

Das Schwingungsspektrum von Magnesium-orthovanadat*

Von

Enrique J. Baran

Aus der Cátedra de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Exactas,
Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentinien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 11. Oktober 1974)

The Vibrational Spectrum of Magnesium Orthovanadate

The infrared and laser-Raman spectra of crystalline $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ are reported and a factor group analysis for the full lattice is presented to support the discussion. The 1,000 to 600 cm^{-1} region of the spectrum is essentially related to internal (stretching) modes of the greatly distorted VO_4 tetrahedra, whereas the bands in the low frequency region must be assigned to complex vibrations originating in the interaction of the bending vibrations of the tetrahedral groups with the external modes.

In der ersten Mitteilung dieser Reihe¹ haben wir die Infrarotspektren der Erdalkaliorthovanadate im NaCl-Bereich untersucht. Das Spektrum von Magnesium-orthovanadat, $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$, erwies sich als besonders interessant, da es in seiner allgemeinen Form völlig anders aussah als diejenigen aller anderen Verbindungen. Da aber zu diesem Zeitpunkt keine näheren Strukturdaten bekannt waren, erwies sich eine eindeutige Zuordnung dieses Spektrums als unmöglich.

Kürzlich veröffentlichten jedoch *Krishnamachari* und *Calvo*² eine komplette Strukturanalyse dieser Substanz; somit erschien es jetzt angebracht, eine neue Untersuchung ihres gesamten Schwingungsspektrums zu unternehmen und dieses genauer zu deuten.

Zur Kristallstruktur von $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$

$\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ ist orthorhombisch, Raumgruppe D_{2h}^{18} (Cmca, Nr. 64) mit den Gitterkonstanten $a = 6,053 \text{ \AA}$, $b = 11,442 \text{ \AA}$ und $c = 8,330 \text{ \AA}$,

* 12. Mitteilung der Reihe „Orthovanadate und verwandte Verbindungen“. 11. Mitt.: *E. J. Baran, L. A. Gentil, J. C. Pedregosa* und *P. J. Aymonino*, *Z. anorg. Chem.*, im Druck.

und die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten ($Z = 4$)². Die Struktur ist mit derjenigen der Spinelle³ verwandt, und sie besteht aus einer, näherungsweise, kubisch dichtesten Kugelpackung von Sauerstoffionen, in welcher die Mg-Ionen oktaedrische Lücken ausfüllen, die V-Ionen tetraedrische.

Die gewöhnliche Stöchiometrie einer Spinell-Verbindung wird durch die Formel M_2TO_4 wiedergegeben (M bezeichnet die in oktaedrischen Lücken liegenden Kationen; T die in tetraedrischen). Multiplikation dieser Formel mit 2 ergibt $M_4T_2O_8$, welche sich einfacher mit einer anderen Schreibweise der Formel von Magnesium-orthovanadat vergleichen läßt: $Mg_3V_2O_8$. Dieser Vergleich zeigt sofort, daß Magnesium-orthovanadat einen Defekt an „oktaedrischen“ Kationen aufweist; d. h., während im Spinell die Hälfte der oktaedrischen Lücken besetzt ist, füllen die Mg-Ionen im $Mg_3V_2O_8$ bloß drei Achtel derselben aus. Die Anordnung der gefüllten oktaedrischen Lücken verläuft so, daß jeweils eines der vier an Vanadin gebundenen Sauerstoffatome gleichzeitig mit drei Mg-Ionen Kontakt hat, während die restlichen drei bloß von zwei Mg-Ionen beansprucht werden. Durch diese Anordnung sind die VO_4 -Tetraeder, welche eine kristallographische Spiegelebene besitzen, stark gestört; eine der V—O-Bindungen besitzt einen außerordentlich langen Abstand von 1,809 Å, während die anderen drei einen Mittelwert von 1,70 Å aufweisen.

