

Studium von Kalziumammoniummeta- und -dekavanadaten

M. ŠIVÁK und E. ŽÚRKOVÁ

*Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
an der Komenský-Universität, 801 00 Bratislava*

Eingegangen am 15. August 1972

Zur Publikation angenommen am 18. April 1973

Durch Wechselaustauschreaktion von Ammoniummetavanadat mit Kalziumnitrat wurde $\text{NH}_4\text{Ca}(\text{VO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ bereitet. Die Verbindungen wurden mittels ihrer Ultrarot-Absorptionsspektren, die im Bereich von $400\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ gemessen wurden, und durch Vergleichen der Röntgen-Pulverdiffraktogramme identifiziert. Ihre thermische Zersetzung wurde im Temperaturintervall von $20\text{--}300^\circ\text{C}$, bzw. 20 bis 500°C mit den Methoden der DTA und GTA untersucht.

The double-exchange reaction of ammonium metavanadate with calcium nitrate yielded $\text{NH}_4\text{Ca}(\text{VO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$. The compounds have been identified by means of their infrared absorption spectra measured in the region of $400\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ as well as by comparison of the X-ray powder diffractograms. Their thermal decomposition was studied in the temperature range of $20\text{--}300^\circ\text{C}$ and $20\text{--}500^\circ\text{C}$ by the methods of DTA and GTA.

In der Literatur wird eine große Anzahl von Metavanadaten beschrieben, deren Zusammensetzung allgemein durch die Formeln $\text{M}^{\text{I}}\text{VO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und $\text{M}^{\text{II}}(\text{VO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd, Pb}$) ausgedrückt werden kann. Metavanadate alkalischer Metalle können durch Auflösen von Vanadin(V)-oxid in dem entsprechenden Hydroxid bereitete werden. Sie kristallisieren aus diesen Lösungen im pH-Intervall von 7–9. Schwerlösliche Metavanadate werden am häufigsten durch eine Wechselaustauschreaktion bereitete [1].

Im Gegensatz zu den Metavanadaten der genannten allgemeinen Formeln, beschreibt die Literatur nur zwei Doppel-Metavanadate: $\text{Na}_2\text{Hg}(\text{VO}_3)_4$ [2], das mittels elektrometrischer Methoden nachgewiesen wurde, und das aus einer wäßrigen Lösung bereitete $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{VO}_3)_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ [3].

Aus sauren wäßrigen Vanadat(V)-Lösungen können bei Laboratoriumstemperatur, in Abhängigkeit vom pH, Salze folgender Zusammensetzung bereitete werden: $\text{M}_6^{\text{I}}\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}_5^{\text{I}}\text{HV}_{10}\text{O}_{28} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und $\text{M}_4^{\text{I}}\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Hydrogensalze sind nur für alkalische Metalle bekannt, die normalen Dekavanadate werden von einer großen Zahl von Elementen gebildet.

Mittels der Doppelaustauschreaktion wurden aus sauren wäßrigen Lösungen zwei Typen von Doppel-Dekavanadaten gewonnen der allgemeinen Zusammensetzung: $\text{M}_2^{\text{I}}\text{M}_2^{\text{II}}\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [3–5] ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na, K, Cs, NH}_4$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Zn, Mn, Co, Ni}$) und $\text{M}_4^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [3, 4] ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na, K, Cs}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn, Cd, Ni}$).

Über Kalziumammonium-Doppelvanadate, die in der vorliegenden Arbeit besprochen werden, fanden wir in der Literatur bis nun keine Angaben.

Experimenteller Teil

Chemikalien und Apparatur

Alle verwendeten Chemikalien waren Lachema-Erzeugnisse von p. a. Reinheit. Das Ammoniummetavanadat wurde nach dem in Arbeit [6] beschriebenen Verfahren gereinigt.

