

Spektroskopische Untersuchung von Ammonium-oxodiperoxoamminovanadat(V)

Von

Enrique J. Baran

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

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 23. November 1976)

*Spectroscopic Investigation of Ammonium Oxodiperoxoammino
Vanadate(V)*

The infrared and electronic spectra of $\text{NH}_4[\text{VO}(\text{O}_2)_2\text{NH}_3]$ are recorded and interpreted. The results are discussed and some comparisons with related species are made.

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten an verschiedenen Oxoanionen des Vanadins haben wir jetzt auch die spektroskopischen Eigenschaften des interessanten Komplexanions Oxodiperoxoamminovanadat(V), $[\text{VO}(\text{O}_2)_2\text{NH}_3]^-$, untersucht.

I. Kristallstruktur und Geometrie des Komplexes

Die Kristallstruktur von $\text{NH}_4[\text{VO}(\text{O}_2)_2\text{NH}_3]$ wurde von *Drew* und *Einstein*¹ aufgeklärt. Die Substanz kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pnma und die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten. Die Geometrie des Komplexes kann man, näherungsweise, als verzerrte pentagonale Pyramide beschreiben, deren Basisebene durch die Sauerstoffatome der zwei Peroxogruppen und das NH_3 -Molekül gebildet wird, während der restliche Sauerstoff die Pyramiden spitze besetzt. Im allgemeinen sind also im vorliegenden Fall die Koordinationsverhältnisse denjenigen des gut bekannten Oxodiperoxo-pyridinchrom(VI), $[\text{CrO}(\text{O}_2)_2\text{py}]$, (vgl. ²) sehr ähnlich.

Der Vanadin—Sauerstoff-Abstand beträgt 1,606 Å, was für einen ausgeprägten Doppelbindungscharakter spricht. Dagegen weist der V— NH_3 -Abstand, 2,110 Å, auf eine nur schwache Metall—Ammin-Bindung hin. Interessant ist weiterhin die Tatsache, daß auch hier

der O—O-Abstand der beiden Peroxogruppen, mit 1,472 Å, etwas kürzer ist als gewöhnlich für diese Bindung angenommen wird (etwa 1,49 Å) (vgl. z. B. ^{3, 4}). Ein ganz ähnliches Verhalten wurde auch bei zahlreichen anderen Peroxo-Komplexen festgestellt⁴ und dieses könnte sowohl durch die besondere Geometrie der O₂—*M*-Einheiten, aber auch durch die Bindungseigenschaften dieser Gruppen verursacht werden (vgl. weiter unten, sowie auch ^{4, 5}). Was die V—O₂-Abstände betrifft, so liegen diese mit 1,88 Å etwas höher, als z. B. die V—O-Brückenbindungen in Divanadaten (vgl. z. B. ⁶).

II. Infrarotspektrum

Obwohl bisher zahlreiche schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Peroxokomplexen durchgeführt wurden (vgl. z. B. ^{7–11}), beschäftigen sich praktisch alle diese Arbeiten nur mit den charakteristischen O—O-Schwingungen der Peroxo-Liganden und gehen nicht näher auf die Schwingungseigenschaften der restlichen Bindungen ein.

Obwohl im vorliegenden Fall die Analyse des Spektrums durch das Vorliegen von drei verschiedenen Liganden und durch die Tatsache, daß auch das Kation mehrere IR-Banden besitzt, zusätzlich erschwert wird, erschien es dennoch möglich, es ziemlich vollständig auszuwerten.

Der interessanteste Teil des Spektrums (1100—300 cm⁻¹) ist in Abb. 1 wiedergegeben; die getroffene Zuordnung des gesamten IR-Spektrums ist Tab. 1 zu entnehmen.

