

Die IR-Spektren einiger Metavanadate mit tetraedrischer Vanadin-Koordination*

Von

Irma L. Botto, Enrique J. Baran und Pedro J. Aymonino

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

(Eingegangen am 2. Dezember 1975)

The I.R. Spectra of Some Metavanadates with Tetrahedral Vanadium Coordination

The infrared spectra of the isostructural MVO_3 compounds ($M = K, Rb, Cs, Tl, NH_4$), consisting in an array of infinite tetrahedral chains, are reported and discussed with the aid of a simplified factor group analysis. In the case of NH_4VO_3 also the laser-Raman spectrum was recorded and analyzed. Force constants, mean amplitudes of vibration and other bond properties for the terminal VO_2 groups, as well as for the VOV chain units are estimated.

In Fortführung unserer spektroskopischen und strukturellen Untersuchungen an Oxoanionen des Vanadins haben wir eine Reihe von Metavanadaten dargestellt und ihr schwingungsspektroskopisches Verhalten untersucht.

Das polymere Metavanadat-Ion, $(VO_3)_n^{n-}$ entsteht in wäßrigen Vanadatlösungen im pH-Bereich zwischen 7 und 9 (vgl. z. B. ¹). Bei kristallinen Metavanadaten kann man verschiedene Anordnungen der VO_3 -Einheiten in den Gittern auffinden¹⁻³. In vorliegender Arbeit wollen wir uns auf eine Reihe isostruktureller MVO_3 -Verbindungen beschränken, welche eine kettenförmige Anordnung der VO_3 -Gruppen und tetraedrische Koordination des Vanadinatoms aufweisen.

Zur Kristallstruktur der Verbindungen

Die kristallinen wasserfreien Alkali-Metavanadate zeigen einige gemeinsame strukturelle Eigenschaften; sie weisen alle tetraedrische

* 17. Mitteilung der Reihe „Orthovanadate und verwandte Verbindungen“. 16. Mitt.: *I. L. Botto und E. J. Baran*, Z. anorg. allgem. Chem., im Druck; 15. Mitt.: *E. J. Baran und I. L. Botto*, Mh. Chem. **107**, 633 (1976).

Vanadinkoordinaten auf und besitzen eine unendliche VO_3 -Kettenstruktur. Sie gehören jedoch verschiedenen Strukturtypen an: LiVO_3 (Raumgruppe Cc oder C 2/c)^{4, 5} und NaVO_3 (Raumgruppe C 2/c)⁶ besitzen Strukturen, welche mit dem Mineral Spodumen, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, verwandt sind⁵, während Kalium-, Rubidium- und Cäsium-Metavanadat zusammen mit NH_4VO_3 und TlVO_3 eine isostrukturelle Reihe bilden, welche im orthorhombischen System kristallisiert (Raumgruppe Pbcm, D_{2h}^{11} , Nr. 57)^{7, 8}.

Tabelle 1. *Kristallographische Daten der untersuchten Verbindungen*

Verbindung	Raumgruppe	Z	Gitterkonstanten (in Å)		
			a	b	c
KVO_3	Pbcm	4	5,22	10,82	5,90
RbVO_3	Pbcm	4	4,99	11,98	5,65
CsVO_3	Pbcm	4	5,38	12,20	5,78
NH_4VO_3	Pbcm	4	4,90	11,79	5,82
TlVO_3	Pbcm	4	5,16	11,22	5,73

Die kristallographischen Daten der fünf Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Komplette Strukturanalysen wurden bisher an NH_4VO_3 ⁷, KVO_3 ⁷ und TlVO_3 ⁸ durchgeführt. Sie zeigen unendliche VO_3 -Ketten, welche parallel zur c-Achse laufen. Die einwertigen Kationen, welche zwischen den Ketten liegen, halten diese zusammen.

Die V—O-Abstände der endständigen VO_2 -Gruppen betragen etwa 1,66 Å, während sie in den V—O—V-Brücken bei etwa 1,80 Å liegen. Die Winkel am Vanadinatom entsprechen ungefähr Tetraederwinkeln, während diejenigen der Brücken bei etwa 144° liegen (vgl. z. B. 7, 8).

Theoretische Behandlung der $(\text{VO}_3)_n^{n-}$ -Schwingungen

Die Struktur einer einfachen $(\text{VO}_3)_n^{n-}$ -Kette entspricht ungefähr derjenigen der Pyroxene; man kann also die theoretische Behandlung der Schwingungen der Metavanadat-Ketten in ähnlicher Weise wie die der entsprechenden Silikat-Kette in Angriff nehmen (vgl. z. B. 9).

