

## Das Schwingungsspektrum von $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ und die Schwingungseigenschaften des Divanadat-Ions\*

Von

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

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

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 1. März 1977)

*The Vibrational Spectrum of  $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$  and the Vibrational Properties of the Divanadate Ion*

The infrared and laser-Raman spectra of  $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$  are reported and discussed by means of a "Site Symmetry" analysis. The principal force constants as well as the mean amplitudes of vibration for the  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$  ion have been calculated using a simplified molecular model. Some aspects of the vibrational behaviour of the V—O—V bridge in this ion are also discussed.

Obwohl man die IR- und Raman-Spektren von  $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$  schon öfter aufgenommen hat<sup>1-3</sup>, wurden sie bisher weder ausführlich diskutiert noch im Zusammenhang mit der entsprechenden Kristallstruktur analysiert.

Zum Zweck einer genaueren Zuordnung und auch, um einen weiteren Einblick in die Schwingungseigenschaften des Divanadat-Ions zu erhalten, haben wir jetzt das gesamte Schwingungsspektrum dieser Verbindung nochmals untersucht und an Hand der erhaltenen Daten verschiedene Berechnungen durchgeführt.

### Zur Kristallstruktur von $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$

Die hier untersuchte Kristall-Modifikation von  $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$  ist die sogenannte „Hochtemperatur-Form“ oder  $\beta$ - $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ . Diese Modifikation kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $\text{P} 4_1$  ( $\text{C}_4^2$ , Nr. 76)

\* 22. Mitt. der Reihe „Orthovanadate und verwandte Verbindungen“. 21. Mitt.: *M. E. Escobar und E. J. Baran*, Z. Naturforsch. **B 32**, 349 (1977); 20. Mitt.: *E. J. Baran und I. L. Botto*, Mh. Chem., **108**, 311 (1977); 19. Mitt.: *E. J. Baran*, Z. anorg. allgem. Chem. **427**, 131 (1976).

mit den Gitterkonstanten  $a = 7,055$  und  $c = 25,64 \text{ \AA}$ . Sie ist mit  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  isotyp, die Elementarzelle enthält acht Formeleinheiten<sup>4</sup>.

Die Struktur gehört dem sogenannten „Dichromat-Typ“ an<sup>5</sup>; die endständigen  $\text{VO}_3$ -Gruppen sind praktisch „eklipsiert“, der  $\text{V}—\text{O}—\text{V}$ -Brückenwinkel beträgt  $123^\circ$ , die  $\text{V}—\text{O}$ -Brückenabstände sind etwa  $1,81 \text{ \AA}$ , während diejenigen der entsprechenden endständigen Gruppierungen zwischen  $1,63$  und  $1,77 \text{ \AA}$  liegen<sup>4</sup>. Interessant ist weiterhin die Tatsache, daß im Gitter zwei kristallographisch nicht äquivalente  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ -Gruppen vorliegen, welche jedoch ein pseudo-Symmetriezentrum bilden<sup>4</sup>.

### Schwingungsspektrum von $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$

An Hand der kristallographischen Daten erschien es möglich, eine Deutung des Schwingungsspektrums mittels der „Site-Symmetry“-Regeln<sup>6</sup> zu unternehmen.

Wie gesagt, liegen im Kristall praktisch „eklipsierte“  $\text{VO}_3$ -Gruppen vor und die  $\text{V}—\text{O}—\text{V}$ -Brücken sind gewinkelt; dies bedeutet, daß die  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ -Ionen annähernd  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie besitzen müssen. Die reelle Symmetrie dieser Ionen ist jedoch im Gitter weiterhin bis zu  $\text{C}_1$  er-

Tabelle 1. *Zusammenstellung der erwarteten IR- und Raman-Banden im Schwingungsspektrum von  $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$*

