

Hochdruckreaktionen von Oxometallaten, III

HOCHDRUCK-HOCHTEMPERATUR-ZERSETZUNG VON KVO_3

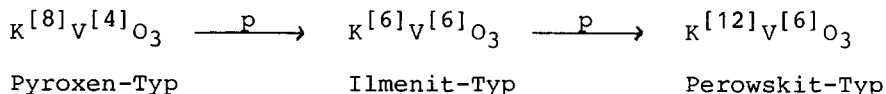
Klaus-Jürgen Range und Walter Abriel
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Regensburg, Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg,
Bundesrepublik Deutschland.

(Received October 29, 1982; Communicated by A. Rabenau)

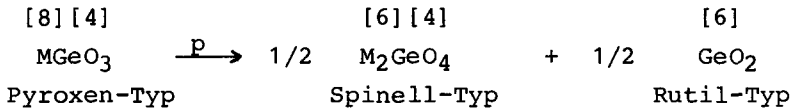
ABSTRACT

The high pressure - high temperature behaviour of KVO_3 was investigated in a modified belt-type apparatus at different pressures (3-40 kbar), temperatures (500-1100°C), using reducing (BN, graphite) or inert (Cu, Ag, Au) capsule materials. Hollandites $K_{2-x}V_8O_{16}$, modified Hollandites $K_{2-x}V_8+2xO_{16+x}$, and V_2O_3 were synthesized as quenchable, crystalline materials. A sequence of reactions is proposed for the high pressure decomposition of KVO_3 in inert capsules which involves the formation of potassium peroxovanadates.

Die Alkalimetavanadate(V) AVO_3 (A = K, Rb, Cs) und $TlVO_3$ kristallisieren in Strukturen, die eng mit der Pyroxenstruktur verwandt sind: A-Kationen liegen achtfach durch Sauerstoff koordiniert zwischen Zweier-Einfach-Ketten aus eckenverknüpften VO_4 -Tetraedern [1]. Für KVO_3 , das von uns eingehend untersucht wurde, erwarteten wir in Analogie zu Metagermanaten mit Pyroxenstruktur [2] Hochdruckumwandlungen, etwa nach dem Schema



Eine bei Metagermanaten beobachtete Zersetzungsreaktion [2,3]



kann bei den Alkalimetavanadaten(V) aus elektrostatischen Gründen nicht auftreten.

In dem untersuchten Druckbereich bis 40 kbar wurden jedoch keine Umwandlungen des KVO_3 zu Hochdruckmodifikationen beobachtet. Vielmehr zersetzte sich das Edukt unter Reduktion des Vanadin(V), wobei eine Reihe bisher unbekannter Phasen [4-7] entstand (Abb. 1). Bei den Experimenten machte sich ein deutlicher Einfluß von Druck, Temperatur und Art des Kapselmaterials auf den Reaktionsablauf bemerkbar, der weiterführende Untersuchungen erforderlich machte.

