

Das IR-Spektrum von Scandium-Orthovanadat¹

IR Spectrum of Scandium Orthovanadate¹

MARTA E. ESCOBAR und ENRIQUE J. BARAN

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

(Z. Naturforsch. **32b**, 349–350 [1977]; eingegangen am 6. Dezember 1976)

Scandium Orthovanadate, IR, Solid Solutions

The infrared spectrum of ScVO_4 is reported and discussed in comparison with those of YVO_4 and of the lighter lanthanide orthovanadates. In order to facilitate the vibrational assignment the spectra of a series of solid solutions of the type $\text{Sc}(\text{VO}_4)_{1-n}(\text{PO}_4)_n$ are also measured and analyzed.

Mit einer einzigen Ausnahme – LaVO_4 – kristallisieren alle Orthovanadate der Seltenen Erden der allgemeinen Formel LnVO_4 , in der tetragonalen Zirkon-Struktur². Auch YVO_4 und ScVO_4 treten im gleichen Strukturtyp auf, obwohl im letzten Fall, gemäß der Strukturanalyse, die VO_4^{3-} -Tetraeder deutlich verzerrt sind³, während sie bei den restlichen Orthovanadaten fast regulär vorliegen.

Daher erschien es interessant, das IR-Spektrum von ScVO_4 zu untersuchen, um festzustellen, inwieweit diese Verzerrung auch spektroskopisch zu erfassen ist.

In einer früheren Arbeit haben wir bereits die IR-Spektren der Orthovanadate der leichteren Lanthaniden untersucht⁴ und dabei festgestellt, daß sich diese Spektren an Hand der einfachen „Site-Symmetrie“-Regeln gut deuten lassen. Die VO_4^{3-} -Gruppen besetzen in diesen Gittern Lagen der Symmetrie D_{2d} und somit kann man erwarten, daß die dreifach entarteten F_2 -Schwingungen des „freien“ Tetraeders (ν_3 und ν_4) zweifach aufspalten ($B_1 + E$), während die zwei restlichen Schwingungen ($\nu_1(A_1)$ und $\nu_2(E)$) weiterhin IR-verboden bleiben.

Bei den Orthovanadaten der Reihe LnVO_4 (mit $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ und Gd) haben wir im für die antisymmetrische Valenzschwingung (ν_3) charakteristischen Bereich in allen Fällen eine starke Bande gefunden, welche man der erwarteten E-Komponente zuordnen kann, und eine bei höheren Wellenzahlen auftretende schwache Schulter, die somit die B_1 -Komponente darstellen würde.

Entgegen der Erwartung sind im IR-Spektrum von ScVO_4 keine weiteren Anzeichen für eine größere Störung der VO_4^{3-} -Einheiten zu erkennen. Im Gegenteil, das Spektrum zeigt im Bereich der

Valenzschwingungen eine einzige starke und ziemlich breite Bande welche bei 825 cm^{-1} zentriert ist und eine schwach angedeutete Schulter bei ca. 775 cm^{-1} . Interessant ist weiterhin auch die Tatsache, daß im Bereich der antisymmetrischen Deformationschwingung (ν_4) eine nur ganz schwache Bande zu erkennen ist, welche bei 445 cm^{-1} liegt und nur bei größeren Probenkonzentrationen deutlich hervortritt. Dagegen erscheint diese Bande in den früher untersuchten Orthovanadaten⁴ immer sehr intensiv und deutlich.

Da die ν_3 -Bande des Scandium-Orthovanadats stark verbreitet ist und da deswegen möglicherweise einige der gesuchten Störungsanzeichen verloren gehen können, haben wir eine Reihe von Mischkristallen im System $\text{ScVO}_4/\text{ScPO}_4$ dargestellt. Es ist nämlich zu erwarten, daß im Mischkristall und unter genügender Verdünnung einer Komponente nur noch die „Site-Symmetrie“-Banden dieser Komponente auftreten, d. h. es findet keine weitere Beeinflussung der Schwingungen durch die benachbarten Anione statt, und außerdem sollten alle Banden besser definiert und ausgeprägter auftreten (vgl. z. B. ⁵⁻⁷).

