

STUDIUM DER REAKTIONEN VON TlNO_3 – V_2O_5 IN FESTER PHASE

L. ŽÚRKOVÁ und K. MIKLOVÁ

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

(Eingegangen am 5. März, 1975)

The solid-state reactions of TlNO_3 with V_2O_5 in the molar ratios of 6 : 5 and 2 : 3 were studied by DTA, DTG and TG in the temperature ranges 20–550° and 20–400°, respectively, in a nitrogen atmosphere. For the molar ratio of 6 : 5, thallium pentavanadate ($\text{Tl}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$) was formed as the final product of reaction at 550°. The reaction proceeds stepwise, and $\text{Tl}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ and TlVO_3 were identified as intermediates. For the molar ratio of 2 : 3, impure thallium hexavanadate ($\text{Tl}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$) was obtained as the final product of reaction.

Reaktionen in fester Phase werden zur Herstellung von solchen Verbindungen der Polyvanadate benutzt, deren Synthese aus wäßrigen Lösungen sehr kompliziert oder sogar undurchführbar ist. Durch die Reaktion der festen Phase wurde als Endprodukt der thermischen Reaktion zwischen KNO_3 und V_2O_5 im molaren Verhältnis 6 : 5 bei 500° die Verbindung $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ gewonnen [1]. Bei der Untersuchung des Systems KVO_3 – V_2O_5 wurde auch Kaliumpentavanadat als eines der Zwischenprodukte identifiziert [2]. Desgleichen wurde beim Studium des Systems RbVO_3 – V_2O_5 die Bildung von $\text{Rb}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ bewiesen [3]. Die Hexavanadate der Alkalimetalle, $\text{K}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$, $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ und $\text{Li}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$, wurden ebenfalls durch Reaktionen in fester Phase hergestellt [4–6]. Von den Thallium(I)-Polyvanadaten wurden durch diese Methode die Verbindungen $\text{Tl}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ und $\text{Tl}_2\text{V}_8\text{O}_{21}$ beim Studium des Systems Tl_2O – V_2O_5 in Heliumatmosphäre hergestellt [7]. Das System TlNO_3 – V_2O_5 wurde bisher nicht untersucht, deshalb wurde die Verbindung $\text{Tl}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ bisher durch thermische Synthese auch nicht gewonnen.

Experimenteller Teil

Vanadium(V)-oxid wurde durch thermische Zersetzung von gereinigtem NH_4VO_3 hergestellt. TlNO_3 wurde dreimal umkristallisiert. Vor der Reaktion wurden die Reaktionspartner gründlich zerrieben und durch ein Sieb mit 4900 Maschen/cm² gesiebt. Thalliumnitrat und Vanadium(V)-oxid wurden unmittelbar vor der Reaktion im molaren Verhältnis von 6 : 5 bzw. 2 : 3 vermischt. Die unter Stickstoffatmosphäre in den Platintiegeln verlaufenden Reaktionen wurden mit dem Derivatographen (System F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey der Fa. MOM, Budapest)

verfolgt, bei einer Erwärmungsgeschwindigkeit von $5^\circ/\text{Min}$, der Einwaage von 600 mg und bei einer TG-Empfindlichkeit von 200 mg.

Zur Messung der Infrarotspektren in einer Nujolsuspension wurde das Zeiss-Infrarotspektrophotometer UR-20 (Jena) benutzt. Die RTG-Pulveraufzeichnungen wurden mit Hilfe des RTG-Diffraktographen Philips mit Goniometer PW 1058 unter $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung gewonnen.

Ergebnisse und Diskussion

I. Thermische Synthese des Thallium(I)-pentavanadats und Thallium(I)-hexavanadats.

Es wurden die Systeme TlNO_3 - V_2O_5 in den molaren Verhältnissen von 6 : 5 und 2 : 3 untersucht, mit dem Ziel, Thallium(I)-pentavanadat und Thallium(I)-hexavanadat herzustellen.

