

Die IR-Spektren von Kobalt-, Nickel- und Zink-Orthovanadat¹

Enrique J. Baran*, Irma L. Botto, Juan F. Ramos
und Pedro J. Aymonino

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

(Eingegangen 9. Februar 1978. Angenommen 6. April 1978)

The IR-Spectra of the Orthovanadates of Cobalt, Nickel and Zinc

Infrared spectra of crystalline $\text{Co}_3(\text{VO}_4)_2$, $\text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2$ and $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ as well as the laser-Raman spectrum of the last mentioned compound are reported and discussed. A series of solid solutions of the type $(\text{Zn/Ni})_3(\text{VO}_4)_2$ have also been prepared and investigated, in order to obtain a wider insight into the spectroscopic behaviour of this class of compounds in the $500\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ region. Comparisons with the formerly investigated isotypic $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ allows to confirm some of the earlier statements and assignments in the light of additional experimental information.

Einleitung

In einer früheren Mitteilung dieser Reihe haben wir das Schwingungsspektrum von Magnesium-Orthovanadat untersucht und näherungsweise gedeutet². Die spektroskopischen Messungen zeigten, daß es bei diesem Verbindungstyp sehr schwierig ist eine eindeutige Zuordnung zu treffen und ganz besonders, daß eine Trennung der beobachteten Schwingungen in „innere“ und „äußere“ nur teilweise berechtigt ist.

Um das schwingungsspektroskopische Verhalten solcher Verbindungen weiterhin zu klären, haben wir jetzt auch die IR-Spektren von $\text{Co}_3(\text{VO}_4)_2$, $\text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2$ und $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$, welche mit $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ isostrukturell sind³⁻⁵, aufgenommen und näher untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

Zur Kristallstruktur der Verbindungen

Die Struktur kann in Zusammenhang mit den Spinellen gebracht werden. Das fünfwertige Vanadin bildet VO_4 -Gruppen, bei denen

jeweils einer der V—O-Abstände bedeutend länger als die drei restlichen ist, was zu einer starken Symmetriestörung dieser Gruppen führt. Die zweiwertigen Kationen besetzen zwei verschiedene Typen von Oktaederlücken. Man kann die gesamte Struktur als ein Spinellgitter mit Defekt an Oktaederplätzen bezeichnen, da bloß 3/8 derselben von M^{2+} -Ionen besetzt werden (vgl. ^{2, 5}).

Die IR-Spektren von $Co_3(VO_4)_2$, $Ni_3(VO_4)_2$ und $Zn_3(VO_4)_2$

In ihrer allgemeinen Form sind die IR-Spektren dieser drei Verbindungen dem Spektrum von $Mg_3(VO_4)_2$ sehr ähnlich, vor allem im Bereich der höchsten Frequenzen, da man auch hier zwei sehr intensive Bandengruppen beobachten kann. Auch bei Spinellverbindungen des Typs $LiM^{II}VO_4$ und anderen Doppelvanadaten beobachtet man in diesem Bereich ganz ähnliche Spektren^{6, 7}.

Die gemessenen IR-Frequenzwerte der drei untersuchten Verbindungen sowie auch das Raman-Spektrum von $Zn_3(VO_4)_2$, welches weiter unten diskutiert wird, sind aus Tab. 1 zu entnehmen.

Tabelle 1. *IR-Spektren der drei untersuchten Orthovanadate und Raman-Daten von $Zn_3(VO_4)_2$ (Frequenzwerte in cm^{-1})^a*

$Co_3(VO_4)_2$	$Ni_3(VO_4)_2$	$Zn_3(VO_4)_2$ (IR)	$Zn_3(VO_4)_2$ (R)
872 sS	—	898 S	855 sSt
815 sSt	820 sSt	840 sSt	806 St
750 S, Sch	800 sS	792 S	790 S
630 sSt	~ 680 sSt	657 sSt	398 S
437 sS (?)	456 St	450 m	375 sS
408 St	400 St	412 S	320 sSt
348 St	330 St	340 St	268 St
314 St	308 S	288 S	230 S
255 sS	—	260 S	205 sS

^a sSt: sehr stark; St: stark; m: mittelstark; S: schwach; sS: sehr schwach; Sch: Schulter.