Der Abstand von 1,70 Å ist charakteristisch für V—O-Bindungen in isolierten VO_4^{3-} -Gruppen [vgl. z. B. Strukturdaten von $Ba_3(VO_4)_2$ ⁴ und $Ca_3(VO_4)_2$ ⁵] sowie für dieselbe Bindung in den endständigen VO_3 -Gruppen bei Divanadaten⁶⁻⁸. Die längere Bindung liegt aber bereits in der Größenordnung, welche man bei den V—O—V-Brücken in Divanadaten findet (sie beträgt z. B. beim α - $Zn_2V_2O_7$ 1,775 Å⁶, beim $Cd_2V_2O_7$ 1,76 Å⁷ und beim β - $Sr_2V_2O_7$ 1,81 Å⁸).

Schließlich soll noch bemerkt werden, daß auch $Zn_3(VO_4)_2$ ⁹ sowie $Co_3(VO_4)_2$ und $Ni_3(VO_4)_2$ ¹⁰ die gleiche Struktur wie $Mg_3(VO_4)_2$, mit ähnlicher Verzerrung der VO_4 -Gruppen, aufweisen.

Faktorgruppenanalyse des $Mg_3(VO_4)_2$ -Gitters

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Spinellen bewiesen sich immer als sehr interessant, da dieser Strukturtyp einen Mittelfall darstellt zwischen anorganischen Festkörpern, die gut definierte innere Schwingungen besitzen (z. B. K_2SO_4 , $KMnO_4$, etc.) und solchen, welche nur Gitterschwingungen aufweisen (z. B. ZnO , TiO_2 , etc.).

Dadurch erschien es wertvoll und aufschlußreich, auch für das mit diesen Strukturtyp verwandte $Mg_3(VO_4)_2$ eine Analyse der Schwingungen an Hand der üblichen gruppentheoretischen Methoden durchzu-

führen. Wir haben als erstes eine Faktorgruppenanalyse des gesamten Gitters unternommen. Zu diesen Zweck haben wir die Tabellen von *Adams* und *Newton*¹¹ (vgl. auch^{12, 13}) zusammen mit den aus der Strukturuntersuchung² bekannten Punktlagen der verschiedenen Atomsorten benutzt. Das Ergebnis dieser Analyse ist Tab. 1 zu entnehmen.

[Es soll daran erinnert werden, daß bei der Durchführung der Faktorgruppenanalyse anstatt der kristallographischen Elementarzelle die *Bravais-Zelle* benutzt wird, und daß im Falle eines C-Gitters diese Zelle $Z/2$ Formel-einheiten enthält (vgl. auch¹⁴).]

Tabelle 1. *Faktorgruppenanalyse des Mg₃(VO₄)₂-Gitters*

Atom	Anzahl und Lage	A _g	B _{1g}	B _{2g}	B _{3g}	A _u	B _{1u}	B _{2u}	B _{3u}
Mg (1)	2a	0	0	0	0	1	2	2	1
Mg (2)	4e	1	2	1	2	1	2	1	2
V	4f	2	1	1	2	1	2	2	1
O (1)	4f	2	1	1	2	1	2	2	1
O (2)	4f	2	1	1	2	1	2	2	1
O (3)	8g	3	3	3	3	3	3	3	3
N _{Tot.}	(= 3 N = 78)	10	8	7	11	8	13	12	9
T _{Akust.}	(= 3)	0	0	0	0	0	1	1	1
T _{Tot.}	(= 30)	3	3	2	4	3	6	5	4
Rot.	(= 12)	1	2	2	1	2	1	1	2
N _{Int.}	(= 36)	6	3	3	6	3	6	6	3

Obwohl eine komplette Faktorgruppenanalyse nötig ist um die richtige Symmetrie der verschiedenen Schwingungen zu erhalten und um die gültigen Auswahlregeln zu bestimmen, ist sie nur von geringem Nutzen, wenn man die verschiedenen Rassen spezifischen Atombewegungen zuschreiben will. In erster Näherung kann man jedoch annehmen, daß im Falle des Mg₃(VO₄)₂-Gitters eine Teilung der Bewegungen in innere und äußere Schwingungen vernünftig ist, und somit ist es möglich die Bewegungen der VO₄-Gruppen getrennt von denjenigen der Mg-Ionen zu untersuchen. Auf die Gültigkeit dieser Näherung wird unten noch näher eingegangen.