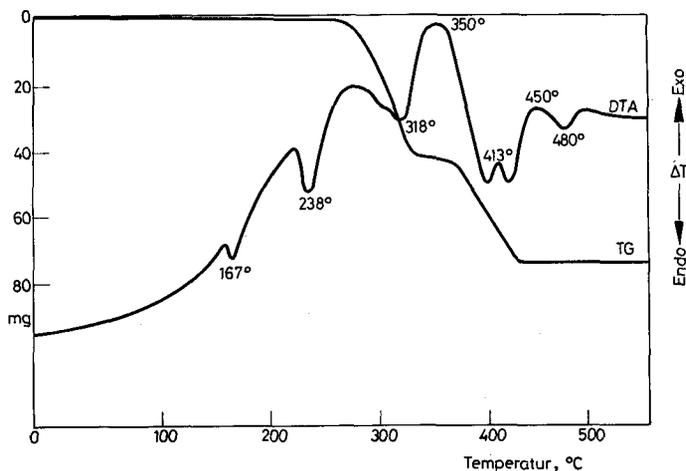


Abb. 1. TG und DTA Kurven des Gemisches von TlNO_3 - V_2O_5 im molaren Verhältnis 6 : 5

Der durch die DTA-Kurve in Abb. 1 dargestellte endothermische Prozess, der durch ein Minimum bei 167° charakterisiert wird, entspricht einer Umwandlung der trigonal-rhomboëdrischen Modifikation von TlNO_3 in eine kubische Modifikation, wobei das endothermische Minimum bei 238° mit dem Schmelzung des TlNO_3 verknüpft ist [8]. Diese Effekte wurden durch Verfolgung der thermischen Zersetzung von TlNO_3 im Systems TlNO_3 - V_2O_5 unter sonst gleichen Versuchsbedingungen bestätigt. Aus der TG-Kurve folgt, daß die Reaktion von TlNO_3 mit V_2O_5 bei 240° beginnt, unter der Voraussetzung, daß diese Reaktion unmittel-

bar zwischen den Reaktionspartnern ohne vorhergehende Zersetzung des TiNO_3 verläuft. Diese Annahme steht in Einklang mit den Arbeiten [1, 4], in denen angeführt wird, daß die analogen Reaktionen zwischen KNO_3 und V_2O_5 bzw. NaNO_3 und V_2O_5 ebenfalls direkt, d. h. ohne vorhergehende thermische Zersetzung der Nitrats verlaufen. Weitere endo- und exothermische Prozesse, die aus der DTA-Kurve in Abb. 1 ersichtlich sind, entsprechen einem stufenförmigen Verlauf der Reaktion. Zum Beweis der Entstehung der Zwischenprodukte wurde die Reaktion bei den Temperaturen 350° und 450° unterbrochen. Die bei der Unterbrechung der Reaktion gewonnenen Produkte, sowie das bei 550° gewonnene Endprodukt,

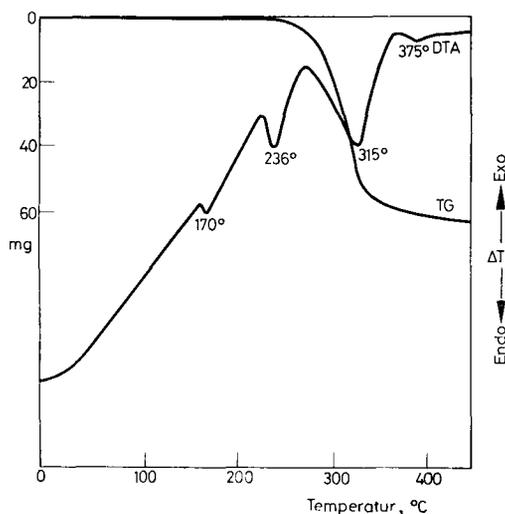


Abb. 2. TG und DTA Kurven des Gemisches von TiNO_3 - V_2O_5 im molaren Verhältnis 2 : 3

wurden in Stickstoffatmosphäre bei 20° abgekühlt. Im Gemisch, das bei der Unterbrechung der Reaktion bei 350° vorlag wurde als Zwischenprodukt die Verbindung $\text{Tl}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ isoliert und ferner die nicht reagierenden Anteile von TiNO_3 und V_2O_5 . Bei 450° , wobei gemäß der TG-Kurve kein Gewichtsverlust mehr stattfindet, weshalb man annehmen könnte, daß die Reaktion schon beendet ist, wurden noch zwei Verbindungen nachgewiesen, und zwar $\text{Tl}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ und TlVO_3 . Die Reaktion zwischen diesen zwei Polyvanadaten, die unter der Bildung von Thallium(I)-pentavanadat, $\text{Tl}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ verläuft, wird durch einen endothermischen Prozess mit einem Minimum bei 480° charakterisiert.