Was die NH₄⁺-Schwingungen betrifft, so ist die Zuordnung eindeutig (vgl. z. B. ^{7, 12, 13}). Die Ammonium-N—H-Valenzschwingungen lassen sich aber nicht von den entsprechenden NH₃-Schwingungen unterscheiden, besonders, weil die Bande in diesem Bereich sehr intensiv und breit vorliegt (sie erstreckt sich praktisch zwischen 3600 und 2750 cm⁻¹). Die entartete NH₃-Deformationsschwingung läßt sich nur ganz schwach erkennen; auch die symmetrische Deformationsschwingung des NH₄⁺-Ions könnte ungefähr im gleichen Bereich liegen, sie tritt aber auch in vielen anderen kristallinen Verbindungen nur sehr schwach auf oder bleibt im IR-Spektrum inaktiv¹². Die antisymmetrische NH₄⁺-Deformationsschwingung ist dagegen sehr deutlich und intensiv.

Die symmetrische NH₃-Deformationsschwingung tritt, als mittelstarke Bande, bei 1022 cm⁻¹ auf. Der Bereich ist für diese Schwingung in Metallamminkomplexen als charakteristisch zu bezeichnen^{13, 14}.

Die starke und breite Bande bei 948 cm⁻¹, mit einer Schulter bei 965 cm⁻¹, kann der VO-Doppelbindung zugeordnet werden. Obwohl diese Schwingung hier etwas tiefer liegt als bei anderen Vanadinver-

bindungen mit endständigen VO-Bindungen¹³, entspricht die gemessene Bande, sowohl durch Lage wie auch durch Intensität, den Werten, die bei anderen Oxodiperoxoanadaten mit zweizähligen organischen Liganden erhalten wurden¹⁵.

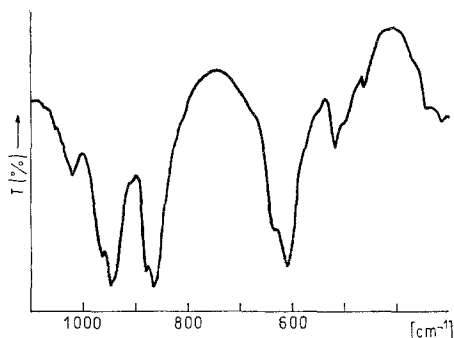


Abb. 1. Infrarotspektrum von $\text{NH}_4[\text{VO}(\text{O}_2)_2\text{NH}_3]$

Tabelle 1. Infrarotspektrum von $\text{NH}_4[\text{VO}(\text{O}_2)_2\text{NH}_3]$

Bandenlage (cm^{-1})	Zuordnung
3150 sst, br	v (NH)NH ₄ ⁺ und NH ₃
3000 Sch	
2820 Sch	
1650 sS, br	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3) + \delta_{\text{s}}(\text{NH}_4^+) (?)$
1405 sst	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_4^+)$
1022 m	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$
965 Sch	v (V=O)
948 sst	
882 Sch	v (O—O)
868 sst	
635 Sch	v (V—O ₂)
610 sst	
520 m	
503 Sch	vgl. Text
462 sS	

sst = Sehr stark; m = mittelstark; sS = sehr schwach; br = breit; Sch = Schulter.

Der Wert für die Kraftkonstante dieser Bindung läßt sich an Hand des „Zweimassenmodells“ zu 6,45 mdyne/Å abschätzen und ergibt eine Bindungsordnung (ber. nach Siebert¹³) von 1,75.

Was die Zuordnung der Schwingungen der Peroxogruppen und der VO₂-Bewegungen betrifft, so kann man, in Anlehnung an Über-

legungen von *Griffith*¹¹, die Metall—Peroxid-Gruppierung als ein gleichschenkliges Dreieck mit C_{2v} -Lokalsymmetrie betrachten. Für diese Gruppierung könnte man drei IR- und Raman-aktive Schwingungen erwarten. Von diesen Schwingungen würde $\nu_1(A_1)$ überwiegend O—O-Streckungs- oder O—*M*—O-Deformationscharakter besitzen, während $\nu_2(A_1)$ hauptsächlich der symmetrischen *M*—O-Streckung, welche etwas mit der O—O-Streckung gekoppelt ist, zuzuschreiben wäre und $\nu_3(B_1)$ der antisymmetrischen *M*—O-Streckung zuzuordnen ist.

