

Kristallographische Daten und IR-Spektrum von AlVO_4 *

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 2 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Juli 1976)

Crystallographic Data and IR-Spectrum of AlVO_4

The unit cell parameters of AlVO_4 have been determined from powder diagrams. The compound pertains to the triclinic system and is isostructural with FeVO_4 . The infrared spectra of AlVO_4 and FeVO_4 and of a series of solid solutions in the system $\text{AlVO}_4/\text{FeVO}_4$ has also been recorded and discussed.

Seit längerer Zeit ist es bekannt, daß sich im System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ eine einzige binäre Phase bildet, und zwar mit der Zusammensetzung des entsprechenden Orthovanadats, AlVO_4 ¹. Da diese Phase bisher noch nicht näher charakterisiert wurde, haben wir jetzt eine röntgenographische und IR-spektroskopische Untersuchung derselben unternommen.

Zur Kristallstruktur von AlVO_4

Bereits das von *Burdese*¹ aufgenommene Pulverdiagramm zeigte eine mögliche Isotypie von AlVO_4 zur entsprechenden Eisenverbindung (FeVO_4). Kristallographische Daten² und eine komplette Strukturanalyse³ dieser letzten Verbindung wurden vor kurzem veröffentlicht.

Wir haben erneut das Pulverdiagramm von AlVO_4 gemessen und völlig ausgewertet. Erwartungsgemäß ließ es sich, genau wie dasjenige von FeVO_4 ^{2, 3}, triklin indizieren. Die kristallographischen Daten sind

* 20. Mitt. der Reihe „Orthovanadate und verwandte Verbindungen“. 19. Mitt.: *E. J. Baran*, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck; 18. Mitt.: *E. J. Baran*, *J. Less-Common Met.* **46**, 343 (1976).

Tab. 1 zu entnehmen. Die Raumgruppe ist wahrscheinlich auch hier $P\bar{1}$ (C_2^1 , Nr. 2)³. Das Elementarzellenvolumina ist um etwa 10% kleiner als beim $FeVO_4$, dementsprechend zeigt ein Vergleich der Pulverdiagramme

Tabelle 1. *Kristallographische Daten von $AlVO_4$*

System: Triklin

Gitterkonstanten: $a = 6,48 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $b = 7,75 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 9,09 \pm 0,02 \text{ \AA}$
 $\alpha = 96,72 \pm 0,3^\circ$, $\beta = 105,85 \pm 0,2^\circ$, $\gamma = 101,41 \pm 0,2^\circ$

Volumen der Elementarzelle: $423,38 \text{ \AA}^3$

pykn. Dichte: $3,2 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$, röntg. Dichte: $3,34 \text{ g/cm}^3$, $Z = 6$

beider Verbindungen, daß sich korrespondierende Röntgenreflexe im Falle von $AlVO_4$ nach höheren Winkeln verschieben (vgl. auch Abb. in ¹).

Tabelle 2. *Pulverdiagramm von $AlVO_4$*

hkl	$d_{\text{beob.}}$	$d_{\text{ber.}}$	I/I_0
001	8,63	8,55	10
011	5,21	5,19	25
002/ $\bar{1}\bar{1}1$	4,31	4,30	25
$0\bar{1}2$	4,05	4,06	7
$0\bar{2}1$	3,677	3,677	16
$\bar{1}12$	3,604	3,613	31
012	3,474	3,464	100
111	3,388	3,395	6
021	3,211	3,218	53
201	3,170	3,173	43
$0\bar{2}2$	3,114	3,112	83
200	3,017	3,026	23
120	2,886	2,883	20
$\bar{1}22$	2,790	2,790	22
$2\bar{1}1/\bar{1}13$	2,697	2,700	6
210/022	2,602	2,596	15
013/ $\bar{1}30/121$	2,528	2,527	12
$\bar{1}31$	2,460	2,461	17
$\bar{2}31$	2,163	2,163	9
$\bar{3}10/\bar{2}04$	2,077	2,078	16

und noch einige schwächere Linien

Das komplette Pulverdiagramm von $AlVO_4$ ist in Tab. 2 wiedergegeben. Die angegebenen relativen Intensitäten beruhen lediglich auf einer Ausmessung der Höhen der Peaks; der stärkste Reflex wurde gleich 100 angesetzt.

