

Darstellung und Eigenschaften von Tetravanadatodiphosphaten(2-) $M_2P_2V_4O_{16} \cdot nH_2O$

P. SCHWENDT und M. TURAZOVÁ

Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Komenský-Universität, 816 50 Bratislava

Eingegangen am 15. September 1976

Zur Publikation angenommen am 3. Februar 1977

Reaktionen von $VPO_5 \cdot 2H_2O$ mit KCl , NH_4Cl und $CsBr$ führten zu Verbindungen der Zusammensetzung $K_2P_2V_4O_{16} \cdot 3H_2O$, $(NH_4)_2P_2V_4O_{16} \cdot 4H_2O$ und $Cs_2P_2V_4O_{16} \cdot H_2O$. Auf Grund der IR-Spektren wird angenommen, daß die dargestellten Tetravanadatodiphosphat(2-)-Verbindungen eine Schichtstruktur aufweisen.

Reactions of $VPO_5 \cdot 2H_2O$ with KCl , NH_4Cl , and $CsBr$ yielded compounds of the composition $K_2P_2V_4O_{16} \cdot 3H_2O$, $(NH_4)_2P_2V_4O_{16} \cdot 4H_2O$, and $Cs_2P_2V_4O_{16} \cdot H_2O$. The infrared spectral data led to the assumption that the prepared tetravanadatodiphosphate(2-) compounds exhibit a layer structure.

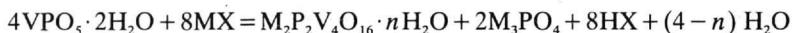
Реакцией $VPO_5 \cdot 2H_2O$ с KCl , NH_4Cl и $CsBr$ были приготовлены соединения состава $K_2P_2V_4O_{16} \cdot 3H_2O$, $(NH_4)_2P_2V_4O_{16} \cdot 4H_2O$ и $Cs_2P_2V_4O_{16} \cdot H_2O$. На основании ИК спектров предполагается слоистая структура полученных тетраванадатдифосфатов.

Ladwig [1] zeigte, daß die Verbindung $V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 4H_2O$, die aus einer Lösung von V_2O_5 in verdünnter Phosphorsäure kristallisiert, ein Doppeloxid mit Schichtstruktur ist und wies damit auf die Möglichkeit der Bildung von kondensierten Heteropolyanionen des Vanadins und des Phosphors. Aus Vanadat(V)-Lösungen in Phosphorsäure wurden zwei Typen von Salzen isoliert: die roten („Purpureo“-)Salze mit dem Verhältnis von $n(V) : n(P)$ ungefähr gleich 12, und die gelben („Luteo“-)Salze, bei denen das Verhältnis von $n(V) : n(P) = 1$ oder 2 ist. „Luteo“-Salze der Zusammensetzung $M_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot aq$ ($M = K, NH_4$) wurden von Rosenheim und Yang [2] dargestellt. Diese Verbindungen wurden entweder als $MPO_2(VO_3)_2 \cdot aq$ [2], oder als $M(VO_2)_2PO_4 \cdot aq$ [3] formuliert.

Die vorliegende Arbeit ist der Darstellung von Tetravanadatodiphosphat(2-)-Verbindungen einiger einwertiger Kationen (von „Luteo“-Salzen) gewidmet und behandelt die Frage der Koordination von Vanadin und Phosphor in diesen Verbindungen.

Experimenteller Teil

Die Tetravanadatodiphosphat(2-)-Verbindungen der Zusammensetzung $M_2P_2V_4O_{16} \cdot aq$, wobei $M = K, NH_4, Cs$, wurden mittels einer Reaktion von $VPO_5 \cdot 2H_2O$, bereitet laut *Ladwig* [1], mit dem entsprechenden Chlorid (Bromid) dargestellt



wo $M = K, NH_4, Cs$ und $X = Cl, Br$.

Die Verbindung $VPO_5 \cdot 2H_2O$ wurde auf kaltem Wege in Wasser gelöst und die notwendige Menge festen Halogenids wurde hinzugefügt. Die entstandene rote Lösung, deren pH-Wert ungefähr 1,8 betrug, wurde über Wasserbad bis zur Kristallisation eingengt. Die Farbe der Lösung ging in Gelb über, wonach die Tetravanadatodiphosphat(2-)-Verbindungen als hellgelbe Substanzen kristallisierten. Versuche zur Darstellung von Natriumsalz blieben erfolglos.

Für $K_2P_2V_4O_{16} \cdot 3H_2O$ berechnet: 31,16% V, 9,56% P, 11,90% K, 8,30% H_2O ; gefunden: 30,75% V, 9,61% P, 11,60% K, 8,38% H_2O .