Die Symmetrie-Elemente einer idealen $(\text{VO}_3)_n^{n-}$ -Kette sind: Eine zweizählige Achse und eine Symmetrieebene, welche senkrecht zur Kettenachse stehen, und eine Gleitspiegelebene, welche parallel zur Kettenachse liegt. Diese Symmetrieelemente bilden eine Liniengruppe (vgl. z. B. 10), deren Faktorgruppe zu der Punktgruppe C_{2v} isomorph ist⁹. Man kann also zunächst die Schwingungen eines einfachen V_2O_6 -

Kettenabschnittes an Hand dieser Punktgruppe analysieren und dann eine weitere Behandlung des Schwingungsproblems an Hand der wirklichen Faktorgruppe des Gitters durchführen.

Der translationsfreie V_2O_6 -Kettenabschnitt besitzt 21 innere Schwingungen, die sich, gemäß der Punktgruppe C_{2v} , wie folgt klassifizieren:

$$\Gamma_{C_{2v}} = 7 A_1 + 4 A_2 + 4 B_1 + 6 B_2.$$

Diese Klassifizierung entspricht also derjenigen, die wir früher bei einigen Diarsenaten¹¹ und Divanadaten¹² durchgeführt haben, man

Tabelle 2. *Aufteilung der inneren Schwingungen des Metavanadations (V_2O_6 -Kettenabschnitt mit C_{2v} -Symmetrie)*

		A_1	A_2	B_1	B_2
Endständige VO_2 -Gruppen	ν	2	—	—	2
	δ	1	—	—	1
	ρ	1	1	2	—
	τ	—	1	—	1
VOV-Kette	ν	1	1	1	1
	δ	1	1	1	1
	τ	1	—	—	—

ν = Valenzschwingung; δ = Deformation; ρ = „Rocking“; τ = Torsion.

muß aber bedenken, daß im vorliegenden Fall lediglich endständige VO_2 - (anstatt VO_3 -)Gruppen vorliegen, was natürlich zu einer verschiedenen Aufteilung dieser Rassen unter den inneren Schwingungen führt. Ferner muß man berücksichtigen, daß die unendliche Kette noch einen Rotationsfreiheitsgrad besitzt [d. h. eine Rotation um die Kettenachse (vgl. z. B. ¹³)], welcher sich bei Fragmentierung der Kette in eine Torsionsschwingung des V_2O_6 -Abschnittes um die Kettenachse verwandelt¹⁴.

Von den 21 inneren Schwingungen kann man acht den Valenzschwingungen, zehn verschiedenen Deformationstypen und die restlichen drei den Torsionsschwingungen zuordnen (Tab. 2) (vgl. auch ^{14, 15}).

Die Elementarzellen der untersuchten MVO_3 -Verbindungen enthalten, wie bereits bemerkt (vgl. Tab. 1), vier Formeleinheiten, welche zu zwei verschiedenen Ketten gehören, die durch ein Inversionszentrum aufeinander bezogen sind; d. h., in jeder Elementarzelle befinden sich zwei von den eben besprochenen V_2O_6 -Kettenabschnitten, und die Faktorgruppe des Gitters ist D_{2h} .

Mit Hilfe einer Korrelationstabelle (vgl. z. B. ^{16, 17}) kann man sofort die Verteilung der in Tab. 2 angegebenen Schwingungen auf die Rassen der Faktorgruppe D_{2h} durchführen. Die allgemeine Korrelation lautet:

$$\begin{aligned} A_1 &= A_g + B_{1u} \\ A_2 &= B_{1g} + A_u \\ B_1 &= B_{2g} + B_{3u} \\ B_2 &= B_{3g} + B_{2u} \end{aligned}$$

Tabelle 3. Aufteilung der inneren Schwingungen des Metavanadats unter den Rassen der Faktorgruppe D_{2h}