Die endothermischen Prozesse, die an den DTA-Kurven durch Minima bei 170° und 236° charakterisiert werden (Abb. 2), hängen wie im vorhergehenden Falle mit einer Änderung der Strukturmodifikation und mit dem Schmelzen des TiNO_3 zusammen. Der Gewichtsverlust endet bei 400° . Bei höheren Temperaturen

wurden an der DTA-Kurve keine Endo- und Exoeffekte festgestellt, was auf die Bildung eines Endproduktes der Untersuchten Reaktion, d. h. Thallium(I)-hexavanadat, $\text{Tl}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$, zurückgeführt werden kann.

II. Analyse der Reaktionsprodukte

Zur Bestimmung sowohl der Zwischenprodukte als auch der Endprodukte der Reaktionen wurde die Infrarotspektroskopie, RTG-Pulvermethode, ferner die

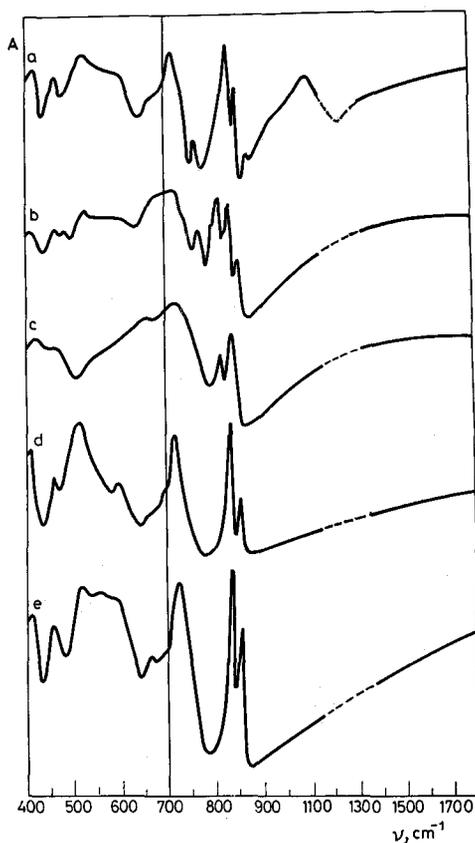


Abb. 3. Infrarotspektren der bei der thermischen Reaktion gewonnenen Produkte: a) Gemisch, gewonnen bei der Unterbrechung der Reaktion zwischen TlNO_3 - V_2O_5 im molaren Verhältnis 6 : 5, bei 350° ; b) Gemisch, gewonnen bei der Unterbrechung der Reaktion zwischen TlNO_3 - V_2O_5 im molaren Verhältnis 6 : 5, bei 450° ; c) Endprodukt der thermischen Reaktion zwischen TlNO_3 - V_2O_5 im molaren Verhältnis 6 : 5, gewonnen bei 550° ; d) Infrarotspektrum von $\text{Tl}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$, das durch Synthese aus wäßriger Lösung hergestellt wurde; e) Endprodukt der thermischen Reaktion zwischen TlNO_3 - V_2O_5 im molaren Verhältnis 2 : 3, gewonnen bei 400°

klassische chemische Analyse und zur Bestimmung von Vanadium(IV) die EPR-Methode benutzt.

