

IR- und Elektronen-Spektrum von $K_3Nd(PO_4)_2$

Enrique J. Baran und Marta E. Escobar*

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

(Eingegangen 23. Mai 1977)

The Infrared and Electronic Spectra of $K_3Nd(PO_4)_2$

The infrared spectrum of crystalline $K_3Nd(PO_4)_2$ is reported and discussed with the aid of a factor group analysis. The electronic spectrum of the solid, in the region of the "hypersensitive" transitions of the Nd(III) ion, is also presented and analyzed.

Die Suche nach neuartigen Laser-Materialien hat, unter anderem, zur Darstellung und Untersuchung verschiedener neuer Neodym-Verbindungen geführt (vgl. z. B. 1-4). Unter diesen Substanzen wurde vor kurzem eine neue Phase der Zusammensetzung $K_3Nd(PO_4)_2$ dargestellt⁵, welche auf diesem Gebiet sehr aussichtsreich zu sein scheint.

Um diesen neuen Festkörper näher zu charakterisieren, haben wir jetzt auch sein Infrarot- und Elektronen-Spektrum aufgenommen und gedeutet.

Zur Kristallstruktur von $K_3Nd(PO_4)_2$

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ (C_{2h}^2 , Nr. 11) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle⁵. Die Gitterbaueinheiten sind PO_4 -Tetraeder und NdO_7 -Dekaeder, welche $Nd(PO_4)_2^{3-}$ -Schichten bilden, während die Kaliumionen zwischen den Schichten liegen und diese elektrostatisch zusammenhalten. Eine besonders interessante Struktureigenschaft ist, daß zwei nicht äquivalente Phosphatgruppen vorliegen. Die Hälfte dieser Gruppen teilt zwei ihrer Sauerstoffatome mit dem gleichen Nd-Atom und bildet mit

* Ständige Adresse: Instituto de Química Inorgánica, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, 4000 Tucumán, Argentinien.

diesem eine gemeinsame Kante, während die anderen zwei O-Atome mit zwei verschiedenen Nd-Atomen gemeinsame Ecken bilden. Die restlichen PO_4^{3-} -Gruppen teilen drei ihrer Sauerstoffe mit drei verschiedenen Neodym-Atomen; der vierte ist an ein Kaliumion gebunden.

IR-Spektrum von $\text{K}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$

Es erschien besonders interessant zu sehen, ob sich die eben besprochenen Strukturunterschiede auch spektroskopisch erfassen lassen.

Vor kurzem haben wir am Beispiel von $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ und von $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ gezeigt, daß, wenn die tetraedrischen Gruppen im Gitter zwei Lagen verschiedener Symmetrie besetzen, diese Unterschiede spektroskopisch sehr deutlich zu erkennen sind⁶. Im vorliegenden Fall besetzen aber alle PO_4^{3-} -Gruppen die gleichen speziellen C_3 -Lagen⁵. Eine Vermehrung der IR-Banden ist daher nur bei nicht äquivalenter Umgebung der beiden Gruppen oder durch Korrelationsfeldeffekte, wegen des Vorhandenseins von vier PO_4^{3-} -Ionen in der Elementarzelle, zu erwarten.

Auf alle Fälle erschien es angebracht, eine Faktorgruppenanalyse des gesamten Gitters, unter Anwendung von Standard-Methoden (vgl. z. B. ⁷⁻⁹) zu unternehmen. Das Ergebnis dieser Analyse ist Tab. 1 zu entnehmen.

