

## Das Schwingungsspektrum des synthetischen Carnotits\*

Von

**Enrique J. Baran und Irma L. Botto**

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

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 9. Oktober 1975)

### *The Vibrational Spectrum of Synthetic Carnotite*

The infrared and laser-Raman spectra of synthetic carnotite,  $K_2[(UO_2)_2V_2O_8]$ , are reported and discussed. Force constants for the terminal V—O bonds as well as for the  $UO_2^{2+}$  ions are evaluated. From the spectroscopic data, a U—O bond length of 1.81 Å is estimated for the uranyl ion in this compound.

In Fortsetzung unserer strukturellen und spektroskopischen Untersuchungen an zahlreichen Oxoanionen des Vanadins haben wir jetzt auch das Schwingungsspektrum des synthetischen Carnotits gemessen und gedeutet. Natürlicher Carnotit, welcher gewöhnlich als  $KUO_2VO_4 \cdot 1,5 H_2O$  formuliert wird, ist ein wichtiges Uranerz, so daß auch von diesem Standpunkt her eine solche Untersuchung von Interesse ist.

Eine erste Kristallstrukturuntersuchung von synthetischem wasserfreiem Carnotit wurde von *Sundberg* und *Sillén*<sup>1</sup> durchgeführt und führte zur Annahme, daß im Gitter isolierte  $VO_4^{3-}$ - und  $UO_2^{2+}$ -Einheiten vorliegen. Eine spätere Strukturuntersuchung<sup>2</sup> bewies aber, daß dies nicht richtig war. Es zeigte sich, daß jedes Vanadinatom nicht von vier, sondern von fünf Sauerstoffatomen umgeben ist, so daß sich um jedes V-Atom eine etwas verzerrte quadratische Pyramide bildet (vgl. auch<sup>3</sup>). Je zwei solche Pyramiden verknüpfen sich über eine gemeinsame Kante und bilden ein  $V_2O_8^{6-}$ -Ion. Das lineare  $UO_2^{2+}$ -Ion ist auch von fünf Sauerstoffatomen, welche von drei verschiedenen  $V_2O_8^{6-}$ -Gruppen stammen, umgeben. Die Struktur besteht also aus  $[(UO_2)_2V_2O_8]_n^{2n-}$ -Schichten; die Uranylionen stehen praktisch senkrecht zu diesen Schichten. Die Kalium-Ionen, welche zwischen aufeinanderfolgenden Schichten liegen, halten diese zusammen.

\* 15. Mitteilung der Reihe „Orthovanadate und verwandte Verbindungen“; 14. Mitt.: *E. J. Baran, J. C. Pedregosa und P. J. Aymonino*, Mh. Chem. **106**, 1085 (1975).

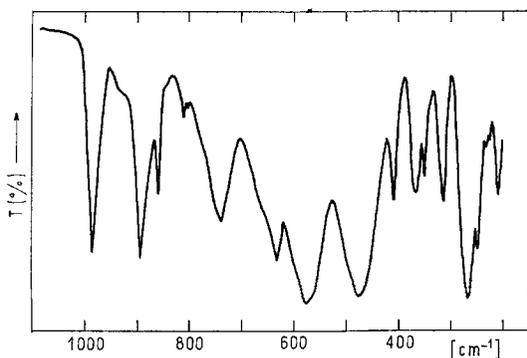


Abb. 1. Infrarotspektrum vom synthetischen Carnotit

Tabelle 1. Schwingungsspektrum des synthetischen Carnotits  
(Werte der Schwingungsfrequenzen in  $\text{cm}^{-1}$ )

Infrarot	Raman	Zuordnung	
986	975 m	$\nu_s(\text{VO}_3)$	
892}	—	$\nu_{as}(\text{VO}_3)$	
859}			
813	825 w	(?)	
740	—	$\nu_{as}(\text{UO}_2^{2+})$	
—	737 vs	$\nu_s(\text{UO}_2^{2+})$	
632}	645 (?) vw}	$\nu_2\text{O}_2$ -Schwingungen	
575}			585 vw
—}			
478}			475 (?) vw
410	410 w	$\nu(\text{U—O}_{II})$	
—	380 m		
367	360 w	$\nu + \delta(\text{U—O}_{II}) + \delta(\text{VO}_3) +$ $+ \delta(\text{V}_2\text{O}_2) (?) + \tau$	
350	—		
314	310 (?) vw		
268	275 vw		
248	250 vw	$\delta(\text{UO}_2^{2+})$	
230	230 vw		
210	—		

Ramanintensitäten: vs: sehr stark; m: mittelstark; w: schwach; vw: sehr schwach.