Zum Messen der pH-Werte der Lösungen diente ein pH-Meter OP 201 (Radelkis, Budapest), mit einer gesättigten Kalomelelektrode OP 810 und einer Glaselektrode OP 700. Die Ultrarot-Absorptionsspektren wurden im Bereich von $400-2000\text{ cm}^{-1}$ gemessen, wobei das Spektrophotometer UR-20 (Zeiss, Jena) und Nujolsuspension verwendet wurden. Die Pulverdiffraktogramme wurden mit einem RTG-Diffraktographen Marke Philips, versehen mit einem Goniometer PW 1058, gewonnen und die thermische Zersetzung wurde an einem Derivatographen des Systems F. und J. Paulik und L. Erdey (MOM, Budapest) verfolgt. Die Bedingungen der thermischen Zersetzung sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Die Bedingungen der thermischen Zersetzung von $\text{NH}_4\text{Ca}(\text{VO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
und $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$

	$\text{NH}_4\text{Ca}(\text{VO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Ca}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$
Temperaturbereich, °C	20–300	20–500
DTA-Empfindlichkeit	1/3	1/3
GTA-Empfindlichkeit, mg	100	100
Zeit, min	200	200
Einwaage, mg	300	170
Gesamtverlust, mg	62	47,5
Gesamtverlust, %	20,66	27,94

Arbeitsvorgang

Die Kristallhydrate der Kalziumammoniummeta- und -dekavanadate wurden durch Anwendung einer Wechselaustauschreaktion zwischen Ammoniummetavanadat und Kalziumnitrat bereitet.

Zur Bereitung von $\text{NH}_4\text{Ca}(\text{VO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nach der Gleichung



wurden 0,1 N Lösungen von NH_4VO_3 und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ bei Wärme vermischt. Nach Zugabe von Äthylalkohol entstand eine hellgelbe ölige Substanz, die beim Kühlen erstarrte. Nach Abkühlung wurde diese Masse zerrieben und mit Alkohol gewaschen.

Das Doppel-Kalziumammoniumdekavanadat der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ kristallisierte aus einer Lösung, die durch Vermischen heißer, gesättigter Lösungen von Ammoniummetavanadat und Kalziumnitrat gewonnen wurde, wobei der pH-Wert der Lösung nach Abkühlung mit verdünnter Salpetersäure auf 4,0 eingestellt

wurde. Die erhaltene orangefarbene, kristalline Substanz wurde mit Wasser und Alkohol gewaschen. Die Bereitung von $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Analyse der bereiteten Stoffe

Das Kalzium wurde komplexometrisch mit einer 0,1 N Lösung von Komplexon III bestimmt, wobei eine Mischung von Murexid und NaCl im Verhältnis von 1 : 100 als Indikator diente. Die Bestimmung von Vanadium erfolgte volumetrisch mittels 0,1 N- FeSO_4 ; als Indikator wurde eine 1%ige Lösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure verwendet. Zur Bestimmung des Ammoniaks wurde die Destillationsmethode angewendet, mit einer 1%igen Lösung von Methylrot in Äthylalkohol als Indikator. Der Wassergehalt wurde aus dem Unterschied zwischen der Summe des Wasser- und Ammoniakgehaltes, bestimmt gravimetrisch durch Trocknen der Substanzen bis zum konstanten Gewicht bei 300°C, und dem Ammoniakgehalt, der mittels Destillation ermittelt wurde, berechnet.

Für $\text{NH}_4\text{Ca}(\text{VO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (426,032) berechnet: 9,40% Ca, 35,87% V, 3,99% NH_3 , 20,90% $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, 16,91% H_2O ; gefunden: $8,97 \pm 0,10\%$ Ca, $35,69 \pm 0,05\%$ V, $4,14 \pm 0,03\%$ NH_3 , $21,31 \pm 0,02\%$ $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, $17,17 \pm 0,03\%$ H_2O .

Für $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (1380,012) berechnet: 5,80% Ca, 36,92% V, 24,66% $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, 22,19% H_2O , 2,47% NH_3 ; gefunden: $5,76 \pm 0,06\%$ Ca, $36,75 \pm 0,06\%$ V, $24,44 \pm 0,05\%$ $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, $21,88 \pm 0,04\%$ H_2O , $2,56 \pm 0,04\%$ NH_3 .