Betrachtet man also das Gitter, als ob es durch vier VO₄-Gruppen und sechs Mg-Ionen aufgebaut wäre, so kann man diesen Gruppierungen, an Hand der Daten von Tab. 1, folgende Bewegungen zuschreiben:

	Innere Schwingungen	Translationen	Rotationen
4 VO ₄	36	12	12
6 Mg	0	18	0

Tabelle 2. Zuordnung der Rassen des $Mg_3(VO_4)_2$ -Gitters zu spezifischen Bewegungen *

Gruppierung	Site-Gruppe	Bewegung
VO_4	C_s	<i>Translationen</i>
Mg (1)	C_{2h}	$\Gamma_T = 2 A_g + B_{1g} + B_{2g} + 2 B_{3g} + A_u + 2 B_{1u} + 2 B_{2u} + B_{3u}$
Mg (2)	C_2	$\Gamma_T = A_u + 2 B_{1u} + 2 B_{2u} + B_{3u}$
		$\Gamma_T = A_g + 2 B_{1g} + B_{2g} + 2 B_{3g} + A_u + 2 B_{1u} + B_{2u} + 2 B_{3u}$
VO_4	C_s	<i>Rotationen</i>
		$\Gamma_R = A_g + 2 B_{1g} + 2 B_{2g} + B_{3g} + 2 A_u + B_{1u} + B_{2u} + 2 B_{3u}$
VO_4	C_s	<i>Innere Schwingungen</i>
		$\Gamma_{Int} = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_4$
		$\Gamma_{\nu_1} = A_g + B_{3g} + B_{1u} + B_{2u}$
		$\Gamma_{\nu_2} = A_g + B_{3g} + B_{1u} + B_{2u} + B_{1g} + B_{2g} + A_u + B_{3u}$
		$\Gamma_{\nu_3} = \Gamma_{\nu_4} = 2 A_g + 2 B_{3g} + 2 B_{2u} + 2 B_{1u} + B_{1g} + B_{2g} + A_u + B_{3u}$

Aktivität: A_u : inaktiv

$A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}$: Raman-aktiv

B_{1u}, B_{2u}, B_{3u} : IR-aktiv

* Die Korrelation von C_s nach D_{2h} wurde über σ (yz) geführt.

Für die VO_4 -Gruppen kann man weiterhin eine Korrelation zwischen den Rassen der Punktgruppe T_d zu denjenigen der Site-Gruppe (C_s) durchführen und von dieser zur Faktorgruppe (D_{2h}). Damit kann man die Rassen von Tab. 1 definierten inneren Schwingungen dieser

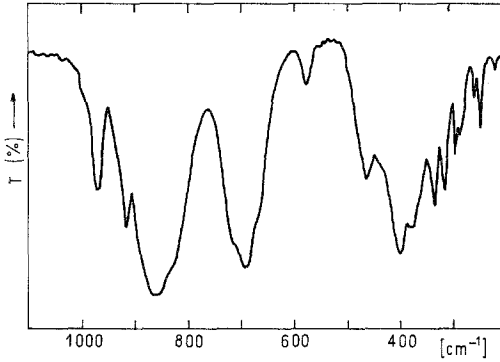


Abb. 1. Infrarotspektrum von $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$

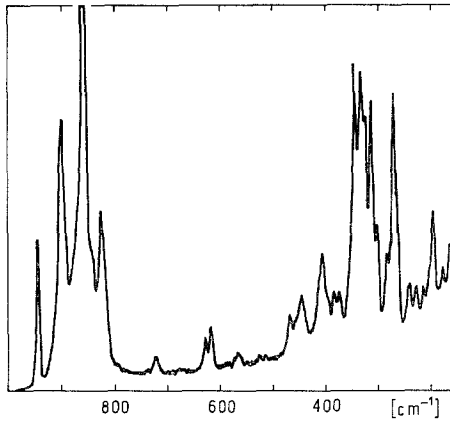


Abb. 2. Raman-Spektrum von $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$

Gruppen zuordnen¹⁴. Die Ergebnisse dieser Korrelation sind Tab. 2 zu entnehmen.

Das Schwingungsspektrum von $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ und seine Deutung

Das IR-Spektrum im Bereich zwischen 1100 und 200 cm^{-1} ist Abb. 1 zu entnehmen; während das entsprechende Raman-Spektrum in Abb. 2 wiedergegeben ist.