Für $(NH_4)_2P_2V_4O_{16} \cdot 4H_2O$ berechnet: 32,37% V, 9,84% P, 17,13% ($NH_3 + H_2O$); gefunden: 32,43% V, 9,56% P, 17,09% ($NH_3 + H_2O$).

Für $Cs_2P_2V_4O_{16} \cdot H_2O$ berechnet: 25,29% V, 7,68% P, 32,99% Cs, 2,23% H_2O ; gefunden: 25,25% V, 7,63% P, 32,92% Cs, 2,24% H_2O .

Die Röntgendiffraktogramme wurden mit einem Philips Diffraktograph mit Goniometer PW 1058 unter Anwendung CuK_α -Strahlung aufgenommen. Die infraroten Spektren wurden im Bereich von $400-1800 \text{ cm}^{-1}$ mit einem Spektrophotometer UR-10 (Zeiss, Jena) in Nujolsuspension gemessen.

Die interplanaren Entfernungen (in nm):

Für $K_2P_2V_4O_{16} \cdot 3H_2O$

0,784(100), 0,619(44), 0,581(63), 0,526(15), 0,470(43), 0,425(10), 0,392(16), 0,382(21), 0,356(14), 0,344(12), 0,336(50), 0,324(27), 0,307(29), 0,296(98), 0,291(56), 0,283(41), 0,272(71), 0,263(60), 0,261(63), 0,254(5), 0,248(5), 0,240(11), 0,235(4), 0,233(4), 0,227(34), 0,222(18), 0,217(8), 0,212(6), 0,206(15).

Für $(NH_4)_2P_2V_4O_{16} \cdot 4H_2O$

0,782(83), 0,613(70), 0,583(78), 0,526(15), 0,472(27), 0,393(21), 0,386(12), 0,381(12), 0,358(9), 0,342(11), 0,335(19), 0,329(14), 0,324(24), 0,308(34), 0,299(65), 0,293(80), 0,283(33), 0,273(100), 0,263(46), 0,247(8), 0,240(10), 0,228(18), 0,222(12), 0,218(3), 0,212(2), 0,208(3), 0,206(11).

Für $Cs_2P_2V_4O_{16} \cdot H_2O$

0,481(44), 0,442(22), 0,406(19), 0,368(16), 0,356(100), 0,316(13), 0,306(38), 0,302(24), 0,292(49), 0,281(43), 0,263(27), 0,259(17), 0,256(11), 0,253(7), 0,236(7), 0,229(9), 0,224(11), 0,218(7), 0,206(7), 0,201(7).

Ergebnisse und Diskussion

Aus sauren Wasserlösungen, die Vanadin(V) enthalten, kristallisieren unter bestimmten Bedingungen Hexavanadate $M_2V_6O_{16}$, wobei $M = K, NH_4, Rb, Cs, Tl$. Das Natrium-hexavanadat stellt einen anderen Typ dar und konnte bis nun aus Wasserlösungen nicht dargestellt werden. Die Vanadate $K_2V_6O_{16}$, $Cs_2V_6O_{16}$ und wahrscheinlich auch $(NH_4)_2V_6O_{16}$, $Tl_2V_6O_{16}$ und $Rb_2V_6O_{16}$ haben eine schichtförmige polymere Struktur [4], die vereinfacht, folgendermaßen beschrieben werden kann: Die Gruppen von V_2O_8 sind mittels zweier Oxygenatome zu Ketten gebunden, die mittels VO-Gruppen Schichten bilden. Die Sauerstoffatome in der Struktur sind an ein, zwei, oder drei Vanadiumatome gebunden (die Gruppen OV, OV_2 bzw. OV_3). Die Werte der Bindungslängen steigen in den überwiegenden Fällen mit der Zahl der Vanadiumatome, an die der Sauerstoff gebunden wird. Auf Grund dieser Einteilung kann eine empirische Zuordnung der Banden im infraroten Spektrum von $K_2V_6O_{16}$ vorgenommen werden (Tabelle 1).

Tabelle 1

Infrarotes Spektrum von $K_2V_6O_{16}$ ^a

$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	Zuordnung
1004 st	$\nu(OV)$
966 sst	
885 sh	$\nu(OV_2)$
735 sst	
604 m	$\nu(OV_3)$
535 sst, b	
465 m	$\delta(VO_e)^b$
410 m	

a) Spektrum veröffentlicht von den Autoren von [5].

b) Deformationsschwingungen mit Anteil der OV-Endgruppen.

st — stark, sst — sehr stark, m — mittel; sh — Schulter, b — breit.

