

Das Schwingungsspektrum von $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ *

Von

Enrique J. Baran, José C. Pedregosa und Pedro J. Aymonino

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

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Mai 1975)

The Vibrational Spectrum of $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$

The infrared and laser-Raman spectra of crystalline $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ are reported and discussed with the aid of a "Site Symmetry"-analysis.

In der vorangehenden Mitteilung dieser Reihe¹ haben wir die Schwingungsspektren von Bleiorthovanadat, $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$, und einigen Bleivanadaten mit Apatitstruktur untersucht. In der vorliegenden Abhandlung wollen wir die Ergebnisse unserer spektroskopischen Untersuchung des verwandten Divanadats, $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$, mitteilen.

Zur Kristallstruktur von $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$

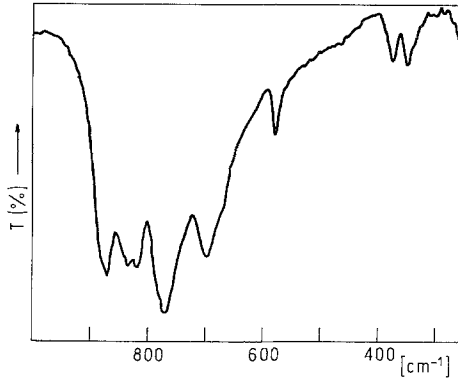
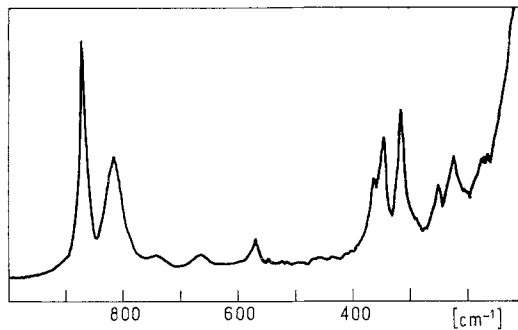
Natürliches Blei(II)-divanadat, ein unter dem Namen Chervetit bekanntes Mineral, kommt spurenhaltig in gewissen Uranerzen in Gabun vor². Gitterkonstanten wurden von mehreren Autoren angegeben²⁻⁴; eine komplette Strukturanalyse hat erstmals Kawahara⁵ durchgeführt; die Verfeinerung derselben wurde kürzlich von Shanon und Calvo⁶ an Hand einer synthetischen Probe unternommen.

Die Kristalle sind monoklin ($a = 13,3689 \text{ \AA}$, $b = 7,1607 \text{ \AA}$, $c = 7,1027 \text{ \AA}$, $\beta = 105,935^\circ$) und gehören der Raumgruppe $P 2_1/a$ an; die Elementarzelle enthält vier $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ -Formeleinheiten. Die Struktur der Verbindung ist vom sogenannten „Dichromat-Typ“ (vgl. z. B. ⁷), die endständigen VO_3 -Gruppen sind praktisch eklipsiert, der V—O—V-Brückenwinkel beträgt 122° .

* 14. Mitteilung der Reihe „Orthovanadate und verwandte Verbindungen“; 13. Mitt.: E. J. Baran, I. L. Botto und P. J. Aymonino, Z. anorg. allg. Chem., im Druck, 12. Mitt.: E. J. Baran, Mh. Chem. **106**, 1 (1975).

Schwingungsspektrum von $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$

Abb. 1 zeigt das gemessene IR-Spektrum im Bereich zwischen 1000 und 250 cm^{-1} . Das entsprechende Raman-Spektrum ist Abb. 2 zu entnehmen. Beide Spektren sind ziemlich einfach, so daß es im Prinzip

Abb. 1. Infrarotspektrum von $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ Abb. 2. Ramanspektrum von $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$

möglich erscheint, eine Deutung an Hand der „Site-Symmetry“-Regeln zu unternehmen.