Tabelle 2

Ultrarot-Absorptionsspektren der bereiteten Verbindungen
verglichen mit den Spektren von Kalziummeta- und -dekavanadat

$\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{Ca}(\text{VO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Zuordnung	$\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Ca}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$	Zuordnung
[cm ⁻¹]				[cm ⁻¹]	
443 s	425 Sch	$\tilde{\nu}_s, \tilde{\nu}_{as}(\text{V}-\text{O}^*)$	415 m	415 m	$\tilde{\nu}_s, \tilde{\nu}_{as}(\text{V}-\text{O}^*)$ $\tilde{\nu}_s, \tilde{\nu}_{as}(\text{V}-\text{O}^{**})$
570 st	580 st		461 m	463 m	
			545 m	530 m	
			600 m	600 m	
	700 st		750 m	748 m	
880 m	850 m	$s, \tilde{\nu}_{as}(\text{V}-\text{O}^{**})$	822 m	820 st	
905 st	895 st		910 Sch	910 Sch	
955 st	950 m		959 st	965 st	
	975 m				
	1415 st	$\delta(\text{H}-\text{N}-\text{H})$		1420 st	$\delta(\text{H}-\text{N}-\text{H})$
1645 m	1645 m	$\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$	1633 st	1630 st	$\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$

Sch — Schulter, s — schwach, m — mittel, st — stark.

* Brückenbindiges Oxygen.

** Endbindiges Oxygen.

Ergebnisse und Diskussion

Zum Unterschied von den Literaturangaben [7], in denen die Bereitung von $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ durch Doppelaustausch von Ammoniummetavanadat mit Kalziumchlorid und durch Ausfällung mit Äthylalkohol beschrieben wird, wurde festgestellt, daß eine analoge Reaktion mit Kalziumnitrat ein Doppelsalz der Zusammensetzung $\text{NH}_4\text{Ca}(\text{VO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ergab.

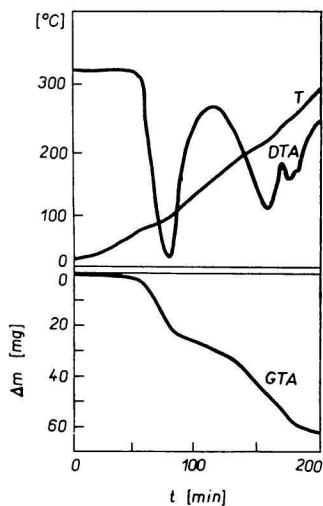


Abb. 1. Die thermische Zersetzung von $\text{NH}_4\text{Ca}(\text{VO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

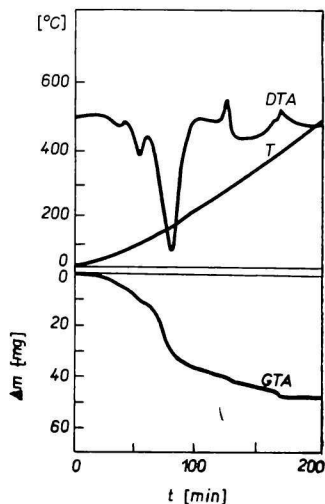


Abb. 2. Die thermische Zersetzung von $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$.

Das Kalziumammoniumdekavanadat wurde nach der üblichen Methode bereitet, die auch zur Bereitung einer ganzen Reihe von Doppel-Dekavanadaten angewendet wurde. Bei der pH-Wahl gingen wir von der Feststellung aus, daß $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ aus wäßrigen Lösungen im pH-Intervall von 3,8—5,4 kristallisiert [8]. Es ist kaum zu erwarten, daß eine Doppelaustauschreaktion zur Bildung im Wasser verhältnismäßig leicht löslicher Salze wie $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ führt. Diese Reaktion eignet sich zur Bereitung weniglöslicher Meta- und Dekavanadate, wie z. B. der Thallium(I)- [9] und Barium(II)- [10] -Vanadate.