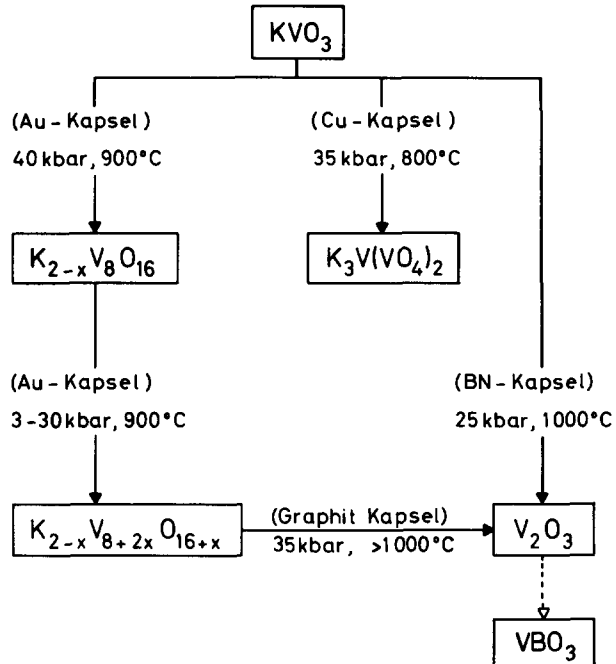


ABB. 1

Übersicht über wichtige Hochdruck-Hochtemperatur-Reaktionen von KVO_3

EXPERIMENTELLES

KVO₃ wurde durch Zusammenschmelzen eines stöchiometrischen Gemenges von K₂CO₃ und V₂O₅ (Pt-Tiegel, 600°C) dargestellt. Das Guinier-Pulverdiagramm des phasenreinen Reaktionsproduktes konnte mit den publizierten Gitterkonstanten [1] ohne Schwierigkeiten indiziert werden. Für die Hochdruckversuche stand eine modifizierte Belt-Apparatur zur Verfügung, deren Aufbau und Wirkungsweise bereits an anderer Stelle beschrieben wurde [8]. Die Proben konnten in Druckkapseln aus sehr unterschiedlichem Material (BN, Graphit, Cu, Ag, Au) eingeschlossen werden und wurden jeweils 30 Minuten bei den gewünschten Druck- und Temperaturbedingungen belassen. Vor der Druckentlastung wurde durch Abschalten des Heizstromes rasch auf Zimmertemperatur abgeschreckt. Die Reaktionsprodukte bestanden im allgemeinen aus dünnen, blauschwarzen Nadeln in einer meist farbigen, mikrokristallinen Matrix. Alle kristallinen Produkte wurden röntgenographisch, meist durch Einkristallmethoden, charakterisiert. Wegen der häufig sehr geringen Substanzmengen konnte die Zusammensetzung der Nadeln nicht chemisch-analytisch bestimmt werden. Sie wurde durch vollständige Röntgenstrukturanalyse an ausgewählten Einkristallen ermittelt.

Hochdruckreaktionen in reduzierenden Druckkapseln

Vorversuche mit KVO₃ in Druckkapseln aus gesintertem Bornitrid erbrachten ein zunächst überraschendes Ergebnis: nach einem Versuch bei 25 kbar, 1000°C wurden gelbgrüne Plättchen isoliert, die röntgenographisch als VBO₃ (!) identifiziert werden konnten. Der danach vermutete Reaktionsablauf (Reduktion des Vanadin(V) durch Nitridstickstoff; Weiterreaktion mit B₂O₃, das in gesintertem BN auch als Bindemittel vorhanden ist, zu VBO₃) konnte durch Kontrollexperimente bestätigt werden [9].

Übersichtlicher verläuft die Reduktion von KVO₃ in Graphitkapseln. Sie führt über K₂V₈O₁₆ mit Hollanditstruktur [5] und K_{2-x}V_{8+2x}O_{16+x} mit "modifizierter" Hollanditstruktur [6] letztlich zu V₂O₃ mit Korundstruktur (Abb. 1,2). Diese Reaktionen stellen den bequemsten Zugang zu Vanadin-Hollanditen dar. Weitere Reaktionsprodukte sind vor allem K₂CO₃ und - in kleineren Mengen - mikrokristalline, hygroskopische Verbindungen, deren Identifizierung bisher nicht gelang.

Hochdruckreaktionen in inerten Druckkapseln

Hollanditphasen bildeten sich auch bei der Hochdruck-Hochtemperatur-Reaktion (35 kbar) in Druckkapseln aus Cu, Ag und Au (Abb. 2; zum Vergleich ist die 25 kbar-Isobare für Reaktionen in Graphitkapseln mit aufgeführt).