Das gemessene IR-Spektrum einer Probe des synthetischen Carnotits ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die Raman-Messungen brachten leider weit weniger ausgeprägte Spektren; die Ergebnisse sollen aber trotzdem, so weit als möglich, zur Diskussion herangezogen werden.

Aus Tab. 1 sind die gemessenen Werte sowie die getroffene Zuordnung des gesamten Schwingungsspektrums zu entnehmen. Für eine

nähere Analyse der Spektren ist es sinnvoll, die Schwingungen des  $V_2O_8$ <sup>6-</sup>-Gerüsts getrennt von den U—O-Schwingungen zu diskutieren.

Die Lage der Banden, welche den Valenzschwingungen der endständigen  $VO_3$ -Gruppen zugeordnet wurden, zeigt deutlich, daß tatsächlich „Divanadat“-ähnliche Gruppierungen und keine  $VO_4$ <sup>3-</sup>-Ionen im Gitter vorliegen; für diese letzteren müßte man die V—O-Banden nämlich bei niedrigeren Frequenzen finden (ca. 780—830  $cm^{-1}$ )<sup>4, 5</sup>. Die hier auftretenden Banden liegen aber sogar noch bei höherer Frequenz als diejenigen, die für das  $V_2O_7$ <sup>4-</sup>-Ion erwartet werden (ca. 880—850  $cm^{-1}$ )<sup>6, 7</sup>. Die Zuordnung dieser Banden ist sehr einfach, denn wie bei anderen Vanadaten erwartet man auch hier  $\nu_s > \nu_{as}$ , und außerdem sollte die symmetrische Valenzschwingung im Ramanspektrum intensiver als die antisymmetrische auftreten. Letztere tritt nur im IR-Spektrum auf, sie erreicht also wahrscheinlich im Ramaneffekt nicht genügend Intensität, um beobachtet zu werden.

Die ganz schwache IR-Bande bei 813  $cm^{-1}$  und die wahrscheinlich entsprechende Ramanlinie bei 825  $cm^{-1}$  kann man nicht mit Sicherheit zuordnen. Es handelt sich möglicherweise um irgendeine Kombinationschwingung.

Weitaus schwieriger erscheint die Zuordnung der  $V_2O_2$ -Doppelbrückenschwingungen. Für ein solches System, mit annähernd  $D_{2h}$ -Symmetrie, erwartet man vier Valenzschwingungen, von denen zwei IR-aktiv sind ( $B_{2u} + B_{3u}$ ), die anderen zwei ( $A_{1g} + B_{1g}$ ) nur im Ramanspektrum auftreten sollten (vgl. z. B. <sup>8</sup>). Über das spektroskopische Verhalten solcher Doppelbrücken ist noch sehr wenig bekannt<sup>9</sup>; die Reihenfolge der Frequenzen hängt nämlich von zahlreichen Faktoren ab; neben der Größe der VOV- und OVO-Winkel haben sicherlich auch die Werte der Kraftkonstanten und die Abstoßungskräfte zwischen den diagonal gegenüberliegenden Sauerstoffatomen einen bedeutenden Einfluß. Es scheint daher sinnvoll und einfacher, von diesen vier Schwingungen zwei als symmetrische und die zwei restlichen als antisymmetrische Brückenschwingungen zu bezeichnen.

Wie ganz grobe Modellrechnungen zeigen (vgl. z. B. <sup>10, 11</sup>), sollten die Frequenzen von  $M_2O_2$ -Doppelbrücken bei niedrigeren Werten als die der entsprechenden  $M—O—M$ -Brücken auftreten, und der Frequenzunterschied zwischen den beiden Schwingungsgruppen sollte geringer sein. Die gleichen Rechnungen zeigen weiterhin auch, daß für Winkel, die nahe bei 90° liegen — wie es wahrscheinlich bei den hier vorliegenden Brücken der Fall ist —, eine Umkehrung der relativen Lagen der symmetrischen und antisymmetrischen Schwingungen stattfinden kann. Deswegen ist es hier praktisch unmöglich, ohne eine vollständige Normalkoordinatenanalyse über die relative Lage dieser beiden Schwingungen zu entscheiden.