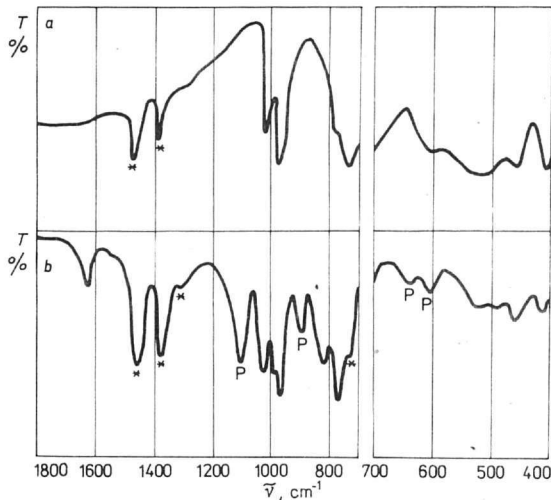
Die in der Einleitung erwähnte Struktur der „Luteo“-Salze, die aus der Existenz der Ionen VO_3^- und VO_2^+ ausgeht, ist in der festen Phase wenig wahrscheinlich. Die dargestellten Verbindungen $K_2P_2V_4O_{16} \cdot 3H_2O$, $(NH_4)_2P_2V_4O_{16} \cdot 4H_2O$, $Cs_2P_2V_4O_{16} \cdot H_2O$ erinnern durch ihre Zusammensetzung (zwei Vanadiumatome wurden durch Phosphoratome ersetzt) und ihre Eigenschaften an Hexavanadate von Alkalimetallen. Ähnlich wie diese, sind sie in Wasser wenig, in verdünnten Säuren gut löslich. Analog wie bei den Hexavanadaten konnte auch hier das

Tabelle 2

Infrarote Spektren von Tetravanadatodiphosphat(2-)-Verbindungen

$K_2P_2V_4O_{16} \cdot 3H_2O$ $\bar{\nu}$, cm^{-1}	$(NH_4)_2P_2V_4O_{16} \cdot 4H_2O$ $\bar{\nu}$, cm^{-1}	$Cs_2P_2V_4O_{16} \cdot H_2O$ $\bar{\nu}$, cm^{-1}	Zuordnung
1627 m	1624 m	1625 m	$\delta(H_2O)$
1100 st	1092 st	1110 st	$\nu_1(PO_4)$
1020 st	1020 st	1024 st	$\nu(OV)$
989 st	988 st	1005 sst	
968 sst	968 sst	990 sst	
891 m	889 m	941 m	$\nu_1(PO_4)$
		928 m	
818 sst	812 st	900 m	$\nu(OV_2)$
773 sst	775 sst	870 sst	
		821 st	
680 m	635 m	637 m	$\nu_4(PO_4)$
640 m	607 m	606 m	
525 m	510 m	560 s	$\nu(OV_3) + \delta(VO_x)$
494 m	485 m	472 st	
460 m	460 m		
442 m	440 m	433 m	
412 m	416 m		

s — schwach.

Abb. 1. Infrarotes Spektrum von (a) $K_2V_6O_{16}$ [5] und (b) $K_2P_2V_4O_{16} \cdot 4H_2O$.

Der Buchstabe P bezeichnet Banden der Gruppe PO_4 , mit Stern (*) wurden Banden von Paraffinöl bezeichnet.

Natriumsalz $\text{Na}_2\text{P}_2\text{V}_4\text{O}_{16} \cdot \text{aq}$ aus wäßriger Lösung nicht gewonnen werden. Die infraroten Spektren von $\text{K}_2\text{P}_2\text{V}_4\text{O}_{16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und von $(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{V}_4\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ unterscheiden sich im Bereich der Valenzschwingungen V—O nur wenig von den Spektren der Hexavanadate (Tabellen 1 und 2, Abb. 1). Das Spektrum des Cäsiumsalzes weist Unterschiede auf. Außer den Banden der V—O erscheinen im Gebiet über 600 cm^{-1} Banden, die Schwingungen der verzerrten tetraedrischen Gruppe PO_4 zugeordnet werden können.

Auf Grund der angeführten Tatsachen, können „Luteo“-Verbindungen von Vanadin(V) und Phosphor(V) als Tetravanadatodiphosphate(2-) angesehen werden. Diese Verbindungen werden wahrscheinlich, so wie die Hexavanadate, eine polymere Schichtstruktur haben.

Literatur

1. Ladwig, G., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **338**, 266 (1965).
2. Rosenheim, A. und Yang, K. H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **129**, 181 (1923).
3. Ivakin, A. A. und Fotijev, A. A., *Tr. Inst. Khim. UFAN UdSSR* **24**, 150 (1971).
4. Evans, H. T., Jr., und Block, S., *Inorg. Chem.* **5**, 1808 (1966).
5. Žúrková, L., Ulická, L. und Dillinger, M., *Proc. 5th Conf. Coord. Chem.*, S. 285. Smolenice—Bratislava 1974.

Übersetzt von T. Guttmanová