

## Kristallographische Daten einiger Vanadin-Bromapatite\*

Von

**E. J. Baran**

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

(Eingegangen am 24. Januar 1972)

### *Crystallographic Data of Some Vanadium Bromoapatites*

The unit cell parameters of  $\text{Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{Br}$ ,  $\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{Br}$  and  $\text{Ba}_5(\text{VO}_4)_3\text{Br}$ , calculated by means of powder diagrams, are given. The compounds belong to the hexagonal system and crystallize with the apatite structure. With the obtained data, some comparisons are made and some aspects of the crystal chemistry of these and related compounds are discussed.

An Hand der Pulverdiagramme wurden die Gitterkonstanten von  $\text{Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{Br}$ ,  $\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{Br}$  und  $\text{Ba}_5(\text{VO}_4)_3\text{Br}$  ermittelt. Alle drei Verbindungen kristallisieren hexagonal und besitzen die Apatitstruktur. Mit den erhaltenen Daten werden einige kristallchemische Betrachtungen sowie Vergleiche mit anderen verwandten Verbindungen gemacht.

Fluor- bzw. Chlor-Apatite der allgemeinen Formel  $M_5(\text{VO}_4)_3X$  sind ziemlich gut bekannt und wurden schon häufig untersucht. Über die entsprechenden Bromapatite ist dagegen die Information viel mangelhafter (vgl. z. B.<sup>1</sup>).

Vor kurzem haben wir eine Reihe von Orthovanadaten mit Apatitstruktur IR-spektroskopisch untersucht<sup>2</sup> und haben dabei unter anderen auch die Verbindungen  $\text{Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{Br}$ ,  $\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{Br}$  und  $\text{Ba}_5(\text{VO}_4)_3\text{Br}$  dargestellt. Diese Substanzen wurden schon in älteren Arbeiten von *Ditte*<sup>3, 4</sup> beschrieben, obwohl die Entstehung der entsprechenden Barium-Verbindung in neuerer Zeit nicht bestätigt werden konnte<sup>5</sup>.

Durch Festkörperreaktionen geeigneter Gemische der entsprechenden Orthovanadate mit der stöchiometrischen Menge des Erdalkalibromids gelang es uns, auf ganz einfache Weise alle drei Verbindungen darzustellen (vgl. <sup>2</sup> und den exper. Teil dieser Arbeit) und einwandfrei zu charakterisieren.

\* 7. Mitt. der Reihe „Orthovanadate und verwandte Verbindungen“; 6. Mitt.: *E. J. Baran* und *P. J. Aymonino*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **390**, 77 (1972).

Von den bekannten Vanadin-Bromapatiten wurden bis jetzt lediglich  $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Br}^6$  und  $\text{Cd}_5(\text{VO}_4)_3\text{Br}^7$  kristallographisch untersucht, daher schien es uns interessant, auch die drei Erdalkalibromapatite in dieser Hinsicht zu untersuchen. Zu diesem Zweck haben wir die Pulverdia-

Tabelle 1. Strukturdaten der untersuchten Verbindungen

Verbindung	$a$ , Å	$c$ , Å	$c/a$	$V$ , Å <sup>3</sup>	$Z$	$d_{\text{ber.}}$	$d_{\text{pyk.}}$
$\text{Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{Br}$	10,18	6,77	0,66	607,58	2	3,41 <sub>6</sub>	3,4 <sub>0</sub>
$\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{Br}$	10,27	7,33	0,71	669,52	2	4,27 <sub>8</sub>	4,2 <sub>1</sub>
$\text{Ba}_5(\text{VO}_4)_3\text{Br}$	10,61	7,75	0,73	755,53	2	4,88 <sub>4</sub>	4,8 <sub>2</sub>

(Die Gitterkonstanten sind mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,01$  Å angegeben. Die Dichten sind in  $\text{g/cm}^3$  angegeben.)

Tabelle 2. Pulverdiagramm von  $\text{Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{Br}$

$(hkl)$	$d_{\text{beob.}}$	$d_{\text{ber.}}$	$I/I_0$
(111)	4,07	4,07	17
(201)	3,69	3,69	18
(002)	3,371	3,380	30
(211)	2,989	2,990	100
(300)	2,939	2,939	90
(112)	2,820	2,819	57
(301)	2,692	2,696	30
(310)	2,446	2,446	8
(212)	2,375	2,375	7
(311)	2,298	2,300	21
(222)	2,033	2,034	27
(312)	1,983	1,982	7
(410)	1,927	1,926	14
(213)	1,869	1,869	25
(322)	1,737	1,737	14
(330)	1,697	1,697	12
(104)	1,661	1,662	11
(421)	1,618	1,618	2

und noch einige schwächere Linien

gramme aufgenommen und ausgewertet. Die Diagramme zeigten einerseits die für die Apatite charakteristische Reflexabfolge und andererseits auch eine große Ähnlichkeit mit denjenigen von anderen, schon früher untersuchten Halogenapatiten.