Schwingung	Bandenanzahl	
	IR	Raman
$\nu_s(\text{VO}_3)$	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

niedrigt<sup>7,8</sup>. Gemäß  $\text{C}_1$ -Symmetrie gehören alle 21 inneren Schwingungen des Divanadat-Ions der Rasse A an (vgl. z. B. auch <sup>9,10</sup>); sie sind alle sowohl IR- wie auch Raman-aktiv. Die Anzahl der zu erwartenden Banden, die den verschiedenen Schwingungstypen zuzuordnen sind, kann man Tab. 1 entnehmen. Da die Elementarzelle acht Formeleinheiten enthält und da außerdem kristallographisch nicht äquivalente  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ -Gruppen vorhanden sind, ist natürlich eine zusätzliche Ver-

Tabelle 2. Schwingungsspektrum von  $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$  (Werte der Schwingungsfrequenzen in  $\text{cm}^{-1}$ )

Infrarot	Raman	Zuordnung
$\begin{cases} 926 \text{ m} \\ 911 \text{ w} \\ 883 \text{ sh} \\ 874 \text{ w} \\ 845 \text{ m} \end{cases}$	$\begin{cases} 916 \text{ w} \\ 905 \text{ m} \\ 875 \text{ m} \\ 848 \text{ m} \\ 844 \text{ sh} \\ 837 \text{ vw} \\ 822 \text{ w} \end{cases}$	$\nu_{as} (\text{VO}_3)$
$814 \text{ vs}$	$810 \text{ w}$	$\nu_s (\text{VO}_3)$
$893 \text{ vs}$	$\begin{cases} 896 \text{ vs} \\ 890 \text{ s} \end{cases}$	$\nu_s (\text{VO}_3)$
$740 \text{ sh}$	$715 \text{ w}$	$\nu_{as} (\text{VOV})$
$722 \text{ vs}$	$698 \text{ w}$	$\nu_s (\text{VOV})$
$582 \text{ m}$	$588 \text{ m}$	$\nu_s (\text{VOV})$
$400 \text{ m}$	$393 \text{ m}$	
$384 \text{ sh}$	$370 \text{ sh}$	
$377 \text{ vs}$	$365 \text{ m}$	
$357 \text{ sh}$	$352 \text{ m}$	$\delta_s (\text{VO}_3)$ und $\delta_{as} (\text{VO}_3)$
$342 \text{ sh}$	$340 \text{ w}$	
	$328 \text{ vw}$	
$320 \text{ m}$	$317 \text{ w}$	
$267 \text{ m}$	$270 \text{ m}$	
$252 \text{ m}$	$255 \text{ m}$	$\rho (\text{O}'\text{VO}_3)$
$230 \text{ m}$	$240 \text{ m}$	
$210 \text{ vs}$	$220 \text{ vw}$	$\tau (?)$
$198 \text{ vs}$	$192 \text{ vw}$	
$174 \text{ s}$	$\begin{cases} 182 \text{ vw} \\ 172 \text{ vw} \end{cases}$	
$155 \text{ s}$	$155 \text{ w}$	
$140 \text{ sh}$	$135 \text{ vw}$	vgl. Text
$118 \text{ m}$		
$114 \text{ m}$	$105 \text{ w}$	
$89 \text{ m}$		
$72 \text{ m}$		
$64 \text{ w}$		
$47 \text{ vw}$		

vs = Sehr stark; s = stark; m = mittelstark; w = schwach; vw = sehr schwach; sh = Schulter.

mehrung der Bandenzahl durch die sogenannten Korrelationsfeldeffekte nicht auszuschließen.

Die Ergebnisse unserer Messungen sind der Tab. 2 zu entnehmen und hieraus läßt sich sofort deutlich erkennen, daß in manchen Be-

reichen weitaus mehr Banden auftreten, als durch Tab. 1 vorauszusagen ist. Diese erste Betrachtung der Spektren zeigt also, daß erwartungsgemäß im vorliegenden Fall nicht nur „Site-Symmetry“-Effekte, sondern auch Korrelationsfeldeffekte von Bedeutung sind.