Die Isotypie zwischen AlVO_4 und FeVO_4 konnte weiterhin auch durch die Bildung von Mischkristallen („solid solutions“) eindeutig bewiesen werden. Gemische in verschiedenen Proportionen im System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ zeigen nach der Reaktion auch deutlich das Röntgen-diagramm, welches für die beiden reinen Verbindungen charakteristisch ist.

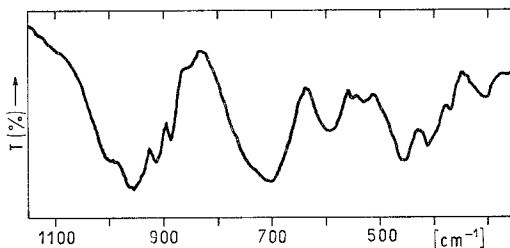


Abb. 1. Infrarotspektrum von AlVO_4

Unter der Annahme ähnlicher Strukturverhältnisse wie bei FeVO_4 ³ müßten auch im AlVO_4 -Gitter drei unabhängige Al-Ionen vorhanden sein, von denen zwei in einer gestörten oktaedrischen Umgebung von Sauerstoffatomen vorliegen, während das dritte eine verzerrte trigonal pyramidale Koordination aufweist. Diese Koordinationspolyeder bilden eine Doppelkette, welche sechs gemeinsame Kanten besitzt; die Ketten werden durch VO_4 -Tetraeder zusammengehalten. Diese Tetraeder teilen mit den AlO_6 - bzw. AlO_5 -Polyeder keine Kanten, sondern besitzen mit diesen nur gemeinsame Spitzen. Somit entsteht eine komplizierte dreidimensionale, stark vernetzte Struktur.

IR-spektroskopische Untersuchung

Der eben besprochene Kristallbau von AlVO_4 zeigt, daß diese Substanz nicht mehr als ein einfaches Orthovanadat, sondern vielmehr als ein binäres Vanadin—Aluminium-Oxid zu betrachten ist. Sowohl die Vanadin- als auch die Aluminium-Koordinationspolyeder bilden eine stark kondensierte Struktur, so daß man nicht mehr von isolierten VO_4 ³⁻-Einheiten — wie sie in anderen Orthovanadaten vorliegen [z. B. bei $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$]⁴ — sprechen kann.

Vom spektroskopischen Standpunkt her sollte es aber im Prinzip dennoch möglich sein, zwischen V—O- und Al—O-Valenzschwingungen zu unterscheiden, da fünfwertiges Vanadin in tetraedrischer Umgebung eine viel stärkere Metall—Sauerstoff-Bindung als das dreiwertige Aluminium in oktaedrischer bzw. trigonal-pyramidaler Koordination aufweisen muß.

Das IR-Spektrum einer AlVO_4 -Probe ist in Abb. 1 wiedergegeben. Es ist erwartungsgemäß ziemlich kompliziert und bandenreich.

Obwohl anzunehmen ist, daß die Bandengruppe bei etwa 950 cm^{-1} vorwiegend V—O-Charakter besitzt, ist eine Zuordnung der restlichen Banden viel schwieriger. Um eine weitere Aufklärung des Spektrums zu ermöglichen, haben wir deshalb auch das FeVO_4 und eine Reihe von

Tabelle 3. *Infrarotspektren von AlVO_4 , FeVO_4 und einigen (Al, Fe) VO_4 -Mischkristallen (Werte in cm^{-1})*

AlVO_4	$\text{Al}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{VO}_4$	$\text{Al}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{VO}_4$	$\text{Al}_{0,25}\text{Fe}_{0,75}\text{VO}_4$	FeVO_4
1000 sh	~ 990 (?) sh	980 sh	980 sh	985 sh
955 vs	935 vs, br	932 vs	918 vs, br	{ 940 w 905 vs
912 m	~ 900 sh	900 s	885 sh	885 sh
885 m	~ 855 sh	855 m	840 m, br	830 s
850 sh	700 vs, br	695 vs, br	675 vs, br	{ 705 sh 660 s, br
700 vs, br	572 s	~ 560 sh	500 m	500 vs
590 s	~ 530 (?) sh			
550 vw } 528 w }				
457 s } 412 s }	450—400 s, br	410 m, br	{ 410 sh 355 m	{ 380 sh 355 sh 335 s, br
368 w	370 sh			
305 m	310 vw			~ 290 vw

vs: sehr stark; s: stark; m: mittelstark; w: schwach; vw: sehr schwach; br: breit; sh: Schulter.