In dem Infrarotspektrum eines Gemisches, das bei der Unterbrechung der ersten der untersuchten thermischen Reaktionen bei 350° gewonnen wurde, befinden sich Absorptionsbanden, die für $\text{Ti}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ und TiNO_3 charakteristisch sind (Abb. 3). Thallium(II)-hexavanadat wird durch die Absorptionsbanden bei 962 und 1002 cm^{-1} charakterisiert, die den Valenzvibrationen der V-O Bindungen entsprechen und ferner durch Absorptionsmaxima bei 410, 460, 520, 600, 670 und

Tabelle 1

Röntgenographische Charakteristik
I = Relative Intensität, d = Netzebenenabstand

V_2O_5 [13]		TiNO_3 [13]		TiVO_3 [12]		$\text{Ti}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ [12]		$\text{TiNO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ 6 : 5 350°C		$\text{TiNO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ 6 : 5 450°C		$\text{Ti}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ 550°C		$\text{TiNO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ 2 : 3 400°C	
d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I
5.70	33	4.40	68	5.21	60	7.76	40	7.76	43	7.73	50	7.63	15	7.76	40
4.38	100	4.01	31	4.73	23	4.95	13	5.59	20	5.18	45	5.09	25	4.95	13
4.09	13	3.15	28	4.04	86	4.40	10	4.99	22	5.05	12	4.37	48	4.40	10
3.39	83	3.08	34	3.84	50	4.21	17	4.41	74	4.70	17	4.23	20	4.21	17
2.87	53	3.05	10	3.66	55	3.96	32	4.22	30	4.20	11	4.03	10	3.96	32
2.76	13	2.96	100	3.18	100	3.86	35	4.09	30	4.03	52	3.79	12	3.86	35
2.68	7	2.47	24	3.05	32	3.69	32	4.01	37	3.86	41	3.66	9	3.69	32
2.61	13	2.44	29	2.88	72	3.50	100	3.98	31	3.69	45	3.55	8	3.50	100
2.18	7	2.20	17	2.81	90	3.20	85	3.50	100	3.52	70	3.31	100	3.20	85
1.99	7	2.00	9	2.68	15	3.01	47	3.22	81	3.18	100	3.19	8	3.01	47
1.92	13	1.93	14	2.57	26	2.88	47	3.15	22	3.04	40	3.03	38	2.88	47
1.86	7	1.82	14	2.56	22	2.84	55	3.08	35	2.89	49	2.85	57	2.84	55
1.77	10	1.78	9	2.51	92	2.63	10	3.02	43	2.85	60	2.54	44	2.63	10
1.65	7	—	—	2.46	47	2.57	20	2.97	93	2.81	73	2.52	33	2.57	20
—	—	—	—	2.30	47	2.46	50	2.89	42	2.69	11	2.49	12	2.46	50
—	—	—	—	2.25	19	2.38	25	2.85	46	2.59	29	2.25	30	2.38	25
—	—	—	—	2.17	22	2.29	13	2.79	14	2.58	26	2.20	26	2.29	13
—	—	—	—	2.12	27	2.19	9	2.64	20	2.53	71	2.19	32	2.19	9
—	—	—	—	2.06	21	2.12	25	2.58	25	2.47	47	2.10	40	2.12	25
—	—	—	—	2.01	30	2.01	17	2.47	42	2.39	14	2.01	10	2.01	17
—	—	—	—	1.94	18	1.93	20	2.44	36	2.31	46	1.94	24	1.93	21
—	—	—	—	1.92	17	1.88	25	2.38	35	2.27	11	1.90	12	1.88	25
—	—	—	—	1.89	20	1.82	28	2.30	12	2.17	11	1.79	10	1.82	30
—	—	—	—	1.87	28	1.79	13	2.20	30	2.13	19	1.78	10	1.79	13
—	—	—	—	1.81	17	1.72	15	2.12	27	2.08	14	1.73	9	1.73	15
—	—	—	—	1.78	14	1.69	25	2.01	22	2.01	20	1.69	9	1.69	25
—	—	—	—	1.75	27	1.61	9	1.93	22	1.95	17	1.66	10	1.61	10
—	—	—	—	1.71	35	1.58	18	1.88	24	1.92	15	1.65	10	1.58	18
—	—	—	—	1.63	23	—	—	1.84	25	—	—	1.64	21	—	—
—	—	—	—	1.58	17	—	—	1.82	28	—	—	1.62	13	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	1.69	25	—	—	1.58	14	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.55	10	—	—