Interessant ist weiterhin auch die Beobachtung, daß sowohl im IR- als auch im Raman-Effekt die  $\nu_s(VO_3)$ -Schwingung zwischen einigen der  $\nu_{as}$ -Komponenten auftritt, obwohl in Lösung  $\nu_s$  höher als  $\nu_{as}$  liegt<sup>11</sup>. Ein ähnliches Verhalten haben wir bereits früher in den Festkörperspektren von  $Sr_2As_2O_7$  und  $Ba_2As_2O_7$  gefunden<sup>12</sup>. Diese Möglichkeit wurde bei einer früheren IR-Untersuchung<sup>2</sup> durch das Fehlen der entsprechenden Raman-Daten übersehen, während in einer weiteren Untersuchung<sup>3</sup> eine Aufteilung der  $VO_3$ -Schwingungen in symmetrische und antisymmetrische nicht versucht wurde.

Für die  $\nu_s(VO_3)$ -Schwingung beobachtet man nur im Raman-Effekt die zwei erwarteten „Site-Symmetry“-Komponenten, während im IR bloß eine einzige Bande auftritt. Was die antisymmetrische Schwingung betrifft, so sieht man im IR die vier erwarteten Banden, obwohl zwei von ihnen in ein Dublett aufgespalten erscheinen. Im Raman-Effekt dagegen ist die Bandenzahl bedeutend höher.

Auch im Falle der antisymmetrischen Brückenzwischenwirkung beobachtet man auf beiden Spektren eine Verdopplung der Banden, während für die symmetrische bloß die erwartete Einzelbande zu sehen ist.

Im Bereich der  $VO_3$ -Deformationsschwingungen ist eine Aufteilung der Schwingungen in symmetrische und antisymmetrische Komponenten nicht möglich; die Anzahl der Banden entspricht aber ungefähr den Erwartungen. Im Bereich unter  $300\text{ cm}^{-1}$  ist eine eindeutige Zuordnung schon ziemlich schwierig. Wir nehmen jedoch an, daß die Bandengruppe nahe  $250\text{ cm}^{-1}$  wahrscheinlich „Rocking“-Schwingungen zuzuordnen ist, während jene in der Umgebung von  $220\text{ cm}^{-1}$  vorwiegend durch Torsionsschwingungen hervorgerufen wird.

Was die Brückendeformationsschwingungen betrifft, so liegen diese wahrscheinlich unter  $200\text{ cm}^{-1}$ , und möglicherweise sogar nahe  $100\text{ cm}^{-1}$  (vgl. <sup>3, 9, 10, 13</sup>). Im fernen IR sind zwei Bandengruppen zu sehen, von denen eine diesen Schwingungen zugeordnet werden könnte; die erste liegt bei  $174\text{--}155\text{ cm}^{-1}$  und die zweite bei etwa  $115\text{ cm}^{-1}$ . Auf alle Fälle ist aber in diesem Bereich auch das Auftreten von äußeren Schwingungen zu erwarten, was zu verhältnismäßig starken Kopplungen mit den inneren Schwingungen führen könnte, wodurch die Zuordnung, ohne Zusatzdaten, als aussichtslos erscheint.

Schließlich ist noch zu erwähnen, daß das vorliegende Schwingungsspektrum komplizierter als dasjenige von  $Pb_2V_2O_7$  ist, obwohl die Divanadatgruppen Punktlagen der gleichen Symmetrie besetzen<sup>10</sup>.

Das Auftreten von stärkeren Korrelationsfeldeffekten im vorliegenden Fall ist sicherlich durch die größere Anzahl von Ionen in der Elementarzelle, wie auch durch das Vorliegen nichtäquivalenter  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ -Gruppen verursacht. Auch das Schwingungsspektrum von  $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$  zeigt ähnliche Komplikationen<sup>14</sup>.

### Schwingungseigenschaften des $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ -Ions

Um weiteren Einblick in die Schwingungs- und Bindungs-Eigenschaften des Divanadat-Ions zu erhalten, erschien es wichtig, eine Berechnung der Kraftkonstanten und mittleren Schwingungsamplituden durchzuführen.

