NOTIZEN

Hydrothermale Synthese von VO(OH)

Hydrothermal Synthesis of VO(OH)

E. SCHWARZMANN u. R. BIRKENBERG

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen
(Z. Naturforsch. **27 b**, 76 [1972]; eingegangen am 5. November 1971)

Bei der hydrothermalen Behandlung eines Gemisches von $\text{VH}_{1.3}$ und V_2O_5 in einem der Oxidationsstufe von dreiwertigem Vanadin entsprechenden Verhältnis entsteht VO(OH). Dieses Hydroxid kristallisiert in der Raumgruppe Pbnm und ist isostrukturell mit Diaspor $\text{AlO}(\text{OH})$ ¹.

Aus früheren Veröffentlichungen geht hervor, daß bei der Zugabe von Lauge zu V(III)-salzlösungen ein flockiger amorpher grüner Niederschlag von V(III)-oxidhydrat sich bildet, der infolge Oxidation rasch braun wird und noch nicht charakterisiert worden ist². Auf hydrothermale Wege gelang es nun erstmalig, ein kristallines V(III)-hydroxid zu erhalten. Zur Darstellung von VO(OH) wird V_2O_5 (reinst, Merck) und $\text{VH}_{1.3}$ (Alfa Inorganics) in einem der Oxidationsstufe von dreiwertigem Vanadin entsprechenden Verhältnis sehr sorgfältig gemischt und unter Luftausschluß in

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. SCHWARZMANN, Anorgan.-Chem. Institut der Universität Göttingen, D-3400 Göttingen, Hospitalstr. 8/9.

¹ E. SCHWARZMANN, Z. Naturforsch. **24 b**, 1104 [1969].

² O. GLEMSE, Angew. Chem. **73**, 785 [1961].

³ T. EVANS, JR., u. S. BLOCK, Amer. Mineralogist **38**, 1242 [1953].

einem an den Enden zugeschweißten Feingoldrohr mit Wasser in großem Überschuß in einem Temperaturbereich von 300 bis 340 °C bei 6000 Atm. zwei Wochen lang hydrothermal behandelt. Die entstehende polykristalline Substanz ist schwarz. Nach der chemischen Analyse ist die Zusammensetzung des über Phosphor-pentoxid getrockneten Präparats $\text{VO}_{1.50} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Röntgen-aufnahmen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren zeigen, daß sich alle Beugungsreflexe orthorhombisch indizieren lassen. Visuell gleicht das Pulverdiagramm in bezug auf Lage und Intensitäten der Beugungslinien jenem von Goethit $\text{FeO}(\text{OH})$. Die Raumgruppe ist Pbnm (D_{2h}^{16}). Die Gitterkonstanten betragen $a = 4,61 \text{ \AA}$, $b = 10,06 \text{ \AA}$ und $c = 2,82 \text{ \AA}$. VO(OH) ist somit isotyp mit Diaspor $\text{AlO}(\text{OH})$, Goethit $\text{FeO}(\text{OH})$ und dem Mineral Montroseit mit der Idealformel $(\text{V}, \text{Fe})\text{O}(\text{OH})$ ³. Im IR-Spektrum treten Banden bei 3060 (ν_{OH}), 925 (δ_{OH}), 840 (δ_{OH}), 650 ($\nu_{\text{V-O}}$), 480 ($\nu_{\text{V-O}}$) und 385 ($\nu_{\text{V-O}}$) cm^{-1} auf. Aus der Lage der OH-Banden im IR-Spektrum ergibt sich ein O(H) ... O-Abstand von ca. 2,7 Å⁴. Unter hydrothermalen Bedingungen wandelt sich VO(OH) oberhalb 400 °C bei 6000 Atm. in V_2O_5 (Raumgruppe $R\bar{3}c$) um. Es ist unlöslich in konzentrierter Salzsäure. An der Luft erfolgt langsame Oxidation zu $\text{VO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir sehr für ihre Unterstützung.

⁴ E. SCHWARZMANN u. H. SPARR, Z. Naturforsch. **24 b**, 8 [1969].

