

두토니트의 합성

朴 崇 學*

독일 Göttingen 대학교
(1973. 6. 29 접수)

Synthese von Duttonite $\text{VO}(\text{OH})_2$

Rohak Bak*

Anorganisches Institut der Universität Göttingen, Deutschland.

(Received June 29, 1973)

요 약. V_2O_5 를 SO_2 로 환원해서 얻은 $\text{VO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 수열 처리하여 (250°C , 3200 atm) 처음으로 자연에 존재하는 두토니트 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 가 결정 상태로 합성되었다. 한 Einheitszelle에 4개의 Formeleinheit가 존재하고 Raumgruppe C_2/c 인 monoklin 수산화물의 격자 상수는 다음과 같다.

$$a=8.78 \text{ \AA}, b=3.94 \text{ \AA}, c=5.95 \text{ \AA}, \beta=90^\circ 41'$$

따라서 이미 알려진 $\text{VO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 는 다른 조성과 구조를 가진 화합물로 인정된다.

Zusammenfassung. Durch hydrothermale Behandlung wurde das Mineral Duttonit von einem rosafarbenen 4-wertigenvanadin Aquoxid ($\text{VO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) synthetisiert und davon wurden Einkristalle gezüchtet.

Das monokline Hydroxid kristallisiert in der Raumgruppe C_2/c . Es befinden sich vier Formeleinheiten in der Einheitszelle. Die Abmessungen der Elementarzelle betragen; $a=8.78 \text{ \AA}$; $b=3.94 \text{ \AA}$; $c=5.95 \text{ \AA}$; $\beta=90^\circ 41'$.

Einleitung

Ein rosafarbenes Vanadinaquoxid der Oxidationsstufe IV $\text{VO}(\text{OH})_2$ wird durch die Reduktion einer V_2O_5 -Suspension mit Schwefeldioxid¹ und verschiedenen anderen Methoden²⁻⁷ hergestellt. Die Mineralien der gleichen Oxidationsstufe treten mit wechselnden Bindungsarten des Wasserstoffs in der Natur als Duttonit und Doloresit auf⁸⁻¹¹. Das Mineral Duttonit wurde von E. Schwarzmann und Mitarbeitern durch Hydro-

thermalbehandlung von rosa $\text{VO}(\text{OH})_2$.

In der vorliegenden Arbeit wird die Gewinnung von Einkristallen aus rosa $\text{VO}(\text{OH})_2$ durch das Hydrothermalverfahren beschrieben und die Identität des Präparates durch röntgenographische, und IR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt.

In Abb. 1 und 2 sind die Kristallstruktur und Kristallform des in der Natur vorliegenden Duttonits gezeigt¹⁰⁻¹¹.

Experiment

Rosafarbenes Vanadin(IV)-Aquoxid ($\text{VO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). In einen Erlenmeyerkolben gibt man 2g

* Chemisches Institut der Kyung Hee Universität, Seoul, Korea.

V_2O_5 (reinst, Merck) in 500 ml bidestilliertes Wasser und leitet in der Wärme langsam SO_2 ein.

Nach etwa fünf Stunden ist die Reduktion beendet. Die entstandene blaue Lösung wird im Stickstoffstrom durch Erhitzen konzentriert, wobei ein rosafarbenes Pulver ausfällt¹.

Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag ca. sechsmal mit frisch bidestilliertem Wasser durch Zentrifugieren sulfatfrei gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Hydrothermalbehandlung vom rosafarbenen produkt. Das nach oben hergestellte rosa-

farbene Produkt wird in einem an den Enden zugeschweissten Goldrohr (1/3 Substanz und 2/3 bidestilliertes Wasser) bei 250 °C und 3200 atm während 28 Tagen hydrothermal behandelt. Die entstandene Probe wird einige Tage in der Trockenbox unter Luftausschluss getrocknet.

Es bildet sich ein tiefbrauner Duttonit als einzige Phase. Man findet kleinere aggregierte Kristalle mit glänzenden Flächen. Bei Auswaschen mit bidestilliertem Wasser entsteht keine Suspension der anderen Phase. Wahrscheinlich geht das rosafarbene $VO_2 \cdot H_2O$ vollständig in Duttonit $VO(OH)_2$ über.