740 cm^{-1} , wie aus Abb. 3d ebenfalls ersichtlich ist. In Abb. 3d wird das IR-Spektrum des aus wäßrigen Lösung gewonnenem $\text{Tl}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ dargestellt. Die Absorptionsmaxima bei 824 , 1045 und 1297 cm^{-1} (Abb. 3a) bestätigen nach Nakamoto [9] die Anwesenheit von TlNO_3 . Dagegen ist V_2O_5 durch diese Methode nicht eindeutig nachweisbar, da die Absorptionsmaxima, die für Vanadium(V)-oxid charakteristisch sind, durch Vibrationen, die den Hexavanadaten bzw. Nitraten entsprechen, überlagert werden. Aus dem Infrarotspektrum in Abb. 3b folgt, daß in einem, bei Unterbrechung der Reaktion bei 450° gewonnenen Gemisch sich $\text{Tl}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ und TlVO_3 befinden. Die Anwesenheit des Thallium(I)-hexavanadats beweisen die schon oben angeführten Absorptionsmaxima. Für TlVO_3 sind die Absorptionsbanden bei 482 , 680 , 838 , 880 , 920 und 940 cm^{-1} charakteristisch [10]. Das Infrarotspektrum in Abb. 3c deutet darauf hin, daß das Endprodukt der untersuchten Reaktion bei 550° Thallium(I)-pentavanadat ist. Er wird durch Absorptionsmaxima bei 420 , 460 , 658 , 725 , 924 und 975 cm^{-1} charakterisiert [11].

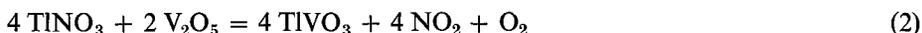
In Abb. 3e wird das Infrarotspektrum eines Endproduktes dargestellt, das durch thermische Reaktion von TlNO_3 und V_2O_5 im Verhältnis $2 : 3$ bei 400° gewonnen wurde. Sein qualitativer Vergleich mit dem entsprechenden Infrarotspektrum von $\text{Tl}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$, in Abb. 3d [12], deutet darauf hin, daß als Endprodukt dieser thermischen Reaktion nicht reines Thallium(I)-hexavanadat resultiert. Bei Verwendung der EPR-Methode wurde in diesem Produkt auch V(IV) nachgewiesen.

Die Resultate, die aus den Infrarotspektren bei der ersten von den untersuchten Reaktionen folgen, wurden auch durch die RTG-Pulveraufzeichnungen (Tab. 1) bestätigt. Unter Benutzung der RTG-Methode wurde ebenfalls die Anwesenheit von V_2O_5 , in dem nach der Unterbrechung der Reaktion bei 350° gewonnenen Gemisch, bewiesen.

Zum Unterschied von den Infrarotspektren wurde mit den RTG-Aufzeichnungen die Anwesenheit von keinerlei Zusätzen in einem durch thermische Synthese hergestellten $\text{Tl}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ bewiesen, was durch die kleinere Empfindlichkeit der letzteren Methode erklärbar ist.

Schlußfolgerungen

1. Auf Grund der gewonnenen experimentellen Angaben ist es möglich, die thermische Synthese von Thallium(I)-pentavanadat aus Thalliumnitrat und Vanadium(V)-oxid mit den folgenden Teilreaktionen zu beschreiben:



Das Endprodukt der thermischen Reaktion zwischen TlNO_3 und V_2O_5 bei 550° ist Thallium(I)-pentavanadat $\text{Tl}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$, was durch Infrarotspektroskopie, durch RTG-Pulveranalyse und auch durch chemische Analyse bestätigt wurde.

2. Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie wurde bewiesen, daß das Endprodukt der thermischen Reaktion von TlNO_3 mit V_2O_5 im molaren Verhältnis von 2 : 3, nicht reines Thallium(I)-hexavanadat ist. Mit der EPR-Methode wurde in diesem Produkt die Anwesenheit von Vanadium(IV) bewiesen. Auf Grund der EPR-Methode sowie aus den Ergebnissen der Diffraktionsmethode kann angenommen werden, daß das Thallium(I)-hexavanadat nur geringe Mengen von Zusätzen enthält.

