DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(Journal of the Korean Chemical Society)
Vol. 17, No. 6, 1973
Printed in Republic of Korea

두토니트의 합성

朴 魯 學*

독일 Götingen 대학교

(1973. 6. 29 접수)

Synthese von Duttonite $VO(OH)_2$

Rohak Bak*

Anorganisches Institut der Universität Götingen, Deutschland.

(Received June 29, 1973)

요 약. V_2O_5를 SO_2로 환원해서 얻은 $VO_2 \cdot H_2O$를 수열 처리하여 (250 °C, 3200 atm) 처음으로 자연에 존재하는 두토니트 $VO(OH)_2$가 결정 상태로 합성되었다. 한 Einheitzelle에 4개의 Formeleinheit가 존재하고 Raumgruppe C_2/c인 monoklin 수산화물의 격자 상수는 다음과 같다.

$$a=8.78\,\text{Å},\ b=3.94\,\text{Å}\ c=5.95\,\text{Å},\ \beta=90\,°41'$$

따라서 이미 알려진 $VO_2 \cdot H_2O$는 다른 조성과 구조를 가진 화합물로 인정된다.

Zusammenfassung. Durch hydrothermale Behandlung wurde das Mineral Duttonit von einem rosafarbenen 4-wertigenvanadin Aquoxid ($VO_2 \cdot H_2O$) synthesiert und davon wurden Einkristallu gezüchtet.

Das monokline hydroxid kristallisiert in der Raumgruppe C_2/c. Es befinden sich vier formeleinheiten in der Einheitszelle. Die Abmessungen der Elementarzelle betragen; $a=8.78$ Å; $b=3.94$ Å; $c=5.95$ Å; $\beta=90°41'$.

Einleitung

Ein rosafarbenes Vanadinaquoxid der Oxidationsstufe IV $VO(OH)_2$ wird druch die Reduktion einer V_2O_5–Suspension mit Schwefeldioxid[1] und verschiedenen anderen Methoden[2~7] hergestellt. Die Mineralien der gleichen Oxidationsstufe treten mit wechselnden Bindungsarten des Wasserstoffs in der Natur als Duttonit und Doloresit auf [8~11]. Das Mineral Duttonit wurde von E. Schwarzmann und Mitarbeitern durch Hydrothermalbehandlung von rosa $VO(OH)_2$.

In der vorliegenden Arbeit wird die Gewinnung von Einkristallen aus rosa $VO(OH)_2$ 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 gezeigt[10~11].

Experiment

Rosafarbenes Vanadin(IV)-Aquoxid ($VO_2 \cdot H_2O$). In einen Erlenmeyerkolben gibt man 2g

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

V_2O_5 (reinst, Merck) in 500 m*l* 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 ausfällt[1].

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

Hydrothermalbehandlung vom rosafarbenen produkt. Das nach oben hergestellte rosafarbene 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 Kristallemit glänzenden Flächen. Bein Auswachen mitbidestilliertem Wasser entsteht keine Suspension der anderen Phase. Wahrscheinlich geht das rosafarbene $VO_2 \cdot H_2O$ vollständig in Duttonit $VO(OH)_2$ über.

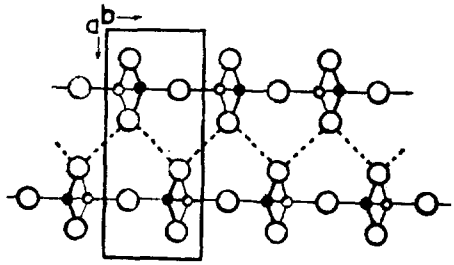


Abb. 1. Kristallstruktur von Duttonit
○ ; Sauerstoff, ○ • Vanadin,
···· ; Wasserstoffbrük-kenbindung

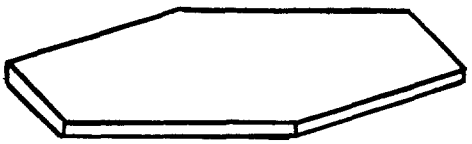


Abb. 2. Kristallform von Duttonit

Eregbnisse 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 1000 cm^{-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 syntheisierten Duttonit mit der des Minerals Duttonit[10] zusammengestellt.