Tabelle 1. *Faktorgruppenanalyse des $\text{K}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$ -Gitters*

Atom	Anzahl und Lage	A_g	B_g	A_u	B_u
K (1)	2e	2	1	1	2
K (2)	2e	2	1	1	2
K (3)	2e	2	1	1	2
Nd	2e	2	1	1	2
P (1)	2e	2	1	1	2
P (2)	2e	2	1	1	2
O (1)	2e	2	1	1	2
O (2)	2e	2	1	1	2
O (3)	2e	2	1	1	2
O (4)	2e	2	1	1	2
O (5)	4f	3	3	3	3
O (6)	4f	3	3	3	3
$N_{\text{Tot.}} (= 3N = 84)$		26	16	16	26
$T_{\text{Akust.}} (= 3)$		0	0	1	2
Translationen (= 36)		12	6	6	12
Rotationen (= 12)		2	4	4	2
$N_{\text{Inn.}} (= 36)$		12	6	6	12

Betrachtet man das Gitter, als ob es durch vier PO_4 -Gruppen, sechs K-Ionen und zwei Nd-Ionen aufgebaut wäre, so kann man diesen Baueinheiten an Hand der Daten von Tab. 1 folgende Bewegungen zuschreiben:

	Innere Schwingungen	Trans- lationen	Rotationen
4 PO_4	36	12	12
6 K	0	18	0
2 Nd	0	6	0

Für die inneren Schwingungen der tetraedrischen Phosphatgruppen kann man auch noch eine Korrelation zwischen den Rassen der Punktgruppe T_d zu denjenigen der Site-Gruppe (C_s) durchführen und von dieser zu der Faktorgruppe C_{2h} . Damit wird es möglich, die Rassen von Tab. 1 definierten inneren Schwingungen dieser Gruppen zuzuordnen. Die Ergebnisse dieser Korrelation sind in Tab. 2 angegeben.

Tabelle 2. Zuordnung der inneren Schwingungen an den Rassen der Faktorgruppe C_{2h} mit vier PO_4^{3-} -Gruppen in der Elementarzelle

Punktgruppe (T_d)	Site-Gruppe (C_s)	Faktorgruppe (C_{2h})
$\nu_1(A_1)$	A'	$2A_g + 2B_u$
$\nu_2(E)$	$A' + A''$	$2A_g + 2B_u + 2B_g + 2A_u$
$\nu_3(F_2)$	$2A' + A''$	$4A_g + 4B_u + 2B_g + 2A_u$
$\nu_4(F_2)$	$2A' + A''$	$4A_g + 4B_u + 2B_g + 2A_u$

IR-Aktivität der Faktorgruppenkomponenten: A_u, B_u : IR-aktiv; A_g, B_g : IR-inaktiv.

Im IR-Spektrum von $K_3Nd(PO_4)_2$ sollte man also zwei ν_1 -, vier ν_2 - und je sechs ν_3 - bzw. ν_4 -Banden erwarten. Die gemessenen IR-Banden, zusammen mit der getroffenen Zuordnung, sind Tab. 3 zu entnehmen.

Im Bereich der Valenzschwingungen ist das Spektrum nicht sehr gut definiert, vor allem wegen der großen Bandenbreite im Bereich der antisymmetrischen Valenzschwingung [$\nu_3(F_2)$]. Im Bereich der symmetrischen Valenzschwingung [$\nu_1(A_1)$] kann man jedoch die zwei erwarteten Banden als schwache, aber dennoch gut definierte Peaks erkennen.

Die zweite Bandengruppe, im Bereich um 600 cm^{-1} , ist den erwarteten Komponenten der antisymmetrischen Deformationsschwingung [$\nu_4(\text{F}_2)$] zuzuschreiben. Hier kann man, wenn man die schwach angedeuteten Schultern mitberücksichtigt, alle sechs erwarteten Faktorgruppenkomponenten erkennen.

Die symmetrische Deformationsschwingung [$\nu_2(\text{E})$] ist nur ganz schwach, nahe 400 cm^{-1} , zu erkennen. Diese Schwingung tritt auch bei zahlreichen anderen T_d -Ionen nur ganz schwach auf, oder gar nicht (vgl. z. B.¹⁰).

