

Absorptionsspektren einiger Dioxovanadin(V)-Ionen in wäßrigen Lösungen

P. PETROVIČ und V. JIRKOVSKÁ

*Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Komenský-Universität, 801 00 Bratislava*

Eingegangen am 6. Mai 1974

Untersucht wurden die Elektronenspektren wäßriger Lösungen von Vanadin(V), die Aquoionen $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_x]^+$, die $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$ -Ionen und die Metavanadat(V)-Ionen $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ enthielten, bei einer Temperatur von 20°C und der Ionenstärke $I_c = 1,0$. Bei allen untersuchten Spektren wurden die gleichen Spektralübergänge beobachtet, u. zw. bei 29 800–30 100, 35 900–36 200, 42 300–43 000 und 47 700–48 200 cm^{-1} . Trotz der angenommenen Änderung der Vanadinkoordination zeigte sich keine wesentliche Änderung im Charakter des Elektronenspektrums der VO_2 -Gruppe.

The electronic spectra of aqueous vanadium(V) solutions containing the aqua ions $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_x]^+$, the ions $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$, and the metavanadate(V) ions $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ were studied at 20°C and at the ionic strength $I_c = 1.0$. All the studied spectra exhibited the same spectral transitions at 29 800–30 100, 35 900–36 200, 42 300–43 000, and 47 700–48 200 cm^{-1} . In spite of the supposed change of the vanadium coordination, no substantial change in the character of the electronic spectra of the group VO_2 has been observed.

Beim spektralen Studium wäßriger Vanadat(V)-Lösungen [1–3] wurde festgestellt, daß in saueren Lösungen, deren $\text{pH} < 2$, größtenteils das Dioxovanadin(V)-Ion VO_2^+ vorkommt. *Bontchev* und *Nikolov* [4] nehmen für dieses Ion die Zusammensetzung $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ an. Das Dioxovanadin(V)-Ion weist eine relativ starke Neigung zur Bildung komplexer Verbindungen auf [5]. Komplexverbindungen mit der zentralen Gruppe VO_2 können jedoch nicht nur aus saueren, sondern auch aus neutralen bis schwach basischen Lösungen bereitet werden [6, 7], obwohl in diesen Lösungen zumeist nur Metavanadat(V)-Ionen der Zusammensetzung $\text{V}_n\text{O}_{3n}^{n-}$ ($n = 3$ oder 4) vorkommen [2].

Auf Grund dieser Tatsachen unterwarfen wir einer eingehenderen Untersuchung die Elektronenspektren von Vanadin(V)-Lösungen im saueren, bzw. schwach basischen Bereich sowie Lösungen, die die Ionen $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$ enthielten.

Experimenteller Teil

Zur Bereitung der grundlegenden Lösungen diente umkristallisiertes Natriummetavanadat(V) $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Zu den Messungen im saueren Bereich wurde eine wäßrige Lösung dieses Vanadats in 0,1 M Perchlorsäure genommen, bei einer Vanadinkonzentration von $1 \cdot 10^{-3}$ M und dem pH-Wert von 1,10. Die Lösung, die die Ionen $[\text{VO}_2(\text{ox})_2]^{3-}$ ($\text{ox} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) enthielt, wurde durch Auflösen von Natriummetavanadat(V) in $5 \cdot 10^{-3}$ M Oxalsäure bereitet. Die Vanadinkonzentration betrug $5 \cdot 10^{-4}$ M und das $\text{pH} = 1,53$. Um eine eventuelle Reduktion des Vanadins(V) zu verhindern, wurde zu den Messungen

eine frisch bereitete Lösung benützt. Die Lösung mit den Metavanadat(V)-Ionen wurde aus $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in destilliertem Wasser hergestellt. Die Vanadinkonzentration in der Lösung betrug $2 \cdot 10^{-3}$ M und der pH-Wert wurde mittels NaOH auf 7,25 gebracht und gehalten. Die Lösung wurde 48 Stunden nach ihrer Bereitung gemessen um das Gleichgewicht einzustellen. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von 20°C und der konstanten Ionenstärke von $I_c = 1,0$ (NaClO_4) durchgeführt.