Ergebnisse der Untersuchungen

IR-spektrum. Die Abbildung 5 zeigt das IR-Spektrum des durch Hydrothermalbehandlung von rosa $VO(OH)_2$ präparierten Duttonits. Bei 3040cm^{-1} liegt eine sehr breite Bande vor, die den OH-Valenzschwingungen zugeordnet wird. Die Vanadylbande ($V=O$) tritt im Bereich von 900 bis 1000cm^{-1} unverändert auf.

Da das Ergebnis des IR-Spektrums von Duttonit mit dem der Einkristallaufnahme übereinstimmt, kann es mit Sicherheit als $VO(OH)_2$ formuliert werden (Abb. 3).

Pulveraufnahmen nach Debye-Scherrer. In der Table ist die Aufnahme des aus dem rosafarbenen Produkt synthetisierten Duttonit mit der des Minerals Duttonit¹⁰ zusammengestellt.

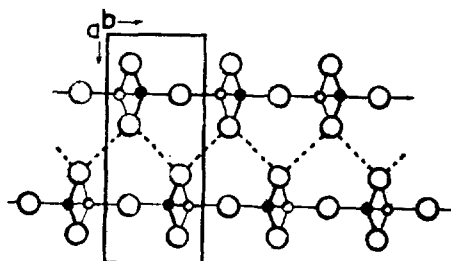


Abb. 1. Kristallstruktur von Duttonit
 ○; Sauerstoff, ○ • Vanadin,
 ---; Wasserstoffbrückenbindung



Abb. 2. Kristallform von Duttonit

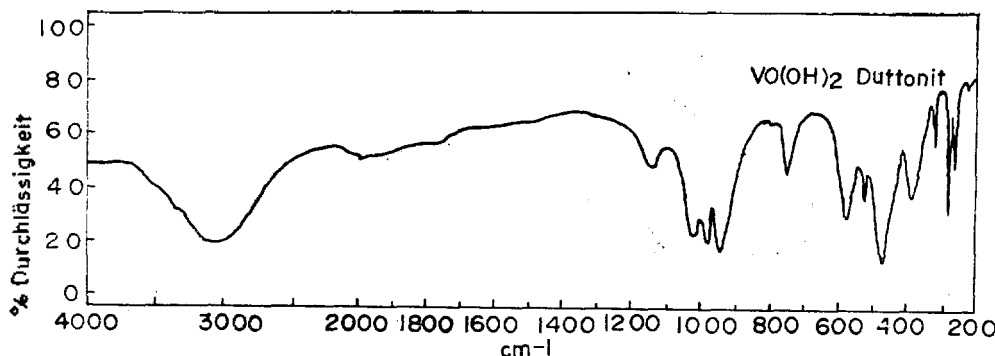


Abb. 3. Hellbraunes $VO_2 \cdot H_2O$ [in C_6]

Table Synth. Duttonit aus rosa

	VO(OH) ₂			Mineral Duttonit			
	<i>d</i> Å	2θ	<i>l</i>	<i>d</i> Å	2θ	<i>l</i>	<i>hkl</i>
1	4.39	20.20	<i>sst</i>	4.40	20.16	100	200
2	3.60	24.70	<i>st</i>	3.16	24.64	85	110
3	3.29	27.10	<i>s</i>	3.29	27.08	13	011
4	2.99	29.80	<i>ss</i>	2.98	29.96	7	002
5	2.62	34.20	<i>s</i>	2.64	33.92	13	$\bar{2}11$
6	2.48	36.20	<i>m</i>	2.48	36.19	15	$\bar{2}02$
7	2.453	36.60	<i>m</i>	2.454	36.59	15	202
8	2.199	41.00	<i>ss</i>	2.202	40.95	7	400
9	1.972	45.98	<i>m</i>	1.974	45.94	15	020
10	1.857	49.00	<i>ss</i>	1.860	48.92	5	$\bar{3}12$
11	1.834	49.59	<i>m</i>	1.838	49.55	20	$\bar{4}11$
12	1.802	50.60	<i>sss</i>	1.801	50.64	3	220
13	1.779	51.30	<i>ss</i>	1.779	51.31	7	$\bar{4}02$
14	1.757	52.00	<i>ss</i>	1.759	51.94	7	402
15	1.656	55.70	<i>sss</i>	1.656	55.44	3	$\bar{2}13$
16	1.638	56.10	<i>sss</i>	1.639	56.06	3	213
17	1.607	57.30	<i>sss</i>	1.611	57.12	3	510
18	1.579	58.38	<i>ss</i>	1.580	58.35	7	$\bar{3}21$
19	1.538	60.10	<i>sss</i>	1.542	59.94	3	$\bar{2}22$
20	1.488	62.37	<i>ss</i>	1.491	62.21	5	004