Endständige VO_2 -Gruppen:	
Symmetrische Valenzschwingung	$A_g + B_{1u} + B_{3g} + B_{2u}$
Antisymmetrische Valenzschwingung	$A_g + B_{1u} + B_{3g} + B_{2u}$
Deformationsschwingung	$A_g + B_{1u} + B_{3g} + B_{2u}$
„Roeking“-Schwingung	$A_g + B_{1u} + B_{1g} + A_u + 2B_{2g} + 2B_{3u}$
Torsionsschwingung	$B_{1g} + A_u + B_{3g} + B_{2u}$
VOV-Kette:	
Valenzschwingungen	$A_g + B_{1u} + B_{1g} + A_u + B_{2g} + B_{3u} + B_{3g} + B_{2u}$
Deformationen	$A_g + B_{1u} + B_{1g} + A_u + B_{2g} + B_{3u} + B_{3g} + B_{2u}$
Torsionen	$A_g + B_{1u}$
Aktivität:	B_{1u}, B_{2u}, B_{3u} (Infrarot)
	$A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}$ (Raman)
	A_u (Inaktiv)

Somit kann man die Daten aus Tab. 2 in die, welche aus Tab. 3 zu entnehmen sind, verwandeln. Dies bedeutet also, daß jede von den in Tab. 2 angegebenen Schwingungen durch Wirkung der Korrelationsfeldeffekte verdoppelt erscheint. Da außerdem die Elementarzelle ein Inversionszentrum besitzt, ist auch noch das Alternativverbot gültig, so daß keine Schwingung gleichzeitig IR- und Ramanaktiv sein darf (vgl. z. B. auch ¹⁸).

Die Ergebnisse der Tab. 3 beschränken sich lediglich auf die inneren Schwingungen der Tetraederketten; die Bewegungen der Ketten bzw. der Kationen gegeneinander führen zu Translationsschwingungen, welche im Fernen IR zu erwarten sind.

Ein weiteres Problem, welches sich bei der Analyse der Schwingungsspektren von Systemen, wie den hier untersuchten, ergibt, soll noch näher besprochen werden, und zwar die Möglichkeit des Auftretens von Kombinations-Schwingungen, welche nicht immer leicht zuzuordnen sind. Ein Kristall, welcher aus N Elementarzellen besteht, mit je n Atomen pro Zelle, besitzt $3Nn$ Normalschwingungen. Diese

Schwingungen verteilen sich über $3n$ -Zweige, von welchen man $3n-3$ als optische, die restlichen 3 als akustische Zweige bezeichnet. Der Frequenzwert einer gegebenen Schwingung hängt in jedem Zweig vom Wert des Wellenvektors k ab, welcher ein Maß für den Phasenunterschied entsprechender Bewegungen in den verschiedenen Elementarzellen darstellt. Über die Aufteilung der optischen Schwingungen in innere und äußere (Rotations- und Translations-)Schwingungen sowie über ihre Symmetrie und Aktivität gibt die sogenannte Faktorgruppenanalyse Aufschluß. Im allgemeinen können aber alle $3Nn$ -Schwingungen und nicht nur die $3n-3$ -Schwingungen zur Entstehung von Kombinationstönen beitragen, insofern die Erhaltungsgesetze erfüllt bleiben; d. h., sowohl der Energie- wie auch der Wellen-Vektor müssen erhalten bleiben^{9, 19, 20}.

Die Tatsache, daß die Frequenzen akustischer Schwingungen nur im Zentrum der Brillouin-Zone gleich Null sind²⁰, aber an den anderen Stellen definierte Werte besitzen, ermöglicht auch diesen, in den Kombinationen mitzuwirken. Im allgemeinen kann man somit folgende Kombinationen erwarten (vgl. z. B. ²¹):

innere Schwingungen + innere Schwingungen
 innere Schwingungen + äußere Schwingungen
 innere Schwingungen + akustische Schwingungen
 äußere Schwingungen + äußere Schwingungen
 äußere Schwingungen + akustische Schwingungen
 akustische Schwingungen + akustische Schwingungen.

Die letzten drei Typen von Kombinationen werden gewöhnlich durch die sogenannten „Multiphonon-Prozesse“ hervorgerufen.

Besonders interessant ist die Analyse von Kombinationssschwingungen zwischen inneren und äußeren Schwingungen. Da letztere gewöhnlich bei sehr niederen Frequenzen liegen, erscheint die Kombinationsbande nahe den kombinierten inneren Schwingungen und trägt somit öfters zu der Entwicklung einer komplexeren Bandenstruktur und zu den entsprechenden Zuordnungsschwierigkeiten bei.

IR-Spektren der MVO_3 -Verbindungen ($M = K, Rb, Cs, Tl, NH_4$)

Das polymere Metavanadat-Ion, $(VO_3)_n^{n-}$, besitzt in Lösung wahrscheinlich eine cyclische Struktur; über den Wert von n ($n = 3$ oder 4) herrscht noch keine Klarheit¹. Das Raman-Spektrum einer solchen Metavanadat-Lösung ($pH = 8,5$) wurde erstmals von Griffith und Wiggins²² aufgenommen und gedeutet.