Von den dargestellten und spektroskopisch untersuchten Mischkristallen zeigten diejenigen der Zusammensetzung $\text{Sc}(\text{PO}_4)_{0,9}(\text{VO}_4)_{0,1}$ das deutlichste VO_4^{3-} -Spektrum. Obwohl auch hier die ν_3 -Bande noch ziemlich breit auftritt, konnte man ganz deutlich feststellen, daß dieselbe aus einer starken Bande (welche bei 865 cm^{-1} liegt) und einer schwächeren Nebenbande (ca. 845 cm^{-1}) besteht. Die Verschiebung der Bandenlage beim Übergang vom reinen Orthovanadat zum Mischkristall erfolgt, erwartungsgemäß⁶, nach höheren Wellenzahlen, da das größere ScVO_4 in das kleinere ScPO_4 -Gitter (vgl. ²) eingebaut wird.

Um einen weiteren Anhaltspunkt beim Vergleich des Spektrums von ScVO_4 mit denjenigen der LnVO_4 -Reihe zu erhalten, haben wir auch das YVO_4 dargestellt und sein IR-Spektrum untersucht. Auch in diesem Fall zeigte sich im ν_3 -Bereich eine starke Bande bei 815 cm^{-1} mit einer schwachen Schulter bei ca. 840 cm^{-1} . Bei dieser Verbindung ist die Zuordnung der beiden Banden (d. h. $B_1 > E$) durch Vergleich mit den Ergebnissen von Raman- und IR-Einkristallmessungen⁸ eindeutig gesichert.

Was die ν_4 -Bande von YVO_4 betrifft, so ist sie auch hier nur ganz schwach, bei 450 cm^{-1} , zu erkennen.

Die Analyse der bisher erhaltenen Information ermöglicht folgende Zusammenstellung:

1. Im Bereich der ν_3 -Schwingung zeigen die Orthovanadate der leichteren Lanthaniden stets eine starke Bande und eine bei höheren Wellenzahlen liegende Schulter. Die stärkere Bande ist der E-Komponente und die Schulter der B_1 -Komponente dieser Schwingung zuzuordnen; der Frequenzunterschied beider Komponenten beträgt etwa 60 cm^{-1} (vgl. ⁴).

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. J. BARAN, Facultad de Ciencias Exactas, Calle 47 esq. 115, 1900 La Plata, Argentinien.

2. Auch YVO_4 zeigt ein ähnliches Spektrum mit der gleichen Anordnung beider Komponenten; diese liegen aber hier nur noch 25 cm^{-1} auseinander.
3. Beim $ScVO_4$ tritt die E-Komponente bei höheren Wellenzahlen als die entsprechende B_1 -Komponente auf.
4. Der Mittelwert der ν_3 -Bande (d. h. $(2E + B_1)/3$) beträgt beim YVO_4 823 und beim $ScVO_4$ 808 cm^{-1} . Für die Orthovanadate der leichteren Lanthaniden liegt er bei etwa 830 cm^{-1} (z. B. beim $GdVO_4$)⁴.

Diese Untersuchung zeigte also, daß obwohl die VO_4^{3-} -Gruppen im $ScVO_4$ -Gitter anscheinend ziemlich gestört vorliegen, diese Störung sich nicht bedeutsam auf das IR-Spektrum auswirkt. Der interessanteste Effekt ist lediglich die festgestellte Umkehrung in der Lage der beiden erwarteten ν_3 -Komponenten. Diese Umkehrung ist scheinbar die letzte Konsequenz des steten Zusammenrückens beider ν_3 -Komponenten, welches in gleicher Richtung wie die Abnahme des Elementarzellenvoluminas² erfolgt.