*Brown* und *Ross*<sup>3</sup> haben vor kurzem gezeigt, daß man ausgezeichnete Werte für die Hauptkraftkonstanten von  $M_2\text{O}_7$ -Systemen unter Anwendung eines vereinfachten Molekularmodells erhalten kann. Dieses Modell wurde erstmals durch *Stammreich* et al.<sup>15</sup> bei der Berechnung von Kraftkonstanten des Dichromations benutzt. Wir haben jetzt eine weiter modifizierte Form dieser Näherungsmethode angewandt, welche es ermöglicht, sechs Kraftkonstanten zu bestimmen, während nach der Methode von *Stammreich* et al.<sup>15</sup> bloß vier Werte erhältlich sind.

Tabelle 3. *Grundschwingungen des  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ -Ions (in  $\text{cm}^{-1}$ ), die bei den Berechnungen angewandt wurden*

	$\nu_s(\text{VO}_3)$	$\nu_{as}(\text{VO}_3)$	$\nu(\text{VO}')$	$\delta_s(\text{VO}_3)$	$\delta_{as}(\text{VO}_3)$	$\rho(\text{O}'\text{VO})$
$\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ -Lösung	877	850	656	351	351	228
$\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$	893	870	650	365	365	255

Bereits in einigen früheren Arbeiten haben wir diese Methode mit guten Erfolg verwendet<sup>12, 16</sup>. Dabei betrachtet man die  $M_2\text{O}_7$ -Gruppe als ein fünfatomiges  $\text{O}_3\text{MO}'$ -Molekül ( $\text{O}'$  = Brückenatom) mit  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie und benutzt zur Lösung der Säkulargleichung die von *Müller* et al.<sup>17</sup> angegebenen G- und F-Matrixelemente.

Bei der Aufstellung der G-Matrix wurden folgende Abstände benutzt:  $d(\text{VO}) = 1,70 \text{ \AA}$  und  $d(\text{VO}') = 1,81 \text{ \AA}$  (vgl. <sup>4</sup>). Es wurden zwei Kraftkonstantensätze bestimmt. Einer mit den hier erhaltenen Frequenzwerten beim kristallinen  $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , und der andere aus den Lösungswerten<sup>11, 18</sup>. Die zu den Berechnungen benutzten Frequenzen sind in Tab. 3 zusammengestellt; im Falle von  $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$  handelt es sich um Mittelwerte der verschiedenen gemessenen Grundschatzungen.

gen. Der Frequenzwert für die  $\nu(\text{VO}')$ -Schwingung ist als Mittelwert der beiden Brückenvalenzschwingungen angegeben.

Aus Tab. 4 sind die berechneten Kraftkonstanten ersichtlich, wobei sich  $R$  auf die V—O'- und  $r$  auf die V—O-Bindung beziehen und  $\alpha$  auf die  $\text{VO}_3$ -Winkel, während sich  $rr$  und  $\alpha\alpha$  auf Bindungs/Bindungs- bzw. Winkel/Winkel-Wechselwirkungen beziehen und  $\rho$  auf den OVO'-Winkel. Die berechneten Kraftkonstantenwerte reproduzieren die gemessenen Frequenzen genau. Aus den in Tab. 4 angegebenen Werten kann man auch sofort ersehen, daß sich die beiden Kraftkonstantensätze nur ganz wenig unterscheiden.

Tabelle 4. *Kraftkonstanten (in mdyn/Å) für das  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ -Ion*

	$f_R$	$f_r$	$f_{rr}$	$f_\alpha$	$f_{\alpha\alpha}$	$f_\rho$
Aus Lösung	3,15	5,21	0,52	0,45	0,07	0,17
Aus $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$	3,06	5,44	0,54	0,48	0,07	0,22