Auch über die Intensitätsverhältnisse von solchen Brückensystemen ist noch nichts bekannt. Bei den Divanadaten, welche eine einfache V—O—V-Brücke besitzen, liegt die antisymmetrische Brückenschwingung bei höherer Frequenz als die symmetrische<sup>6, 7</sup>, und es hat sich bei den zahlreichen Beispielen, welche wir bisher untersucht haben, gezeigt, daß im IR-Spektrum fast immer die antisymmetrische Schwingungsbande intensiver als die symmetrische auftritt. Sollte dieses Intensitätsverhältnis auch für V<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Brücken gültig sein, so könnte man beim Carnotit die schwache IR-Bande bei 632 cm<sup>-1</sup> der symmetrischen und die stärkere, bei 572 cm<sup>-1</sup>, der antisymmetrischen Brückenschwingung zuordnen.

Zur Diskussion der Schwingungen der U—O-Bindungen kann man als erstes die Schwingungen des Uranylions betrachten und danach diejenigen des UO<sub>5</sub>-Polyeders mit annähernd D<sub>5h</sub>-Symmetrie (vgl. <sup>3</sup>).

Das praktisch lineare UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Ion besitzt zwei, nicht-entartete, Valenzschwingungen; die symmetrische ist Raman-aktiv und die antisymmetrische IR-aktiv; dazu kommt noch eine entartete Deformationsschwingung, welche nur IR-aktiv ist<sup>12, 13</sup>. In zahlreichen Uranylsalzen und Komplexen findet man die symmetrische Schwingung zwischen 810 und 880 cm<sup>-1</sup>, während die antisymmetrische gewöhnlich zwischen 900 und 960 cm<sup>-1</sup> erscheint<sup>12, 13</sup>.

Die intensivste Raman-Linie (737 cm<sup>-1</sup>) im Spektrum des synthetischen Carnotits ist der symmetrischen Valenzschwingung des UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Ions zuzuordnen, während die antisymmetrische auch als starke Bande, im IR-Spektrum, bei 740 cm<sup>-1</sup> auftritt. Dies bedeutet, daß in diesem Fall die beiden Valenzschwingungen praktisch zusammenfallen. Ein entsprechendes Verhalten wurde auch bei zahlreichen Uranaten festgestellt<sup>14, 15</sup>, in welchen ja wahrscheinlich sehr ähnliche Bindungsverhältnisse am Uranatom vorliegen wie hier.

Die gut definierte Bande bei 210 cm<sup>-1</sup> im Infrarotspektrum kann man wahrscheinlich, in Übereinstimmung mit Beobachtungen bei zahlreichen anderen Uranylverbindungen<sup>12-15</sup>, der Deformationsschwingung der UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Gruppen zuordnen.

Die Schwingungen der sekundären U—O-Bindungen (U—O<sub>II</sub>), d. h. der praktisch planaren UO<sub>5</sub>-Gruppen im Gitter, erwartet man gewöhnlich im Bereich zwischen 600 und 350 cm<sup>-1</sup> (vgl. <sup>14, 15</sup>). Die starke und breite Bande bei 478 cm<sup>-1</sup> wäre somit einer dieser Schwingungen zuzuschreiben. Die Verbreiterung der Bande ist anscheinend mit dem Vorhandensein einer Schichtstruktur vereinbar<sup>14</sup>. Auch einige der weiteren Banden im Bereich unter 450 cm<sup>-1</sup> werden sicherlich durch solche Schwingungen hervorgerufen; die Anzahl der zu erwartenden Banden ist nämlich ziemlich groß: drei IR-aktive Schwingungen (A<sub>2</sub>' + 2 E<sub>1</sub>') und vier Raman-aktive (A' + 2 E<sub>2</sub>' + E<sub>1</sub>'') (vgl. z. B. <sup>16</sup>).