Tabelle 3. *Infrarotspektrum vom $\text{K}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$*

Bandenlage (cm^{-1})	Zuordnung
1077 vs, br	$\nu_3(\text{F}_2)$
1015 vs	
958 w	$\nu_1(\text{A}_1)$
977 w	
615 vw	$\nu_4(\text{F}_2)$
583 sh	
572 s	
568 sh	
540 s	
528 sh	
420 vw, br	$\nu_2(\text{E}) (?)$
400 w, br	

vs: sehr stark; s: stark; w: schwach; vw: sehr schwach; sh: Schulter; br: breit.

Die Haupt-absorptionsbanden der verschiedenen Schwingungen liegen in einem ganz ähnlichen Bereich wie bei anderen Orthophosphaten der Seltenen Erden (vgl. z. B.^{11,12}). Das IR-Spektrum von $\text{K}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$ erweist sich aber als besonders interessant, da man die Faktorgruppeneffekte teilweise sehr deutlich erkennen kann. Diese Effekte werden wahrscheinlich im vorliegenden Fall durch die Nichtäquivalenz der Phosphatgruppen verstärkt.

Elektronenspektrum von $\text{K}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$

Es ist bekannt, daß die Elektronenspektren von Lösungen der dreiwertigen Lanthanidionen sehr scharfe Absorptionsbanden liefern, welche durch Elektronenübergänge von dem jeweiligen Grundzustand zu den angeregten J -Niveaus der $4f^n$ -Konfigurationen hervorgerufen werden.

Im Falle von Nd(III)-Lösungen kann man die vier folgenden Bandengruppen erkennen (vgl. z. B. ¹³):

Gruppe I:	$\approx 800 \text{ m}\mu$	${}^4I_{9/2} \rightarrow ({}^2H_{9/2}; {}^4F_{5/2})$
Gruppe II:	$\approx 750 \text{ m}\mu$	${}^4I_{9/2} \rightarrow ({}^4S_{3/2}; {}^4F_{7/2})$
Gruppe III:	$\approx 580 \text{ m}\mu$	${}^4I_{9/2} \rightarrow ({}^4G_{5/2}; {}^2G_{7/2})$
Gruppe IV:	$\approx 520 \text{ m}\mu$	${}^4I_{9/2} \rightarrow ({}^4G_{7/2}; {}^2K_{13/2}; {}^2G_{9/2})$

Vergleicht man das Spektrum des Aquakomplexes eines Lanthanidions mit demjenigen einer anderen Komplexverbindung desselben Ions, so ersieht man gewöhnlich Bandenverschiebungen und Aufspaltungen und öfters außerdem bei einigen Banden auch bemerkenswerte Intensitätsänderungen.

Die Verschiebung der Spektralbanden entsteht durch den sogenannten nephelauxetischen Effekt¹⁴, während die Ligandenfeldeffekte sowie die Symmetrie des Koordinationspolyeders für die Aufspaltungen verantwortlich sind. Besonders interessant ist aber der dritte Effekt, d. h., die Intensitätsveränderungen von einigen Linien.

Die Absorptionsbanden, welche anomale Intensitätsverhältnisse in Anwesenheit verschiedener Liganden aufweisen, werden gewöhnlich als „hypersensitiv“ bezeichnet. Nach *Jørgensen* und *Judd*¹⁵ sind diese „hypersensitiven“ Übergänge pseudo-quadrupolarer Natur und folgen der Auswahlregel $\Delta J = \pm 2$ (und im Fall von *Russel—Saunders-Kopplung* $\Delta L = \pm 2$, bei Konstanten *S*) (vgl. auch ¹⁶). Dies bedeutet, daß die gewöhnlich ganz schwachen quadrupolaren Übergänge durch einen äußeren Effekt stark an Intensität gewinnen. Der äußere Effekt ist in diesen Fällen das inhomogene elektrische Feld, welches bei Komplexierung an der Umgebung des Zentralatoms entsteht. Somit ist zu erwarten, daß die „hypersensitiven“ Banden eine starke Abhängigkeit vom Ligandentyp und von der Koordinationszahl aufweisen (vgl. z. B. ^{13, 17}).