Nach diesem Modell ist die sehr intensive IR-Bande, die in fast allen Peroxokomplexen zwischen 800 und 930 cm^{-1} zu beobachten ist, der ν_1 -Schwingung zuzuordnen; d. h. sie ist vor allem mit den O—O-Streckungen verbunden. Die gleiche Bandenlage findet man auch im Wasserstoffperoxid (877 cm^{-1})¹⁶ sowie in organischen Peroxiden^{13, 16}.

Im vorliegenden Fall ist also die starke Bande mit Zentrum bei 862 cm^{-1} dieser Schwingung zuzuschreiben. Diese Zuordnung wird noch zusätzlich durch die Tatsache bestätigt, daß im $(\text{NH}_4)_3[\text{V}(\text{O}_2)_4]$, wo O_2^{2-} der einzige Ligand am Vanadinatom ist, auch eine sehr intensive IR-Bande bei 853 cm^{-1} gemessen wurde⁸. Die schwache Aufspaltung dieser O—O-Bande (Schulter bei 882 cm^{-1}) sowie auch die der entsprechenden V—O-Bande (Schulter bei 965 cm^{-1}) kann man wahrscheinlich Faktorgruppeneffekten (Korrelationsfeldaufspaltungen) zuschreiben.

Auch im Falle zahlreicher Chrom-Peroxokomplexe¹⁷ sowie in den vorher erwähnten Oxidiperoxovanadaten¹⁵ liegt diese Bande in einem ganz ähnlichen Bereich.

Um die schwingungsspektroskopischen Verhältnisse noch näher zu überprüfen, haben wir auch das Thallium-Salz des Anions dargestellt (vgl. Exper. Teil). Die Lage der 1022 cm^{-1} -Bande wird durch den Kationenwechsel nicht gestört; sie behält weiterhin ihre Lage. Das $\nu(\text{VO})$ -Dublett dagegen verschiebt sich deutlich nach niedrigeren Wellenzahlen, und liegt bei 938 (Schulter) und 912 cm^{-1} . Auch die $\nu(\text{O—O})$ -Schwingung verschiebt sich, obwohl in etwas geringerem Maße, in gleicher Richtung: 865 (Schulter) und 848 cm^{-1} . Thallium(I) kann bekanntlich¹⁸ einen starken Einfluß auf die Lage der *M*—O-Schwingungen ausüben, und dieser Effekt könnte sich im vorliegenden Fall auch noch auf die O—O-Bindungen auswirken.

Was die ν_2 - und ν_3 -Schwingungen des OVO-Dreiecks betrifft, so wird gewöhnlich angenommen, daß sie im Bereich unter 650 cm^{-1} liegen^{7, 11}, obwohl dieser Bereich noch bei keinem Peroxokomplex eingehend untersucht und eindeutig zugeordnet wurde. Im vorliegenden Fall erscheint eine Zuordnung in diesem Bereich als sehr schwierig, da neben den erwähnten V—O-Schwingungen auch noch die V—N- sowie die V— NH_3 -„Rocking“-Schwingungen zu erwarten sind.

Die Lage der $M-NH_3$ -, „Rocking“-Schwingung ist bekanntlich, und genau wie diejenige der symmetrischen NH_3 -Deformationsschwingung, in direkten Zusammenhang mit der Komplexstabilität zu bringen^{13, 19}. Ob die Banden bei 520–503 und 462 cm^{-1} mit dieser Schwingung vereinbar sind, läßt sich z. Z., und ohne zusätzliche Daten, nicht feststellen, obwohl die $\nu(V-N)$ -Schwingung vermutlich unter 300 cm^{-1} liegt.

