

Die Schwingungsspektren einiger kristalliner Dekavanadate

Marta E. Escobar und Enrique J. Baran*

Cátedra de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 1900-La Plata, Argentinien

(Eingegangen 10. Mai 1980. Angenommen 30. Juni 1980)

The Vibrational Spectra of Some Crystalline Decavanadates

The infrared and Raman spectra of $\text{Ba}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ has been recorded and an assignment for the internal vibrations of the $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ anion is given. Infrared data of the hydrated decavanadates of silver, cadmium, magnesium and lanthanum are also reported and briefly discussed.

(Keywords: Decavanadates; IR-Spectra; Vibrational assignment)

Einleitung

In Fortsetzung früherer Arbeiten an verschiedenen einfachen Oxonanionen des Vanadins (vgl. z. B. ¹⁻³ und die dort angegebene Literatur) haben wir jetzt mit der Untersuchung einiger komplexerer Systeme begonnen. In vorliegender Abhandlung wollen wir die Ergebnisse der schwingungsspektroskopischen Untersuchung einiger kristalliner Dekavanadate mitteilen.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß das Orthovanadat-Ion in äußerst komplizierte hydrolytische bzw. Polymerisierungs-Reaktionen eingeht, wenn seine wäßrigen Lösungen angesäuert werden⁴⁻⁷, obwohl sich dabei eine nur geringe Anzahl diskreter Polyanionen bildet⁸.

Die höchstkondensierte Spezies in diesem System ist das Dekavanadat-Ion, $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$, welches durch Kondensierung von VO_6 -Oktaedern aufgebaut wird. Sechs Oktaeder sind durch gemeinsame horizontale O—O-Kanten verknüpft und bilden eine kompakte rechteckige 2×3 -Anordnung; zwei weitere Oktaeder sind oberhalb und zwei andere unterhalb dieses Rechteckes eingebaut⁹. Die Oktaeder liegen somit ziemlich gestört vor.

Durch den besonderen Aufbau und durch die Tatsache, daß es drei Oktaedersorten gibt (zwei teilen Kanten mit sieben, vier weitere mit

vier und die restlichen vier mit fünf benachbarten Polyedern)⁹, entstehen vielfältige V—O-Abstände. Die kürzesten, welche den endständigen VO-Gruppen angehören, liegen zwischen 1,52 und 1,68 Å, diejenigen der VOV-Brücken liegen bei 1,75—2,00 Å; die VO-Abstände mit Sauerstoffatomen in *trans*-Stellung zu den kürzesten Bindungen betragen etwa 2,30 Å.

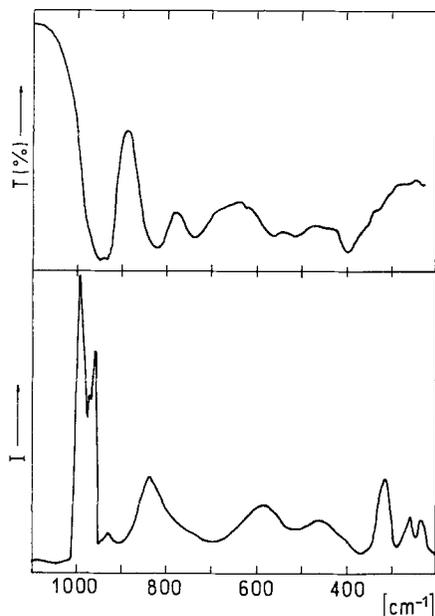


Abb. 1. IR-Spektrum (oben) und *Raman*-Spektrum (unten) von $\text{Ba}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ im Bereich der Anionenschwingungen

Schwingungsspektrum von $\text{Ba}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$

Schwingungsspektren von Dekavanadaten wurden bereits von Griffith und Lesniak¹⁰, Zurková et al.¹¹ und Yurchenko¹² aufgenommen, jedoch nicht näher zugeordnet.

Obwohl eine Totalzuordnung sehr schwierig erscheint, haben wir jetzt versucht, wenigstens ein deutlicheres Bild über die Schwingungseigenschaften des $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ -Anions zu bekommen.