Im Fall von Nd(III) sind die ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$ - und ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}$ -Übergänge „hypersensitiv“ (vgl. z. B. ^{13, 18}), so daß man diesen Effekt an den weiter oben mit III und IV bezeichneten Bandengruppen ersehen muß. Im vorliegenden Fall sind, nach Überlegungen von *Judd*¹⁹ (vgl. auch ¹⁸) die „hypersensitiven“ Übergänge wahrscheinlich auch noch durch die Lagesymmetrie der Nd(III)-Ionen (C_s -Symmetrie) begünstigt.

Das Elektronenspektrum von $K_3Nd(PO_4)_2$ im Bereich der Bandengruppen III und IV, aufgenommen an einer Nujolsuspension ist in Abb. I wiedergegeben. In beiden Bereichen ersieht man gut definierte und stark aufgespaltene Bandenmultiplette. Die gemessenen Absorptionen sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Die Banden sind im vorliegenden Fall viel deutlicher aufgespalten

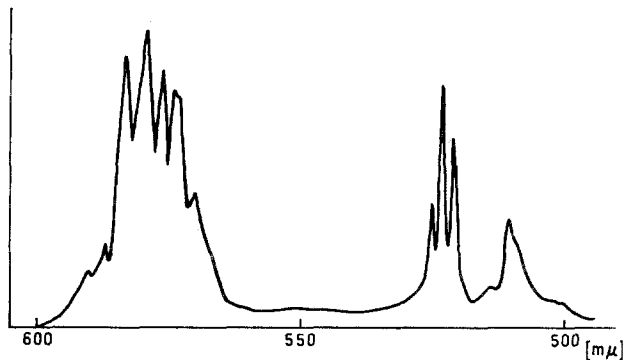


Abb. 1. Elektronenabsorptionsspektrum von $K_3Nd(PO_4)_2$ im Bereich zwischen 600 und 500 $m\mu$.

Tabelle 4. *Elektronenabsorptionsspektrum von $K_3Nd(PO_4)_2$ zwischen 470 und 620 $m\mu$. (Werte in $m\mu$)*

Bandengruppe III:	508 (Schulter)
	511
	514 (Schulter)
	521
	523
Bandengruppe IV:	525
	570
	573
	574
	576
	578
	583

und die Feinstruktur besser definiert als bei anderen, früher gemessenen Nd(III)-Komplexen (vgl. z. B. Abb. 1 mit den Abbildungen in Lit. 13, 17).

Beide Bandengruppen liegen auch in ganz ähnlichen Bereichen wie diejenigen der wäßrigen bzw. methanolischen Lösung von $NdCl_3$ (vgl. 20). Somit sollte man erwarten, daß der nephelauxetische Effekt der Phosphat-Liganden demjenigen der gemischten Chlorokomplexe entspricht. Um dies eindeutiger zu beweisen, haben wir aus dem Schwerpunkt der Bandengruppe III (578 $m\mu$, vgl. Abb. 1) den sogenannten Kovalenz-Parameter²⁰ berechnet und einen Wert von 0,57 erhalten, welcher von der gleichen Größenordnung ist, wie diejenigen von $NdCl_3 \cdot 6H_2O$ und $NdCl_3$ in Methanol. Somit zeigt sich

auch, daß der nephelauxetische Effekt im vorliegenden Fall geringer als bei anderen oxidischen Systemen (z. B. Nd_2O_3 oder $NdAlO_3$) ist (vgl. z. B. ^{20, 21}), aber wahrscheinlich von einer ähnlichen Größenordnung wie bei den hydratisierten Neodym-trimeta- und -tetrameta-phosphaten ²².

