

PRÍSPEVOK KU KRYŠTALOCHEMII POLYVANADIČNANOV,
VANÁDOVÝCH BRONZOV A V_2O_5 *

FRANTIŠEK HANIC

Oddelenie anorganickej chémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied
v Bratislave

Existencia vanadylových iónov $(VO_2)^+$ v roztokoch bola už skôr dokázaná [1, 2]. Vanadylové ióny existujú v širokej oblasti pH a ich stálosť umožnila presne zmerať ich termodynamické vlastnosti [1]. Podobné ióny pri fosfore a arzéne nevznikajú. Hoci niektoré kryštalové štruktúry polyvanadičnanov, ako aj kysličníka vanadičného V_2O_5 vykazujú značné rozdiely v porovnaní s odpovedajúcimi zlúčeninami fosforu a arzénu, neuvažovala sa doteraz pri vysvetľovaní týchto rozdielov prítomnosť vanadylových iónov. Rad cenných údajov, ktoré v posledných rokoch priniesla röntgenová štruktúrna analýza o usporiadaní atómov v kryštalových štruktúrach zlúčenín vanádu, dovoľuje robiť nové závery o povahe väzieb v týchto štruktúrach.

Experimentálne údaje o medziatómových vzdialenostiach

Röntgenová štruktúrna analýza ukázala pri metavanadičnane amónnom NH_4VO_3 [3, 4] a draselnom KVO_3 [5] reťazcovitú štruktúru pyroxénového typu. Každý atóm vanádu je tetraedricky obklopený štyrmi atómami kyslíka. Tetraédre VO_4 tvoria priamy reťazec, v ktorom sú vždy dva z kyslíkov tetraédra spoločné dvom susedným tetraédrom (obr. 1).

Medziatómová vzdialenosť $V-O$ pre kyslíky viazané do reťazca je 1,80 Å, pre kyslíky, ktoré nie sú viazané v reťazci, 1,67 Å pri KVO_3 a 1,65 Å pri NH_4VO_3 . Väzbu medzi jednotlivými reťazcami obstarávajú katióny K^+ , resp. NH_4^+ .

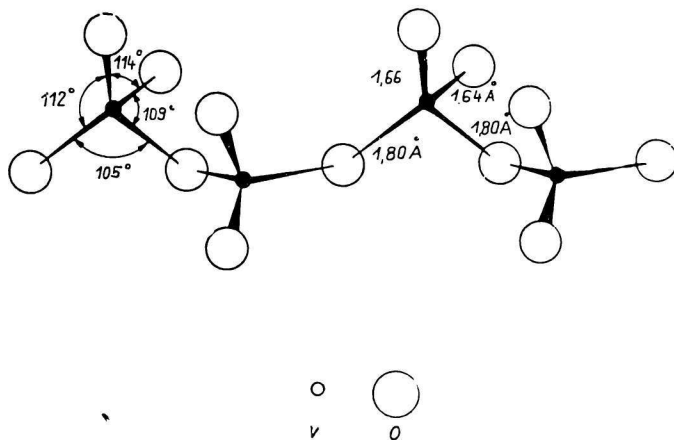
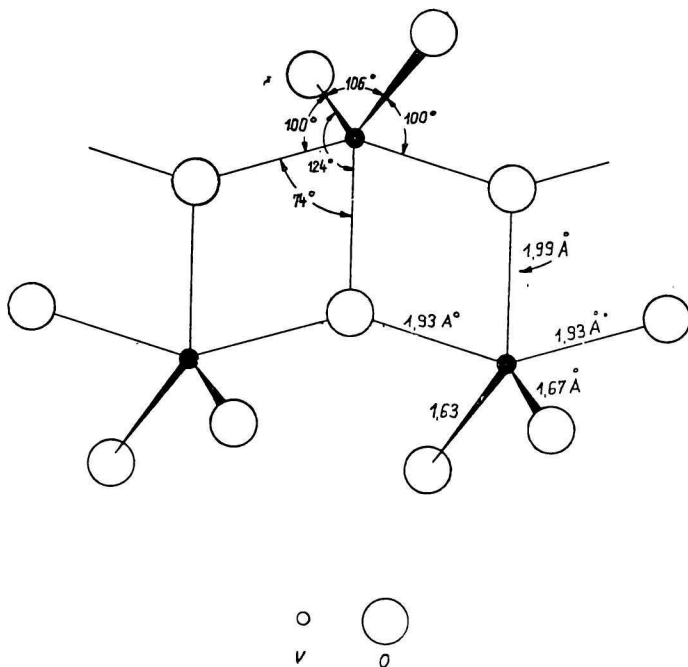
V štruktúre $KVO_3 \cdot H_2O$ [6] je každý atóm vanádu koordinovaný piatimi kyslíkmi vo forme deformovanej trigonálnej bipyramídy. Z polyédrov VO_5 vytvára sa v smere osi rastu kryštálu reťazec, v ktorom majú polyédre spoločné hrany. Takto vznikajú dvojité reťazce, ktoré pri polyfosfátoch a polyarzenátoch nemajú obdobu (obr. 2).