Einige besondere Merkmale dieser beiden Spektren fallen sofort ins Auge:

1. Die zwei breiten und stark aufgespaltenen Banden im Bereich der höchsten Frequenzen des IR-Spektrums.
2. Die große Anzahl der Banden unterhalb 500 cm^{-1} , sowohl im Raman- wie auch im IR-Spektrum.
3. Die große Anzahl intensiver und gut definierter Raman-Linien im Bereich der höchsten Frequenzen.

Im folgenden wollen wir versuchen, diese beobachteten Tatsachen zu klären und auch weitere Einzelheiten des gesamten Schwingungsspektrums zu deuten. Zu diesem Zwecke erschien es nützlich, die Spektren in zwei Bereiche zu teilen (1000 bis 600 und 600 bis 200 cm^{-1}) und diese getrennt zu diskutieren.

Bereich 1000—600 cm⁻¹

An Hand eigener und allgemeiner Erfahrungen bei der Zuordnung von Schwingungsspektren von Oxoanionen, und unter Berücksichtigung jüngster Ergebnisse von Untersuchungen an Spinell-Verbindungen (vgl. z. B. ¹⁵⁻¹⁸), kann man mit Sicherheit sagen, daß alle in diesem Bereich beobachteten Banden grundsätzlich durch Valenzschwingungen der VO_4 -Gruppen hervorgerufen werden.

Das „freie“ VO_4^{3-} -Ion besitzt bekanntlich eine dreifach entartete antisymmetrische Valenzschwingung, $\nu_3(\text{F}_2)$, welche in Lösung bei 790 cm^{-1} festgestellt wurde, und eine symmetrische nicht entartete Valenzschwingung, $\nu_1(\text{A}_1)$, welche in Lösung bei 824 cm^{-1} liegt^{19, 20}.

Obwohl in dem hier untersuchten $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ -Gitter keine wirklich „isolierten“ VO_4^{3-} -Gruppen mehr vorliegen, sollte man jedoch annehmen, daß durch die relativ große Ladung des Zentralatoms die Schwingungen in diesen Bereich sich noch so analysieren lassen, als ob sie von einer isolierten verzerrten tetraedrischen Einheit stammten. Auf alle Fälle soll aber sofort darauf hingewiesen werden, daß die Symbole „ ν_1 “ oder „ ν_3 “ im Kristall keine strikte Bedeutung mehr haben sollten, da, wie bereits oben gezeigt wurde, die ν_1 - und ν_3 -Schwingungen vom „freien“ Tetraeder unter den Einfluß der Faktorgruppe mehrfach aufspalten und da außerdem in der Darstellung der beiden Schwingungen gleiche Rassen auftreten (vgl. Tab. 2) ist es noch zu erwarten, daß einige dieser in Wechselwirkung treten können. Das Vorhandensein und die Wichtigkeit solcher ν_1/ν_3 -Wechselwirkungen wurde z. B. im Falle von Mg_2SiO_4 (Olivin-Struktur) experimentell mittels Isotopen-substitution (^{28/30}Si) in sehr eleganter Weise bewiesen²¹.

Diese Tatsachen schließen praktisch schon die Möglichkeit einer Totalzuordnung des Spektrums aus, und sogar eine qualitative Zu-

ordnung der Valenzschwingungen erscheint fraglich. Dadurch bevorzugen wir eine nur ganz grobe Zuordnung und eine Analyse der auffallendsten spektroskopischen Erscheinungen.

Im Valenzschwingungsbereich sollte man an Hand der Daten von Tab. 2 sieben IR-Banden und acht Raman-Linien beobachten. Sechs IR-Banden [965, 915, 860, 831 (Sch.), 710 (Sch.) und 694 cm^{-1}] und sechs Raman-Linien [948, 900, 862, 825, 820 (Sch.) und 720 cm^{-1}] werden beobachtet. Die fehlende IR-Bande liegt möglicherweise auch noch unter der breiten und asymmetrischen 860 cm^{-1} Bande.