Zur Lage der $\nu_1(\text{A}_1)$ -Schwingung in den IR-Festkörperspektren von Orthovanadate¹

The Position of the $\nu_1(\text{A}_1)$ Vibration in the i.r. Spectra of Crystalline Orthovanadates

ENRIQUE J. BARAN und PEDRO J. AYMONINO

Cátedra de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, La Plata (Argentinien)

(Z. Naturforsch. **27 b**, 76—78 [1972]; eingegangen am 6. Oktober 1971)

Bei unseren Untersuchungen von IR-Festkörperspektren verschiedener Tetroxometallate des Typs $\text{M}_3(\text{MO}_4)_2$ fiel uns auf, daß in einigen Fällen keine Bande, die der symmetrischen Valenzschwingung [$\nu_1(\text{A}_1)$] des Tetraeders zuzuschreiben wäre, zu beob-

achten war, obwohl diese Schwingung auf Grund einfacher „Site-Symmetrie“-Betrachtungen auftreten müßte (vgl. z. B. l. c.²⁻⁶). Natürlich muß man dabei die Tatsache berücksichtigen, daß diese Schwingung im freien Tetraeder inaktiv ist und dadurch nur mit geringer Intensität auftreten sollte. Ein anderer ungünstiger Faktor ist auch noch in den meisten untersuchten Fällen die besondere Breite der $\nu_3(\text{F}_2)$ -antisymmetrischen Valenzschwingungs-Komponenten.

Da wir uns derzeit mit der Untersuchung verschiedener Vanadate beschäftigen und um einige Aspekte unserer IR-Messungen besser deuten zu können, erschien es uns wichtig, definitive Klarheit über die Lage der ν_1 -Schwingung in den Festkörperspektren von Orthovanadaten der Formel $\text{M}_3(\text{VO}_4)_2$ zu erhalten.

Die Versuche wurden an den entsprechenden Sr- und Ba-Salzen gemacht. In diesen Verbindungen müßte an Hand der „Site-Symmetrie“-Regeln ν_1 aktiv sein und ν_3 zweifach aufspalten (vgl. l. c.^{2,4}). Da man in den

Reprints request to Prof. Dr. E. J. BARAN, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Calle 47 esq. 115, La Plata, Argentina.

IR-Spektren, wie gesagt, die ν_1 -Bande nicht erkennen kann, erschien es interessant, eine Raman-Messung dieser Salze durchzuführen, wobei ν_1 als totalsymmetrische Schwingung die intensivste Linie ergeben müßte. Somit sollte es möglich sein, auch etwas über die Lage dieser Bande in den IR-Spektren vorauszusagen. Leider gilt aber für die Elementarzellen beider Kristalle das Alternativverbot, und dadurch haben die IR- und Raman-Banden z. T. sehr unterschiedliche Werte⁶, so daß sich im Prinzip keine direkten Vergleiche zwischen beiden Spektren machen lassen.

Dadurch haben wir uns entschlossen, das Problem auf andere Weise und direkt mittels IR-Spektroskopie zu klären. Da $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ und $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ mit den entsprechenden Orthophosphaten isostrukturell sind^{7,8}, erschien es möglich, eine Reihe von $\text{VO}_4^{3-}/\text{PO}_4^{3-}$ -Mischkristallen herzustellen und IR-spektroskopisch zu untersuchen. Eine zur Isolierung ausreichende Verdünnung im Kristall sollte es möglich machen, die inneren Schwingungen ohne jede Korrelationsfeld-Effekte zu beobachten (vgl. z. B. l. c.⁹), d. h., daß sich in den Spektren allein die nach den „Site-Symmetrie“-Regeln zu erwartenden Banden zeigen müßten und diese wahrscheinlich auch besser definiert und ausgeprägter auftreten sollten.

Zu diesem Zwecke haben wir also eine Reihe von Mischkristallen in den Systemen $\text{Sr}[\text{PO}_4, \text{VO}_4]_2$ und $\text{Ba}_3[\text{PO}_4, \text{VO}_4]_2$ hergestellt. Für unsere Messungen erwiesen sich diejenigen mit der Zusammensetzung $\text{M}_3[(\text{PO}_4)_{1.7}(\text{VO}_4)_{0.3}]$ am günstigsten. Bei dieser und ähnlichen Verdünnungen kann man deutlich die drei erwarteten Banden im Bereich der V—O-Valenzschwingungen erkennen. Abb. 1 zeigt ein typisches Spektrum in diesem Bereich. Zum Vergleich wurde auch dasjenige des reinen Orthovanadats mit angegeben. Weiterhin sind in Tab. 1 die gemessenen Werte für beide (reine und verdünnte) Verbindungen zusammengestellt. Wie hieraus ersichtlich ist, sind in beiden Substanzen die Lagen der ν_3 -Komponenten im Mischkristall nicht sehr verschieden von denjenigen im reinen Kristall, während die dritte Bande, die in den Mischkristallen auftritt, die der gesuchten $\nu_1(\text{A}_1)$ -Schwingung sein müßte. Die bemerkenswerteste Tatsache ist dabei sicherlich das Auftreten dieser Bande zwischen den zwei ν_3 -Komponenten; dieses Verhalten erklärt aber jetzt auch das Fehlen der Bande in den Spektren der reinen Substanzen, wie aus Abb. 1 deutlich zu ersehen ist, wird im reinen Kristall ν_1 durch die starke E-Komponente der ν_3 -Schwingung überlagert und erst bei genügender Verdünnung, bei welcher die Banden allmählich schärfer werden, wird sie deutlich sichtbar.

