

Das Schwingungsspektrum von Barium-Divanadat¹

Irma L. Botto, Enrique J. Baran*, José C. Pedregosa
und Pedro J. Aymonino

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

(Eingegangen 11. September 1978. Angenommen 5. Februar 1979)

The Vibrational Spectrum of Barium Divanadate

The infrared and laser-Raman spectra of crystalline $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ are reported and discussed by means of a "Site Symmetry" analysis.

(Keywords: Barium divanadate; IR-spectra; Raman-spectra)

Einleitung

Als Teil unserer spektroskopischen Untersuchungen verschiedener Oxoanionen des Vanadins, haben wir bereits in früheren Mitteilungen dieser Reihe die Schwingungsspektren zahlreicher Divanadate zweiwertiger Katione aufgenommen und gedeutet²⁻⁵, und auch die Schwingungseigenschaften des $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ -Ions analysiert^{5,6}.

Um diese Arbeiten zu vervollständigen, haben wir jetzt auch das schwingungsspektroskopische Verhalten von Barium-Divanadat, $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$, untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

Eine komplette Kristallstrukturanalyse von $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ wurde bisher noch nicht durchgeführt. Vorläufige Ergebnisse von Calvo und Mitarb.^{7,8} deuten aber auf das Vorliegen einer triklinen Struktur, Raumgruppe $P\bar{1}$ (C_1^1 , Nr. 2) und vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die V—O—V-Brücken liegen gewinkelt vor, der Brückenwinkel beträgt etwa 124° .

Die Lage-Symmetrie der $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ -Gruppen im Kristallgitter ist C_1 , so daß alle 21 inneren Schwingungen des Ions der Rasse A angehören und

somit alle IR- und *Raman*-aktiv sind. Die Anzahl der erwarteten Banden, die den verschiedenen Schwingungen des Anions zuzuordnen sind, kann man Tab. 1 entnehmen (vgl. z. B.^{3,5}).

Das gemessene Schwingungsspektrum von $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$, zusammen mit der getroffenen Zuordnung, ist in Tab. 2 zusammengestellt. Dieses Spektrum ist auffallenderweise ziemlich einfach und zeigt weitaus weniger Banden als z. B. die entsprechende Strontium-Verbindung⁵. Da aber im letzteren Fall im Kristallgitter zwei kristallographisch nicht äquivalente $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ -Gruppen vorliegen, und da außerdem die Elemen-

Tabelle 1. Zusammenstellung der nach den „Site-Symmetrie“-Regeln erwarteten IR- und *Raman*-Banden beim $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$

Schwingung	Bandenanzahl	
	IR	<i>Raman</i>
$\nu_s(\text{VO}_3)$	2	2
$\nu_{as}(\text{VO}_3)$	4	4
$\nu_s(\text{VOV})$	1	1
$\nu_{as}(\text{VOV})$	1	1
$\delta(\text{VOV})$	1	1
$\delta_s(\text{VO}_3)$	2	2
$\delta_{as}(\text{VO}_3)$	4	4
„Rocking“	4	4
Torsion	2	2

tarzelle acht Formeleinheiten enthält^{5,9}, sind stärkere Korrelationsfeldeffekte als bei $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ zu erwarten.

In Übereinstimmung mit den „Site-Symmetrie“-Erwartungen erscheint im *Raman*-Spektrum die $\nu_s(\text{VO}_3)$ -Schwingung deutlich in ein Doublett aufgespalten. Für die antisymmetrische Schwingung dieser endständigen VO_3 -Gruppen ersieht man (abgesehen von einigen schwachen Schultern, die sicherlich durch Korrelationsfeldeffekte hervorgerufen werden) sowohl im *Raman*-Effekt wie auch im Infrarot die vier erwarteten Banden.

Weitere Anzeichen für das Auftreten von schwachen Korrelationsfeldeffekten ergeben sich auch noch durch die Schulter der 887 cm^{-1} -Linie und die Aufspaltung der antisymmetrischen Brückenvalenzschwingung im *Raman*-Effekt, und ganz allgemein durch die Frequenzunterschiede entsprechender IR- und *Raman*-Banden.

Die Schwerpunkte der Bandenlagen von $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ sind denjenigen von $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ sehr ähnlich⁵, sie liegen aber etwas höher als beim $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (vgl.³).