(Al, Fe) VO_4 -Mischkristallen IR-spektroskopisch untersucht. Eine Zusammenstellung dieser Meßergebnisse ist, zusammen mit den Daten für AlVO_4 , Tab. 3 zu entnehmen.

Die Spektren der Mischkristalle sind im allgemeinen nicht so gut definiert und so deutlich ausgeprägt wie diejenigen der beiden reinen Verbindungen; die Banden erscheinen gewöhnlich breiter und in manchen Bereichen nicht gut definiert.

Der Vergleich der erhaltenen Daten läßt auf allen fünf Spektren sehr deutlich vier Bandengruppen erkennen. Durch Analyse der möglichen Verschiebungen dieser Gruppen beim Übergang vom reinem AlVO_4 zum reinem FeVO_4 , sollte es nun möglich sein, weitere Schlüsse über den Ursprung dieser Banden zu ziehen. Auf Abb. 2 haben wir den Schwerpunkt dieser vier Bandengruppen in den verschiedenen Spektren schematisch dargestellt, um diesen Sachverhalt deutlich zu machen.

Das beobachtete Verhalten dieser Schwingungsbanden, zusammen mit den bisherigen Erfahrungen bei anderen ähnlich komplizierten Systemen (z. B. Spinell-Verbindungen und analog gebaute Doppeloxyde), läßt folgende Schlußfolgerungen zu:

1. Die Bandengruppe im Bereich von etwa 950 cm^{-1} wird sicherlich vorwiegend durch Valenzschwingungen der tetraedrischen VO_4 -Gruppen hervorgerufen.

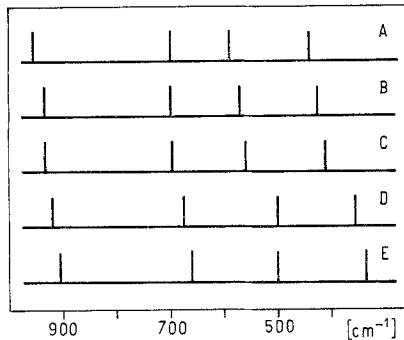


Abb. 2. Schematische Darstellung der Bandengruppen in den IR-Spektren von AlVO_4 (A), $\text{Al}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{VO}_4$ (B), $\text{Al}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{VO}_4$ (C), $\text{Al}_{0,25}\text{Fe}_{0,75}\text{VO}_4$ (D) und FeVO_4 (E)

2. Diese V—O-Schwingungen sind aber, wenn vielleicht auch nur ganz schwach, auch mit den Al—O- bzw. Fe—O-Schwingungen gekoppelt, was man aus der stetigen Verschiebung der ersten Bandengruppe beim Übergang von reinem AlVO_4 zum reinem FeVO_4 deutlich erkennen kann. Diese Verschiebung könnte man zwar auch durch die ständige Zunahme der Gitterdimensionen in gleicher Richtung gut erklären (vgl. z. B. ⁵); obwohl ein Beitrag dieses Faktors nicht auszuschließen ist, glauben wir, daß sie im wesentlichen durch Kopplungen mit den anderen Schwingungen verursacht wird.

3. Einen weiteren Beweis für das Vorhandensein von starken Kopplungen bringt auch die Bandenlage selbst. In Orthovanadaten mit „isolierten“ VO_4^{3-} -Gruppen liegt der Schwerpunkt der Valenzschwingungen bei etwa 850 cm^{-1} (vgl. z. B. ^{6, 7}) und auch bei Verbindungen mit Spinellstruktur⁸ und verwandten Strukturen [z. B. bei $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$]⁹ liegt er noch im gleichen Bereich. Die Tatsache, daß diese Bandengruppe in den vorliegenden Fällen um etwa 100 cm^{-1} höher liegt, ist auf das Vorhandensein starker Kondensationseffekte (starke Vernetzung der Gitter-Baueinheiten) zurückzuführen (vgl. auch ¹⁰), welche nicht nur die

beobachtete Erhöhung der Schwingungsfrequenz verursachen, sondern auch starke Kopplungen zwischen allen Gitterbewegungen hervorrufen müssen.

Nebenbei soll noch bemerkt werden, daß die ziemliche Verbreiterung dieser ersten Bande scheinbar charakteristisch für VO_4 -Gruppen in stark vernetzten Strukturen ist, denn sie ist auch bei Vanadin-Spinellen^{8, 11} und bei Vanadaten mit Na_2CrO_4 -Struktur¹² zu beobachten.