Die von uns an den kristallinen MVO_3 -Verbindungen gemessenen Werte sind, zusammen mit der getroffenen Zuordnung, Tab. 4 zu

Tabelle 4. Infrarotspektren der untersuchten Metavanadate (Werte in cm^{-1})

KVO ₃	RbVO ₃	CsVO ₃	NH ₄ VO ₃	TiVO ₃	Zuordnung
964 s	957 s	948 w	935 vw	936 w	ν _s (VO ₂)
938 Sch	935 Sch	933 Sch	928 Sch	910 Sch	
924 vs	921 vs	916 vs	916 vs	898 vs	ν _{as} (VO ₂)
895 m	897 w	900 Sch	896 Sch	878 Sch	
857 vs	860 vs	866 vs	853 vs	838 vs	ν-Kette (entsp. ν _{as} VOV) Kombinationsschw. (vgl. Text)
683 vs, b	680 vs, b	675 vs, b	684 vs, b	690 vs, b	
500 s	490 s	476 vs	504 vs	482 vs	ν-Kette (entsp. ν _s VOV)
386 vs	382 vs	378 vs	366 m	371 m	
350 m	365 (?) Sch	372 (?) Sch	—	350 w	δ(VO ₂)
318 vs	322 vs	329 vs	377 Sch	342 vs	
307 Sch	310 Sch	318 Sch	328 vs	305 Sch	ρ(VO ₂)
			316 Sch		

vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, vw = sehr schwach, b = breit, Sch = Schulter.

entnehmen. Die Spektren sind in der allgemeinen Form untereinander sehr ähnlich.

Die Schwingungen der endständigen VO_2 -Gruppen liegen in den kristallinen Verbindungen praktisch im gleichen Bereich wie die Lösungswerte; die zwei Schwingungen bei höherer Frequenz sind den zwei erwarteten $\nu_s(\text{VO}_2)$ -IR-Schwingungen ($B_{1u} + B_{2u}$) (vgl. Tab. 3) zuzuordnen. Auch im Falle der $\nu_{as}(\text{VO}_2)$ -Schwingung sind die zwei erwarteten Banden gut zu erkennen.

Auch die Deformationsschwingung der endständigen VO_2 -Gruppen liegt in einem ähnlichen Bereich wie in Lösung; auch in diesem Fall sind die erwarteten zwei Banden ($B_{1u} + B_{2u}$) in fast allen Verbindungen zu sehen. Als die einzige erfaßte VO_2 -„rocking“-Schwingung, welche gewisse Aufspaltungsanzeichen aufweist, kann man wahrscheinlich, und in Anlehnung an die bei CrO_3 durchgeführten Zuordnung¹⁵, die Schwingung, welche parallel zur V—O—V -Kettenachse erfolgt, zuordnen. Die zweite erwartete „rocking“-Schwingung, die senkrecht zur Achse erfolgt, liegt wahrscheinlich bei tieferer Frequenz und konnte bei unseren Messungen nicht erfaßt werden.

Von den drei erwarteten IR-aktiven Kettenvaleenzschwingungen ($B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$) kann man lediglich zwei mit Sicherheit zuordnen; diejenige bei höherer Frequenz, welche ungefähr der antisymmetrischen V—O—V -Schwingung in den Divanadaten entspricht, liegt um einiges höher als der entsprechende Wert in Lösung; die zweite, welche ungefähr der symmetrischen Divanadat-Brückenschwingung entspricht, liegt in einem ähnlichen Bereich wie in Lösung.

Die sehr starke und breite Bande, die in allen Spektren zwischen 800 und 600 cm^{-1} (Maximum bei etwa 680 cm^{-1}) auftritt, könnte möglicherweise der dritten Schwingung zugeordnet werden; es handelt sich aber höchstwahrscheinlich, wie auch im Falle von CrO_3 angenommen wurde¹⁵, um eine Kombinationschwingung (vermutlich zwischen inneren und äußeren Schwingungen), obwohl aber die Möglichkeit besteht, daß die vermißte dritte Bande auch noch unter der breiten beobachteten Bande liegt und somit zu deren komplexer Struktur und außergewöhnlicher Intensität beiträgt. Die starke Verbreiterung der Bande läßt sich weiterhin unter der Annahme erklären, daß nicht nur der Grundzustand der äußeren Schwingung, sondern auch angeregte Zustände derselben bei der Entstehung des Kombinationstons mitwirken. Da die äußeren Schwingungen ziemlich kleine Energien besitzen, kann man erwarten, daß bei Raumtemperatur auch angeregte Schwingungsenergie-Niveaus erheblich besetzt sind und so zur Bildung der Kombination effektiv beitragen könnten (vgl. z. B. ⁹).