TIEGELMATERIAL UND DRUCK(kbar)	TEMPERATUR (IN °C)						
	500	600	700	800	900	1000	1100
GRAPHIT / 25	■		■		■	■	■
KUPFER / 35		■	■	■	■	■	
SILBER / 35				■	■	■	
GOLD / 35				■		■	■
■ = $K_{2-x}V_8O_{16}$ ■ = $K_{2-x}V_{8+2x}O_{16+x}$ ▨ = V_2O_3							

ABB. 2

Kristalline Reaktionsprodukte nach der Hochdruck-Hochtemperatur-Reaktion von KVO_3 in verschiedenen Druckkapseln.

Die Reaktionsbehälter standen nach Beendigung der Reaktion unter einem inneren Druck: häufig war nur geringe anfängliche Werkzeugkraft erforderlich, um den Tiegeldeckel, der dann oft absprang, zu entfernen. Blauschwarz glänzende, nadelförmige Kristalle waren von einer mikrokristallinen, hygroskopischen Matrix umgeben, deren Farbe von gelbbraun bis tief dunkelblau variierte. Unter dem Mikroskop konnten Gasbläschen erkannt werden, die beim zunehmenden Zerfließen der Matrix an die Oberfläche traten. Diese Gasentwicklung verstärkte sich noch, wenn die gesamte Probe mit Wasser versetzt wurde. Nach längerem Stehen war mit Ausnahme der kristallinen Nadeln nahezu alles in Lösung gegangen; die Lösung reagierte dann stark alkalisch.

In den Hollanditen und modifizierten Hollanditen ist nicht nur die Oxidationsstufe des Vanadins, sondern auch das K/V-Verhältnis gegenüber KVO_3 erniedrigt. Es muß also ein Reaktionspartner vorhanden sein, der "überschüssiges" K_2O aufnimmt. Da eine Beteiligung der inerten Metallkapseln an der Reaktion ausgeschlossen werden konnte, erscheint folgender Redoxmechanismus am wahrscheinlichsten: Vanadin(V) oxidiert Oxidionen zu O_2^{2-} und/oder O_2 wird dabei selbst zu Vanadin(IV) und/oder Vanadin(III) reduziert. Oxidationsprodukte, überschüssiges KVO_3 und abzuspaltenes " K_2O " liegen, vor allem bei sehr hohen Drücken, gemeinsam in Form von Peroxovanadaten vor. Die Beobachtungen beim Öffnen der Reaktionstiegel lassen sich mit der - bis jetzt allerdings nur sehr lückenhaft bekannten - Chemie der

festen Peroxo-Vanadate in Einklang bringen. Die Farbe der zerfließenden Matrix kann durch Mischungen unterschiedlicher Anteile von Ionen wie $[V_2(O)_3(O_2)_4]^{4-}$ (gelb), $[V(O)_2(O_2)_2]^{3-}$ (gelb) und $[V(O_2)_4]^{3-}$ (blau) erklärt werden [10]. Diese sind bei 1 bar nicht stabil und zersetzen sich, vor allem in Gegenwart von Wasser unter Sauerstoffabgabe (Gasbläschen) zu K₃VO₄. Das Orthovanadat ist sehr hygroskopisch, seine wäßrige Lösung reagiert alkalisch [11].

Isothermer Abbau von KVO₃ bei verschiedenen Drücken

Bei Hochdruck-Hochtemperatur-Reaktionen des KVO₃ in inerten Druckkapseln ist der über den Gesamtdruck begrenzbare Sauerstoffdruck über der kondensierten Phase entscheidend für das Ausmaß des Reduktionsvorganges, wie eine Versuchsreihe bei 900°C (Au-Tiegel) zeigt. Eine Übersicht gibt Tabelle I.

TABELLE I

Röntgenographisch identifizierte Reaktionsprodukte nach Hochdruck-Hochtemperatur-Behandlung von KVO₃ (Au-Tiegel, 900°C, 30 min).