Dve z medziatómových vzdialeností $V-O$ polyédra VO_5 sú kratšie: 1,63 Å, resp. 1,67 Å a väzby zvierajú uhol 106°. Ďalšie tri medziatómové vzdialenosti sú: 1,93 Å, 1,93 Å a 1,99 Å.

Reťazce polyédrov VO_5 sú navzájom viazané prostredníctvom katiónov K^+ .

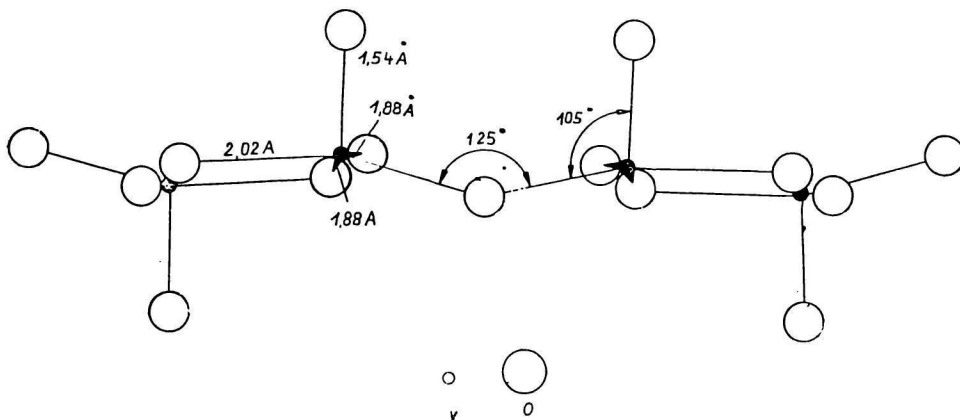
Štruktúra $KVO_3 \cdot H_2O$ je nestála a pri rozpráškovaní v trecej miske, ako aj pri styku kryštálov s kryštalizačným lúhom prechádza na bezvodý KVO_3 .

* Prednesené na medzinárodnej konferencii o využití röntgenovej štruktúrnej analýzy na riešenie chemických problémov v Berlíne 26. marca 1958.

Obr. 1. Reťazec tetraédrov VO_4 v štruktúre KVO_3 a NH_4VO_3 .Obr. 2. Reťazec polyédrov VO_5 v štruktúre $\text{KVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Pri V_2O_5 [7] existujú podobné dvojité reťazce ako pri $\text{KVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, vytvárané polyédrami VO_5 . Tieto však majú spoločné kyslíky, takže vzniká sieť väzieb v rovinách kolmých na os b (obr. 3).

Z piatich kyslíkov, ktoré koordinujú vanád, jeden je vzdialený od vanádu 1,54 Å, druhý, ktorý je súčasne spoločný ďalšiemu vanádu, 1,77 Å. Ďalšie dva kyslíky, ktoré sprostredkujú väzbu medzi reťazcami, sú od vanádu vo vzdialenosti 1,88 Å, zatiaľ čo piaty kyslík je vo vzdialenosti 2,02 Å. Najbližší kyslík zo susednej siete je od vanádu vzdialený 2,81 Å a sprostredkuje slabú väzbu medzi jednotlivými vrstvami. Kryštály V_2O_5 sú dokonale štiepatelné v smere kolmom na os b .