Die Deformationsschwingungen der Ketten und alle Torsionsschwingungen liegen sicherlich unter 200 cm^{-1} (vgl. auch ¹⁵).

Eine nähere Betrachtung der Daten von Tab. 4 läßt einige interessante Zusammenhänge feststellen: Die Werte der $\nu_s(\text{VO}_2)$ - und $\nu_{as}(\text{VO}_2)$ -Schwingungen nehmen stufenweise von KVO_3 über RbVO_3 und CsVO_3 zu NH_4VO_3 ab; TlVO_3 liegt am Ende der Reihe. Dies ist auch der zu erwartende Gang, wenn man annimmt, daß dieser Effekt dem Einfluß der verschiedenen Kationen zuzuschreiben ist (vgl. z. B. ^{23, 24}). Die effektive Kernladung der einfachen Kationen nimmt in der Reihe $\text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs} \rightarrow \text{Tl}$ zu, und diese Zunahme sollte, unter Bewirkung einer größeren Kation—Sauerstoff-Wechselwirkung, die V—O-Bindung der endständigen Gruppen entsprechend schwächen^{23, 24}. Bei den Kettenschwingungen läßt sich, erwartungsgemäß, ein solcher Gang nicht mehr erkennen.

Das Raman-Spektrum von NH_4VO_3

Um einen Anhaltspunkt über die Größe der Korrelationsfeld-effekte zu erhalten, haben wir für NH_4VO_3 , neben dem IR-Spektrum, auch noch ein Laser-Ramanspektrum im Bereich der VO-Schwingungen aufgenommen und gedeutet (Tab. 5). Auch im Ramanspektrum ersieht man nicht alle erwarteten Schwingungen; so beobachtet man z. B. sowohl für die symmetrische als auch für die antisymmetrische VO_2 -Schwingung lediglich je eine der zwei erwarteten Ramankomponenten ($A_g + B_{3g}$); im Bereich der $\nu_{as}(\text{VOV})$ -Kettenschwingung ist auffallenderweise keine Bande zu beobachten (auch beim CrO_3

Tabelle 5. *Schwingungsspektrum von NH_4VO_3 im Bereich zwischen 1000 und 200 cm^{-1}*

Raman	Infrarot	Zuordnung
932 ν_s	935}	$\nu_s(\text{VO}_2)$
—	928}	
—	916}	
898 s	896}	$\nu_{as}(\text{VO}_2)$
?	858	$\nu_{as}(\text{VOV})$
650 s	684	Kombination (?) (vgl. Text)
495 s	504	$\nu_s(\text{VOV})$
385} w	366	$\delta(\text{VO}_2)$
342}		
318 s	337}	$\rho(\text{VO}_2)$
	328}	
	316}	
260 m	260	$\tau(\text{VO}_2)$ (?)
225 Sch	—	(?)
212 s	—	

wird diese Linie im Ramanspektrum vermißt¹⁵). Die drei letzten beobachteten Raman-Linien (260, 225 und 212 cm^{-1}) sind wahrscheinlich Torsions- bzw. „rocking“-Schwingungen der endständigen VO_2 -Gruppen zuzuschreiben.

Die Tatsache, daß die Korrelationsaufspaltung zwischen den „geraden“ und den „ungeraden“ Schwingungen klein ist (vgl. entsprechende Raman- und IR-Banden in Tab. 5) kann man wahrscheinlich auf den verhältnismäßig großen Abstand zwischen den zwei Kettenabschnitten in der Elementarzelle zurückführen (vgl. z. B. 7).