Nebenbei soll noch bemerkt werden, daß in anderen reinen Orthovanadaten mit Apatitstruktur [z. B. $\text{Ba}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$, $\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}$, usw.], die wir gerade untersuchen¹⁰, die ν_1 -Bande auch zwischen zwei der ν_3 -Komponenten auftritt.

Aus den Werten von Tab. 1 ist weiterhin zu ersehen, daß alle Schwingungen den erwarteten Gang zeigen, indem die Schwingungsfrequenzen vom Sr- zum Ba-Orthovanadat abnehmen^{4, 11}.

Abb. 1. IR-Spektren von reinem $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ (oben) und von $\text{Sr}_3[(\text{PO}_4)_{1.7}(\text{VO}_4)_{0.3}]$ (unten). Gestrichelter Teil: Banden des Phosphat-Ions.

Auch das Verhältnis ν_1/ν_3 (1,01 für beide Verbindungen) stimmt gut mit den theoretischen Erwartungen überein¹², und der erhaltene Wert erfüllt diese Erwartungen noch besser als derjenige, der früher mit Raman-Lösungs-Werten berechnet wurde¹².

Um die Ergebnisse dieser Messungen genauer zu bestätigen, haben wir auch die IR-Spektren von Mischkristallen des Typs $\text{Ba}_3[(\text{PO}_4)_{0.3}(\text{VO}_4)_{1.7}]$ gemessen, d. h. die umgekehrte Verdünnung untersucht. Auch in diesen Fällen haben wir für die PO_4^{3-} -Schwingungen nur die drei zu erwartenden Banden gefunden.

Wir haben auch noch einige Versuche an den Mischkristallsystemen $\text{CrO}_4^{3-}/\text{PO}_4^{3-}$ und $\text{MnO}_4^{3-}/\text{PO}_4^{3-}$ durchgeführt, da man auch in diesen Fällen bei solchen Systemen die ν_1 -Bande beobachten müßte; bis jetzt konnten wir aber mit keiner der untersuchten Verdünnungen sichere Anzeichen für das Auftreten dieser Schwingung erbringen. Weitere Untersuchungen an diesen Mischkristallsystemen sind noch im Gange.

Experimentelles

Die reinen Orthovanadate wurden durch Festkörperreaktionen zwischen stöchiometrischen Gemischen von V_2O_5 und den entsprechenden Erdalkalicarbonaten dargestellt (vgl. l. c.⁴). Die Mischkristalle wurden auch durch Glühen geeigneter Gemische von V_2O_5 , $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4\text{H}$ und MCO_3 hergestellt. Die Reaktionstemperatur wurde langsam bis auf 600–700 °C gebracht und nach einigen Std. wurde das Produkt nochmals gut verrieben und anschließend bis auf 800–900 °C erhitzt und nochmals einige Std. auf dieser

Temperatur gehalten. Die röntgenographische Untersuchung dieser Präparate bestätigte das Vorhandensein einer kontinuierlichen Reihe von Mischkristallen. Die d -Werte der Linien nehmen, wie erwartet, bei zunehmender Substitution von P durch V ständig zu (d. h., die Elementarzelle wird ständig größer). Da die Elementarzelle jedoch in den $\text{PO}_4^{3-}/\text{VO}_4^{3-}$ -Mischkristallen immer kleiner als in dem reinen Orthovanadaten bleibt, sollte man erwarten, daß alle V—O-Schwingungen im Mischkristall bei höherer Frequenz als im reinen Kristall auftreten (vgl. z. B. l. c.¹³). Diese Erwartung ist auch tatsächlich erfüllt, wie aus Tab. 1 deutlich hervorgeht.

Die IR-Spektren wurden an KBr-Preßlingen der Festkörper unter den üblichen Bedingungen mit einem

Perkin-Elmer-457-Spektralphotometer gemessen. Messungen an Nujol-Suspensionen der Festkörper lieferten übereinstimmende Ergebnisse.

	$\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$	$\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$
rein	ν_3 : 898,820; ν_1 : ?	ν_3 : 853,803; ν_1 : ?
im Mischkristall	ν_3 : 902,836; ν_1 : 870	ν_3 : 873,816; ν_1 : 845

Tab. 1. V—O-Valenzschwingungen in den reinen Orthovanadaten und in $\text{VO}_4^{3-}/\text{PO}_4^{3-}$ -Mischkristallen.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ durchgeführt.