Obwohl, wie oben gesagt, im Kristall praktisch eklipsierte VO_3 -Gruppen vorliegen (d. h. $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ -Gruppen mit annähernder C_{2v} -Symmetrie), ist die reelle Symmetrie der $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ -Gruppen im Gitter jedoch nur C_1 .

Unter C_1 -Symmetrie gehören alle 21 inneren Schwingungen des $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ -Ions der Rasse A an (vgl. z. B. ^{8, 9}) und sie sind alle sowohl IR- wie auch Raman-aktiv. Die Anzahl der erwarteten Banden, die den

Tabelle 1. Zusammenstellung der erwarteten IR- und Raman-Banden im Schwingungsspektrum von $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$

| Schwingung | Bandenanzahl | |
|-----------------------------------|--------------|-------|
| | IR | Raman |
| $\nu_{\text{as}}(\text{VO}_3)$ | 4 | 4 |
| $\nu_{\text{s}}(\text{VO}_3)$ | 2 | 2 |
| $\nu_{\text{as}}(\text{VOV})$ | 1 | 1 |
| $\nu_{\text{s}}(\text{VOV})$ | 1 | 1 |
| $\delta(\text{VOV})$ | 1 | 1 |
| $\delta_{\text{as}}(\text{VO}_3)$ | 4 | 4 |
| $\nu_{\text{s}}(\text{VO}_3)$ | 2 | 2 |
| „Rocking“ | 4 | 4 |
| Torsion | 2 | 2 |

Tabelle 2. Infrarot und Ramanspektrum (Bandenlagen in cm^{-1}) von $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$

| IR | Raman | Zuordnung |
|--|---|--|
| 883 Sch } 874 } 842 Sch } 837 } 820 } 773 } 698 } 580 } | 875 820 750 (?) Sch 675 575 | $\nu_{\text{s}}(\text{VO}_3)$ $\nu_{\text{as}}(\text{VO}_3)$ $\nu_{\text{as}}(\text{VOV})$ $\nu_{\text{s}}(\text{VOV})$ |
| 388 Sch 375 350 338 Sch 335 Sch 327 Sch | 362 350 320 257 230 178 170 | δ_{as} und $\delta_{\text{s}}(\text{VO}_3)$ + $\rho(\text{O}'\text{VO}_3)$ + τ |

(Sch = Schulter)

verschiedenen Schwingungen zuzuschreiben sind, kann man Tab. 1 entnehmen. Die genaue Lage der gemessenen IR- und Raman-Banden und die getroffene Zuordnung des Schwingungsspektrums gehen aus Tab. 2 hervor.

Ein Vergleich beider Tabellen zeigt, daß im Bereich der Valenzschwingungen der endständigen VO_3 -Gruppen das IR-Spektrum alle sechs erwarteten Banden zeigt, während im Raman-Spektrum eine geringere Bandenanzahl auftritt. Wahrscheinlich fallen hier, wie so oft bei Festkörperspektren, mehrere der erwarteten Komponenten einer Bande zusammen oder ihre Frequenzunterschiede sind so gering, daß sie nicht völlig aufgelöst werden. Dazu ist andererseits auch noch zu erwarten, daß die $\nu_{\text{as}}(\text{VO}_3)$ -Schwingungskomponenten im Raman-effekt geringere Intensität als im IR aufweisen, und somit ist es möglich, daß einige der erwarteten Komponenten in diesem Bereich nicht genug Intensität erreichen, um sichtbar zu werden.

Die relative Lage entsprechender Raman- und IR-Banden ist auch ziemlich ähnlich. Diese Tatsache, zusammen mit der Einfachheit der Spektren, ist als Beweis für das Fehlen von starken Korrelationsfeld-effekten („factor group splitting“) zu betrachten (vgl. z. B. ¹⁰).