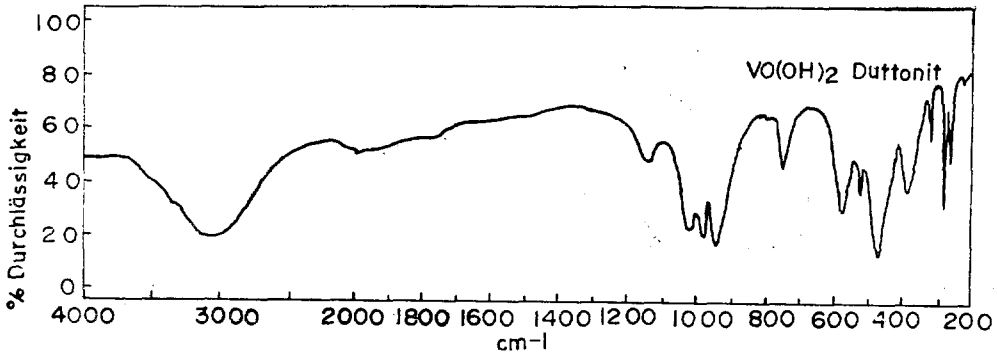


Abb. 3. Hellbraunes $VO_2 \cdot H_2O$ [in CsJ]

Table Synth. Duttonit aus rosa

	$VO(OH)_2$			Mineral Duttonit			
	d Å	2θ	I	d Å	2θ	I	hkl
1	4.39	20.20	*sst*	4.40	20.16	100	200
2	3.60	24.70	*st*	3.16	24.64	85	110
3	3.29	27.10	*s*	3.29	27.08	13	011
4	2.99	29.80	*ss*	2.98	29.96	7	002
5	2.62	34.20	*s*	2.64	33.92	13	$\bar{2}11$
6	2.48	36.20	*m*	2.48	36.19	15	$\bar{2}02$
7	2.453	36.60	*m*	2.454	36.59	15	202
8	2.199	41.00	*ss*	2.202	40.95	7	400
9	1.972	45.98	*m*	1.974	45.94	15	020
10	1.857	49.00	*ss*	1.860	48.92	5	$\bar{3}12$
11	1.834	49.59	*m*	1.838	49.55	20	$\bar{4}11$
12	1.802	50.60	*sss*	1.801	50.64	3	220
13	1.779	51.30	*ss*	1.779	51.31	7	$\bar{4}02$
14	1.757	52.00	*ss*	1.759	51.94	7	402
15	1.656	55.70	*sss*	1.656	55.44	3	$\bar{2}13$
16	1.638	56.10	*sss*	1.639	56.06	3	213
17	1.607	57.30	*sss*	1.611	57.12	3	510
18	1.579	58.38	*ss*	1.580	58.35	7	$\bar{3}21$
19	1.538	60.10	*sss*	1.542	59.94	3	$\bar{2}22$
20	1.488	62.37	*ss*	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.

$$C_{2/c}C^6_{2h}$$

Für die Dimensionen der monoklinen Elementarzelle erhält folgende Werte:

$$a=8.78\ \text{Å};\quad \alpha=89°58'$$
$$b=3.94\ \text{Å};\quad \beta=90°41'$$
$$c=5.95\ \text{Å};\quad \gamma=89°56'$$

Die Gitterkonstanten des $VO(OH)_2$, das durch die beschriebene Behandlung Synthesiert wurde, stimmen mit denen des Minerals Duttonit[10] gut überein; die $a=8.80$; $b=3.95$; $c=5.96$ Å und $\beta=90°40'$ betragen.

Schlussbemerkung

In den Lehrbüchern ist ein rosafarbenes produkt beschrieben als $VO(OH)_2$, das unter den normalen Bedingungen synthesiert wird. Die Formulierung kann anderes verbessert werden, wahrscheinlich sind dabei nach IR-Spektrum noch Aquoxidhydroxide $V_2O_3(OH)_2 \cdot H_2O$ vor handen, 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. Che.*, 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. Anog. 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).