Auf alle Fälle ist aber eine weitere Zuordnung in diesem Bereich schon sehr schwierig, da hier außer den eben erwähnten U—O<sub>II</sub>-Schwingungen auch noch die Deformationen der endständigen VO<sub>3</sub>-Gruppen sowie möglicherweise Torsionsschwingungen derselben Gruppen und Deformationsschwingungen der V<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Brücken (vgl. <sup>9</sup>) auftreten können. Die Banden bei  $367 + 350 \text{ cm}^{-1}$  (IR) und  $380 + 360 \text{ cm}^{-1}$  (Raman) sind wahrscheinlich  $\delta(\text{VO}_3)$ -Schwingungen zuzuordnen.

Abschließend war es auch noch interessant, einige Berechnungen mit den erhaltenen Daten zu unternehmen, um somit weitere Einsicht in die Schwingungs- und Bindungseigenschaften dieser Verbindung zu erhalten.

Unter der Annahme, daß die Schwingungen der endständigen VO<sub>3</sub>-Gruppen der V<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>6-</sup>-Einheiten praktisch ungekoppelt mit den restlichen VO-Schwingungen bleiben, haben wir die Kraftkonstanten für diese Gruppen abgeschätzt. Dazu haben wir einen OVO-Winkel von  $110^\circ$  angenommen und die einfachen Gleichungen von *Cotton* und *Wing*<sup>17</sup> benutzt, welche die Berechnung der Hauptkraftkonstante,  $f_r$  und der Bindungs/Bindungs-Wechselwirkungskonstante,  $f_{rr}$ , erlauben. Die Ergebnisse lauten:

$$f_r = 6,13 \text{ mdyn}/\text{Å} \quad \text{und} \quad f_{rr} = 1,05 \text{ mdyn}/\text{Å}.$$

Diese Werte liegen höher als die, die man für die endständigen Gruppen des Divanadat-Ions berechnete (ca.  $5,2 \text{ mdyn}/\text{Å}$ )<sup>18</sup>, aber im gleichen Bereich wie diejenigen, die man für die endständigen VO<sub>2</sub>-Gruppen einiger Metavanadate erhält<sup>19</sup>.

An Hand der Kraftkonstanten ist es auch möglich, den Wert der mittleren Schwingungsamplitude dieser V—O-Bindung abzuschätzen<sup>20</sup>; er beträgt bei 298 K  $0,039 \text{ Å}$  und liegt somit im Bereich, der für Vanadin—Sauerstoff-Bindungen charakteristisch ist<sup>21</sup>.

Auch für die Uranylgruppen kann man eine Berechnung der Kraftkonstanten an Hand des einfachen „linearen XY<sub>2</sub>-Dreimassenmodells“<sup>22</sup> unternehmen. In diesem Fall erhält man folgende Werte:

$$f_r = 4,81 \text{ mdyn}/\text{Å}, \quad f_{rr} = 0,28 \text{ mdyn}/\text{Å}, \quad f_\alpha = 0,18 \text{ mdyn}/\text{Å}$$

( $f_\alpha$  ist die Deformationskonstante).

Die Kenntnis des  $f_r$ -Wertes ermöglicht weiterhin eine Abschätzung des U—O-Abstandes, welcher bekanntlich durch röntgenographische Methoden nur schwierig genau festzustellen ist, da die Lage der leichteren O-Atome in Anwesenheit der schweren Uranatome nicht einfach zu bestimmen ist. Dazu benutzt man die von *Jones*<sup>23</sup> vorgeschlagene Gleichung:

$$R_{\text{UO}} = 1,08 (f_r)^{-1/2} + 1,17,$$

womit sich im vorliegenden Fall ein Wert von 1,81 Å ergibt. Dieser Abstand ist plausibel, er liegt zwischen den Werten, die in zahlreichen Uranylsalzen gefunden wurden, und denen, welche bei einigen Uranaten vorliegen<sup>13</sup>.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la Republica Argentina“ durchgeführt. Die spektroskopischen Messungen wurden z. T. am Institut für Chemie der Universität Dortmund während eines Aufenthalts von *E. J. B.* als Stipendiat der „Alexander von Humboldt“-Stiftung durchgeführt. Der Stiftung sei auch an dieser Stelle für ihre Förderung herzlichst gedankt. Ferner gilt unser Dank auch Herrn Dr. *K. H. Schmidt*, Dortmund, für wertvolle Mithilfe bei den Messungen.