An Hand der bereits früher angegebenen Argumente² kann man auch im vorliegenden Fall den Banden im Bereich über 600 cm^{-1} Streckschwingungen der VO_4 -Gruppen zuordnen, obwohl wahrscheinlich auch die Bewegungen der oktaedrischen Gruppen einen gewissen Einfluß auf diese Schwingungen ausüben. Vergleicht man nämlich die Lage der beiden Hauptabsorptionsbanden in diesem Bereich, so sieht man, daß diese im Falle der Magnesium-Verbindung nach höheren

Wellenzahlen (860 und 694 cm^{-1}) verschoben sind. Auch unter den jetzt gemessenen Vanadaten ergeben sich unterschiedliche Bandenlagen. Dies läßt vermuten, daß diese Unterschiede auf einen Einfluß der oktaedrischen Gruppen zurückzuführen sind, obwohl kein eindeutiger Gang (z. B. eine Massenabhängigkeit oder ein Einfluß der verschiedenen effektiven Kernladungen der Kationen) zu erkennen ist. Daß diese Störung aber verhältnismäßig klein ist, beweist die Tatsache, daß sowohl beim $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ wie auch beim $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ die stärkste Raman-Linie (welche vorwiegend „ ν_1 “-Charakter besitzt und gemäß der Faktorgruppenanalyse eine A_g -Spezies ist²⁾) praktisch im gleichen Bereich auftritt.

Im Bereich niedriger Frequenzen ist es noch problematischer, von „inneren“-Schwingungen zu sprechen. Man muß vielmehr an mehr oder weniger gekoppelte Bewegungen denken, bei welchen sowohl die Deformationsschwingungen der VO_4 -Gruppen sowie auch die Translations- und Rotations-Schwingungen der verschiedenen Baueinheiten beteiligt sind²⁾.

Die Tatsache, daß im Bereich unter 500 cm^{-1} das Spektrum von $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ viel mehr Banden aufweist als diejenigen der jetzt gemessenen Substanzen, zeigt deutlich, daß die Bewegungen der zweiwertigen Kationen diesen Bereich stark beeinflussen. Dieser Einfluß muß sich natürlich im Falle von $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ stärker auswirken, da wegen der leichteren Masse des Mg^{2+} -Ions die Schwingungen, welche mit diesem Kation verbunden sind, bei höheren Wellenzahlen auftreten müssen, als diejenigen von Co^{2+} , Ni^{2+} oder Zn^{2+} .

Da bei den jetzt aufgenommenen Spektren die Bandenanzahl im niederen Frequenzbereich klein ist, erschien es möglich, für einige dieser Banden eine genauere Zuordnung zu treffen. Zu diesem Zweck haben wir einerseits eine Reihe von Mischkristallen im System $(\text{Ni}/\text{Zn})_3(\text{VO}_4)_2$ dargestellt und spektroskopisch untersucht und andererseits auch das Raman-Spektrum von $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ aufgenommen und analysiert.

Die IR-Spektren von $(\text{Zn}/\text{Ni})_3(\text{VO}_4)_2$ -Mischkristallen

Wir haben versucht aus den Spektren einer Reihe von Mischkristallen weitere Einsicht über den Ursprung der Banden, welche im Bereich zwischen 500 und 250 cm^{-1} liegen, zu erhalten, obwohl es oft sehr schwierig ist, einen deutlichen Gang oder Gesetzmäßigkeiten zu erkennen. Es ist nämlich bekannt, daß sich gewöhnlich bei der Substitution eines Kations durch ein anderes mehrere Faktoren, welche die Kation—Sauerstoff-Schwingungsfrequenzen beeinflussen, gleichzeitig ändern können (vgl. z. B. ⁸⁾).

Bei den reinen Zn- und Ni-Verbindungen findet man in diesem

Bereich vier Banden, bei den Mischkristallen nur zwei und ein schwach ausgeprägtes Dublett. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt. Im Bereich der höheren Wellenzahlen ergeben sich keine bedeutenden Frequenzänderungen; diese sind aber ohnehin nur schwer feststellbar, vor allem wegen der starken Verbreiterung der Banden, so daß wir diesem Bereich nicht näher ausgewertet haben.

Besonders interessant ist die Tatsache, daß die Bande, welche in beiden reinen Vanadaten bei etwa 450 cm^{-1} auftritt, in den Mischkristallen fehlt; sie fällt anscheinend mit derjenigen, welche in den reinen Verbindungen im Bereich um 400 cm^{-1} liegt, zusammen.

Tabelle 2. *IR-Spektren von $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$, $\text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2$ und einer Reihe von Mischkristallen im Bereich $500\text{--}250\text{ cm}^{-1}$*

$\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$	$\text{Zn}_2\text{Ni}(\text{VO}_4)_2$	$\text{Zn}_{1,5}\text{Ni}_{1,5}(\text{VO}_4)_2$	$\text{ZnNi}_2(\text{VO}_4)_2$	$\text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2$
450 m } 412 S }	422 m	419 m	415 m	{ 456 St 400 St
340 St	358 S	353 m	343 S	330 St
288 S	315 m } 300 S }	318 m } 290 sS }	300 m } 280 S }	308 S

Alle drei Mischkristallbanden zeigen eine gewisse Tendenz zur Frequenzabnahme bei steigender Zink-Substitution durch Nickel. Dieser Gang ist bei der zweiten Bande besonders deutlich zu erkennen (vgl. Tab. 2); auffallenderweise liegen aber die Frequenzen immer höher als beim reinen Zink-Orthovanadat. Diese Beobachtungen deuten wiederum auf die komplexe Natur dieser Bewegungen hin, und das Fehlen eines deutlichen Ganges rechtfertigt unsere frühere Annahme², daß in diesem Bereich die „inneren“-Schwingungen der VO_4 -Einheiten sehr stark mit den äußeren T- und R-Schwingungen gekoppelt sind.