4. Die zweite Bandengruppe, die bei etwa 700 cm^{-1} auftritt, und die dritte, welche zwischen 600 und 500 cm^{-1} liegt, werden vorwiegend durch Valenzschwingungen der Al-O - bzw. Fe-O -Koordinationspolyeder hervorgerufen.

5. Für kondensierte FeO_6 -Gruppen werden diese Schwingungen gewöhnlich im Bereich zwischen 400 und 550 cm^{-1} erwartet, für die entsprechenden AlO_6 -Polyeder zwischen 500 und 650 cm^{-1} (vgl. z. B. ^{10, 11, 13, 14}).

6. Für eine gegebene Wertigkeit des Metallatoms wird gewöhnlich erwartet, daß sich die Valenzschwingungen der Koordinationspolyeder mit zunehmender Koordinationszahl nach niedrigeren Wellenzahlen verschieben^{10, 11, 13, 14}. Gemäß diesem Prinzip kann man die zweite Bandengruppe Valenzschwingungen der AlO_5 - bzw. FeO_5 -Gruppen zuschreiben, welche etwas höher liegen müßten als bei den entsprechenden MO_6 -Einheiten.

Für das Aluminium in trigonal pyramidalen Koordination würde also die Valenzschwingung bei etwa 710 cm^{-1} liegen und für das entsprechende Fe-Polyeder bei etwa 660 cm^{-1} . Die nicht allzu bedeutende Verschiebung dieser Bande (vgl. Abb. 2) sowie ihre starke Verbreiterung in den Mischkristallen zeigt, daß die Frequenzunterschiede der beiden MO_5 -Polyeder geringer als bei den entsprechenden MO_6 -Gruppierungen ausfallen.

7. Die dritte Bandengruppe wäre somit vorwiegend Bewegungen der MO_6 -Gruppen zuzuschreiben. Diese Zuordnung stimmt mit den Erwartungen (vgl. Punkt 5) ausgezeichnet überein. Auch bei den normalen II—III-Spinellen liegen die Banden der AlO_6 -Oktaeder zwischen 690 und 520 cm^{-1} und diejenigen der FeO_6 -Gruppierungen zwischen 550 und 410 cm^{-1} (vgl. ^{11, 15}). Aus Abb. 2 ist die Verschiebung dieser Bandengruppe bei zunehmendem Eisengehalt deutlich zu erkennen.

Interessant ist noch zu erwähnen, daß auch das *Mössbauerspektrum* von FeVO_4 deutlich das Vorliegen von zwei verschiedenen Umgebungen der Fe(III) -Ionen im Gitter beweist³.

8. Die vierte und letzte Bandengruppe ist schwieriger zuzuordnen. Es handelt sich wahrscheinlich um eine komplexe Bewegung, bei welcher gleichzeitig Deformationsschwingungen der VO_4 -Gruppen und Bewegungen der MO_6 - und MO_5 -Polyeder beteiligt sind, wofür wiederum die

starke Verschiebung dieser Bandengruppe mit zunehmender Aluminium-Substitution spricht (vgl. Abb. 2).

9. Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß bei den hier untersuchten „Orthovanadaten“ auch die IR-Spektren eher für eine Formulierung als Doppeloxid sprechen. Alle Schwingungstypen sind mehr oder weniger miteinander gekoppelt, obwohl die Banden bei höheren Wellenzahlen noch vorwiegend V—O-Charakter besitzen und diejenigen im mittleren Bereich ($700\text{—}500\text{ cm}^{-1}$) vor allem mit Bewegungen der MO_5 - und MO_6 -Polyeder zu vereinbaren sind. Im tieferen Bereich ist die Lage noch komplizierter, da hier wahrscheinlich schon gemischte Schwingungen komplexer Natur auftreten.

Andrerseits kann man auch noch beweisen, daß unter der Faktorgruppe C_i , welcher diese Kristallgitter angehören, alle IR-aktiven Phononen A_u -Symmetrie besitzen¹⁶. Somit ist auch noch eine weitere Bedingung zur Vermischung und zur Entstehung von Kopplungen zwischen den verschiedenen Schwingungstypen gegeben.

Wir danken dem „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ für die Unterstützung dieser Forschungsprojekte.