Die $\nu_s(\text{VO}_3)$ -Valenzschwingung liegt, wie erwartet, beim $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ bei niedrigerer Energie als die entsprechenden Banden bei $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ und $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ¹¹⁻¹³. Diese Verschiebung kann man sicherlich in Zusammenhang mit dem Einfluß der verschiedenen Kationen bringen (vgl. hierzu z. B. ^{1, 14-17}), obwohl hier offenbar auch noch andere Effekte mitwirken (z. B. die verschiedenen Kristallstrukturen der drei betrachteten Verbindungen). Im Bereich der $\nu_{\text{as}}(\text{VO}_3)$ -Valenzschwingungen zeigen sowohl $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ als auch $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ein merklich komplizierteres Spektrum mit einer viel größeren Bandenanzahl; der Mittelwert dieser Banden liegt aber bei beiden Verbindungen dem $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ -Wert sehr nahe¹³.

Im Falle der beiden Brückenvalenzschwingungen stimmt die gefundene Bandenanzahl sowohl im IR- wie auch im Raman-Spektrum mit den Erwartungen überein. Nur der ziemlich große Unterschied der IR- und Raman-Werte im Falle der antisymmetrischen Valenzschwingung ist nicht einfach zu erklären. Die Deformationsschwingung der Brücke liegt wahrscheinlich, wie auch in anderen Fällen vermutet^{9, 18}, unter 200 cm^{-1} (vgl. auch Untersuchungen an Dichromaten^{19, 20}).

Im Bereich unter 400 cm^{-1} ist eine eindeutige Zuordnung ziemlich schwierig, besonders weil hier nicht nur die beiden VO_3 -Deformationsschwingungen auftreten, sondern auch die Komponenten der $\text{O}'\text{---VO}_3$ -„Rocking“-Schwingung zu erwarten sind. Auch Torsionsschwingungen könnten in der unteren Grenze der gemessenen Spektren noch auftreten. Eine nähere Zuordnung der Banden in diesem Bereich ist also, ohne zusätzliche experimentelle Daten, als sinnlos zu bezeichnen.

Abschließend ist noch ein kurzer Vergleich mit dem verwandten Orthovanadat, $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$, von Interesse. Wie erwartet, liegen die Valenzschwingungen der endständigen VO_3 -Gruppen bei höherer Frequenz als die entsprechenden Banden im tetraedrischen Oxoanion; diese

Tatsache läßt sich, genau wie bereits früher bei ähnlichen Fällen (vgl. z. B. ^{21, 22}) gezeigt wurde, ganz einfach erklären, wenn man bedenkt, daß sich im tetraedrischen VO_4^{3-} -Ion die π -Bindungen über die vier Sauerstoffatome erstrecken müssen, während sie sich beim $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ hauptsächlich über die drei endständigen Sauerstoffatome verteilen.

Experimenteller Teil

Herstellung der Proben

Das untersuchte $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ wurde durch Festkörperreaktion eines stöchiometrischen Oxid-Gemisches ($2 \text{PbO} + \text{V}_2\text{O}_5$) erhalten. Die feingepulverten und gut gemischten Oxide wurden 7 Stdn. im Pt-Tiegel bei 900°C in einem Muffelofen, an der Luft, geglüht. Dabei schmilzt das Produkt, welches nach langsamer Abkühlung aus dem Tiegel entfernt und gemahlen wurde. Die Reinheit der Proben wurde analytisch und röntgenographisch bestätigt.

Interessant ist noch zu erwähnen, daß man $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ auch aus Lösung sehr einfach gewinnen kann, indem man eine $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ -Lösung mit der ber. Menge Bleinitrat versetzt. Dabei entsteht sofort ein reichlicher, voluminöser gelblicher Niederschlag, der sich leicht mittels einer G3-Fritte abfiltrieren läßt ²³. Nach mehrmaligem Auswaschen mit kaltem H_2O und 24stdg. Trocknung bei 80°C im Trockenschrank zeigten die so erhaltenen Proben das gleiche IR-Spektrum wie die Proben, welche durch Festkörperreaktion erhalten wurden. Die Pulverdiagramme beider Proben zeigten jedoch einige Unterschiede: obwohl die Lage aller ihrer Linien dieselbe ist, differieren ihre relativen Intensitäten ziemlich stark. Erhitzt man jedoch die aus Lösung erhaltenen Proben etwa 30 Min. auf 600°C , so verschwindet auch dieser Unterschied, und auch die beiden Pulverdiagramme werden identisch. Dieses Verhalten ist wahrscheinlich auf Kristallinitätsunterschiede zurückzuführen, welche durch das Erhitzen verschwinden.