Als erstes haben wir das IR- und *Raman*-Spektrum von $\text{Ba}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ aufgenommen, um die Grundschnvingungen des Polyanions festzulegen. Die beiden Spektren, im Bereich der inneren Anionenschwingungen, sind in Abb. 1 wiedergegeben. Die genauen Bandenlagen und Zuordnungen sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Die Zuordnung der Banden im Bereich oberhalb 930 cm^{-1} ist eindeutig. Sie gehören den Schwingungen der acht endständigen VO-Gruppen an. Die Tatsache, daß für diese Schwingung Banden verschiedener Frequenzen auftreten, ist vor allem auf die unterschiedlichen Bindungslängen dieser Gruppen zurückzuführen.

Tabelle 1. *Schwingungsspektrum von $\text{Ba}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ (Werte in cm^{-1})*

Infrarot	Raman	Zuordnung
—	992 sSt	
975 Sch	967 Sch	$\nu(\text{VO})_{\text{end.}}$
953 sSt	959 St	
932 Sch	935 sS	
823 sSt	835 m	
737 St	—	ν_{as} -Brücken
626 S	594 m	ν_{s} -Brücken + $\delta(\text{VO} \cdots \text{H})$ (?) (vgl. Text)
565 m	—	
515 m	—	
442 sS	457 S	
350 Sch	—	Deformationen
325 Sch	322 m	
	265 S	
	242 S	

sSt = sehr Stark; St = Stark; m = mittelstark; S = Schwach; sS = sehr Schwach; Sch = Schulter.

Die anderen Banden im Valenzschwingungsbereich sind sicherlich VOV-Brückenschwingungen zuzuordnen. Da im $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ -Anion verschiedene Sorten von verbrückenden Sauerstoffatomen vorliegen (es gibt zwei Sauerstoffatome, welche an sechs Vanadinatome gebunden sind, vier weitere, welche je an drei V-Atome angehören, und vierzehn, die an zwei Vanadinatome koordiniert sind, dazu kommen noch die bereits erwähnten acht endständigen Sauerstoffatome, die lediglich an ein Metallatom gebunden sind)⁹, kann man im Prinzip eine größere Anzahl solcher Schwingungen erwarten, obwohl wahrscheinlich mehrere von diesen eng beisammen liegen können.

Die starken IR-Banden bei 823 und 737 cm^{-1} , sowie die mittelstarke 835 cm^{-1} -Raman-Bande, kann man somit an antisymmetrischen Schwingungen solcher Brücken zuordnen; wobei diejenigen bei höheren Frequenzen wahrscheinlich mit einfachen V—O—V-Brücken verbunden sind und die anderen mit denjenigen der „ V_3O^{4-} “-Einheiten. Die

entsprechenden symmetrischen Schwingungen kann man den Banden im Bereich zwischen 450 und 630 cm^{-1} zuordnen.

Die Banden, die unterhalb 400 cm^{-1} auftreten, sind vor allem mit Deformationsschwingungen verbunden. Auch die Valenzschwingung der beiden zentralen Sauerstoffatome, die an je sechs Vanadinatome koordiniert sind, liegen wahrscheinlich in demselben Bereich.

Bei der Zuordnung der Brückenschwingungen haben wir die Tatsache berücksichtigt, daß bei den kettenförmigen Metavanadaten die antisymmetrischen Kettenschwingungen zwischen 850 und 870 cm^{-1} und die entsprechenden symmetrischen Schwingungen um 500 cm^{-1} liegen¹³. Bei den Divanadaten findet man die zwei Brückenschwingungen um 650 — 700 bzw. 530 — 580 cm^{-1} (vgl. ^{14, 15}).

Im Rahmen dieser Zuordnungen ist noch eine weitere Tatsache von Interesse. Bereits *Griffith* und *Lesniak*¹⁰ haben beobachtet, daß die Lagen einiger *Raman*-Linien des Dekavanadat-Ions *pH*-abhängig sind. Dies wurde später auch noch durch *Fuchs et al.*¹⁶ in ausführlicher Weise bestätigt. Nach diesen letztgenannten Autoren ist die IR-Bande um 620 sowie die *Raman*-Linie um 590 cm^{-1} nur bei protonierten Dekavanadat-Gruppen zu beobachten. Durch die Protonierung einzelner Sauerstoffatome ist auch ein Anstieg der Frequenz im Bereich der endständigen VO-Gruppen zu beobachten.