Experimenteller Teil

a) Darstellung der Proben

AlVO_4 wird am besten nach *Burdese*¹ dargestellt: Ein stöchiometrisches Gemisch von V_2O_5 und $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ wird mit 5proz. HNO_3 gut verrieben und der entstandene Brei vorsichtig bis zur Trockne eingedunstet, danach langsam bis auf 500°C erhitzt und 40 Stdn. bei dieser Temp. geglüht. Anschließend wird das Glühen weitere 80 Stdn., aber bei 600°C , fortgesetzt.

FeVO_4 wurde auf ähnliche Weise durch Glühen eines gut verriebenen Gemisches der beiden Oxide (Fe_2O_3 und V_2O_5) dargestellt¹. In diesem Falle wird die Temp. 20 Stdn. bei 500°C und 150 Stdn. bei 600°C gehalten.

Für die Mischkristalle wurde aus $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, V_2O_5 und Fe_2O_3 , in geeigneten Proportionen, vorerst ein Brei mit HNO_3 hergestellt und eingedunstet. Die Gemische wurden langsam auf 500°C erhitzt und nach 24stdg. Glühen bei dieser Temp. weitere 230 Stdn. bei 600°C geglüht.

Während aller dieser Glühprozesse ist es wichtig, die Reaktionsgemische mehrmals zwischendurch zu verreiben.

b) Messungen

Die Pulverdiagramme wurden mit einer Apparatur der Fa. Philips (PW 1010), mit Cu-K α -Strahlung (Ni-Filter), erhalten. Als Eichsubstanz diente NaCl. Die pyknometrischen Dichten wurden aus Benzol, bei 25°C , gemessen. Die Auswertung der Diagramme erfolgte mit einer modifizierten Form des Rechenprogramms „PIRUM“ von *Werner*¹⁷. Die IR-Spektren wurden an KBr-Preßlingen der Festkörper mit einem Perkin-Elmer-457-Spektralphotometer erhalten.

Literatur

- ¹ *A. Burdese*, *Annali Chim.* **47**, 797 (1957).
- ² *L. M. Levinson* und *B. M. Wanklyn*, *J. Solid State Chem.* **3**, 131 (1971).
- ³ *B. Robertson* und *E. Kostiner*, *J. Solid State Chem.* **4**, 29 (1972).
- ⁴ *P. Süsse* und *M. J. Buerger*, *Z. Kristallogr.* **131**, 161 (1970).
- ⁵ *E. J. Baran* und *P. J. Aymonino*, *Z. Naturforsch.* **27 b**, 76 (1972).
- ⁶ *E. J. Baran*, *P. J. Aymonino* und *A. Müller*, *J. Mol. Struct.* **11**, 453 (1972).
- ⁷ *A. Müller*, *E. J. Baran* und *R. O. Carter*, *Vibrational Spectra of Oxo-, Thio-, and Selenometallates of Transition Elements in the Solid State. (Structure and Bonding, Bd. 26, S. 81.)* Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1976.
- ⁸ *J. Preudhomme* und *P. Tarte*, *Spectrochim. Acta* **28 A**, 69 (1972).
- ⁹ *E. J. Baran*, *Mh. Chem.* **106**, 1 (1975).
- ¹⁰ *P. Tarte*, *Spectrochim. Acta* **23 A**, 2127 (1967).
- ¹¹ *J. Preudhomme*, Thèse de Doctorat. Université de Liège. 1970.
- ¹² *M. Th. Paques-Ledent*, *Chem. Phys. Letters* **35**, 375 (1975).
- ¹³ *P. Tarte*, Thèse d'Agrégation de l'Enseignement Supérieur. Université de Liège. 1965.
- ¹⁴ *A. N. Lazarev*, *Vibrational Spectra and Structure of Silicates*. New York: Consultant Bureau. 1972.
- ¹⁵ *J. Preudhomme* und *P. Tarte*, *Spectrochim. Acta* **27 A**, 1817 (1971).
- ¹⁶ *D. M. Adams* und *D. C. Newton*, *Tables for Factor Group and Point Group Analysis*. Croydon (England): Beckman RIIC Ltd. 1970.
- ¹⁷ *P. E. Werner*, *Ark. Kemi* **31**, 513 (1969).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. E. J. Baran
Facultad de Ciencias Exactas
Calle 47 esq. 115
1900 La Plata
Argentiniën