Edukt	Druck (kbar)	Reaktionsprodukt	Strukturanalyse Lit.
KVO ₃	40	K _{2-x} V ₈ O ₁₆	x = 0.2; [5] x = 1.08; [6]
KVO ₃	35	K _{2-x} V ₈ O ₁₆	
KVO ₃	25	K _{2-x} V ₈ +2xO ₁₆ +x	
KVO ₃	20	K _{2-x} V ₈ +2xO ₁₆ +x	
KVO ₃	10	K _{2-x} V ₈ +2xO ₁₆ +x mit angedeuteter Überstruktur, c' = 2c	x = 1.08; [7]
KVO ₃	3	K _{2-x} V ₈ +2xO ₁₆ +x mit Überstruktur, c' = 2c und a' = 2a	
KVO ₃ + KClO ₃	35	KVO ₃ (+KCl)	
KVO ₃ +C	35	V ₂ O ₃ , (+K ₂ CO ₃)	

In dem untersuchten Druckbereich (3 - 40 kbar) können bei 900°C zwei Hauptschritte formuliert werden:

- (1) Bei 40 und 35 kbar werden in einem ersten Abbauschritt als stabile kristalline Produkte Hollanditphasen K_{2-x}V₈O₁₆ gebildet. Vanadin wird dabei maximal zur mittleren Oxidationsstufe +3,75 reduziert.

- (2) In einem zweiten Abbauschritt werden bei 25, 20, 10 und 3 kbar als stabile kristalline Produkte "modifizierte Hollanditphasen" $K_{2-x}V_8+2xO_{16+x}$ gebildet. Die Zusammensetzung bei 25 kbar entspricht der bei 3 kbar ($x = 1.08$), die mittlere Oxidationsstufe des Vanadins beträgt +3.27. Bei abnehmendem Präparationsdruck tritt aber - bei gleichbleibender Zusammensetzung - eine zunehmende kristallchemische Differenzierung der Tunnelstruktur [7] ein, die über Drehkristallaufnahmen verfolgt werden kann (Tab. I). Offensichtlich sind die für die Ausbildung einer geordneten Struktur notwendigen Diffusionsvorgänge bei höheren Drücken stark eingeschränkt.

Eine weitergehende Reduktion des Vanadins kann nur unter Verwendung von reduzierendem Tiegelmateriale (BN, Graphit) erreicht werden (Abb. 1,2). Die Bedingungen im Graphittiegel konnten in der Goldkapsel simuliert werden, indem zum KVO_3 Graphitpulver beigemischt wurde. Dieses Gemisch reagierte bei 35 kbar, $900^\circ C$ zu V_2O_3 ($+K_2CO_3$) ab. Andererseits verhindert ein sehr hoher Sauerstoffdruck eine Reduktion des Vanadins. So ergab eine 1:1-Mischung von KVO_3 mit $KClO_3$ als Sauerstoffspender nach der Hochdruck-Hochtemperatur-Reaktion unverändertes KVO_3 und KCl (Tab. I).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

LITERATUR

1. F.C. Hawthorne und C. Calvo, J. Solid State Chem. 22, 157 (1977).
2. A.E. Ringwood und M. Seabrook, J. Geophys. Res. 68, 4601 (1963).
3. "Pyroxenes and Amphiboles: Crystal Chemistry and Phase Petrology", Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap. 2 (1969).
4. W. Abriel, Dissertation, Regensburg 1980.
5. W. Abriel, F. Rau und K.-J. Range, Mat. Res. Bull. 14, 1463 (1979).
6. K.-J. Range, W. Abriel, C. Garbe, Acta Cryst. A37 (Suppl.), C-166 (1981).
7. W. Abriel, F. Rau und K.-J. Range, Mat. Res. Bull. 15, 1099 (1980).
8. K.-J. Range und R. Leeb, Z. Naturforsch. 30b, 889 (1975).
9. K.-J. Range und R. Zintl, erscheint demnächst.
10. Gmelins Handbuch der Anorgan. Chemie, Vanadium, Teil B, Lieferung 2, 424-426 (1967).
11. ebenda, 413.