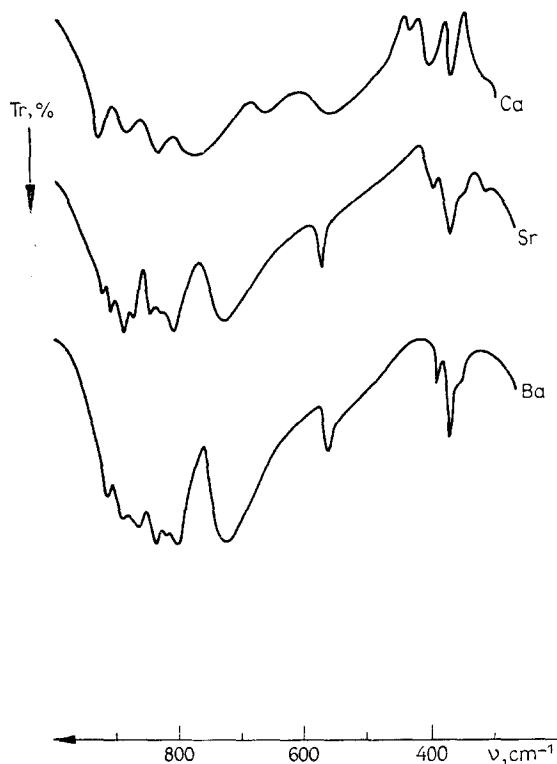


Fig. 4. Spectres infrarouges de pyrovanadates "haute température", entre 1000 cm^{-1} et 250 cm^{-1}

et des vibrations caractéristiques de la chaîne X—O—X situées, dans le cas du bichromate de potassium et du pyrovanadate de sodium, vers 780 et 560 cm^{-1} .

Ainsi, les spectres des pyrovanadates "haute température" sont très semblables à celui du sel de sodium. Ils montrent les bandes caractéristiques de la liaison V—O dans le tétraèdre, entre 940 et 810 cm^{-1} (vibrations de valence) et entre 422 et 320 cm^{-1} (vibrations de déformation). Pour les vibrations de la chaîne V—O—V, on relève les deux bandes de vibration de valence vers 750 et vers 580 cm^{-1} .

En conclusion, il existe deux formes de pyrovanadates alcalinoterreux anhydres. La première présente une structure semblable à celle du sel hydraté; la forme "haute température" apparaît vers 320° et se conserve jusqu'à 900° au moins.

III — Métavanadates

Les métavanadates $M(\text{VO}_3)_2$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), préparés en solution aqueuse vers pH 7,5, sont plus hydratés que les pyrovanadates. Le sel d'argent précipite

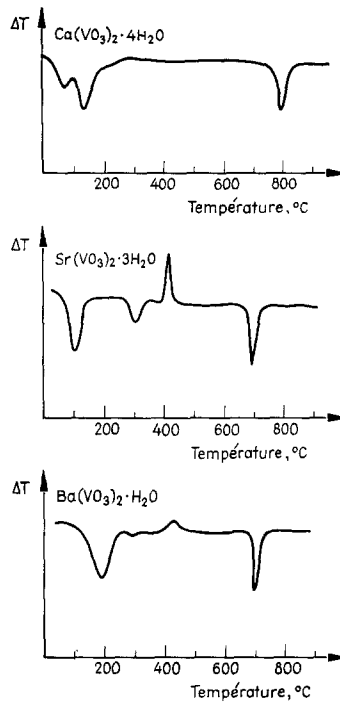


Fig. 5. Courbes d'A. T. D. de métavanadates

anhydre; les sels alcalinoterreux contiennent beaucoup d'eau quand ils sont fraîchement préparés, mais cette eau très peu liée s'élimine à l'air au cours du temps. On obtient ainsi l'hydrate à 1 H_2O pour le sel de baryum et à 3 H_2O pour le sel de strontium. Le sel de calcium cristallise avec 4 molécules d'eau.

Le métavanadate de calcium hydraté préparé en solution aqueuse à partir du métavanadate de sodium (ou d'ammonium) est toujours impur. Comme ce composé est assez soluble dans l'eau, il faut le précipiter par l'alcool. Les analyses des produits obtenus après déshydratation indiquent bien souvent la formation de pyrovanadate. La courbe d'A.T.D. des précipités recueillis permet d'ailleurs de

déceler immédiatement les impuretés qu'il renferme. Celles-ci sont de 3 sortes: pyrovanadate de calcium, métavanadate de sodium (ou d'ammonium) servant à la préparation, vanadates de calcium plus acides que le métavanadate et fondant vers 500°. Enfin, la présence d'alcool entraîne souvent la formation de composés du vanadium (IV) qu'il est facile de déceler par analyse. Toutes ces sources d'impuretés nous ont amenés à rechercher un mode de préparation plus sûr pour le métavanadate de calcium hydraté.