Die Elektronenspektren wurden mit dem Spektrophotometer UNICAM SP 1800 B in temperierten Quarzküvetten von 0,5–1,0 cm Dicke, im Bereich der Wellenlängen von 200–350 nm gemessen.

Zu den pH-Messungen wurde der Präzision pH-Meter, Typ OP 205 (Radelkis, Budapest) mit einer Glaselektrode des Typs OP 717-1/A verwendet.

Die Zerlegung der Spektren auf symmetrische Gaußsche Kurven erfolgte nach der Methode der zweiten Derivation der Gaußschen Funktion [8] unter Anwendung der Beziehung

$$\varepsilon = \varepsilon_{\max} \exp \left[-(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{\max})^2 \ln 2 - \frac{1}{\delta^2} \right]$$

wobei ε und ε_{\max} molare Absorptionskoeffizienten bezeichnen, $\tilde{\nu}$ und $\tilde{\nu}_{\max}$ für Wellenzahlen und δ für die halbe Bandenbreite stehen. Zur Berechnung wurde ein für den Rechner Hewlett—Packard Modell 9100 B ausgearbeitetes Programm benützt.

Ergebnisse und Diskussion

Auf Grund der Messungen des Absorptionsspektrums der Lösung die die Aquoionen VO_2^+ enthielt, bei $\text{pH} = 1,10$, sowie seiner Zerlegung auf Gaußsche Kurven (Abb. 1), wurden im Spektrum Absorptionsbanden mit folgenden Energiewerten identifiziert: 29 800, 35 900, 43 000 und $47\,700\text{ cm}^{-1}$. Die Form des Spektrums und die Position der Banden sind praktisch die gleichen wie bei den Spektren, die Bartekci und Kaminski [9] beim Studium des Systems $\text{V}_2\text{O}_5\text{—HClO}_4$ beobachteten. Nach diesen Autoren entsprechen die beiden ersten Absorptionsmaxima den Hauptübergängen der Elektronen in der VO_2 -Gruppe. Es handelt sich um Ladungsübertragungsbanden von den σ - und π -Orbitalen des Sauerstoffs in die vakanten Vanadinorbitalen.

Ein Vergleich des obigen Spektrums mit dem Elektronenspektrum der Lösung, in der sich — übereinstimmend mit mehreren Autoren [5, 6] — bis(Oxalato)-dioxovanadat(V)-Ionen $[\text{VO}_2(\text{ox})_2]^{3-}$ vorfinden (Abb. 2), zeigt keine ausgeprägten Unterschiede, obwohl das Oxalation ein stärkerer Komplexbildner ist als das Perchloration. Zuzufolge der Koordination der Chelatgruppe kommt es hier nur zu einer geringen Veränderung der Energien der ersten und zweiten Bande, welcher Umstand wahrscheinlich der stärkeren Stabilisation der σ -Orbitalen im Bezug auf die π -Orbitalen der Sauerstoffatome zugeschrieben werden kann. Auf Grund des Gesagten kann angenommen werden, daß die VO_2 -Gruppe die Eigenschaften des Oxokations auch nach der Koordination der Oxalatgruppen beibehält.

Eine ähnliche Übereinstimmung kann auch im Elektronenspektrum jener Lösung beobachtet werden, in der vorwiegend Metavanadat(V)-Ionen vorkommen (Abb. 3). Auf Grund der gegenwärtigen Erkenntnisse [1, 10] wird angenommen, daß das Metavanadat(V)-Ion in verdünnten Lösungen als das Trimer $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ mit zyklischer Struktur und tetraedrischer Koordination vorkommt. Aus dieser Erkenntnis erscheint die folgende Erklärung der Möglichkeit Dioxovanadat(V)-Komplexver-