Aus den Pulverdiagrammen, die sich einwandfrei hexagonal indizieren ließen, konnten die Gitterkonstanten berechnet werden, und bei

Heranziehung der pyknometrisch ermittelten Dichten ergaben sich zwei Formeleinheiten  $M_5(\text{VO}_4)_3\text{Br}$  für jede Elementarzelle. Die erhaltenen Strukturdaten sind aus Tab. 1 zu entnehmen. Weiterhin sind in Tab. 2 bis 4 die berechneten und beobachteten  $d$ -Werte sowie die relativen beobachteten Intensitäten zusammengestellt. Die angegebenen Inten-

Tabelle 3. Pulverdiagramm von  $\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{Br}$ 

$(hkl)$	$d_{\text{beob.}}$	$d_{\text{ber.}}$	$I/I_0$
(110)	5,14	5,14	3
(200)	4,44	4,45	2
(111)	4,21	4,21	2
(002)	3,67	3,66	6
(210)	3,367	3,363	6
(211)	3,059	3,057	57
(112)	2,981	2,983	100
(301)	2,748	2,749	1
(220)	2,567	2,567	1
(212)	2,479	2,478	8
(311)	2,337	2,339	2
(302)	2,306	2,306	2
(222)	2,104	2,104	28
(312)	2,045	2,047	4
(213)	1,975	1,977	23
(410)	1,941	1,942	12
(402)	1,901	1,902	5
(004)	1,832	1,832	9
(322)	1,783	1,783	1
(313)	1,736	1,736	1
(501)	1,730	1,729	1
(412)	1,716	1,716	4

und noch einige schwächere Linien

sitäten beruhen lediglich auf einer Ausmessung der Höhen der Linien; der stärkste Reflex wurde = 100 angesetzt.

Die Raumgruppe ist wahrscheinlich auch hier, wie bei anderen Halogenapatiten,  $C_{6h}^2-P6_3/m$  (Nr. 176); dies geht aus den ähnlichen Reflexabfolgen, den ähnlichen Indizierungen und der Ähnlichkeit der Diagramme hervor.

Gewöhnlich wird für die Apatite der Strukturvorschlag<sup>8-11</sup> akzeptiert, wonach die zwei Halogenatome auf der hexagonalen Schraubachse in  $c$ -Richtung übereinanderliegen. Dies bedeutet, daß für Bromapatite (*Goldschmidtscher* Bromid-Radius = 1,96 Å) ein  $c$ -Minimalwert von 7,84 Å zu erwarten ist. Wie aber aus Tab. 1 ersichtlich, ergeben sich für die  $c$ -Achsen aller drei Verbindungen durchwegs kleinere Werte. Ganz bemerkenswert in dieser Hinsicht ist der sehr niedrige Wert beim

$\text{Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{Br}$ , welcher auch zu einem ziemlich kleinen  $c/a$ -Verhältnis von 0,665 führt (dieses Verhältnis liegt bei Apatiten gewöhnlich zwischen 0,71 und 0,75). Ähnlich niedrige Werte wurden auch bei anderen Calcium- und Cadmium-Halogenapatiten gefunden<sup>7, 12, 13</sup>. Man kann im Prinzip annehmen, daß die Halid-Ionen nicht übereinander auf der hexagonalen

Tabelle 4. Pulverdiagramm von  $\text{Ba}_5(\text{VO}_4)_3\text{Br}$ 

$(hkl)$	$d_{\text{beob.}}$	$d_{\text{ber.}}$	$I/I_0$
(111)	4,37	4,38	13
(002)	3,88	3,88	6
(102)	3,571	3,573	5
(210)	3,472	3,473	12
(211)	3,168	3,170	75
(112)	3,134	3,131	100
(300)	3,064	3,063	55
(220)	2,656	2,653	2
(212/003)	2,588	2,587	1
(310)	2,551	2,549	4
(311)	2,414	2,421	4
(113)	2,326	2,324	5
(400)	2,301	2,297	3
(203)	2,255	2,253	1
(222)	2,191	2,189	32
(312)	2,125	2,130	4
(320)	2,107	2,108	1
(213)	2,074	2,074	20
(321)	2,034	2,034	16
(410)	2,005	2,005	16
(303)	1,975	1,976	13
(411)	1,941	1,941	10
(114)	1,821	1,821	1
(412)	1,782	1,781	8
(421)	1,695	1,695	3

und noch einige schwächere Linien

Schraubenachse liegen, sondern seitlich ausweichen, und daß das Ausweichen statistisch erfolgt, womit die hexagonale Symmetrie erhalten bleibt. Sicherlich sind aber auch noch Polarisierungseffekte für die diskutierten Verkleinerungen verantwortlich. Auch die  $\text{VO}_4^{3-}$ -Tetraeder scheinen ziemlich verzerrt zu sein, wie aus den IR-Spektren hervorgeht<sup>2</sup> (vgl. hierzu auch<sup>12, 14</sup>).