Ein Vergleich der Kraftkonstante für die V—O-Bindung der endständigen  $\text{VO}_3$ -Gruppen mit derjenigen, die für die gleiche Bindung in anderen Vanadaten berechnet wurden, zeigt sofort, daß sich der selbe zwischen den Werten des *meta*- und des *ortho*-Vanadats einordnet. Bei einfachen *meta*-Vanadaten mit tetraedrischer Vanadinkoordination liegt die Kraftkonstante der endständigen Gruppen nämlich bei 6,36 mdyn/Å<sup>19</sup>, während sie beim  $\text{VO}_4^{3-}$ -Ion 4,58 mdyn/Å beträgt<sup>20</sup>. Dies war auch der zu erwartende Gang, weil sich die  $\pi$ -Bindungen im Fall des *ortho*-Vanadats über alle vier Sauerstoffatome erstrecken, während sie sich bei den  $\text{VO}_3$ -Gruppen im Divanadat praktisch nur über drei O-Atome verteilen und im Falle der *meta*-Vanadate nur noch zwei Sauerstoffatome beansprucht werden.

Eine Berechnung der Bindungsordnungen nach der einfachen Methode von Siebert<sup>21</sup> ergibt für die  $\text{VO}_3$ -Gruppen einen Wert von 1,5, während er für die V—O—V-Brücke etwa 1,1 beträgt, was auf einen sehr kleinen  $\pi$ -Anteil schließen läßt.

Schließlich haben wir auch noch eine Berechnung der mittleren Schwingungsamplituden des Divanadat-Ions durchgeführt. Für die endständigen  $\text{VO}_3$ -Gruppen haben wir bei dieser Berechnung die sogenannte „Methode der charakteristischen Schwingungen“ angewendet<sup>22-24</sup> (Tab. 5). Die erhaltenen Werte widerspiegeln den schon bei den Kraftkonstanten beobachteten Gang, indem sie höher als diejenigen des *meta*-Vanadats liegen (bei 300 K berechnet man für die endständigen Gruppen einen Wert von 0,0387 Å)<sup>19</sup>, aber niedriger als

jene des *ortho*-Vanadats (bei 298 K berechnet man hier einen Wert von 0,042 Å)<sup>25</sup>. Die mittleren Schwingungsamplituden des Divanadat-Ions sind auch noch etwas höher als diejenigen der Vanadin-Oxyhalide, welche z. B. bei 298 K bei etwa 0,037 Å liegen<sup>23</sup>.

Für die V—O—V-Brücken lassen sich die Werte der mittleren Schwingungsamplituden auch aus der entsprechenden Kraftkonstante ( $f_R$ ) abschätzen<sup>23, 26</sup>. So erhält man in diesem Fall bei 100 K einen Amplitudenwert von 0,054 Å, bei 300 K 0,046 Å und bei 500 K 0,051 Å.

Tabelle 5. *Mittlere Schwingungsamplituden (in Å) der endständigen  $\text{VO}_3$ -Gruppen bei verschiedenen Temperaturen*

Temp., K	$u_{\text{V}-\text{O}}$	$u_{\text{O} \dots \text{O}}$
0	0,0406	0,063
100	0,0406	0,064
200	0,0407	0,067
300	0,0413	0,073
400	0,0427	0,079
500	0,0444	0,086
600	0,0465	0,092
700	0,0486	0,098

### Schwingungseigenschaften der V—O—V-Brücken

Vom Standpunkt der Schwingungsspektroskopie ist das Verhalten der V—O—V-Brücken der Divanadate ganz besonders interessant. Die spektroskopischen Eigenschaften solcher  $M$ —O— $M$ -Gruppierungen wurden von zahlreichen Autoren<sup>27–34</sup> besprochen.

Gut bekannt ist die Tatsache, daß man an Hand von IR- und Raman-Messungen zwischen gewinkelten und linearen Brücken in ganz einfacher Weise unterscheiden kann, da nur bei gewinkelten Systemen alle zwei Streckenschwingungen sowohl Raman- wie auch IR-aktiv sind.

Ein weiteres Problem, welches ganz besonderes Interesse hervorruft, ist die relative Lage und der Frequenzunterschied dieser beiden Streckenschwingungen. Nach Lázarev<sup>27–29</sup> sollte der Frequenzunterschied mit zunehmender Winkelöffnung ansteigen und die antisymmetrische Valenzschwingung immer höher liegen als die symmetrische.