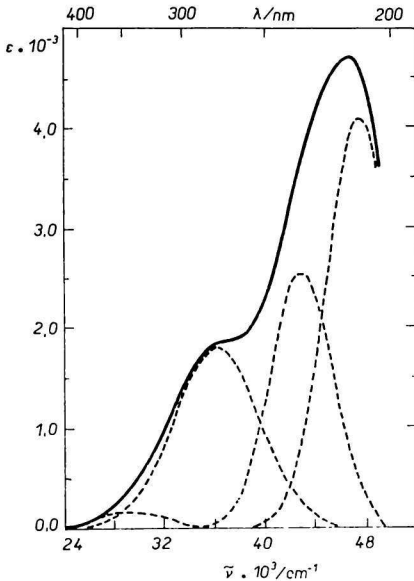


Abb. 1. Absorptionsspektrum einer wäßrigen Lösung, die die Ionen $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_x]^+$ enthält.

pH = 1,10, $c_v = 1 \cdot 10^{-3}$ M, $d = 1,0$ cm.

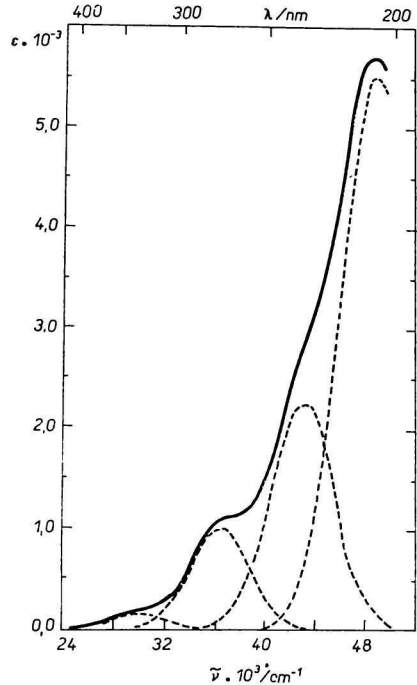


Abb. 2. Absorptionsspektrum einer wäßrigen Lösung, die die Ionen $[\text{VO}_2(\text{ox})_2]^{3-}$ enthält.

pH = 1,53, $c_v = 5 \cdot 10^{-4}$ M, $d = 1,0$ cm.

bindungen aus Lösungen im neutralen und schwach basischen Bereich zu bereiten, wahrscheinlich [6, 7]. In Anwesenheit entsprechender komplexbildender Stoffe (hauptsächlich des Chelattyps) kann — unter dem Einfluß der H_3O^+ -Ionen — der Zerfall des zyklischen Anions $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ eintreten, wobei sich Komplexverbindungen mit der zentralen Gruppe VO_2 bilden.

Mit Rücksicht auf die ungenügenden Angaben über die Struktur der Oxokation- und der Oxoanionenformen des Vanadins(V) in der Lösung, ist es bis nun nicht möglich, eine genaue Charakteristik aller Elektronenübergänge, die in den untersuchten Absorptionsspektren gefunden wurden, zu geben. Die Energie der ersten beiden Banden bewegt sich im Intervall von $29\,800$ – $30\,100\text{ cm}^{-1}$ für die erste und von $35\,900$ – $36\,200\text{ cm}^{-1}$ für die zweite Bande (Tabelle 1). Außerdem weisen alle Spektren noch zwei ausgeprägte Banden bei den niedrigeren Wellenlängen auf. Auf Grund des Modells von *Helmholz* und *Wolfsberg* [11] ordneten *Bartecki* und *Kaminski* [9] den Banden für die Oxokationengruppe mit der Symmetrie C_{2v} die folgenden Elektronenübergänge zu: $3b_2 \rightarrow 5a_1$ (für die erste Bande) und $2b_2 \rightarrow 6a_1$, event. $2a_1 \rightarrow 5a_1$ (für die zweite Bande). Mit Rücksicht auf den Umstand, daß beide Banden im gegebenen Modell erlaubten Übergängen entsprechen, nehmen die genannten Autoren für das Aquoion VO_2^+ eine tetraedrische Koordination für wahrscheinlicher an als eine oktaedrische, wie dies oft in der Literatur gebracht wird.