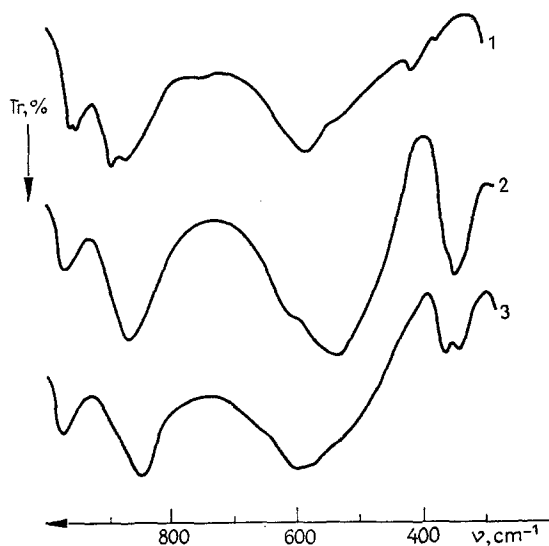


Fig. 6. Spectre infrarouge du métavanadate de calcium entre 1000 cm^{-1} et 250 cm^{-1} : (1) $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (2) $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$, déshydraté à 170° ; (3) après chauffage à 700°

Nous avons obtenu ce métavanadate bien pur par le procédé suivant: on prépare du métavanadate de calcium par réaction dans l'état solide en chauffant un mélange de carbonate de calcium et de métavanadate d'ammonium en quantité calculée, pendant plusieurs jours à 800° jusqu'à combinaison complète. Le sel jaune obtenu $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ est dissous dans le minimum d'eau en agitant sans dépasser 40° au bain-marie. La solubilité dans l'eau est de 1 g/l environ à 25° . On évapore la solution obtenue soit à l'étuve à vide à froid, soit au bain-marie à 40° , sans aller jusqu'au départ total de l'eau. On termine l'évaporation à l'air sans chauffer pour éviter toute décomposition.

Les cristaux blanc-jaune clair, formés ainsi de métavanadate hydraté, contiennent 4 molécules d'eau comme le minéral appelé "rossite". Le métavanadate de calcium fond à 795° .

La courbe d'A.T.D. (Fig. 5) du tétrahydrate montre que la perte des 4 molécules d'eau s'effectue en deux temps par la présence, au cours du chauffage, de 2 pics

endothermiques débutant à 42° et 103° et culminant à 73° et 132°. A la fin de la déshydratation à 180°, un effet endothermique entre 200° et 350°, souvent étalé, marque un changement de structure du métavanadate. Cette structure se conserve jusqu'à la fusion; celle-ci débute à 782°. A 90°, le sel contient environ 1 molécule d'eau.

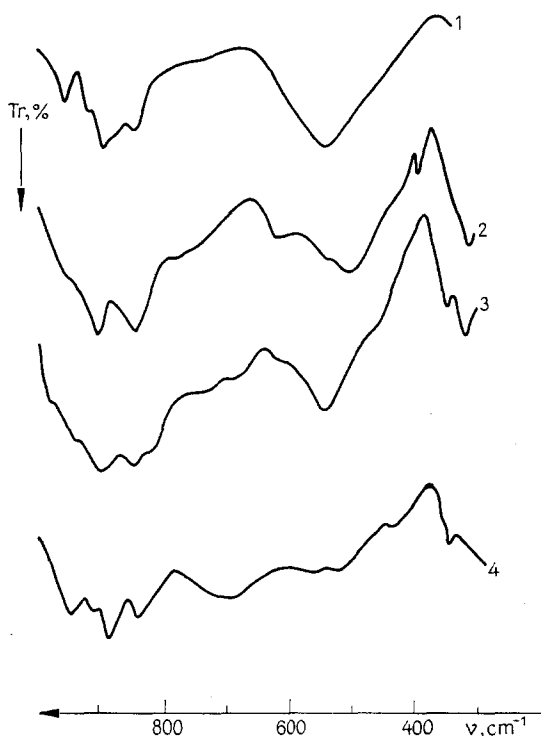


Fig. 7. Spectre infrarouge du métavanadate de strontium, entre 1000 cm^{-1} et 250 cm^{-1} : (1) $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$; (2) $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; (3) $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2$ déshydraté à 360°; (4) après chauffage au-dessus de 400°

Le spectre infrarouge (Fig. 6) du sel anhydre est peu différent de celui de l'hydrate. Cependant, en dehors de la disparition des bandes dues à l'eau, il se produit, comme dans le cas des pyrovanadates, un déplacement de certaines bandes d'absorption, en particulier celles de la région 500—600 cm^{-1} .