Eine der zwei erwarteten „ ν_1 “-Komponenten im IR ist sicherlich die schwache aber gut definierte Bande bei 915 cm^{-1} , die Zuordnung der zweiten ist schwieriger. Es könnte sich vielleicht um die Bande bei 965 cm^{-1} handeln oder um die vermißte Bande, die wir unter der breiteren bei 860 cm^{-1} vermuten. Für diese letztere Zuordnung würde auch die Tatsache sprechen, daß die stärkste Raman-Linie bei 862 cm^{-1} auftritt. Es ist aber auf alle Fälle deutlich, daß „ ν_1 “ bei viel höherer Frequenz als im „freien“ VO_4^{3-} -Ion auftritt; dies ist ein erster spektroskopischer Beweis für eine große Verzerrung der VO_4 -Gruppen im $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ -Gitter.

Was die starke Aufspaltung von etwa 150 cm^{-1} zwischen den beiden intensivsten IR-Banden betrifft, so ist es interessant zu bemerken, daß diese auch bei Vanadaten mit Spinell-Struktur (z. B. LiNiVO_4 , LiCuVO_4 und LiCoVO_4) zu beobachten ist^{16, 18}. Im Falle von $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$, läßt sich eine mögliche und vernünftige Erklärung dieser Aufspaltung direkt an Hand der Geometrie der VO_4 -Gruppen finden. Wie weiter oben erwähnt wurde, ist einer der V—O-Abstände außerordentlich lang, und somit wäre zu erwarten, daß die Schwingung, welche diese Bindung beansprucht, nach niedrigerer Frequenz verschoben wird.

Interessant ist dazu noch zu bemerken, daß die antisymmetrische V—O—V-Brückenvalenzschwingung in zahlreichen kristallinen Divanadaten gewöhnlich auch zwischen 770 und 700 cm^{-1} zu finden ist^{22, 23}. Diese Brücken haben, wie weiter oben erwähnt, Vanadin—Sauerstoff-Abstände, die derjenigen der längsten V—O-Bindung im $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ entsprechen.

Auch im Fall von $\alpha\text{-MgCrO}_4$ zeigt das IR-Spektrum eine starke Bandenaufspaltung im Valenzschwingungsbereich²⁴. In diesem Fall haben die CrO_4^{2-} -Ione im Kristall annähernd C_{2v} -Symmetrie, so daß zwei Cr—O-Bindungen kürzer als die anderen beiden sind. Diese Verzerrung führt auch in diesem Fall zu einer bedeutenden Aufspaltung. Auch andere Chromate(VI) zeigen solche starke Aufspaltungen, und öfters findet man auch Banden, die schon in Bereichen liegen, die charakteristisch für die asymmetrische Cr—O—Cr-Brückenschwingung der Dichromate sind²⁵, obwohl auch hier in allen näher untersuchten Fällen

die Abwesenheit von Cr—O—Cr-Gruppen deutlich bewiesen ist (vgl. z. B.²⁴).

Dieser zweite Effekt, d. h. die starke Aufspaltung der Valenzschwingungsbanden, ist ein zweiter spektroskopischer Hinweis auf eine relativ große und wichtige Störung der tetraedrischen VO₄-Gruppen im Gitter. Auch in anderen Fällen (so z. B. bei der Raman-Einkristall-Untersuchung von MgMoO₄²⁶) wurde eine starke Verschiebung der symmetrischen Valenzschwingung im Zusammenhang mit einer großen Aufspaltung der Komponenten der antisymmetrischen Valenzschwingung als Beweis für wichtige Störungen im Gitter aufgefaßt.