Tabelle 1

Positionen der charakteristischen Banden für die untersuchten Ionen

	Vanadin- konzentration [mol dm ⁻³]	Grundbanden		ϵ [dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹]
		[nm]	[10 ³ cm ⁻¹]	
[VO ₂ (H ₂ O) _x] ⁺	1 · 10 ⁻³	335	29,8	215
		278	35,9	1765
		233	43,0	2520
		210	47,0	4380
[VO ₂ (ox) ₂] ³⁻	5 · 10 ⁻⁴	332	30,1	195
		276	36,2	995
		233	43,0	2230
		207	48,2	5510
[V ₃ O ₉] ³⁻	2 · 10 ⁻³	334	29,9	260
		277	36,0	3110
		236	42,3	3980
		209	47,8	7230

Diese Annahme könnte auch durch die von uns gefundene Übereinstimmung der Elektronenspektren der Ionen [VO₂(H₂O)_x]⁺ und V₃O₉³⁻, bei der auch eine tetraedrische Koordination angenommen wird, unterstützt werden. Der ebenfalls gleiche

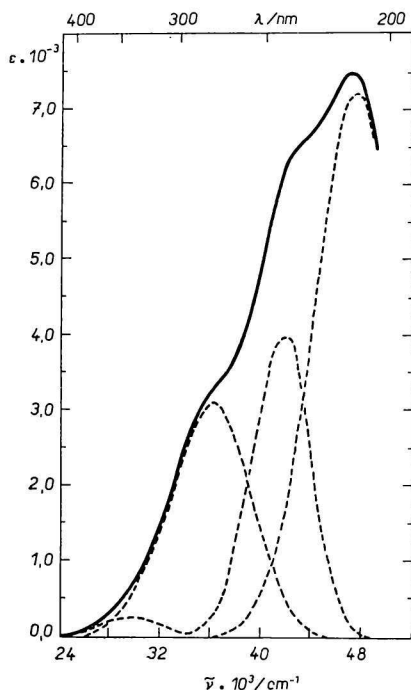


Abb. 3. Absorptionsspektrum einer wässrigen Lösung, die die Ionen [V₃O₉]³⁻ enthält.

pH = 7,25, $c_v = 2 \cdot 10^{-3}$ M, $d = 1,0$ cm.

Charakter des Elektronenspektrums der bis(Oxalato)-dioxovanadat(V)-Ionen, die in der Lösung wahrscheinlich die deformierte oktaedrische Struktur aus der festen Phase bewahren [12] deuten jedoch darauf, daß die spektrale Charakteristik der VO₂-Gruppe durch die Änderung der Vanadin(V)-Koordination nicht wesentlich beeinflußt wird.

Literatur

1. Brito, F. und Ingri, N., *An. Real Soc. Espan. Fis. Quim.* **B56**, 165 (1960).
2. Pope, M. D. und Dale, B. W., *Quart. Rev. (London)* **22**, 527 (1968).
3. Petrovič, P., Žúrková, L. und Čutková, O., *Acta Facult. Rer. Natur. Univ. Comenianae (Chimia)* **18**, 21 (1973).
4. Bontchev, P. R. und Nikolov, G. S., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, 2609 (1966).
5. Ivakin, A. A. und Voronova, E. M., *Zh. Neorg. Khim.* **15**, 2669 (1970).
6. Sathyanarayana, D. N. und Patel, C. C., *Bull. Chem. Soc. Jap.* **37**, 1736 (1964).
7. Przyborowski, L., Schwarzenbach, G. und Zimmermann, T., *Helv. Chim. Acta* **48**, 1556 (1965).
8. Challice, J. S. und Williams, A. H., *Spectrochim. Acta* **20**, 765 (1964).
9. Bartecki, A. und Kaminski, J., *Rocz. Chem.* **45**, 315 (1971).
10. Petrovič, P., Čutková, O. und Schwendt, P., *Chem. Zvesti* **27**, 752 (1973).
11. Helmholz, L., Brennan, H. und Wolfsberg, M., *J. Chem. Phys.* **23**, 853 (1955).
12. Scheidt, W. R., Chun-che Tsai und Hoard, J. L., *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 3867 (1971).

Übersetzt von T. Guttmanová