La comparaison des spectres confirme bien l'existence de deux formes anhydres "basse" et "haute température", quoique le phénomène soit peu marqué sur la courbe d'A.T.D.

Le métavanadate de *strontium* fraîchement préparé contient 5 molécules d'eau. Gardé à l'air, il perd peu à peu 2 molécules d'eau pour donner le trihydrate plus stable.

La courbe d'A.T.D. (Fig. 5) du sel à 3 H₂O montre que le départ de l'eau sous l'action de la chaleur s'effectue en deux temps: elle présente 2 pics endothermiques culminant à 122° et 310° suivis d'un pic exothermique culminant à 394°. A 160°, après le premier pic endothermique, il reste encore une molécule d'eau très liée à l'édifice du métavanadate. La fusion se produit à 700°.

Le spectre infrarouge (Fig. 7) des prélèvements effectués entre les deux premiers pics endothermiques confirme la présence d'eau de cristallisation fortement liée dans le monohydrate. Il montre les bandes de l'eau à 1620 et 3100 et 3380 cm⁻¹. La forte bande de 505 cm⁻¹, qui caractérise le spectre du monohydrate et disparaît par chauffage, pourrait peut-être se rattacher à la présence de liaisons V . . . OH₂. Cependant, un déplacement analogue est observé pour le métavanadate de calcium anhydre, où il ne peut être attribué qu'au changement de structure lié au passage de la forme "basse température" à la forme "haute température".

A 360°, le sel de strontium est anhydre et présente le même spectre infrarouge que l'hydrate à 3 H₂O en dehors des régions de vibration dues à l'eau. Le pic exothermique débutant à 394° traduit alors le passage d'une structure "basse température" à celle d'une forme "haute température" identique au métavanadate préparé par voie sèche.

Le métavanadate de *baryum* contient, après séchage à l'air, une molécule d'eau.

Sa courbe d'A.T.D. (Fig. 5) montre, au cours du chauffage, le départ de cette molécule d'eau assez fortement liée par un pic endothermique, débutant à 160°. La courbe marque ensuite par un pic exothermique moyen, culminant à 440°, le passage de la structure du métavanadate hydraté ou anhydre "basse température" à la forme "haute température". Cette dernière se prépare aisément par réaction dans l'état solide entre le carbonate de baryum et l'oxyde V₂O₅ ou le métavanadate d'ammonium en quantité calculée à 700° pendant plusieurs jours. Le métavanadate de baryum fond à 730°.

Le spectre infrarouge du métavanadate de baryum (Fig. 8), chauffé à 460°, devient identique à celui du métavanadate préparé par voie sèche. Le spectre du sel anhydre prélevé entre 270° et 350° montre, en dehors de la disparition des bandes propres de l'eau, le déplacement de la forte bande de 832 cm⁻¹ à 780 cm⁻¹. Ici encore, il est difficile d'attribuer les bandes relevées entre 700 et 500 cm⁻¹ à la présence de liaisons V . . . OH₂, puisque de telles bandes existent également dans le spectre de la forme anhydre.

Le métavanadate d'argent est précipité anhydre. Il présente un spectre infrarouge assez comparable à celui des sels de strontium et de baryum anhydres.

L'examen des spectres de ces métavanadates permet de les classer en deux catégories:

1 — Métavanadates de calcium et métavanadates de strontium hydratés et anhydre "basse température"

2 — Métavanadates de strontium "haute température" et métavanadates de baryum et d'argent.

La structure d'un certain nombre de métavanadates a été étudiée par rayons

X par différents auteurs [4 à 7]. D'après Evans [4], les composés oxygénés du vanadium pentavalent possèdent une structure en chaîne qui peut être de trois types: chaînes de tétraèdres liés entre eux par un sommet, chaînes de bipyramides triangulaires liées entre elles par une arête et, plus rarement, bipyramides carrées. La première structure représente celle de KVO_3 et NH_4VO_3 , alors que la seconde se rencontre pour les hydrates des sels de potassium [4], de calcium [5] et de strontium [6] [$KVO_3 \cdot H_2O$, $Ca(VO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ (minéral rossite) et $Sr(VO_3)_2 \cdot 4H_2O$].