Eine nähere Zuordnung der $V-O_2$ -Banden sollte aber durch Heranziehen unserer Ergebnisse und Erfahrungen bei zahlreichen Oxoanionen des Vanadins im Prinzip möglich sein. Im Falle verschiedener kristalliner Divanadate, bei welchen die $V-O-V$ -Brücken $V-O$ -Abstände zwischen 1,76 und 1,85 Å aufweisen, liegen die Mittelwerte der beiden Brückenschwingungen gewöhnlich zwischen 690 und 600 cm^{-1} (vgl. z. B. ^{20–24}). Da im vorliegenden Fall $V-O$ -Abstände von 1,88 Å vorliegen, müßte man erwarten, daß wenigstens die starke Bande bei 610 cm^{-1} , mit einer Schulter bei 635 cm^{-1} , durch die Vanadin-Peroxid-Schwingungen hervorgerufen wird. Ob dieses Dublett den zwei erwarteten (ν_2 und ν_3) Schwingungen entspricht, läßt sich nicht eindeutig feststellen. Es wäre aber durchaus möglich, daß auch das 520–503 cm^{-1} -Dublett noch einer $V-O_2$ -Bewegung angehört.

Im Falle von $Tl[VO(O_2)_2NH_3]$ liegen diese letzten Banden bei 630 (Schulter) und 600 cm^{-1} sowie 518–495 cm^{-1} . Die geringe Verschiebung der stärksten Bande von 610 nach 600 cm^{-1} (Schulter von 635 nach 630 cm^{-1}) könnte wiederum auf den Einfluß des $Tl(I)$ -Ions zurückgeführt werden, der außer der schon besprochenen $O-O$ -Bindungsschwächung auch noch die Metall-Peroxid-Bindung schwächen könnte¹⁸.

III. Elektronenspektrum

Im festen Zustande liegt das $NH_4[VO(O_2)_2NH_3]$ in Form hellgelber Kristalle vor und auch die wäßrigen Lösungen besitzen dieselbe Färbung.

Wir haben das Elektronenabsorptionsspektrum des Komplexes im sichtbaren und im UV-Bereich (bis 220 $m\mu$) gemessen. Diese Messungen zeigten, daß im Bereich unter 220 μm (45,5 kK) eine sehr intensive Charge-Transfer-Bande liegen muß, deren Maximum wir nicht festlegen konnten, da es außerhalb des uns zugänglichen Meßbereiches liegt. Diese Bande kann sicherlich einem Ladungsübergang vom doppelt gebundenen Sauerstoff zum Vanadin zugeordnet werden. Beim Orthovanadat z. B., wurden solche Sauerstoff-Vanadin-Charge-Transfer-Banden bei 36,9 und 45,0 kK festgestellt (vgl. z. B. ²⁵). Die Extinktionskoeffizienten dieser Banden liegen sehr hoch (etwa bis zu $10^4 L \cdot Mol^{-1} \cdot cm^{-1}$).

An dem zu höheren Wellenlängen abfallenden Zweig dieser intensiven Bande konnten wir deutlich eine zweite Bande feststellen, welche bei $320 \text{ m}\mu$ ($31,2 \text{ kK}$) liegt und einen Extinktionskoeffizienten von etwa $600 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ aufweist. Diese zweite Bande zeigt ein langsames Absinken, der bis in den sichtbaren Bereich hineinfällt (etwa bis $470 \text{ m}\mu$); sie ist somit für die beobachtete Färbung verantwortlich.

Solche Banden, mit Extinktionskoeffizienten, dessen Größenordnung bis zu $10^3 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ reichen kann, sind anscheinend charakteristisch für Peroxokomplexe und wurden auch bei anderen Verbindungen diesen Typs gemessen^{26, 27}. Obwohl man ihren Ursprung noch nicht mit Sicherheit kennt, ist es wahrscheinlich, daß diese Banden durch Charge-Transfer-Übergänge von den Peroxogruppen zum Zentralatom verursacht werden. An diesen Übergängen würden hauptsächlich die π^* -Molekularorbitale der Peroxogruppen sowie die leeren d_{xy} und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale des Metallatoms beteiligt sein⁴. Diese sogenannte „ π -Donation“ wird natürlich durch die hohe Ladung am Zentralatom begünstigt²⁷ und sie ist sicherlich auch z. T. für die beobachtete Verkürzung der O—O-Abstände in diesen Komplexen verantwortlich. Eine teilweise Abgabe von Elektronen, welche anti-bindende Molekularorbitale besetzen, erhöht die Bindungsordnung und verkürzt die Abstände (vgl. z. B. ²⁸).