Literatur

1. Ľ. ŽÚRKOVÁ, M. BALOGH und P. PETROVIČ, Zh. Neorg. Khim., in Druck.
2. A. D. KELMERS, J. Inorg. Nucl. Chem., 23 (1961) 279.
3. M. P. GLAZYRIN und A. A. FOTIEV, Tr. Inst. Chim. Akad. Nauk SSSR, Ural. Filial., 17 (1970) 57.
4. A. A. FOTIEV, Z. Neorg. Khim., 13 (1968) 1782.
5. F. HOLTZBERG, A. REISMAN, M. BERRY und M. BERKENBLIT, J. Am. Chem. Soc., 78 (1956) 1536.
6. H. T. EVANS JR. und S. BLOCK, Inorg. Chem., 5 (1966) 1808.
7. J. TUDO und B. JOLIBOIS, C. R. Acad. Sc. Paris, 273 (1971) 466.
8. H. REMY, Lehrbuch der anorganischen Chemie (slowakische Übersetzung), Praha 1961.
9. K. NAKAMOTO, (IR-Spektren der anorganischen und komplexen Verbindungen (in Russisch) Izd. Mir, Moskva 1966.
10. Ľ. ŽÚRKOVÁ, M. GREGOROVÁ und M. DILLINGER, Coll. Czech. Chem. Comm., 36 (1971) 1906.
11. Ľ. ŽÚRKOVÁ, V. SUCHÁ, Č. VARGOVÁ und J. ČORBA, Coll. Czech. Chem. Comm., 39 (1974) 387.
12. K. MIKLOVÁ, Dissertationsarbeit, Bratislava 1974.
13. L. L. MIRKIN, Handbuch zur röntgenographischen Strukturanalyse von Polykristallen. (in Russisch), Gos. izd. fiz.-mat. literatury, Moskva 1961.

RÉSUMÉ — On a étudié par ATD, TGD et TG la réaction dans l'état solide entre TlNO_3 et V_2O_5 avec des rapports molaires de 6 : 5 et 2 : 3, en atmosphère d'azote et dans les intervalles de température respectifs de 20 à 550° et de 20 à 400°. Avec le rapport molaire de 6 : 5, il se forme du pentavanadate de thallium ($\text{Tl}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$) comme produit final de la réaction à 550°. La réaction se déroule par étapes; $\text{Tl}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ et TlVO_3 ont été identifiés comme produits intermédiaires. Avec le rapport molaire 2 : 3 on obtient comme produit final de la réaction l'hexavanadate de thallium impur ($\text{Tl}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$).

ZUSAMMENFASSUNG — Die Reaktion von TlNO_3 mit V_2O_5 wurde in festem Zustande bei Molverhältnissen von 6 : 5 und 2 : 3 mittels DTA, DTG und TG in Stickstoffatmosphäre bei Temperaturen von 20 bis 550°, bzw. 20 bis 400° untersucht. Bei dem Molverhältnis von 6 : 5 wurde Thalliumpentavanadat ($\text{Tl}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$) als Endprodukt der Reaktion bei 550° gebildet. Die Reaktion verläuft stufenweise und $\text{Tl}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ sowie TlVO_3 wurden als Zwischenprodukte identifiziert. Bei dem Molverhältnis von 2 : 3 wurde unreines Thalliumhexavanadat ($\text{Tl}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$) als Endprodukt der Reaktion erhalten.

Резюме — Была изучена методами ДТА, ДТГ и ТГ реакция TlNO_3 с V_2O_5 в твердом состоянии в области температур 20—550° и 20—400°, соответственно для мольных соотношений 6 : 5 и 2 : 3. При мольном соотношении 6 : 5 в качестве конечного продукта реакции образуется пентаванадат таллия ($\text{Tl}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$) при 550°. Эта реакция протекает ступенчато и в качестве промежуточных продуктов реакции были идентифицированы такие соединения как $\text{Tl}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ и TlVO_3 . При мольном соотношении 2 : 3 в качестве конечного продукта реакции был получен загрязненный гексаванадат таллия ($\text{Tl}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$).