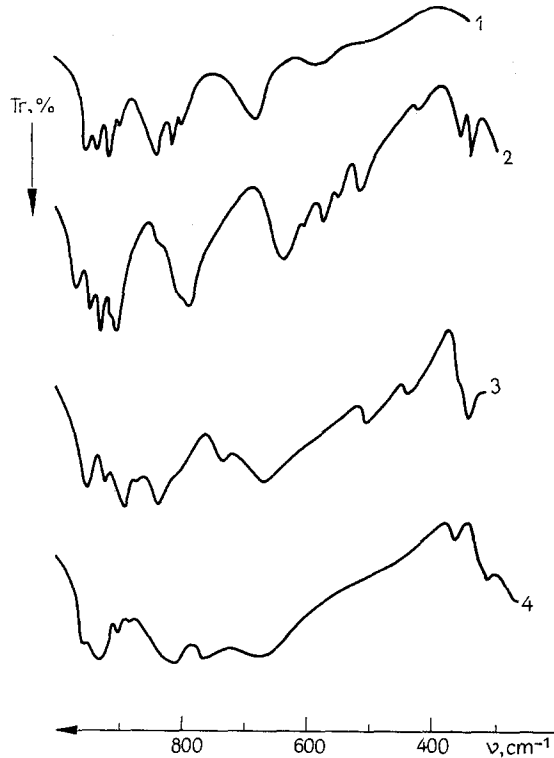


Fig. 8. Spectre infrarouge du métavanadate de baryum et du métavanadate d'argent entre 1000 cm^{-1} et 250 cm^{-1} : (1) $Ba(VO_3)_2 \cdot H_2O$; (2) $Ba(VO_3)_2$ déshydraté à 350° ; (3) $Ba(VO_3)_2$ après chauffage au-dessus de 450° ; (4) $AgVO_3$

Dans ces édifices formés de chaînes de tétraèdres liés par le sommet ou de pyramides liées par une arête, Evans trouve deux longueurs bien différentes de liaisons V—O: pour les oxygènes qui ne sont pas liés dans la chaîne, cette longueur est de $1,66\text{ \AA}$ environ dans les deux structures. Pour les oxygènes liés dans la chaîne tétraédrique, la longueur V—O est de $1,81\text{ \AA}$; elle atteint $1,93$ et $1,97\text{ \AA}$ dans la chaîne bipyramidale.

Les spectres de métavanadates du premier groupe (bipyramides triangulaires) présentent une seule absorption très forte vers $540\text{--}600\text{ cm}^{-1}$. D'après les données des rayons X, les hydrates des sels de calcium et de strontium ont la même structure avec des longueurs de liaisons V—O très proches. Cette structure est celle du métavanadate de potassium monohydraté que nous avons préparé suivant Christ, Clark et Evans [7] et étudié par spectrométrie infrarouge (Fig. 9) pour disposer d'un élément de comparaison.

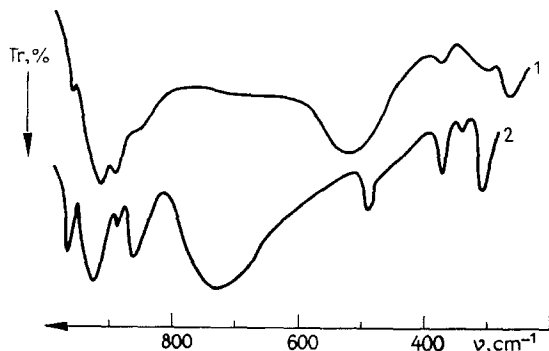


Fig. 9. Spectre infrarouge du métavanadate de potassium entre 1000 cm^{-1} et 250 cm^{-1} : (1) $\text{KVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; (2) anhydre

On peut attribuer les groupes de bandes entre 950 et 850 cm^{-1} dans toute cette série, aux vibrations de valence des liaisons V—O les plus courtes et la très forte bande située vers $540\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ aux vibrations de valence des liaisons V—O longues. La position de cette bande peut aussi être influencée par la présence de molécules d'eau assez liées.

Tableau 1

$\text{KVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		$\text{Sr}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
d Å	cm^{-1}	d Å	cm^{-1}	d Å	cm^{-1}
1.63	895—900	1.63	845—900	1.65	850—900
1.67		1.67		1.66	
1.93	540	1.93	605	1.93	540
1.97		1.97		1.97	

Les spectres des métavanadates du deuxième groupe montrent, par rapport à ceux du premier, une modification d'intensité de la bande située vers 600 cm^{-1} et l'apparition d'une seconde bande vers 500 cm^{-1} , d'intensité moyenne. Le spectre de ces composés est très semblable à celui du métavanadate de potassium anhydre, comme le montre le tableau 2.