Auch die NH_4^+ -Schwingungen von NH_4VO_3 haben wir im IR-Spektrum näher untersucht. Sowohl die antisymmetrische Valenzschwingung ν_3 (F_2) wie auch die antisymmetrische Deformationsschwingung ν_4 (F_2) treten als sehr starke und gut definierte Banden bei 3195 bzw. 1403 cm^{-1} auf. Die Tatsache, daß keine dieser Banden aufgespalten erscheint, und das Fehlen weiterer Banden im Bereich zwischen 1700 und 1900 cm^{-1} , beweisen, daß das Ammonium-Ion in dieser Verbindung praktisch nicht gestört ist und, übereinstimmend mit *Waddingtons* Hypothese²⁵, wahrscheinlich auch frei rotiert (vgl. z. B. auch ²⁶). Diese Annahme wird auch noch durch die ziemlich gut definierte ν_3 -Bande bestätigt, deren allgemeine Struktur für das Fehlen von Wasserstoffbrückenbindungen spricht (vgl. z. B. ²⁷).

Kraftkonstanten und andere Schwingungseigenschaften

Um weitere Einsicht in das Verhalten der V—O-Bindungen in diesen Systemen zu erhalten, haben wir auch an Hand unserer Meßergebnisse einige Berechnungen verschiedener Schwingungseigenschaften unternommen.

Unter der Annahme, daß die Schwingungen der endständigen VO_2 -Einheiten praktisch mit den restlichen Bewegungen ungekoppelt bleiben, haben wir als erstes die Kraftkonstanten dieser Gruppen berechnet. Dazu haben wir das „Stufenkopplungsverfahren“ von *Fadini*^{28, 29} und die IR-Daten von CsVO_3 (Tab. 4) benutzt. Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß die nichtdiagonalen Elemente der F-Matrix verschwindend klein sind und etwa 99% der Potentialenergieverteilung mit den entsprechenden Diagonalelementen dieser Matrix verbunden sind.

Zur Kraftkonstantenberechnung der Ketten-V—O—V-Bindungen haben wir die einfachen Formeln von *Cotton* und *Wing*³⁰ benutzt, welche für diesen Fall, in erster Näherung, noch ziemlich gute Werte liefern sollten.

Die Ergebnisse beider Berechnungen sind Tab. 6 zu entnehmen. In dieser Tabelle entspricht f_r den Valenzkraftkonstanten, f_{rr} den

Bindungs/Bindungs-Wechselwirkungskonstanten; f_α ist die Deformationskraftkonstante. (Für die Kette konnten wir den Wert dieser letzten Konstante nicht abschätzen, da wir die entsprechenden Frequenzen bei unseren Messungen nicht erfaßt haben.)

Ein Vergleich der Kraftkonstanten mit denjenigen anderer V—O-Bindungen erschien von Interesse. Die VO₂-Gruppen zeigten einen Wert, welcher deutlich höher liegt als diejenigen, die man bei den endständigen VO₃-Gruppen der Divanadate (5,21 mdyn/Å)^{31, 32} und

Tabelle 6. *Kraftkonstanten des (VO₃)_nⁿ⁻-Systems (in mdyn/Å)*

	f_r	f_{rr}	f_α
Endständige VO ₂ -Gruppen	6,36	0,66	0,51
VOV-Kette	3,79	0,46	—

beim Orthovanadat (4,58 mdyn/Å)³³ erhält. Dieser Gang war zu erwarten, weil die π -Bindungen, welche sich beim VO₄³⁻ über alle vier Sauerstoffatome erstrecken und beim V₂O₇⁴⁻ Ion über die drei endständigen Atome verteilen, hier praktisch nur von zwei O-Atomen beansprucht werden (vgl. auch ^{11, 34, 35}). Dieser Effekt widerspiegelt sich auch deutlich, wenn man die entsprechenden Bindungsgrade (berechnet nach Siebert²⁷) vergleicht: VO₄³⁻ = 1,3; VO₃-Gruppierung im V₂O₇⁴⁻ = 1,5; VO₂-Gruppen im (VO₃)_nⁿ⁻ = 1,7. Für die V—O—V-Bindungen in der Kette ergibt sich der Bindungsgrad 1,2, so daß man auch noch in der Kette einen (verschwindend kleinen) π -Anteil vermuten kann. Die VO-Kraftkonstante dieser Kettenbindung liegt auch etwas höher als derjenige der V—O—V-Bindung im Divanadation³².

Interessant ist noch zu erwähnen, daß die Kraftkonstante der VO-Bindung in den endständigen VO₂-Gruppierungen praktisch den gleichen Wert wie die entsprechende Bindung im β -VOSO₄ aufweist (f_r = 6,33 mdyn/Å)³⁶. In der letztgenannten Verbindung beträgt der V—O-Abstand nur 1,59 Å³⁷, aber das Vanadin liegt in der vierwertigen Oxidationsstufe vor. Die erwartete Steigerung der Kraftkonstante durch Abnahme der Bindungslänge wird also durch die niedrigere Oxidationszahl aufgehoben und führt schließlich zu einem ähnlichen Wert wie bei den Metavanadaten, wo eine längere Bindung, aber auch eine höhere Oxidationsstufe des Zentralatoms vorliegt.