Interessant ist auch noch ein Vergleich der Strukturdaten der Bromapatite mit denjenigen der entsprechenden Fluor- bzw. Chlor-Apatite<sup>13</sup> (vgl. Tab. 5). Hieraus zeigt sich als erstes, daß für das gleiche Halid-Ion die  $a$ - und  $c$ -Werte mit zunehmendem Radius des Kations ansteigen

(Vertikalreihen in Tab. 5). Schon früher wurde auf die Tatsache hingewiesen, daß bei den Apatiten die  $a$ -Parameter proportional mit den Kationenradien steigen, während sich aber für die  $c$ -Parameter nicht immer so einfache Zusammenhänge finden lassen<sup>15</sup>. Weiterhin sieht man auch, daß alle drei Fluorapatite größere  $c$ -Achsen als die entsprechenden Chlor- und Brom-Verbindungen besitzen, während die  $a$ -Achsen immer vom Fluor- zum Brom-Apatit zunehmen. Interessant ist auch, daß bei

Tabelle 5. Gitterkonstanten (in Å) einiger Vanadin-Halogen-Apatite der Formel  $M_5(\text{VO}_4)_3X$

$M \backslash X$		F	Cl	Br
Ca	$a$ :	9,68	10,18	10,18
	$c$ :	7,01	6,77	6,77
	$V^*$ :	569	608	608
Sr	$a$ :	10,01	10,21	10,27
	$c$ :	7,43	7,30	7,33
	$V^*$ :	645	659	669
Ba	$a$ :	10,44	10,55	10,61
	$c$ :	7,86	7,75	7,75
	$V^*$ :	742	747	755

\* Å<sup>3</sup>.

den Calciumapatiten die Chlor- und Brom-Verbindungen gleich große Gitterkonstanten besitzen. Beim Barium zeigt sich, daß die Chlorverbindung den gleichen  $c$ -Wert wie die Bromverbindung hat, und auch bei den entsprechenden Strontium-Apatiten sind die  $c$ -Werte beider Verbindungen fast identisch. In allen Fällen bleibt beim Übergang Chlor—Brom die Volumenänderung kleiner als erwartet. Diese Tatsachen kann man als weiteren Beweis für die statistische seitliche Verschiebung der Halid-Ionen (praktisch konstante  $c$ -Werte beim Chlor—Brom-Übergang) sowie für die Verzerrung der  $\text{VO}_4^{3-}$ -Tetraeder ansehen. (Die  $\text{VO}_4^{3-}$ -Ionen, die ziemlich leicht deformierbar sind, fangen wahrscheinlich einen Teil der erwarteten Volumenzunahme ab [vgl. auch<sup>6</sup>].)

Die seitliche Verschiebung kann auch noch im Zusammenhang mit der Länge der  $a$ -Achsen gebracht werden. Man kann nämlich annehmen (vgl. z. B.<sup>16</sup>), daß in der Apatit-Struktur Kanäle vorhanden sind, die parallel zu den  $c$ -Achsen laufen und in welchen sich die Halid-Ionen befinden. Der Durchmesser dieser Kanäle steht also im direkten Zusammenhang mit den Werten, welche die jeweiligen  $a$ -Achsen an-

nehmen<sup>16</sup>. Diese Betrachtung bringt auch noch eine weitere Erklärung für die kleinen Volumenänderungen beim Chlorid—Bromid-Übergang; denn es ist durchaus möglich, daß die Kanäle bei den Chlorapatiten schon genügend groß sind, so daß nach dem Chlorid-Einbau noch freier Raum vorhanden ist. Dieser freie Raum wird dann durch das größere Bromid-Ion völlig ausgefüllt und in einigen Fällen auch noch etwas größer.

Um die Güte unserer Strukturdaten noch weiter zu beweisen, haben wir entsprechend den Vorschlägen von *Shannon* und *Prewitt*<sup>17</sup> die Volumina der drei Elementarzellen als Funktion der dritten Potenz der „effektiven-Ionenradien“<sup>17, 18</sup> der zweiwertigen Erdalkalitionen aufgetragen und dabei einen fast linearen Zusammenhang gefunden. Dieses Verhalten zeigt einerseits, daß die erhaltenen Strukturdaten konsistent sind, und andererseits, daß alle drei Verbindungen, wie erwartet, vom kristalchemischen Standpunkt her völlig analog sind.