Tabelle 2. *Schwingungsspektrum von Ba₂V₂O₇ (Frequenzwerte in cm⁻¹)^a*

Infrarot	Raman	Zuordnung
	892 sSt	
915 St	887 sSt	$\nu_s(\text{VO}_3)$
	882 Sch	
892 Sch	872 S	
869 m	860 S	
840 St	847 m	
832 S	837 m	$\nu_{as}(\text{VO}_3)$
810 m	824 (?) sS	
	808 (?) sS	
720 sSt, br	710 S	$\nu_{as}(\text{VOV})$
	703 S	
561 sSt	573 S	$\nu_s(\text{VOV})$
409 S	410 sS	
391 St	392 m	
372 sSt	387 m	
362 Sch	367 St	
353 Sch	350 m	$\delta(\text{VO}_3)$
—	337 S	
320 m	327 sS	
306 Sch	317 sS	
275 (?) sS	275 m	
—	262 S	
250 Sch	250 S	
	230 m	
	200 (?) sS	vgl. Text.
	180 S	
	165 sS	
	147 S	

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

Im Bereich der Deformationsschwingungen ist eine Aufteilung der Schwingungen in symmetrische und antisymmetrische Komponenten nicht möglich; die Gesamtzahl der Banden entspricht aber ungefähr den Erwartungen. Im Bereich unter 300 cm⁻¹ ist eine eindeutige Zuordnung noch viel schwieriger. Wir nehmen jedoch an, daß die Bandengruppe nahe 250 cm⁻¹ wahrscheinlich „Rocking“-Schwingungen zuzuordnen ist. Die Torsionsschwingungen liegen wahrscheinlich noch etwas tiefer und die Brückendeformationsschwingung liegt vermutlich um etwa 200—100 cm⁻¹ (vgl. auch²⁻⁶).

Dank

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ durchgeführt. Wir danken auch Herrn Dr. K. H. Schmidt (Universität Dortmund, BRD) für die Vermessung der Raman-Spektren.

Experimenteller Teil

Darstellung der Proben: $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ wurde durch Festkörperreaktion eines stöchiometrischen $\text{BaCO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ -Gemisches dargestellt. Das feingepulverte Gemisch wurde in einem Platin-Tiegel an der Luft langsam bis 900°C erhitzt und danach 3 h bei dieser Temperatur geglüht. Nach kurzem Vermahlen wurde das Produkt nochmals 3 h lang bei derselben Temperatur erhitzt¹⁰. Die Reinheit der Proben wurde analytisch und röntgenographisch bestätigt.

Messung der Spektren: Die IR-Spektren wurden an KBr-Preßlingen der Kristallpulver mit einem Perkin-Elmer 457-Spektralphotometer vermessen. Die Ergebnisse wurden an Nujolsuspensionen der Pulver bestätigt. Die Raman-Spektren wurden mit einer Apparatur der Fa. Coderg (Typ PHO) aufgenommen; zur Anregung wurde die 6471 \AA -Linie eines Kr-Lasers der Fa. Sepetra Physics herangezogen.

Literatur

- ¹ 28. Mitt. der Reihe „Orthovanadate und verwandte Verbindungen“. 27. Mitt.: E. J. Baran und M. E. Escobar, J. Phys. Chem. Solids, im Druck; 26. Mitt.: E. J. Baran, I. L. Botto, J. F. Ramos und P. J. Aymonino, Mh. Chem. **109**, 1139 (1978); 25. Mitt.: E. J. Baran, J. Mol. Struct. **48**, 441 (1978); 24. Mitt.: E. J. Baran und I. L. Botto, J. inorg. nucl. Chem. **40**, 1603 (1978); 23. Mitt.: M. E. Escobar und E. J. Baran, Z. Anorg. allg. Chem. **441**, 273 (1978).
- ² J. C. Pedregosa, E. J. Baran und P. J. Aymonino, Z. anorg. allg. Chem. **404**, 308 (1974).
- ³ E. J. Baran, J. C. Pedregosa und P. J. Aymonino, Mh. Chem. **106**, 1085 (1975).
- ⁴ I. L. Botto und E. J. Baran, Z. anorg. allg. Chem. **426**, 321 (1976).
- ⁵ E. J. Baran, I. L. Botto, J. C. Pedregosa und P. J. Aymonino, Mh. Chem. **109**, 41 (1978).
- ⁶ E. J. Baran, J. Mol. Struct. **48**, 441 (1978).
- ⁷ C. Calvo und R. Faggiani, Acta Crystallogr. **B 31**, 603 (1975).
- ⁸ C. Calvo, private Mitteilung.
- ⁹ J. A. Baglio und J. N. Dann, J. Solid State Chem. **4**, 87 (1972).
- ¹⁰ H. Schwarz, Z. anorg. allg. Chem. **335**, 167 (1965).