Das Raman-Spektrum von $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$

Dieses erwies sich, genau wie das entsprechende IR-Spektrum, viel einfacher und Banden-ärmer als dasjenige von $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$. Die gemessenen *Raman*-Linien sind auch Tab. 1 zu entnehmen.

Die stärkste Linie (855 cm^{-1}) liegt, wie oben gesagt, fast im gleichen Bereich wie die entsprechende $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ -Linie (862 cm^{-1})² und besitzt wahrscheinlich noch überwiegend „ ν_1 “-Charakter (vgl. ²).

Im Bereich der niedrigeren Frequenzen ist noch eine weitere sehr intensive Linie bei 320 cm^{-1} festzustellen, möglicherweise dem

325/333 cm^{-1} -Dublett beim Magnesium-Orthovanadat entspricht. Diese intensiven Linien scheinen „ ν_2 “-Charakter zu besitzen, denn diese Schwingung sollte im Raman-Spektrum besonders stark hervortreten¹⁰.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sowie die früher beim $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ gewonnenen Erkenntnisse zeigen, daß die Verbindungen, welche diesem Strukturtyp angehören, wahrscheinlich einen Übergang zwischen „wirklichen“ Orthovanadaten mit „isolierten“ VO_4^{3-} -Tetraedern und Strukturen doppeloxidischer Natur bilden.

Dank

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ und der „Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires“ durchgeführt. J. F. R. dankt der Universidad Nacional de Salta für die Gewährung einer Beurlaubung, welche seine Teilnahme an dieser Arbeit ermöglichte.

Experimenteller Teil

Darstellung der Verbindungen

Die reinen Orthovanadate und auch die Mischkristalle wurden durch Festkörperreaktion von Gemischen aus V_2O_5 und entsprechenden Metalloxiden dargestellt^{11, 12}. Die Bildung von $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ erfolgt bei 700 °C in etwa 12 h, die anderen Reaktionen verlaufen ziemlich langsam und erfordern eine längere Reaktionszeit (im allgemeinen zwischen 60 und 80 h bei Temperaturen von 500–600 °C). Im Falle von $\text{Co}_3(\text{VO}_4)_2$ wurde im Stickstoffstrom gearbeitet, in allen anderen Fällen an Luft. Die Reinheit der erhaltenen Proben wurde röntgenographisch geprüft^{11, 12}.

Messung der Spektren

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 457-Spektralphotometer an KBr-Preßlingen der Festkörper aufgenommen. Messungen an Nujolsuspensionen erbrachten übereinstimmende Ergebnisse. Das Raman-Spektrum von $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ wurde an der Universität Dortmund (BRD) mit einer Apparatur der Fa. Coderg (Typ PHO) unter Anregung der 6471 Å-Linie eines Kr-Lasers (Fa. Spectra Physics) vermessen.

Literatur

- 1 26. Mitt. der Reihe „Orthovanadate und verwandte Verbindungen“. 25. Mitt.: *E. J. Baran*, J. Mol. Struct., im Druck; 24. Mitt.: *E. J. Baran* und *I. L. Bolto*; J. inorg. nucl. Chem., im Druck; 23. Mitt.: *M. E. Escobar* und *E. J. Baran*, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- 2 *E. J. Baran*, Mh. Chem. **106**, 1 (1975).
- 3 *R. Gopal* und *C. Calvo*, Canad. J. Chem. **49**, 3056 (1971).
- 4 *E. E. Sauerbrei*, *R. Faggiani* und *C. Calvo*, Acta Crystallogr. **B 29**, 2304 (1973).
- 5 *H. Krishnamachari* und *C. Calvo*, Canad. J. Chem. **49**, 1629 (1971).

- ⁶ *J. Preudhomme* und *P. Tarte*, *Spectrochim. Acta* **28 A**, 69 (1972).
- ⁷ *M. Th. Paques-Ledent*, *Chem. Phys. Letters* **35**, 375 (1975).
- ⁸ *J. Preudhomme* und *P. Tarte*, *Spectrochim. Acta* **27 A**, 1817 (1971).
- ⁹ *N. Weinstock*, *H. Schulze* und *A. Müller*, *J. chem. Phys.* **59**, 5063 (1973).
- ¹⁰ *A. Müller*, *N. Weinstock* und *E. J. Baran*, *Anales Asoc. Quím. Argent.* **64**, 239 (1976).
- ¹¹ *C. Brisi*, *Ann. Chimica* **47**, 806 (1957).
- ¹² *C. Brisi*, *La Ric. Scientif.* **30**, 1339 (1960).