Herrn Dr. *P. E. Werner* (Universität Stockholm) danke ich herzlichst für die Überlassung des Rechenprogramms sowie für seine wertvollen Hinweise und Ratschläge. Weiterhin danke ich auch Herrn Dr. *E. L. Varetti* für seine Mithilfe bei den Rechenarbeiten und Herrn Prof. Dr. *P. J. Aymonino* für seine großzügige Unterstützung und sein Interesse.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ durchgeführt.

### Experimenteller Teil

Die Verbindungen wurden durch Festkörperreaktionen stöchiometrischer Gemische der entsprechenden Orthovanadate<sup>19</sup> und der Erdalkalibromide, gemäß der Gleichung:



hergestellt (vgl. z. B.<sup>2, 18</sup>). Das feingepulverte Gemisch wurde in einem Platintiegel langsam bis auf 900—1000 °C erhitzt und dann ungefähr 2 Stdn. auf dieser Temp. gehalten; das Produkt wurde danach gut verrieben und nochmals 1 Stde. bei 950—1000 °C geglüht. Die Reinheit der Proben wurde nicht nur röntgenographisch, sondern auch durch die IR-Spektren und durch chemische Analyse bestätigt.

Die röntgenographische Untersuchung wurde mit einer Apparatur der Fa. Philips (PW1010) mit CuK $\alpha$ -Strahlung (Ni-Filter) durchgeführt. Als Eichsubstanz wurde NaCl verwendet. Zur Auswertung der erhaltenen Pulverdiagramme wurde das Rechenprogramm PIRUM von *Werner*<sup>20</sup> benutzt. Die Rechnungen wurden an einem IBM-360-Computer durchgeführt.

Die Dichten der Kristallpulver bei 25 °C wurden pyknometrisch in Benzol ermittelt.

## Literatur

- <sup>1</sup> *D. A. Grisafe und F. A. Hummel*, J. Solid State Chem. **2**, 160 (1970).
- <sup>2</sup> *E. J. Baran und P. J. Aymonino*, Z. anorg. allgem. Chem. **390**, 77 (1972).
- <sup>3</sup> *A. Ditte*, C. r. hebd. Sé. Acad. Sci. **96**, 575, 841 (1883).
- <sup>4</sup> *A. Ditte*, Ann. Chim. Physique [6] **8**, 502 (1886).
- <sup>5</sup> *R. Klement und R. Harth*, Chem. Ber. **94**, 1452 (1961).
- <sup>6</sup> *L. Merker und H. Wondratschek*, Z. anorg. allgem. Chem. **300**, 41 (1959).
- <sup>7</sup> *G. Engel*, Z. anorg. allgem. Chem. **362**, 273 (1968).
- <sup>8</sup> *M. Mehmel*, Z. Kristallogr. **75**, 323 (1930).
- <sup>9</sup> *St. Náráay-Szabó*, Z. Kristallogr. **75**, 387 (1930).
- <sup>10</sup> *M. Mehmel*, Z. Physik. Chem. **B 15**, 223 (1931).
- <sup>11</sup> *S. B. Hendricks, M. E. Jefferson und V. M. Mosley*, Z. Kristallogr. **81**, 352 (1932).
- <sup>12</sup> *G. Engel*, Z. anorg. allgem. Chem. **378**, 49 (1970).
- <sup>13</sup> *E. R. Kreidler und F. A. Hummel*, Amer. Mineralogist **55**, 170 (1970).
- <sup>14</sup> *W. E. Klee und G. Engel*, J. inorg. nucl. Chem. **32**, 1837 (1970).
- <sup>15</sup> *A. N. Akhavan-Niaki und G. Montel*, C. r. hebd. Sé. Acad. Sci. **248**, 2486 (1959).
- <sup>16</sup> *G. Montel*, Bull. Soc. Chim. France **1968**, 1693.
- <sup>17</sup> *R. D. Shannon und C. T. Prewitt*, J. inorg. nucl. Chem. **32**, 1427 (1970).
- <sup>18</sup> *R. D. Shannon und C. T. Prewitt*, Acta Crystallogr. **B 25**, 925 (1969).
- <sup>19</sup> *E. J. Baran und P. J. Aymonino*, Z. anorg. allgem. Chem. **365**, 211 (1969).
- <sup>20</sup> *P. E. Werner*, Ark. Kemi **31**, 513 (1969).