### Experimenteller Teil

Die Substanz wurde durch Festkörperreaktion geeigneter Gemische von  $V_2O_5$ ,  $(NH_4)_2U_2O_7$  und  $K_2CO_3$  gemäß<sup>1</sup> dargestellt. Für eine Maximaltemperatur von 800 °C lag die Reaktionsdauer gewöhnlich bei 15 Stdn. Alle erhaltenen Proben wurden röntgenographisch<sup>24</sup> charakterisiert.

Die IR-Spektren wurden an CsJ-Preßlingen der Kristallpulver mit einem Perkin-Elmer-180-Spektralphotometer aufgenommen, und die Raman-spektren mit einem Gerät der Fa. Coderg (Typ PHO); als Anregungsquelle diente die 6471 Å-Linie eines Kr-Lasers der Fa. Spectra Physics.

### Literatur

- <sup>1</sup> *I. Sundberg* und *L. G. Sillén*, *Ark. Kemi* **1**, 337 (1950).
- <sup>2</sup> *D. E. Appleman* und *H. T. Evans, jr.*, *Acta Cryst.* **10**, 765 (1957).
- <sup>3</sup> *H. T. Evans, jr.*, *Science* **141**, 154 (1963).
- <sup>4</sup> *A. Müller*, *E. J. Baran* und *P. J. Hendra*, *Spectrochim. Acta* **25 A**, 1654 (1969).
- <sup>5</sup> *E. J. Baran*, *P. J. Aymonino* und *A. Müller*, *J. Molecular Struct.* **11**, 453 (1972).
- <sup>6</sup> *W. P. Griffith* und *T. D. Wickins*, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1087.
- <sup>7</sup> *J. C. Pedregosa*, *E. J. Baran* und *P. J. Aymonino*, *Z. anorg. allg. Chem.* **404**, 308 (1974).
- <sup>8</sup> *B. Jezowska-Trzebiatowska*, *J. Hanuza* und *M. Baluka*, *Acta Phys. Polon.* **A 38**, 563 (1970).
- <sup>9</sup> *W. P. Griffith*, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 211.
- <sup>10</sup> *R. M. Wing* und *K. P. Callahan*, *Inorg. Chem.* **8**, 871 (1969).
- <sup>11</sup> *V. Baran*, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **6**, 375 (1970).
- <sup>12</sup> *S. D. Ross*, *Inorganic Infrared and Raman Spectra*. London: McGraw-Hill, 1972.
- <sup>13</sup> *J. I. Bullock*, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 781.
- <sup>14</sup> *H. R. Hoekstra*, *J. inorg. nucl. Chem.* **27**, 801 (1965).
- <sup>15</sup> *P. Caillet* und *R. Brochu*, *Bull. Soc. Chim. France* **1970**, 41.

- <sup>16</sup> *Nguyen-Quy-Dao*, Bull. Soc. Chim. France **1968**, 3976.
- <sup>17</sup> *F. A. Cotton* und *R. M. Wing*, Inorg. Chem. **4**, 867 (1964).
- <sup>18</sup> *E. J. Baran* und Mitarb., in Vorbereitung.
- <sup>19</sup> *I. L. Botto*, *E. J. Baran* und *P. J. Aymonino*, Mh. Chem., im Druck.
- <sup>20</sup> *A. Müller*, *B. Krebs* und *C. J. Peacock*, Z. Naturforsch. **23 a**, 1024 (1968).
- <sup>21</sup> *A. Müller*, *E. J. Baran* und *K. H. Schmidt*, Characteristic Mean Amplitudes of Vibration, in: Molecular Structures and Vibrations (*S. J. Cyvin*, Hrsg.). Amsterdam: Elsevier. 1972.
- <sup>22</sup> *H. Siebert*, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1966.
- <sup>23</sup> *L. H. Jones*, Spectrochim. Acta **15**, 409 (1959).
- <sup>24</sup> *M. J. de Abeledo*, *M. R. de Benyacar* und *R. Poljak*, Anal. Chem. **30**, 452 (1958).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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