Um diesen Punkt im Falle der V—O—V-Brücken näher zu untersuchen, haben wir die Verschiebung der zwei Brückenvalenzschwingungen als Funktion des V—O—V-Winkels analysiert. Dazu haben wir folgendes Gleichungssystem benutzt<sup>35</sup>:

$$\lambda_s = [\mu_v + \mu_o (1 + \cos \alpha)] (f_R + f_{RR}) \quad (1)$$

$$\lambda_{as} = [\mu_v + \mu_o (1 - \cos \alpha)] (f_R - f_{RR}) \quad (2)$$

darin sind  $\mu_V$  und  $\mu_O$  die reziproken Atomgewichte von Vanadin bzw. Sauerstoff,  $\alpha$  der Brückenwinkel,  $f_R$  die mit der  $VO'$ -Bindung verbundene Kraftkonstante und  $f_{RR}$  die Wechselwirkungskraftkonstante zwischen den beiden Brückenschwingungen.

Unter der vereinfachenden Annahme (Kraftkonstanten nicht winkelabhängig,  $f_R = 3,15 \text{ mdyn/}\text{\AA}$  [Tab. 4],  $f_{RR}$  sehr klein, etwa  $0,10 \text{ mdyn/}\text{\AA}$ ), haben wir die Werte für  $\lambda_s$  und  $\lambda_{as}$  aus den Gl. (1) und (2) bei veränder-

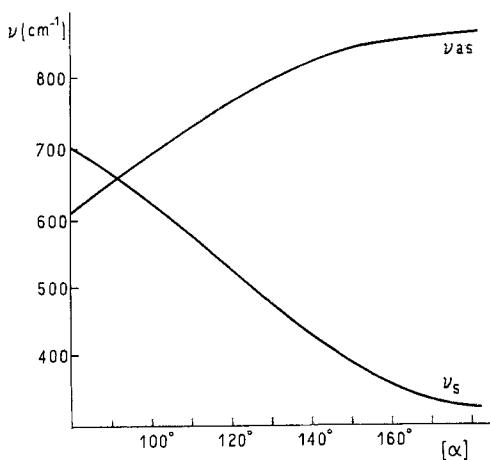


Abb. 1. Lage der beiden Brückenvalenzschwingungen als Funktion des V—O—V-Winkels

lichem Winkel berechnet und mit Hilfe der bekannten Gleichung  $\lambda = 4 \pi^2 c^2 \nu^2$  in Wellenzahlen umgerechnet (Abb. 1).

Dieser Abbildung kann man deutlich entnehmen, daß für eine lineare Brücke (V—O—V-Winkel =  $180^\circ$ ) der Frequenzunterschied etwa  $550 \text{ cm}^{-1}$  beträgt und daß die Schwingungen mit kleiner werdendem Winkel zusammenrücken. Hypothetisch müßten bei einem Winkel von  $92^\circ$  die beiden Brückenvalenzschwingungen den gleichen Wert besitzen; bei noch kleinerem Winkel müßte eine Umkehrung in der relativen Lage dieser beiden Schwingungen erfolgen. Auf alle Fälle sind aber in keinem Divanadat V—O—V-Winkel gefunden worden, die viel kleiner als  $120^\circ$  sind.

Die Frequenzwerte, die für die beiden Schwingungen in Lösung gemessen wurden ( $810$  und  $503 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>11</sup> lassen auf einen V—O—V-Winkel von etwa  $130^\circ$  schließen. Mit einigen etwas komplizierteren theoretischen Überlegungen erhielt man früher einen Wert von  $116^\circ$ <sup>31, 32</sup>.