Die große Anzahl von intensiven und gut definierten Raman-Linien, welche in diesen Bereich auftreten, scheinen charakteristisch für VO₄-Gruppen in diesen und ähnlichen Gittern zu sein, da z. B. auch in Vanadaten mit Olivin- und verwandten Strukturen solche Effekte zu ersehen sind^{27, 28}. Die Vielzahl der Banden und die hohe Intensität, die mehrere derselben aufweisen, ist wahrscheinlich einerseits auf die Anwesenheit von mehreren totalsymmetrischen Schwingungskomponenten und andererseits auf relativ starke Wechselwirkungen dieser oder anderer Rassen zurückzuführen. Die ungewöhnliche Anzahl von verhältnismäßig intensiven Raman-Linien erschwert aber die Anwendung dieses Spektrums für Zuordnungszwecke. Ein direkter Vergleich der Raman- und IR-Spektren für diese Zwecke ist aber auch noch aus einem anderen Grund ziemlich schwierig: da die Elementarzelle ein Inversionszentrum besitzt, gilt das Alternativverbot, so daß Phononen gerader Parität Raman- und solche ungerader Parität IR-aktiv sind. Diese Tatsache zusammen mit den Störungen der tetraedrischen Gruppen und den erwarteten Kopplungen zwischen Phononen gleicher Symmetrie führt zu bedeutenden Unterschieden in den beobachteten IR- und Raman-Frequenzen einer gegebenen Schwingung.

Bereich 600—200 cm⁻¹

Nicht nur die große Anzahl von Banden, die in beiden Spektren unterhalb von 500 cm⁻¹ auftreten, machen eine detaillierte Zuordnung praktisch unmöglich, sondern vielmehr die Tatsache, daß in diesem Bereich eine Trennung zwischen „inneren“ und „äußeren“ Schwingungen nicht mehr vernünftig erscheint.

In diesem Bereich erwartet man die beiden Deformationsschwingungen der VO₄-Gruppen sowie auch die Translations- und Rotationsschwingungen dieser Einheiten und die Translationen der Mg-Ionen. Da aber mehrere dieser Bewegungen gleiche Symmetrieeigenschaften besitzen, sind auch hier starke Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Schwingungstypen zu erwarten, so daß die meisten beobachteten Banden schwerlich irgendeiner „reinen“ Schwingung zuzuschreiben sind; es handelt sich dagegen um mehr oder weniger gemischte Schwingungstypen.

Die Deformationsschwingungen des „freien“ VO₄³⁻-Ions fallen in

Lösung bei 340 cm^{-1} zusammen^{19, 20}, während sie in einigen Festkörperspektren gut zu unterscheiden sind; so liegen sie z. B. im IR-Spektrum von $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ bei 305 cm^{-1} [$\nu_2(\text{E})$] und $388 + 355\text{ cm}^{-1}$ [$\nu_4(\text{F}_2)$]²⁹.

Auf unserem IR-Spektrum hat wahrscheinlich die Bande bei 400 cm^{-1} (mit einer schwachen Nebenbande bei 380 cm^{-1}) grundsätzlich „ ν_4 “-Charakter, während vielleicht das ziemlich intensive Doublett bei etwa 340 cm^{-1} im Raman-Spektrum vor allem „ ν_2 “-Charakter hätte. Diese Zuordnung stützt sich auf das allgemeine Prinzip, daß im IR-Spektrum von Tetroxoanionen ν_4 intensiver als ν_2 auftritt, während im Raman-Effekt das umgekehrte gilt³⁰⁻³². Inwieweit aber diese beiden Schwingungen wirklich noch als „innere“-Schwingungen zu bezeichnen sind, ist fraglich.

Für die Translationen der $\text{Mg}(\text{II})$ -Ionen werden verschiedene Bereiche angegeben: es wird aber allgemein angenommen, daß sie zwischen 450 und 300 cm^{-1} liegen (vgl. z. B. ^{16, 33}). Weit weniger weiß man bisher über die mögliche Lage der Rotations- und Translationsschwingungen der VO_4 -Gruppen, obwohl höchstwahrscheinlich die Translationsschwingungen bei höherer Frequenz liegen sollten (vgl. z. B. ^{34, 35}).

Schwierig ist auch die eindeutige Zuordnung der IR-Bande bei 576 cm^{-1} und die wahrscheinlich entsprechende schwache Raman-Linie bei gleicher Frequenz, sowie das Raman-Doublett bei etwa 625 cm^{-1} . Es könnte sich vielleicht noch um Banden handeln, die etwas von „V—O-Charakter“ besitzen. Dafür würde die Tatsache sprechen, daß die symmetrischen V—O—V-Brückenvaleschwingungen bei Divanadaten auch ungefähr in diesen Bereich auftritt^{22, 23}. Man müßte jedoch in diesem Bereich schon Wechselwirkungen mit den äußeren Schwingungen vermuten.