Für die endständigen VO₂-Gruppen haben wir auch noch die mittleren Schwingungsamplituden berechnet. Dazu haben wir die sogenannte „Methode der charakteristischen Schwingungen“^{38, 39} angewandt; die

Ergebnisse im Temperaturbereich zwischen 0 und 800 K sind Tab. 7 zu entnehmen. Die Werte liegen deutlich im Bereich, welcher für V—O-Bindungen charakteristisch ist⁴⁰. Erwartungsgemäß zeigen die Amplitudenwerte der V—O-Bindung eine nur sehr geringe Temperaturabhängigkeit. Auch für die VO-Bindungen in der Kette ist es möglich, an Hand der entsprechenden Kraftkonstante die mittlere Schwingungsamplitude abzuschätzen^{40, 41}; in diesem Fall ergibt sich bei 300 K ein Wert von 0,044 Å.

Tabelle 7. *Mittlere Schwingungsamplituden (in Å) der endständigen VO₂-Gruppen bei verschiedener Temperatur*

Temperatur, K	u_{V-O}	u_{O-O}
0	0,0382	0,061
100	0,0382	0,061
200	0,0383	0,064
300	0,0387	0,068
400	0,0396	0,074
500	0,0409	0,080
600	0,0426	0,086
700	0,0444	0,091
800	0,0462	0,096

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des CONICET durchgeführt. Unser Dank gilt auch Herrn Dr. *K. H. Schmidt*, Dortmund, für die Messung der Raman-Spektren.

Experimenteller Teil

Darstellung der Substanzen. Als Ausgangsprodukt diente käufliches, 2mal aus H₂O umkristallisiertes, NH₄VO₃ (Fa. Fluka). KVO₃ wurde durch Umsetzung des Ammoniumsalzes mit der entsprechenden Menge KOH erhalten; dabei wird NH₃ durch wiederholtes Eindampfen auf dem Wasserbade vertrieben und das erhaltene KVO₃ durch Umkristallisation gereinigt⁴². RbVO₃ wurde durch Reaktion einer sied. Rb₂CO₃-Lösung mit der ber. Menge V₂O₅ erhalten; das Salz fällt beim Abkühlen aus⁴². TlVO₃ und CsVO₃ konnten beim Zusammengießen von NH₄VO₃ mit konz. Tl₂SO₄- bzw. CsF-Lösung als schwerlösliche mikrokristalline Pulver ausgefällt werden. Die Reinheit der Proben wurde röntgenographisch und IR-spektroskopisch bestätigt.

Messung der Spektren. Die IR-Spektren wurden an KBr-Preßlingen der Kristallpulver mit einem Perkin-Elmer 457 Spektralphotometer gemessen. Spektren der in Nujol suspendierten Pulver erbrachten übereinstimmende Ergebnisse. Die Raman-Spektren wurden am Institut für

Chemie der Universität Dortmund (BRD) mit einem Gerät der Fa. Coderg Typ PHO) vermessen, unter Anregung durch die 6471 Å-Linie eines Kr-Lasers der Fa. Spectra Physics.

Rechenarbeiten wurden an einem IBM 360-Computer durchgeführt (CESPI-Univ. Nacional de La Plata).