Man sollte aber betonen, daß die hier durchgeführte Rechnung nur eine grobe Näherung darstellt, so daß die Ergebnisse als qualitativ zu betrachten sind. Insbesondere muß man dabei berücksichtigen, daß bei den kristallinen Divanadaten auch noch andere Faktoren, wie z. B. die verschiedenen Eigenschaften der Kationen, die Lage der Brückenschwingungen beeinflussen. So ist bewiesen, daß bei Verbindungen des Thortveitit-Typs und ähnlichen Strukturen die  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ -Ionen durch Wechselwirkung mit den Kationen stark verzerrt vorliegen<sup>18</sup>; auch ist bemerkenswert, daß  $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$  und  $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , obwohl beide praktisch den gleichen Brückenzinkel besitzen, ziemlich verschiedene  $\nu_{\text{as}}(\text{VOV})$ -Frequenzen aufweisen.

Zusammenfassend läßt sich aber dennoch folgendes sagen:

1. Die Annahme von *Lázarev*, daß die Brückenzwischenwinkel von  $M-\text{O}-M$ -Systemen mit zunehmendem Brückenzinkel auseinanderdrücken, hat sich im Falle der  $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ -Brücke als zutreffend erwiesen.
2. Im Falle von Divanadaten mit linearen Brücken, z. B. Verbindungen mit Thortveitit-Struktur<sup>18</sup>, müssen die beiden Streckenschwingungen etwa 500 bis 550  $\text{cm}^{-1}$  auseinander liegen.
3. In den anderen Divanadaten, wo die Brückenzinkel gewöhnlich zwischen  $120^\circ$  und  $140^\circ$  liegen, sollte der Frequenzunterschied etwa 300  $\text{cm}^{-1}$  betragen, obwohl in den Festkörpern meist niedrigere Werte gefunden werden.
4. Die Lage der dritten Brückenschwingung, d. h. der Deformationsschwingung, konnte bisher noch in keinem Fall mit absoluter Sicherheit festgestellt werden; sie liegt aber sicherlich unter 200  $\text{cm}^{-1}$  und höchstwahrscheinlich sogar nahe 100  $\text{cm}^{-1}$ .

## Experimenteller Teil

$\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$  wurde durch Festkörperreaktion eines stöchiometrischen  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SrCO}_3$ -Gemisches dargestellt. Die feingepulverte Mischung der Komponenten wurde in einem Pt-Tiegel bei  $800^\circ\text{C}$  an Luft gebrannt. Die Reinheit der Proben wurde analytisch und röntgenographisch gesichert.

Die IR-Spektren wurden an  $\text{CsJ}$ -Preßlingen der Festkörper mit einem Perkin Elmer 180 Spektralphotometer gemessen. Die Messungen im fernen IR wurden an Polyäthylen-Preßlingen mit einem Hitachi-FIS-3-Gerät durchgeführt. Die Raman-Spektren wurden mit einem Gerät der Fa. Coderg (Typ PHO) unter Anwendung der 6471 Å-Linie eines Kr-Lasers (Fa. Spectra Physics) vermessen. Alle diese spektroskopischen Messungen wurden am Institut für Chemie der Universität Dortmund (BRD) durchgeführt.

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

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ und der „Alexander von Humboldt“-Stiftung (Bonn-Bad Godesberg, BRD) durchgeführt.