Ultrarot-Absorptionsspektroskopie wurde verwendet um nachzuweisen, daß es sich bei den bereiteten Stoffen um Meta- bzw. Dekavanadat handelt. *Frederickson* [11] führt als charakteristisch für Meta- und Dekavanadate die starken Absorptionsbanden an, die den symmetrischen und asymmetrischen Valenzvibrationen V—O im Bereich von $850\text{--}970\text{ cm}^{-1}$, bzw. $950\text{--}990\text{ cm}^{-1}$ entsprechen. Die Ultrarot-Absorptionsspektren der Dekavanadate weisen einen fast gleichen Charakter auf, was auf die gleiche Struktur des $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ -Ions zurückzuführen ist; diese Struktur wurde mittels RTG-Strukturanalyse in drei Dekavanadaten festgestellt: $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ [12], $\text{K}_2\text{Zn}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ [13] und $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ [14]. Es zeigte sich, daß weder ein Kationenaustausch, noch eine unterschiedliche Anzahl der Wassermoleküle den Aufbau der angeführten Struk-

tureinheit beeinflusst. Die Struktur der Metavanadate, die Kristallwasser enthalten, besteht aus Ketten, die aus untereinander durch ihre Kanten verbundenen trigonalen VO_3 -Bipyramiden gebildet werden. Die Metavanadate weisen jedoch verschieden lange V—O-Bindungen in den trigonalen Bipyramiden auf, welcher Umstand nur durch die

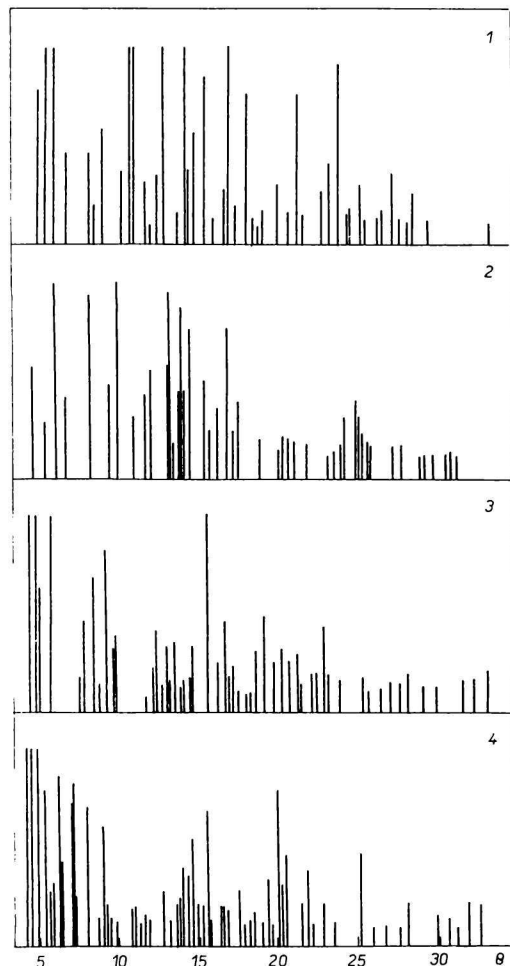


Abb. 3. Die Pulverdiffraktogramme von 1. $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;
2. $\text{NH}_4\text{Ca}(\text{VO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;
3. $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$;
4. $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$.

Wirkung der Kationen erklärt werden kann. In $\text{KVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [15] und $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [16], das zu den OD-Strukturen gehört, sind die Längen der V—O-Bindungen beinahe gleich. In der Struktur von $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [17] und $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [18] wurden zwei Typen von trigonalen Bipyramiden festgestellt, die sich voneinander unterscheiden. Die Struktur des Doppel-Metavanadats ist bis nun nicht bekannt. Aus obigen Ausführungen geht hervor, daß die Ultrarot-Absorptionsspektren der Metavanadate Unter-

schiede in der Lage der Absorptionsbanden aufweisen werden, daß es jedoch auf Grund der Frederickson'schen Angaben festzustellen möglich ist, daß es sich um Metavanadate handelt. In Tabelle 2 werden die Ultrarot-Absorptionsspektren der bereiteten Stoffe mit denen von $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ verglichen.