Experimenteller Teil

1. Darstellung der Proben

$K_3Nd(PO_4)_2$ wurde nach der Flußschmelzmethode, mit KF und KCl als Flußmittel, erhalten (vgl. ⁵). Ein Gemisch bestehend aus 1,7 g Nd_2O_3 , 3,5 g $NH_4H_2PO_4$, 4,4 g KF und 7,1 g KCl wurde in einem zylindrischen Sinterkorundtiegel langsam bis auf 200 °C erwärmt und das Erhitzen nach 2 Stdn. langsam bis auf 1000 °C fortgeführt. Nach 4stdg. Glühen bei dieser Temp. wurde langsam abgekühlt. Das Produkt wurde solange mit heißem Wasser ausgewaschen, bis das lila-gefärbte $K_3Nd(PO_4)_2$ völlig vom Flußmittel befreit war. Die Reinheit der Proben wurde analytisch und röntgenographisch nachgewiesen.

2. Messung der Spektren

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 457-Spektralphotometer an KBr-Preßlingen des Festkörpers aufgenommen. Nujolsuspensionen der Kristallpulver brachten übereinstimmende Ergebnisse. Die Elektronenspektren wurden mit einem Bausch & Lomb Spectronic 600 erhalten. Dabei wurden die Proben gut mit Nujol verrieben und die erhaltene Suspension auf einen Streifen Filterpapier gestrichen, welcher anschließend durchstrahlt wurde. Als Bezugsprobe diente ein anderer Streifen Filterpapier, der nur mit Nujol behandelt wurde (vgl. hierzu auch ²³).

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

Literatur

- ¹ H. G. Danielmayer und H. P. Weber, J. Quant. Electron. **QE-8**, 805 (1972).
- ² T. Yamada, K. Otsuka und J. Nakano, J. Appl. Phys. **45**, 5096 (1974).
- ³ K. Otsuka und T. Yamada, Appl. Phys. Letters **26**, 311 (1975).
- ⁴ S. R. Chinn und H. Y.-P. Hong, Opt. Commun. **15**, 345 (1975).
- ⁵ H. Y.-P. Hong und S. R. Chinn, Mater. Res. Bull. **11**, 421 (1976).
- ⁶ E. J. Baran, Z. anorg. allg. Chem. **427**, 131 (1976).
- ⁷ D. M. Adams und D. C. Newton, Tables for Factor Group and Point Group Analysis. Beckman RIIC Ltd., Croydon (Engl.), 1970.
- ⁸ D. M. Adams und D. C. Newton, J. Chem. Soc. **A 1970**, 2822.
- ⁹ D. M. Adams, Coord. Chem. Rev. **10**, 183 (1973).
- ¹⁰ A. Müller, E. J. Baran und R. O. Carter, Structure and Bonding **26**, 81 (1976).
- ¹¹ A. Hezel und S. D. Ross, Spectrochim. Acta **22**, 1949 (1966).
- ¹² S. D. Ross, Inorganic Infrared and Raman Spectra. London: McGraw-Hill. 1972.

- ¹³ *D. G. Karraker*, *Inorg. Chem.* **7**, 473 (1968).
- ¹⁴ *Ch. K. Jørgensen*, *Progress Inorg. Chem.* **4**, 73 (1962).
- ¹⁵ *Ch. K. Jørgensen* und *B. R. Judd*, *Mol. Physics* **8**, 281 (1964).
- ¹⁶ *Ch. K. Jørgensen*, *Oxidation Numbers and Oxidation States*. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1969.
- ¹⁷ *D. G. Karraker*, *Inorg. Chem.* **6**, 1863 (1967).
- ¹⁸ *S. P. Sinha*, *Europium*. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1967.
- ¹⁹ *B. R. Judd*, *J. Chem. Phys.* **44**, 839 (1966).
- ²⁰ *S. P. Sinha*, *Spectrochim. Acta* **22**, 57 (1966).
- ²¹ *Ch. K. Jørgensen*, *R. Pappalardo* und *E. Rittershaus*, *Z. Naturforsch.* **19 a**, 424 (1964).
- ²² *Y. Gushikem*, *E. Giesbrecht* und *O. A. Serra*, *J. inorg. nucl. Chem.* **34**, 2179 (1972).
- ²³ *F. A. Cotton*, *D. M. L. Goodgame* und *A. Sacco*, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 4157 (1961).