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ durchgeführt.

Experimenteller Teil

$\text{NH}_4[\text{VO}(\text{O}_2)_2\text{NH}_3]$ wurde nach der Vorschrift von *Drew* und *Einstein*¹ dargestellt. Durch Zugabe einer konz. Ti_2SO_4 -Lösung zu einer wäßr. Lösung des Ammoniumsalses fällt das entsprechende $\text{Ti}(\text{I})$ -Salz als schwerlösliches, ockergelbes Pulver, aus.

Die IR-Spektren wurden an KBr-Preßlingen der Festkörper mit einem Perkin-Elmer-457-Spektralphotometer gemessen. Nujolsuspensionen der Kristallpulver brachten übereinstimmende Ergebnisse.

Die Elektronenspektren der wäßr. Lösungen wurden an einem Spectronic 600 (Fa. Bausch & Lomb) gemessen.

Literatur

- ¹ *R. E. Drew* und *F. W. B. Einstein*, *Inorg. Chem.* **11**, 1079 (1972).
- ² *R. Stomberg*, *Ark. Kemi* **22**, 29 (1964).
- ³ *J. A. Connor* und *E. A. V. Ebsworth*, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **6**, 280 (1964).
- ⁴ *R. Stomberg*, *Ark. Kemi* **24**, 283 (1965).
- ⁵ *F. A. Cotton* und *G. Wilkinson*, *Advanced Inorganic Chemistry*, 2. Aufl. New York: Wiley, 1966.

- ⁶ *C. Calvo* und *R. Faggiani*, *Acta Crystallogr.* **B 31**, 603 (1975).
- ⁷ *S. D. Ross*, *Inorganic Infrared and Raman Spectra*. London: McGraw-Hill. 1972.
- ⁸ *J. E. Ferguson*, *C. J. Wilkins* und *J. F. Young*, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2136.
- ⁹ *W. P. Griffith*, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3948.
- ¹⁰ *W. P. Griffith*, *J. Chem. Soc.* **1963**, 5345.
- ¹¹ *W. P. Griffith*, *J. Chem. Soc.* **1964**, 5248.
- ¹² *T. C. Waddington*, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4340.
- ¹³ *H. Siebert*, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1966.
- ¹⁴ *L. Sacconi*, *A. Sabatini* und *P. Gans*, *Inorg. Chem.* **3**, 1772 (1964).
- ¹⁵ *N. Vuletić* und *C. Djordjević*, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1973**, 1137.
- ¹⁶ *L. J. Bellamy*, *Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution*. Darmstadt: Steinkopff. 1955.
- ¹⁷ *E. J. Baran*, *Mh. Chem.* **108** (1977), im Druck.
- ¹⁸ *E. J. Baran*, *P. J. Aymonino* und *A. Müller*, *Z. Naturforsch.* **24 b**, 271 (1969).
- ¹⁹ *E. J. Baran* und *A. Müller*, *J. Mol. Struct.* **15**, 283 (1973).
- ²⁰ *E. J. Baran*, *L. A. Gentil*, *J. C. Pedregosa* und *P. J. Aymonino*, *Z. anorg. allg. Chem.* **410**, 301 (1974).
- ²¹ *E. J. Baran*, *J. C. Pedregosa* und *P. J. Aymonino*, *Mh. Chem.* **106**, 1085 (1975).
- ²² *E. J. Baran* und Mitarb., in Vorbereitung.
- ²³ *P. Schwendt* und *D. Joniaková*, *Chem. Zvesti* **29**, 381 (1975).
- ²⁴ *J. C. Pedregosa*, Tesis Doctoral. Universidad Nac. de San Luis. 1975.
- ²⁵ *A. Müller*, *E. Diemann* und *C. K. Jørgensen*, *Struct. & Bonding* **14**, 23 (1973).
- ²⁶ *D. F. Evans*, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4013.
- ²⁷ *D. G. Tuck* und *R. M. Walters*, *Inorg. Chem.* **2**, 428 (1963).
- ²⁸ *H. B. Gray*, *Electrons and Chemical Bonding*. New York: Benjamin. 1965.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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