Zusammenfassende Betrachtung

Aus Tab. 3 ist die Lage aller gemessenen Banden des Schwingungsspektrums zu entnehmen. Diese Untersuchung zeigte deutlich, wie schwierig es ist, bei diesem Verbindungstyp eine genaue Zuordnung zu treffen, aber auch, daß die anfangs durchgeführte Trennung von „inneren“ und „äußeren“ Schwingungen nur teilweise berechtigt ist. Lediglich im Bereich der Valenzschwingungen des tetraedrisch umgebenen V-Kations, kann man noch annähernd von „inneren“ Schwingungen sprechen; obwohl es auch dort schon praktisch unmöglich ist, mit Sicherheit die Komponenten der symmetrischen und der antisymmetrischen Valenzschwingung zu unterscheiden. Dieses Problem könnte man im Prinzip etwas näher klären, wenn es möglich wäre, Messungen an Präparaten mit verschiedenen Vanadin-Isotopen zu unternehmen; leider ist dies aber nicht durchführbar, da Vanadin nur ein einziges stabiles Isotop besitzt.

Man kann jedoch mit Sicherheit sagen, daß die VO_4 -Gruppen stark verzerrt sind; in dieser Hinsicht decken sich die spektroskopischen Beweise eindeutig mit den Ergebnissen der Kristallstrukturuntersuchung.

Im Bereich unter 500 cm^{-1} kann man nicht mehr von „inneren“ Schwingungen sprechen, sondern nur von mehr oder wenig gekoppelten Bewegungen, an denen sich sowohl die Deformationsschwingungen der

„Tetraeder“ sowie auch die T- und R-Schwingungen dieser Gruppen und die Translationen der Mg-Ionen beteiligen. In diesem Bereich könnte man noch Messungen mit $^{24}/^{26}\text{Mg}$ -Isotopen durchführen, um die genaue Lage der Mg-Translationen sowie deren Beitrag zu den anderen komplexen Bewegungen besser zu definieren.

Tabelle 3. *Gemessene IR- und Raman-Banden (in cm^{-1}) und getroffene Zuordnung des Schwingungsspektrum von $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$*

IR-Spektrum	Raman-Spektrum	Zuordnung
965, 915, 860, 831 Sch, 710 Sch, 694	948, 900, 862, 825, 820 Sch, 720	Valenzschwingungen der VO_4 -Gruppen
576	626, 617, 576	(?). Vgl. Text
464, 400, 380, 337, 318, 299, 289, 263, 251, 222	467, 444, 409, 385, 373, 348, 333, 325 Sch, 315, 302, 285, 273, 265 Sch, 240, 227, 213, 198	T- und R-Schwingungen und Deformationsschwingungen der VO_4 -Gruppen. R- Schwingungen der Mg-Ionen. (Zum Teil stark gemischte Schwingungen.)

Diese Arbeit wurde z. T. am Institut für Chemie der Universität Dortmund (Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Prof. Dr. A. Müller) während eines Aufenthalts des Verfassers als Dozenten-Stipendiat der „Alexander von Humboldt“-Stiftung durchgeführt. Der Stiftung sei auch an dieser Stelle für ihre Förderung herzlich gedankt. Weiterhin gilt unser Dank auch den „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

$\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ wurde durch Festkörperreaktion eines stöchiometrischen Oxidgemisches ($3\text{MgO}/\text{V}_2\text{O}_5$) bei 700°C dargestellt (vgl. 1); die Reinheit der Proben wurde durch chemische Analyse wie auch durch Aufnahme der entsprechenden Röntgenpulverdiagramme bestätigt.

Die Messung der IR-Spektren erfolgte an CsJ-Preßlingen des feingepulverten Festkörpers mit einem Perkin-Elmer 180-Spektralphotometer. Die Raman-Spektren wurden mit einem Gerät der Fa. Coderg (Typ PHO) vermessen (6471 \AA -Linie eines Kr-Lasers der Fa. Spectra Physics).