Obr. 3. Vrstvy polyédrov VO_5 v štruktúre V_2O_5 .

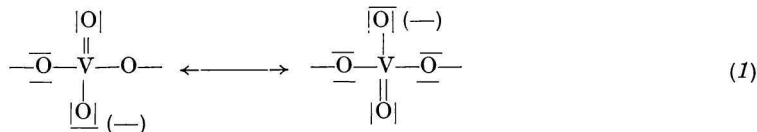
Pri vanádových bronzoch sú známe štruktúry $Na_{2-x}V_6O_{15}$ [8], $K_{0,33}V_2O_5$ [9] a $Li_{1+x}V_3O_8$ [10]. Tieto štruktúry pozostávajú z deformovaných oktaédrov VO_6 , resp. trigonálnych bipyramíd VO_5 , ktoré majú spoločné hrany alebo rohy a vytvárajú štruktúry s jednosmernými tunelmi. Tieto tunely sú obsadené príslušnými kationmi. Množstvo kationov je premenlivé a elektroneutralita štruktúry sa dosahuje zmenou mocenstva vanádu. Pre všetky štruktúry tohto druhu je charakteristické, že z kyslíkov polyédra sa jeden alebo dva kyslíky nachádzajú v kratšej vzdialenosti 1,56—1,80 Å, kým ostatné kyslíky sú od vanádu podstatne ďalej vzdialené: 1,88—2,16 Å. Šiesty kyslík, ktorý koordinuje vanád, nachádza sa vo vzdialenosti 2,26—2,36 Å. Kyslíky vzdialené od vanádu 1,56 až 1,59 Å koordinujú vždy len jeden vanád.

Diskusia

Na vysvetlenie štruktúrnych zvláštností zlúčenín vanádu použila sa teória o povahe väzieb v tetraedrickom usporiadaní [11]. Podľa tejto teórie sú väzby v tetraedrickom usporiadaní kovalentnej povahy, pričom medziatómové vzdialenosti $M-O$ centrálneho atómu M od kyslíka O sa menia s násobnosťou väzby. Rozdiely vzdialeností $M-O$ v tetraedrickom usporiadaní nepresahujú však hodnotu 0,2 Å. Podľa tejto teórie udáva sa pre jednoduchú väzbu $V-O$ hodnota 1,77 Å, pre dvojité väzby $V=O$ 1,57 Å. V štruktúrach KVO_3 a

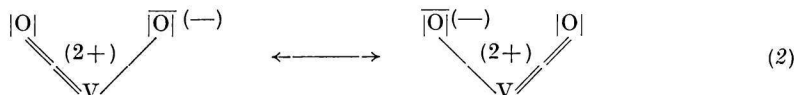
NH_4VO_3 sú kyslíky v tetraédri VO_4 viazané k vanádu väzbami kovalentnej povahy, a to kyslíky, viažúce navzájom tetraédre VO_4 , jednoduchou väzbou a zostávajúce dva kyslíky väzbou o násobnosti 1,5.

Povahu väzieb v tetraédri VO_4 znázorňuje štruktúrny vzorec:



V štruktúre $\text{KVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sú viazané k vanádu kovalentnou väzbou iba dva kyslíky, ktoré vytvárajú izolovanú skupinu $(\text{VO}_2)^+$. Tretí kyslík je viazaný k skupinám $(\text{VO}_2)^+$ väzbami iónovej povahy, pri ktorých sa však musí predpokladať značná polarizácia. Každý ión O^{2-} je koordinovaný tromia iónmi $(\text{VO}_2)^+$ a opačne.

Štruktúra iónu $(\text{VO}_2)^+$ môže sa znázorniť štruktúrnym vzorcom:



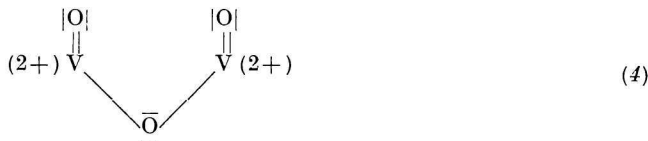
Medziatómové vzdialenosti V—O v skupine $(\text{VO}_2)^+$ (1,63 Å a 1,67 Å), ako aj väzbový uhol väzby O—V—O 105° vylučuje štruktúru $(\text{O}=\text{V}=\text{O})^+$.