Auch der gefundene Gang der ν_3 -Mittelwerte erscheint als vernünftig, denn er kann mit den V-O-Abständen in direkten Zusammenhang gebracht werden. Da diese Abstände bei den $LnVO_4$ -Verbindungen und beim YVO_4 etwa $1,70$ – $1,72\text{ \AA}$ betragen⁹, während sie beim $ScVO_4$ ein wenig länger sind (etwa $1,74\text{ \AA}$)^{3,9}, müßte in der letzten Verbindung die V-O-Bindung etwas schwächer sein und die entsprechende Schwingungsfrequenz niedriger liegen.

Alle diese Überlegungen sind immerhin grobe Vereinfachungen, denn das spektroskopische Verhalten in diesen Festkörpern ist sicherlich auch noch durch andere Faktoren bestimmt. Vor allem sind wahrscheinlich auch noch Effekte der verschiedenen

Kationen zu berücksichtigen und speziell die sehr unterschiedlichen effektiven Kernladungen, welche Sc(III)-, Y(III)- und die Ln(III)-Ionen aufweisen (vgl. z. B. 7,¹⁰).

Experimentelles

$ScVO_4$ wurde durch langsames Aufheizen und anschließendes 24-stündiges Glühen eines $NHVO_3/Sc_2O_3$ -Gemisches an der Luft und bei Temperaturen bis zu $1000\text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt. Die Reinheit der Proben wurde röntgenographisch nachgewiesen³. Auch YVO_4 wurde in entsprechender Weise aus V_2O_5 und Y_2O_3 erhalten.

Die $Sc(PO_4,VO_4)$ -Mischkristalle wurden aus geeigneten Mischungen von $(NH_4)_2PO_4H$, V_2O_5 und Sc_2O_3 und längerem Glühen zwischen 950 und $1100\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt.

Die IR-Spektren wurden an KBr-Preßlinge der Festkörper mit einem Perkin Elmer 457-Spektrophotometer aufgenommen. Messungen an Nujol-suspensionen der Kristallpulver brachten übereinstimmende Ergebnisse. Vor der Aufnahme der Spektren ist vor allem ein gutes und intensives Verreiben der Proben von größter Wichtigkeit. Erst nach längerem Mahlen in einer Achatmühle ist es möglich, gut definierte Spektren zu erhalten. Die IR-Spektren von YVO_4 zeigten öfters eine breite Bande bei *ca.* 770 cm^{-1} , die durch längere Verreibung völlig verschwindet. Solche Mahleffekte wurden schon öfters besprochen (vgl. z. B. 7) und auch früher publizierte IR-Daten von Yttriumorthovanadat¹¹ sind anscheinend durch solche Effekte verfälscht.

Dieses Forschungsprogramm wird mit Unterstützung des „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ durchgeführt.

¹ 21. Mitteilung der Reihe „Orthovanadate und verwandte Verbindungen“. 20. Mitt.: E. J. BARAN und I. L. BOTTO, *Monatsh. Chem.*, im Druck.

² H. SCHWARZ, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **323**, 44 [1963].

³ W. O. MILLIGAN und L. W. VERNON, *J. Phys. Chem.* **56**, 145 [1952].

⁴ E. J. BARAN und P. J. AYMONINO, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **383**, 226 [1971].

⁵ E. STEGER und K. DANZER, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **68**, 635 [1964].

⁶ E. J. BARAN und P. J. AYMONINO, *Z. Naturforsch.* **27b**, 76 [1972].

⁷ A. MÜLLER, E. J. BARAN und R. O. CARTER, *Structure and Bonding* **26**, 81 [1976].

⁸ S. A. MILLER, H. H. CASPERS und H. E. RAST, *Phys. Rev.* **168**, 964 [1968].

⁹ W. SIEVERT, Dissertation, Universität Dortmund 1974.

¹⁰ E. J. BARAN und P. J. AYMONINO, *Anales Asoc. Quím. Argent.* **56**, 11 [1968].

¹¹ B. HÁJEK und A. MUCK, *J. Less-Common Met.* **35**, 339 [1974].