Bei der thermischen Analyse von $\text{NH}_4\text{Ca}(\text{VO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 1) im Temperaturintervall von 20–300°C, zeigen sich auf der DTA-Kurve drei endotherme Prozesse mit ihren Minima bei 100, 225 und 255°C, denen auf der GTA-Kurve jeweils ein Gewichtsverlust entspricht. Der gesamte Gewichtsverlust von 20,66% stimmt gut mit den theoretischen Werten für Wasser- und Ammoniakverlust überein. Das Thermogramm von $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 2) weist auf der DTA-Kurve ebenfalls drei endotherme Prozesse auf, deren Minima sich bei 70, 105 und 158°C befinden, sowie drei exotherme Vorgänge mit ihren Maxima bei 292, 393 und 405°C. Der gesamte Gewichtsverlust von 27,94%, berechnet aus der GTA-Kurve, ist höher als der theoretische Wert von 24,66, der dem Verlust von Wasser und Ammoniak entspricht. Dieser Unterschied kann durch die temperaturbewirkte Abspaltung von Sauerstoff vom Vanadat erklärt werden, was auch indirekt durch die Anwesenheit von V(IV) in der Probe nach Beendigung der thermischen Analyse nachgewiesen wurde.

Ein Vergleich der Pulverdiffraktogramme von $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{Ca}(\text{VO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, bzw. $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 3), sowie ihrer Ultrarot-Absorptionsspektren (Tabelle 2) unterstützt unsere Annahme, daß es sich bei den neubereiteten Verbindungen um Doppelsalze, und nicht um Mischungen der betreffenden Meta- oder Dekavanadate handelt.

Literatur

1. Žúrková, L., Ulická, L. und Dillinger, M., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **34**, 3835 (1969).
2. Saxena, R. S., Sharma, C. P. und Mittal, M. L., *J. Prakt. Chem.* **36**, 223 (1967).
3. Ulická, L. und Dillinger, M., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **36**, 2036 (1971).
4. Elfimov, V. J., Berzukov, I. L. und Zolotavin, V. L., *Zh. Neorg. Khim.* **15**, 2391 (1970).
5. Preuss, F., *Chem. Ber.* **102**, 3064 (1969).
6. Karjakin, J. V. und Angelov, J. J., *Čistýje chimičeskije reaktivy*. (Reine chemische Reagenzien.) 1. Ausg., 38. Gosud. naučno-techn. izdat. chimičeskoj literatury, Moskau 1955.
7. Scheuer, A., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **26**, 284 (1898).
8. Suchá, V. und Sivák, M., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **38**, 332 (1973).
9. Žúrková, L., Gregorová, M. und Dillinger, M., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **36**, 1906 (1971).
10. Žúrková, L., Čorba, J. und Suchá, V., *Chem. Zvesti* **22**, 73 (1968).
11. Frederickson, L. D., *Anal. Chem.* **35**, 818 (1963).
12. Swallow, A. G., Ahmed, F. R. und Barnes, W. H., *Acta Crystallogr.* **21**, 397 (1966).
13. Evans, H. T., *Inorg. Chem.* **5**, 967 (1966).
14. Pullman, N., *Dissert. Abstr.* **28B**, 140 (1967).
15. Christ, C. L., Clark, J. R. und Evans, H. T., *Acta Crystallogr.* **7**, 801 (1954).
16. Sedlacek, P. und Dornberger-Schiff, K., *Acta Crystallogr.* **18**, 407 (1965).
17. Ahmed, R. F. und Barnes, W. H., *Can. Mineral* **2**, 713 (1962).
18. Kelsey, C. H. und Barnes, W. H., *Can. Mineral* **6**, 448 (1960).

Übersetzt von T. Guttmanová