Unsere eigenen Messungen, wie auch die Arbeiten von *Yurchenko*¹², zeigen aber deutlich, daß die erwähnten Banden auch bei den hydratisierten Dekavanadaten immer aufzufinden sind. Es ist also möglich, daß es im Kristallgitter zu Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoffatomen und Wasser-Protonen kommt, womit VO \cdots H-Bindungen entstehen könnten. Diese Wechselwirkung beansprucht, wie aus ⁵¹V-NMR-Messungen hervorgeht¹⁷, vor allem die acht terminalen Sauerstoffatome. Dadurch werden einige dieser Bindungen geschwächt und andere geringfügig gestärkt. Bei stärkerer Wechselwirkung könnte man Schwingungen erwarten, welche mit den V—OH-Gruppierungen zusammenhängen; diese fallen dann wahrscheinlich mit den symmetrischen Brückenschwingungen im Bereich nahe 600 cm^{-1} zusammen. Es ist jedoch interessant, daß auch bei vorsichtig entwässerten Proben alle IR-Banden erhalten blieben, obwohl einige an Intensität verloren und sich etwas verbreiterten.

Was die Schwingungen des Kristallwassers betrifft, so kann man zwischen 3000 und 3550 cm^{-1} eine sehr intensive und breite Bande beobachten, welche man den $\nu(\text{OH})$ -Schwingungen zuordnen kann. Die Form und Lage dieser Bande läßt auf mittlere Wasserstoffbrücken schließen¹⁸, sie beweist aber wahrscheinlich auch, daß verschiedene Sorten von Wassermolekülen vorliegen. Die $\delta(\text{H}_2\text{O})$ liegt bei 1590 cm^{-1} und ist auch ziemlich stark und breit.

Die Schwingungsspektren anderer kristalliner Dekavanadate

Um weitere Einsicht in das spektroskopische Verhalten des $V_{10}O_{28}^{6-}$ -Anions in verschiedenen kristallinen Umgebungen zu bekommen, haben wir auch noch die IR-Spektren einiger anderer Dekavanadate untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen sind Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2. *IR-Spektren von $Cd_3V_{10}O_{28} \cdot 15 H_2O$, $Mg_3V_{10}O_{28} \cdot 20 H_2O$, $Ag_6V_{10}O_{28} \cdot 4 H_2O$ und $La_2V_{10}O_{28} \cdot 22 H_2O$ im Bereich der inneren Anionenschwingungen (Werte in cm^{-1})*

$Cd_3V_{10}O_{28} \cdot 15 H_2O$	$Mg_3V_{10}O_{28} \cdot 20 H_2O$	$Ag_6V_{10}O_{28} \cdot 4 H_2O$	$La_2V_{10}O_{28} \cdot 22 H_2O$
978 S	982 Sch	972 St 958 St	967 S
943 sSt	960 St	937 sSt 910 St	926 sSt
830 m	840 m		830 Sch
806 Sch	805 S	805 St	800 St
740 m	735 S	720 St ^a	740 m
595 m	585 m	570 m	585 m
~520 S	515 S	523 m	520 Sch
452 S	450 S	450 S	~445 Sch
408 m	400 m	~400 m	~405 m

^a Teilweise von der Nujol-Bande überlagert.

Die Untersuchung dieser Dekavanadate hat gezeigt, daß trotz der starken Kondensierung der VO_6 -Polyeder die Kationen doch noch einen deutlichen Einfluß auf die inneren Anionenschwingungen ausüben. Während sich $Mg_3V_{10}O_{28} \cdot 20 H_2O$ praktisch noch wie das Barium-Dekavanadat verhält, verschieben sich bei der Cadmium-Verbindung die ersten Banden (geringfügig, aber doch deutlich) nach kleineren Wellenzahlen. Dieser Effekt wird bei der Silber-Verbindung noch deutlicher, und außerdem erscheint in diesem Fall die erste Bande besonders stark aufgespalten. Es ist auch aus einfacheren Systemen gut bekannt, daß Cd und Ag die Anionenschwingungen stark beeinflussen können (vgl. z. B. 1, 19, 20). Auch dreiwertige Kationen, wie z. B. das La(III), verursachen ziemlich starke Anion-Kation-Wechselwirkungen in Kristallgittern.