Štruktúra iónu $(\text{VO}_2)^+$ vedie k asymetrickému rozdeleniu náboja v skupine:



Takéto asymetrické rozdelenie náboja v skupine $(\text{VO}_2)^+$ vysvetľuje aj jej sklon k vytváraniu kondenzovaných reťazcov.

V štruktúre V_2O_5 sa kondenzujú dve skupiny $(\text{VO}_2)^+$ na ión $(\text{V}_2\text{O}_5)^{4+}$ so štruktúrou



Uhol O—V—O je 105° a zhoduje sa s väzbovým uhlom v ióne $(\text{VO}_2)^+$, uhol V—O—V je 125° . Zostávajúce dva kyslíky sú v štruktúre V_2O_5 viazané k skupine $(\text{V}_2\text{O}_3)^{4+}$ iónovými väzbami.

Štruktúra vanádových bronzov je oniečo komplikovanejšia. Časť atómov vanádu je v týchto štruktúrach redukovaná. Porovnanie medziatómových

vzdialeností poukazuje okrem spomenutých vanadylových iónov aj na prítomnosť iónov $(V=O)^{n+}$.

Ďakujem prof. dr. E. Thilovi za jeho záujem o prácu a za povzbudzovanie pri rozvíjaní kryštalochemických úvah.

Súhrn

Medziatómové vzdialenosti a väzbové uhly v niektorých polyvanadičnanoch, vanádových bronzoch a V_2O_5 poukazujú na prítomnosť iónov $(VO_2)^+$, $(V_2O_3)^{4+}$ a $(VO)^{n+}$. Hodnotí sa štruktúra týchto iónov.

ЗАМЕТКА К КРИСТАЛЛОХИМИИ ПОЛИВАНАДАТОВ, ВАНАДИЕВЫХ БРОНЗ И V_2O_5

ФРАНТИШЕК ГАНИЦ

Отделение неорганической химии Химического института Словацкой Академии Наук
в Братиславе

Выводы

Междуатомные расстояния и междувалентные углы у некоторых поливанадатов, ванадиевых бронз и V_2O_5 указывают на присутствие ионов $(VO_2)^+$, $(V_2O_3)^{4+}$ и $(VO)^{n+}$. В работе оценивается структура этих ионов.

BEITRAG ZUR KRISTALLCHEMIE VON POLYVANADATEN, VANADIUMBRONZEN UND V_2O_5

FRANTIŠEK HANIC

Abteilung für anorganische Chemie des Chemischen Instituts an der Slowakischen
Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Die interatomaren Abstände und Valenzwinkel in einigen Polyvanadaten, Vanadiumbronzonen und im Vanadpentoxid V_2O_5 deuten auf die Anwesenheit der Ionen $(VO_2)^+$, $(V_2O_3)^{4+}$ und $(VO)^{n+}$ hin. Der Autor bewertet die Struktur dieser Ionen.

LITERATÚRA

1. LaSalle M. J., Cobble J. W., J. Phys. Chem. 59, 519 (1955).
2. Rossotti F. J. C., Rossotti H., J. Inorg. Nuclear Chem. 2, 201 (1956).
3. Lukesh J. S., Program and Abstracts American Crystallographic Association, 1951, 21.
4. Syneček V., Hanic F., Českoslov. čas. fys. 4, 5 (1954).
5. Petrášová M., Mađar J., Hanic F., Chem. zvesti 12, 410 (1958).
6. Christ C. L., Clark J. R., Evans H. T. Jr., Acta Cryst. 7, 801 (1954).
7. Byström A., Wilhelmi K. A., Brotzen O., Acta Chem. Scand. 4, 1114 (1950).
8. Wadsley A. D., Acta Cryst. 8, 695 (1955).
9. Ozerov R. P., Golfer G. A., Ždanov G. S., Kristallografija 2, 217 (1957).
10. Wadsley A. D., Acta Cryst. 10, 261 (1957).
11. Hanic F., Chem. zvesti 10, 268 (1956).