### Literatur

- <sup>1</sup> *T. Dupuis* und *V. Lorenzelli*, *J. Thermal Anal.* **1**, 15 (1969).
- <sup>2</sup> *P. Schwendt*, *P. Petrović* und *L. Žirková*, *Collect. Czechosl. Chem. Comm.* **36**, 3780 (1971).
- <sup>3</sup> *R. G. Brown* und *S. D. Ross*, *Spectrochim. Acta* **28 A**, 1263 (1972).
- <sup>4</sup> *J. A. Baglio* und *J. N. Dann*, *J. Solid State Chem.* **4**, 87 (1972).
- <sup>5</sup> *I. D. Brown* und *C. Calvo*, *J. Solid State Chem.* **1**, 173 (1970).
- <sup>6</sup> *A. Müller*, *E. J. Baran* und *R. O. Carter*, *Structure and Bonding* **26**, 81 (1976).
- <sup>7</sup> *S. D. Ross*, *Inorganic Infrared and Raman Spectra*. London: McGraw-Hill, 1972.
- <sup>8</sup> *W. G. Fateley*, *N. T. McDevitt* und *F. F. Bentley*, *Appl. Spectrosc.* **25**, 155 (1971); *W. G. Fateley*, l. c. **27**, 395 (1973).
- <sup>9</sup> *E. J. Baran*, *L. A. Gentil*, *J. C. Pedregosa* und *P. J. Aymonino*, *Z. anorg. allg. Chem.* **410**, 301 (1974).
- <sup>10</sup> *E. J. Baran*, *J. C. Pedregosa* und *P. J. Aymonino*, *Mh. Chem.* **106**, 1085 (1975).
- <sup>11</sup> *W. P. Griffith* und *T. D. Wickins*, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1087.
- <sup>12</sup> *E. J. Baran*, *J. C. Pedregosa* und *P. J. Aymonino*, *J. molec. Struct.* **22**, 377 (1974).
- <sup>13</sup> *R. Mattes*, *F. Königer* und *A. Müller*, *Z. Naturforsch.* **29 b**, 58 (1974).
- <sup>14</sup> *E. J. Baran* und Mitarb., in Vorbereitung.
- <sup>15</sup> *H. Stammreich*, *D. Bassi*, *O. Sala* und *H. Siebert*, *Spectrochim. Acta* **13**, 192 (1958).
- <sup>16</sup> *E. J. Baran*, *Anales Asoc. Quim. Argent.* **62**, 65 (1974).
- <sup>17</sup> *A. Müller*, *B. Krebs* und *W. Höltje*, *Spectrochim. Acta* **23 A**, 2753 (1967).
- <sup>18</sup> *J. C. Pedregosa*, *E. J. Baran* und *P. J. Aymonino*, *Z. anorg. allg. Chem.* **404**, 308 (1974).
- <sup>19</sup> *I. L. Botto*, *E. J. Baran* und *P. J. Aymonino*, *Mh. Chem.* **107**, 1127 (1976).
- <sup>20</sup> *A. Müller* und *B. Krebs*, *J. molec. Spectrosc.* **24**, 180 (1967).
- <sup>21</sup> *H. Siebert*, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*. Berlin-Heidelberg-New York: Springer, 1966.
- <sup>22</sup> *A. Müller*, *C. J. Peacock*, *H. Schulze* und *U. Heidborn*, *J. molec. Struct.* **3**, 252 (1969).
- <sup>23</sup> *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.
- <sup>24</sup> *E. J. Baran*, *Anales Asoc. Quim. Argent.* **61**, 141 (1973).
- <sup>25</sup> *E. J. Baran*, *Mh. Chem.* **106**, 121 (1975).
- <sup>26</sup> *A. Müller*, *B. Krebs* und *C. J. Peacock*, *Z. Naturforsch.* **23 a**, 1024 (1968).
- <sup>27</sup> *A. N. Lázarev*, *Optics and Spectroscopy* (UdSSR) **9**, 103 (1960).
- <sup>28</sup> *A. N. Lázarev*, *Spectrochim. Acta* **29 A**, 205 (1973).
- <sup>29</sup> *A. N. Lázarev*, *Vibrational Spectra and Structure of Silicates*. New York: Consultant Bureau, 1972.
- <sup>30</sup> *S. D. Ross*, *Spectrochim. Acta* **27 A**, 1837 (1971).
- <sup>31</sup> *V. Baran*, *Inorg. nucl. Chem. Letters* **6**, 375 (1970).

- <sup>32</sup> *V. Baran*, J. molec. Struct. **13**, 1, 11 (1972).  
<sup>33</sup> *B. Jezowska-Trzebiatowska*, Pure Appl. Chem. **27**, 89 (1971).  
<sup>34</sup> *P. Tarte, H. J. Pottier und A. M. Proces*, Spectrochim. Acta **29 A**, 1017 (1973).  
<sup>35</sup> *B. Jezowska-Trzebiatowska, J. Hanuza und M. Baluka*, Acta Phys. Polon. **A 38**, 563 (1970).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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