Literatur

- ¹ M. T. Pope und B. W. Dale, *Quart. Rev.* **22**, 527 (1968).
- ² H. G. Bachmann und W. H. Barnes, *Z. Kristallogr.* **115**, 215 (1961).
- ³ B. D. Jordan und C. Calvo, *Canad. J. Chem.* **52**, 2701 (1974).
- ⁴ P. Mahe und M. R. Lee, *C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci.* **277 C**, 307 (1973).
- ⁵ R. D. Shannon und C. Calvo, *Canad. J. Chem.* **51**, 265 (1973).
- ⁶ H. Serum, *Kgl. Norske Videnskab. Selsk. Forh.* **16**, 39 (1943).
- ⁷ H. T. Evans, Jr., *Z. Kristallogr.* **114**, 257 (1960).
- ⁸ M. Ganne, Y. Piffard und M. Tournoux, *Canad. J. Chem.* **52**, 3539 (1974).
- ⁹ A. N. Lazarev, *Vibrational Spectra and Structure of Silicates*. New York-London: Consultant Bureau. 1972.
- ¹⁰ F. Matossi, *Gruppentheorie der Eigenschwingungen von Punktsystemen*. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer. 1961.
- ¹¹ E. J. Baran, J. C. Pedregosa und P. J. Aymonino, *J. molecular Struct.* **22**, 377 (1974).
- ¹² E. J. Baran, L. A. Gentil, J. C. Pedregosa und P. J. Aymonino, *Z. anorg. allg. Chem.* **410**, 301 (1974).
- ¹³ D. M. Adams, *Coord. Chem. Rev.* **10**, 183 (1973).
- ¹⁴ W. Bues und H. W. Gehrke, *Z. anorg. allg. Chem.* **288**, 291 (1956).
- ¹⁵ R. Mattes, *Z. anorg. allg. Chem.* **382**, 163 (1971).
- ¹⁶ E. B. Wilson, J. C. Decius und P. C. Cross, *Molecular Vibrations*. London: McGraw-Hill. 1955.
- ¹⁷ S. D. Ross, *Inorganic Infrared and Raman Spectra*. London: McGraw-Hill. 1972.
- ¹⁸ E. J. Baran, *Mh. Chem.* **106**, 1 (1975).
- ¹⁹ S. S. Mitra, *J. chem. Phys.* **39**, 3031 (1963).
- ²⁰ G. Turrel, *Infrared and Raman Spectra of Crystals*. London: Academic Press. 1972.
- ²¹ P. J. Gielisse und S. S. Mitra, *AFCLR Report 65-395*, Physical Sci. Res. Paper Nr. 109. Office of Aerospace Research. US Air Force, Bedford, Mass. (U.S.A.). 1965.
- ²² W. P. Griffith und T. D. Wickins, *J. chem. Soc.* **1966 A**, 1087.
- ²³ E. J. Baran und P. J. Aymonino, *Anales Assoc. Quím. Argent.* **56**, 11 (1968).
- ²⁴ E. J. Baran, P. J. Aymonino und A. Müller, *Z. Naturforsch.* **24 b**, 271 (1969).
- ²⁵ T. C. Waddington, *J. chem. Soc.* **1958**, 4340.
- ²⁶ E. J. Baran und P. J. Aymonino, *Z. anorg. allg. Chem.* **354**, 85 (1967).
- ²⁷ H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1966.
- ²⁸ A. Fadini, *Z. Angew. Math. Mech.* **44**, 506 (1964).
- ²⁹ W. Sawodny, A. Fadini und K. Ballein, *Spektrochim. Acta* **21**, 995 (1965).
- ³⁰ F. A. Cotton und R. M. Wing, *Inorg. Chem.* **4**, 867 (1965).

- ³¹ *J. C. Pedregosa*, Dissertation. Universidad Nacional de San Luis. 1975.
- ³² *E. J. Baran* und Mitarb., in Vorbereitung.
- ³³ *A. Müller* und *B. Krebs*, *J. molecular Spectr.* **24**, 180 (1967).
- ³⁴ *E. J. Baran*, *Anales Asoc. Quím. Argent.* **62**, 65 (1974).
- ³⁵ *E. J. Baran*, *J. C. Pedregosa* und *P. J. Aymonino*, *Mh. Chem.* **106**, 1085 (1975).
- ³⁶ *E. J. Baran*, *Rev. Roum. Chim.*, im Druck.
- ³⁷ *P. Kierkegaard* und *J. M. Longo*, *Acta Chem. Scand.* **19**, 1906 (1965).
- ³⁸ *A. Müller*, *C. J. Peacock*, *H. Schulze* und *U. Heidborn*, *J. molec. Struct.* **3**, 252 (1969).
- ³⁹ *E. J. Baran*, *Anales Asoc. Quím. Argent.* **61**, 141 (1973).
- ⁴⁰ *A. Müller*, *E. J. Baran* und *K. H. Schmidt*, Characteristic Mean Amplitudes of Vibration, in: *Molecular Structures and Vibrations (S. J. Cyvin, Hrsg.)*. Amsterdam: Elsevier. 1972.
- ⁴¹ *A. Müller*, *B. Krebs* und *C. J. Peacock*, *Z. Naturforsch.* **23 a**, 1024 (1968).
- ⁴² *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*. System Nr. 48, Vanadium, Teil B-Lieferung 2. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1967.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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