Messung der Spektren

Die IR-Spektren wurden an KBr-Preßlingen der Festkörper mit einem Perkin Elmer 457-Spektralphotometer gemessen. Alle Ergebnisse wurden an Nujolsuspensionen der Kristallpulver bestätigt. Die Ramanspektren wurden mit einem Gerät der Fa. Coderg (Modell PHO) unter Anwendung der 6471-Linie eines Kr-Lasers der Fa. Spectra Physics vermessen.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ und der „Alexander von Humboldt“-Stiftung (Bonn-Bad Godesberg, BRD) durchgeführt.

Literatur

- ¹ E. J. Baran, I. L. Botto und P. J. Aymonino, Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).
- ² P. Bariand, F. Chantret, R. Pouget und A. Rimsky, Bull. Soc. Franç. Minér. Crist. **86**, 117 (1963).
- ³ F. Cesbron, Bull. Soc. Franc. Minér. Crist. **88**, 126 (1965).

- ⁴ *A. Kawahara* und *Y. Takano*, Sci. Papers Coll. Gen. Educ. [Univ. Tokyo] **16**, 283 (1966).
- ⁵ *A. Kawahara*, Bull. Soc. Franç. Minér. Crist. **90**, 279 (1967).
- ⁶ *R. D. Shanon* und *C. Calvo*, Canad. J. Chem. **51**, 70 (1973).
- ⁷ *I. D. Brown* und *C. Calvo*, J. Solid State Chem. **1**, 173 (1970).
- ⁸ *R. L. Carter* und *C. E. Bricker*, Spectrosc. Lett. **2**, 321 (1969).
- ⁹ *E. J. Baran*, *L. A. Gentil*, *J. C. Pedregosa* und *P. J. Aymonino*, Z. anorg. allg. Chem. **410**, 301 (1974).
- ¹⁰ *A. Müller*, Z. Naturforsch. **21a**, 433 (1966).
- ¹¹ *R. G. Brown* und *S. D. Ross*, Spectrochim. Acta **28A**, 1263 (1972).
- ¹² *P. Schwendt*, *P. Petrovic* und *L. Žúrková*, Collect. Czech. Chem. Comm. **36**, 3780 (1971).
- ¹³ *E. J. Baran*, in Vorbereitung.
- ¹⁴ *E. J. Baran* und *P. J. Aymonino*, Anales Asoc. Quím. Argent. **56**, 11 (1968).
- ¹⁵ *E. J. Baran*, *P. J. Aymonino* und *A. Müller*, Z. Naturforsch. **24b**, 271 (1969).
- ¹⁶ *A. Müller*, *M. Stockburger* und *E. J. Baran*, Anales Asoc. Quím. Argent. **57**, 65 (1969).
- ¹⁷ *E. J. Baran*, *A. Müller* und *R. O. Carter*, in Vorbereitung.
- ¹⁸ *J. C. Pedregosa*, *E. J. Baran* und *P. J. Aymonino*, Z. anorg. allg. Chem. **404**, 308 (1974).
- ¹⁹ *R. Mattes*, Z. anorg. allg. Chem. **382**, 163 (1971).
- ²⁰ *R. Mattes*, *F. Königer* und *A. Müller*, Z. Naturforsch. **29b**, 58 (1974).
- ²¹ *E. J. Baran*, Anales Asoc. Quím. Argent. **62**, 65 (1974).
- ²² *E. J. Baran*, *J. C. Pedregosa* und *P. J. Aymonino*, J. Mol. Struct. **22**, 377 (1974).
- ²³ *J. C. Pedregosa*, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de San Luis, 1975.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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