- ¹ IV. Mitteilung der Reihe Orthovanadate und Verwandte Verbindungen, III. Mitt.: E. J. BARAN u. P. J. AYMUNINO, Z. anorg. allg. Chem. **383**, 226 [1971].
- ² E. J. BARAN u. P. J. AYMUNINO, Spectrochim. Acta [London] **24 A**, 291 [1968].
- ³ E. J. BARAN u. P. J. AYMUNINO, Z. Naturforsch. **23 b**, 107 [1968].
- ⁴ E. J. BARAN u. P. J. AYMUNINO, Z. anorg. allg. Chem. **365**, 211 [1969].
- ⁵ E. J. BARAN u. P. J. AYMUNINO, An. Asoc. quím. argent. **56**, 91 [1968].
- ⁶ E. J. BARAN, P. J. AYMUNINO u. A. MÜLLER, in Vorbereitung.

- ⁷ W. H. ZACHARIASEN, Acta crystallogr. [Copenhagen] **1**, 263 [1948].
- ⁸ A. DURIF, Acta crystallogr. [Copenhagen] **12**, 420 [1959].
- ⁹ E. STEGER u. K. DANZER, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **68**, 635 [1964].
- ¹⁰ E. J. BARAN u. P. J. AYMUNINO, in Vorbereitung.
- ¹¹ E. J. BARAN u. P. J. AYMUNINO, An. Asoc. quím. argent. **56**, 11 [1968].
- ¹² A. MÜLLER, E. J. BARAN u. P. J. AYMUNINO, An. Asoc. quím. argent. **56**, 85 [1968].
- ¹³ H. H. ADLER, Amer. Mineralogist **49**, 1002 [1964].

Ergebnisse der Umsetzung von Chlorsulfensäuredialkylamiden mit Silber- und Quecksilber(II)-fluorid

Results of the Reaction of Chlorosulfenic Acid Dialkylamides with Silver and Mercury (II) Fluoride

F. SEEL, W. GOMBLER u. R. BUDENZ

Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Z. Naturforsch. **27 b**, 78—79 [1972]; eingegangen am 10. November 1971)

Wenn man die Dämpfe des Chlorsulfensäuredimethylamids und -diäthylamids¹ bei niederen Drucken durch eine auf 120° erwärmte Säule von Silberfluorid leitet, entstehen als einzige Produkte die entsprechenden Fluorsulfensäureamide, FSNR_2 ($\text{R} = \text{CH}_3$ bzw. C_2H_5); die Umsetzung mit Quecksilber(II)-fluorid bei 100° ergibt jedoch als Hauptprodukte Alkyliminoschwefeldifluoride, RNSF_2 . Fluorsulfensäuredialkylamide zersetzen sich in Glasgefäßen sehr rasch in Fluorsulfensäuredialkylamide und Tetraalkyldiaminodisulfane:

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. SEEL, Institut f. Anorgan. Chemie d. Univ. des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken.

Die sehr beständigen Alkyliminoschwefeldifluoride sind wahrscheinlich Zersetzungsprodukte von Dialkylaminoschwefeltrifluoriden ($\text{R}_2\text{NSF}_3 \rightarrow \text{RNSF}_2 + \text{RF}$), die sich durch eine weitergehende Fluorierung mit HgF_2 nicht aber mit AgF bilden können.

Die Molekulargrößen der Umsetzungsprodukte (R_2NSF , R_2NSOF , $\text{S}_2(\text{NR}_2)_2$, RNSF_2 , RF) wurden massenspektrometrisch ermittelt, ihr Gehalt an Wasserstoff und Fluor kernresonanzspektrometrisch (vgl. Tab. 1). Da die NMR-Daten von CH_3NSF_2 (im Gegensatz zu den Angaben über sein Massen- und IR-Spektrum) nicht mit den Literaturwerten² übereinstimmen, wurden die Alkyliminoschwefeldifluoride auch aus den entsprechenden Aminen und SF_4 dargestellt^{2,3}. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NSF}_2$ ist bisher noch nicht spektroskopisch untersucht worden.)

Alle bisher bekannt gewordenen Sulfensäurefluoride RSF zeigen deutlich, daß die chemische Verschiebung der an Schwefel gebundenen Fluoratome von der Elektronegativität der Substituenten abhängt: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSF}$: 161,5, $(\text{CH}_3)_2\text{NSF}$: 163,0, CCl_3SF : 249⁴, CFCl_2SF : 265⁴, $\text{NF}_2\text{CCl}_2\text{SF}$: 270⁵, CF_2ClSF : 297⁴, CF_3SF : 351,5⁴, $(\text{CF}_3)_2\text{CFSF}$: 361 ppm⁶ (Ref. CFCl_3). Die chemische Verschiebung der Fluoratome der Alkyliminoschwefeldifluoride ändert sich dagegen nicht sehr, wenn Perfluoralkylgruppen eingeführt werden: im Falle von CF_3NSF ist sie -52,0 ppm⁷ (bez. auf CFCl_3).