Die Übereinstimmung ist deutlich zu erkennen.

Einkristallaufnahme. Die genaue Erfassung der Gitterkonstanten wurde durch ein Computergesteuertes "Hilger und Watts-Vierkreisdeffraktometer" ausgeführt.

Ein unter dem Mikroskop ausgesuchter Einkristall wurde in einem 0.1 mm-Lindenannröhrchen in Siegellack eingebettet und im Röntgenstrahl entsprechend justiert.

In die Auswertung aufgenommen wurden die Reflexe:

$$020; 0\bar{2}0; 00\bar{4}; 402; 40\bar{2}$$

Daraus ergibt sich die Raumgruppe.

$$C_{2v}C_{2h}^2$$

Für die Dimensionen der monoklinen Elementarzelle erhält folgende Werte:

$$a=8.78 \text{ \AA}; \quad \alpha=89^\circ 58'$$

$$b=3.94 \text{ \AA}; \quad \beta=90^\circ 41'$$

$$c=5.95 \text{ \AA}; \quad \gamma=89^\circ 56'$$

Die Gitterkonstanten des VO(OH)₂, das durch die beschriebene Behandlung synthetisiert wurde, stimmen mit denen des Minerals Duttonit¹⁰ gut überein; die $a=8.80$; $b=3.95$; $c=5.96 \text{ \AA}$ und $\beta=90^\circ 40'$ betragen.

Schlussbemerkung

In den Lehrbüchern ist ein rosafarbenes Produkt beschrieben als VO(OH)₂, das unter den normalen Bedingungen synthetisiert wird. Die Formulierung kann anderes verbessert werden, wahrscheinlich sind dabei nach IR-Spektrum noch Aquoxidhydroxide V₂O₃(OH)₂·H₂O vorhanden, doch können hierüber weitere Experimente Aufschluss gehen.

Betragen

Herrn Professor Dr. E. Schwarssmann danke
ich seh für die Förderung dieser Arbeit.

Literaturverzeichnis

1. O. Glemser und E. Schwarzmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 278, 249(1955).
2. G. Gain und C.R. Hebd., *Sci. Acad.*, 146, 403 (1908).
3. J.J. Berzelius, *Ann. Chim.*, 22, 1(1831).
4. J.K. Crow, *J. Chem. Soc. (London)* 30, 454 (1876).
5. J. Meyer und M. Aulich, *Z. Anorg. Allg. Chemie*, 194, 278(1930).
6. M. Kranz, *Chem. Stosowane (2)* 7, 237(1963).
7. A. Piccini and L. Mavino, *Z. Anorg. Allg. Chemie* 33, 53(1902)
8. H. T. Evans and M. E. Mrose, *Amer. Min.*, 40, 861 (1955)
9. M.E. Thomson, and C.H. Roch and Meyrowitz, *Amer. Min.*, 42, 455(1957)
10. T.W. Stern, L.R. Stief and H. T. Evans and A.M. Sherwood, *Amer. Min.*, 42, 587(1957).
11. H.T. Evans and M.E. Mrose *Acta. Cryst.*, 11, 56(1958).