Dank

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung der SECYT, des CONICET und der CIC-Provincia de Buenos Aires durchgeführt. Wir danken auch Frau Lic. L. L. Fournier (derz. Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, BRD) für die Aufnahme des Raman-Spektrums.

Experimenteller Teil

Die untersuchten Dekavanadate wurden nach der Methode von Jahr und Preuss²¹, durch Umsetzung von Dekavanadinsäure mit den entsprechenden Metallacetaten hergestellt. Die Reinheit der Proben wurde analytisch, röntgenographisch und spektroskopisch nachgewiesen.

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-457-Spektralphotometer an KBr-Preßlingen der Kristallpulver aufgenommen und an Nujolsuspensionen kontrolliert. Lediglich beim $\text{Ag}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ergaben beide Meßmethoden abweichende Ergebnisse. Die in Tabelle 2 angeführten Daten wurden an Nujolsuspensionen erhalten. Bei Aufnahme mit dem KBr-Preßling beobachtet man bedeutende Änderungen (980 Sch, 946 sSt, 825 m, 745 m, 598 st, 523 m und 410 m). Für dieses Verhalten sind wahrscheinlich auch hier Diffusions- und Austauschprozesse verantwortlich^{1, 22}.

Das Raman-Spektrum von Barium-Dekavanadat wurde mit einer Apparatur der Fa. Coderg (TYP PHO) aufgenommen. Zur Anregung diente die 514,5 nm-Linie eines Argon-Ion-Lasers (Fa. Coherent Radiation).

Literatur

- ¹ Müller, A., Baran, E. J., Carter, R. O., Struct. Bonding **26**, 81 (1976).
- ² Botto, I. L., Baran, E. J., Pedregosa, J. C., Aymonino, P. J., Mh. Chem. **110**, 895 (1979).
- ³ Escobar, M. E., Baran, E. J., Z. anorg. allg. Chem. **453**, 190 (1979).
- ⁴ Pope, M. T., Dale, B. W., Quart. Rev. **22**, 527 (1968).
- ⁵ Schiller, K., Thilo, E., Z. anorg. allg. Chem. **310**, 286 (1961).
- ⁶ Howarth, O. W., Richards, R. E., J. Chem. Soc. **1956**, 864.
- ⁷ Huheey, J. E., Inorganic Chemistry. New York: Harper & Row. 1972.
- ⁸ Souchay, P., Ions Minéraux Condensés. Paris: Mason et Cie. 1969.
- ⁹ Evans, jr., H. T., Inorg. Chem. **5**, 967 (1966).
- ¹⁰ Griffith, W. P., Lesniak, P. J. P., J. Chem. Soc. **A 1969**, 1066.
- ¹¹ Zúrková, L., Suchá, V., Dillinger, M., Coll. Czech. Chem. Comm. **36**, 3788 (1971).
- ¹² Yurchenko, E. N., Detusheva, L. G., Vortrag: XIV. European Congress on Molecular Spectroscopy, Frankfurt/M., September 1979. Abstract B 51. Yurchenko, E. N., priv. Mitteilung.
- ¹³ Botto, I. L., Baran, E. J., Aymonino, P. J., Mh. Chem. **107**, 1127 (1976).
- ¹⁴ Schwendt, P., Joniaková, D., Chem. Zvesti **29**, 381 (1975).
- ¹⁵ Baran, E. J., J. Mol. Struct. **48**, 441 (1978).
- ¹⁶ Fuchs, J., Mahjour, S., Palm, R., Z. Naturforsch. **31 b**, 544 (1976).
- ¹⁷ Howarth, O. H., Jarrold, M., J. Chem. Soc. Dalton **1978**, 503.

- ¹⁸ *Siebert, H.*, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1966.
- ¹⁹ *Baran, E. J., Apella, M. C.*, Rev. Chim. Minerale **16**, 527 (1979).
- ²⁰ *Manca, S. G., Botto, I. L., Baran, E. J.*, Mh. Chem. **111**, 949 (1980).
- ²¹ *Jahr, K. F., Preuss, F.*, Chem. Ber. **98**, 3297 (1965).
- ²² *Escobar, M. E., Baran, E. J.*, Anales Asoc. Quím. Argent. **67**, 95 (1979).