Literatur

- ¹ E. J. Baran und P. J. Aymonino, Z. anorg. allg. Chem. **365**, 211 (1969).
- ² N. Krishnamachari und C. Calvo, Canadian J. Chem. **49**, 1629 (1971).
- ³ H. Krebs, Grundzüge der Anorganischen Kristallchemie, S. 261. Stuttgart: F. Enke. 1968.

- ⁴ P. Süsse und M. J. Buerger, Z. Kristallogr. **131**, 161 (1970).
- ⁵ R. Gopal und C. Calvo, Z. Kristallogr. **137**, 67 (1973).
- ⁶ R. Gopal und C. Calvo, Canadian J. Chem. **51**, 1004 (1973).
- ⁷ P. K. L. Au und C. Calvo, Canadian J. Chem. **45**, 2297 (1967).
- ⁸ J. A. Baglio und J. N. Damm, J. Solid State Chem. **4**, 87 (1972).
- ⁹ R. Gopal und C. Calvo, Canadian J. Chem. **49**, 3056 (1971).
- ¹⁰ E. E. Sauerbrei, R. Faggiani und C. Calvo, Acta Crystallogr. **B 29**, 2304 (1973).
- ¹¹ D. M. Adams und D. C. Newton, Tables for Factor Group and Point Group Analysis. Beekman RIIC Ltd. Croydon (England), 1970.
- ¹² D. M. Adams und D. C. Newton, J. Chem. Soc. A **1970**, 2822.
- ¹³ D. M. Adams, Coord. Chem. Rev. **10**, 183 (1973).
- ¹⁴ W. G. Fateley, N. T. McDevitt und F. F. Beniley, Appl. Spectr. **25**, 155 (1971).
- ¹⁵ W. B. White und B. A. De Angelis, Spectrochim. Acta **23 A**, 985 (1967).
- ¹⁶ J. Preudhomme, Thèse de Doctorat. Université de Liège (Belgien), 1970.
- ¹⁷ J. Preudhomme und P. Tarte, Spectrochim. Acta **27 A**, 1817 (1971).
- ¹⁸ J. Preudhomme und P. Tarte, Spectrochim. Acta **28 A**, 69 (1972).
- ¹⁹ A. Müller, B. Krebs, W. Rittner und M. Stockburger, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **71**, 182 (1967).
- ²⁰ A. Müller, E. J. Baran und P. J. Hendra, Spectrochim. Acta **25 A**, 1654 (1969).
- ²¹ M. Th. Paques-Ledent und P. Tarte, Spectrochim. Acta **29 A**, 1007 (1973).
- ²² R. G. Brown und S. D. Ross, Spectrochim. Acta **28 A**, 1263 (1972).
- ²³ J. C. Pedregosa, E. J. Baran und P. J. Aymonino, Z. anorg. allg. Chem. **404**, 308 (1974).
- ²⁴ O. Müller, W. B. White und R. Roy, Spectrochim. Acta **25 A**, 1491 (1969).
- ²⁵ J. A. Campbell, Spectrochim. Acta **21**, 1333 (1965).
- ²⁶ P. J. Müller, Spectrochim. Acta **27 A**, 957 (1971).
- ²⁷ M. Th. Paques-Ledent und P. Tarte, Spectrochim. Acta **30 A**, 673 (1974).
- ²⁸ M. Th. Paques-Ledent, Chem. Phys. Letters **24**, 231 (1974).
- ²⁹ E. J. Baran, P. J. Aymonino und A. Müller, J. Molecular Struct. **11**, 453 (1972).
- ³⁰ N. Weinstock, H. Schulze und A. Müller, J. chem. Physics **59**, 5063 (1973).
- ³¹ N. Weinstock, Dissertation. Universität Dortmund, 1973.
- ³² A. Müller, N. Weinstock und E. J. Baran, in Vorbereitung.
- ³³ A. N. Lazarev, Vibrational Spectra and Structure of Silicates. New York: Consultant Bureau. 1972.
- ³⁴ P. Tarte und M. Liegeois-Duyckaerts, Spectrochim. Acta **28 A**, 2029 (1972).
- ³⁵ M. Liegeois-Duyckaerts und P. Tarte, Spectrochim. Acta **28 A**, 2037 (1972).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. E. J. Baran
Facultad de Ciencias Exactas
Calle 47 esq. 115
La Plata
Argentinien