Tableau 2

Fréquences (en cm^{-1}) des maximums d'absorption des métavanadates contenant des chaînes de tétraèdres

KVO_3	915—853	680	502	389—350
$\text{Sr}(\text{VO}_3)_2$ hte 1°	950 à 830	700	530	358
$\text{Ba}(\text{VO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	950 à 800	676	580	350—330
$\text{Ba}(\text{VO}_3)_2$ hte 1°	950 828	668	504 436	340
AgVO_3	960 à 770	680	480	360—316

On peut donc penser que tous ces vanadates au spectre assez comparable à celui du métavanadate de potassium, sont formés, comme lui, d'assemblages de chaînes de tétraèdres VO_4 , liés par un sommet d'oxygène.

D'autre part, ce type de spectre se rapproche beaucoup de celui des pyrovanadates correspondants. En particulier, dans la région attribuée aux vibrations de valence des chaînes V—O—V dans les pyrovanadates, c'est-à-dire entre 500 et 750 cm^{-1} , on observe seulement un déplacement des deux bandes, comme le montre le tableau 3.

Tableau 3

Fréquences (en cm^{-1}) caractéristiques de chaînes V—O—V

Sr pyro	738	580
méta	700	530
Ba pyro	724	564
méta	668	504

Ici encore on peut interpréter les deux bandes relevées vers 550 et 700 cm^{-1} comme des vibrations caractéristiques de chaînes V—O—V liant les tétraèdres entre eux.

Bibliographie

1. L. D. FREDERICKSON JR. et D. M. HAUSEN, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 818.
2. H. SIEBERT, *Z. anorg. Chem.*, 275, (1954) 236.
3. T. DUPUIS et M. VILTANGE, *Mikrochim. Acta*, 2 (1963) 231.
4. H. T. EVANS JR., *Z. f. Krist.*, 114 (1960) 257.
5. C. H. KELSEY, *Am. Cryst. Assoc. Ann. Meeting. Program a abstracts* (1958) 21.
6. P. SEDLACEK et N. DORNBERGER-SCHIFF, *Acta Cryst.*, 18 (1965) 407.
7. C. L. CHRIST, J. R. CLARK et H. T. EVANS JR., *Acta. Cryst.*, 7 (1954) 801.

RÉSUMÉ Nous avons étudié, par absorption infrarouge, trois séries de vanadates du V (V) et leurs produits de transformation au cours du chauffage.

Les *o*-vanadates montrent une structure tétraédrique simple qui se conserve jusqu'à 950° C au moins.

Les *p*- et *m*-vanadates se présentent sous deux formes de structure un peu différente, selon la température à laquelle on les porte.

Les pyrovanadates et un certain nombre de métavanadates possèdent une structure formée de chaînes de tétraèdres VO_4 liés par un sommet d'oxygène.

Les autres métavanadates sont constitués de chaînes de bipyramides triangulaires liées par une arête.

ZUSAMMENFASSUNG — Drei Serien der Vanadate des Vanadium (V) und ihrer durch thermische Behandlung erhaltenen Umwandlungsprodukte wurden einer Prüfung durch infrarote Absorptionsspektroskopie unterworfen.

Die o-Vanadate besitzen eine tetraedrische Struktur, welche sie mindestens bis 950°C beibehalten. Die p- und m-Vanadate erscheinen je nach der Erhitzungstemperatur in zwei wenig unterschiedlichen Strukturen.

Pyrovanadate und gewisse Metavanadate bilden Ketten aus VO_4 Tetraedern, verbunden an den Sauerstoffspitzen. Die übrigen Metavanadate bestehen aus dreieckigen bipyramidalen Ketten, verbunden entlang einer Kante.

Резюме. — Исследовались три серии ванадатов пентавалентного ванадия и продукты их разложения, полученные термической обработкой, методом инфракрасной абсорбционной спектроскопии.

o-Ванадаты обладают четырехгранным строением, которое сохраняется до 950° .

p- и m-Ванадаты проявляются в двух мало отличающихся друг от друга видах, зависящих от температуры.

Пированадаты и некоторые m-ванадаты состоят из цепей тетраэдров VO_4 , соединяющихся между собой кислородными вершинами. Другие m-ванадаты состоят из цепей тригонально-дипирамидальных видов, соединяющихся между собой гранями.