

## Die IR-Spektren einiger Arsenat-Halogen-Apatite

Silvia G. Manca, Irma L. Botto und Enrique J. Baran \*

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

(Eingegangen 18. Dezember 1979. Angenommen 17. Februar 1980)

### *The IR-Spectra of Some Arsenate-Halogen-Apatites*

The infrared spectra of orthoarsenates with apatite structure, of the formula  $M_5(\text{AsO}_4)_3X$  ( $M = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$  and  $X = \text{F, Cl, Br}$ ) are measured and interpreted on the basis of a site-symmetry analysis. The influence of the different cations on the internal vibrations of the  $\text{AsO}_3^{4-}$  ions is discussed.

(*Keywords: Arsenate halogen apatites; Arsenate vibrations; Infrared spectra*)

### Einleitung

Die Apatite gehören einem sehr verbreiteten Strukturtyp an, dessen Substitutionsmöglichkeiten sehr zahlreich und verschiedenartig sind<sup>1</sup>.

Halogen-Apatite der allgemeinen Formel  $M_5^{\text{II}}(\text{RO}_4)_3X$ , mit  $X = \text{F, Cl}$  oder  $\text{Br}$  und  $R = \text{P}$  oder  $\text{V}$  wurden häufig infrarotspektroskopisch untersucht (vgl. z. B.<sup>2,3</sup> und die dort angegebene Literatur). Im Gegensatz dazu ist über Halogenapatite des Arsens noch sehr wenig bekannt. Lediglich Mimetesit, ein natürlicher Apatit der Zusammensetzung  $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ , wurde mehrmals Gegenstand spektroskopischer Messungen<sup>4-7</sup>.

Um weitere Einsicht in das schwingungsspektroskopische Verhalten von Apatit-Materialien zu erhalten und um Vergleiche mit anderen früher untersuchten Verbindungen dieses Typs zu unternehmen, haben wir jetzt eine größere Reihe von Arsenatapatiten mit  $M = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$  und  $X = \text{F, Cl, Br}$ , dargestellt und dessen IR-Spektren gemessen und gedeutet.

### Zur Analyse der Spektren

Obwohl für keine der untersuchten Verbindungen eine komplette Kristallstrukturanalyse vorliegt, kann man an Hand der Ähnlichkeit der Pulverdiagramme und des spektroskopischen Verhaltens anneh-

men, daß auch diese Substanzen, genau wie die anderen Halogenapatite, in der Raumgruppe  $C_{6h}^2$  ( $P6_3/m$ ) kristallisieren. Somit müßten also auch hier die  $AsO_4^{3-}$ -Ionen Punktlagen der Symmetrie  $C_s$  besetzen.

Um die Aktivität und Symmetrieeigenschaften der verschiedenen Schwingungen festzulegen ist es bei kristallinen Festkörpern üblich entweder eine „Site-Symmetrie“- oder eine Faktgruppenanalyse durchzuführen<sup>8</sup>. Die Einfachheit der im vorliegenden Fall erhaltenen Spektren, läßt vermuten, daß eine Deutung derselben an Hand der erstgenannten Näherung genügen müßte.

Unter Berücksichtigung der oben angegebenen Lagesymmetrie der Arsenat-Gruppen ergibt sich die in Tab. 1 wiedergegebene Korrelations-

Tabelle 1. *Korrelation zwischen der Punktgruppe und der Site-Gruppe der untersuchten Apatitverbindungen*

Schwingung	Freies Ion	Site-Gruppe
Symm. Valenzschwingung ( $\nu_1$ )	$T_d$ $A_1$	$C_s$ $A'$
Symm. Deformationsschwingung ( $\nu_2$ )	$E$	$A' + A''$
Antisymm. Valenzschwingung ( $\nu_3$ )	$F_2$	$2A' + A''$
Antisymm. Deformationsschwingung ( $\nu_4$ )	$F_2$	$2A' + A''$
IR-aktive Schwingungen:	$F_2$	$A' \text{ und } A''$

tafel<sup>8</sup>, woraus sofort zu erkennen ist, daß in den untersuchten Gittern alle  $AsO_4^{3-}$ -Schwingungen IR-aktiv sind und alle Entartungen aufgehoben werden.

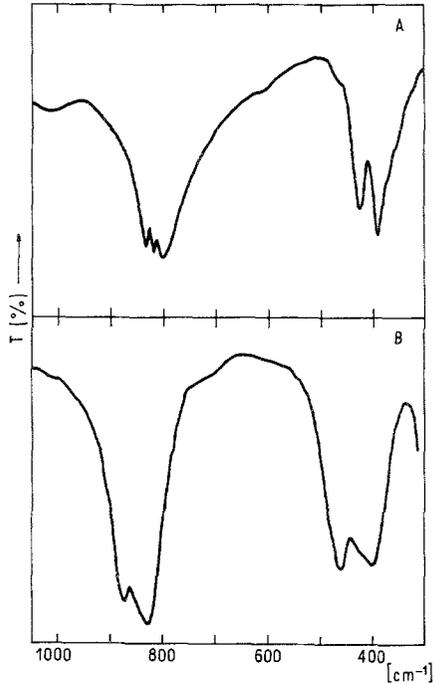
Dies bedeutet also, daß man im Bereich der Streckschwingungen vier, und im jenen der Deformationen fünf Banden beobachten sollte.

### Ergebnisse und Diskussion

Die erhaltenen Spektren sind bedeutend bandenärmer als die eben besprochene Analyse erwarten läßt. Dieses Verhalten ist dennoch nicht ganz unerwartet, denn auch die Phosphat- und Vanadat-Halogenapatite zeigen gewöhnlich eine geringere Bandenzahl im Vergleich zu den Site-Symmetrie-Erwartungen<sup>2,3</sup>.

Als typische Beispiele für die gemessenen Spektren zeigen wir auf Abb. 1 diejenigen von  $Ba_5(AsO_4)_3Br$  und  $Ca_5(AsO_4)_3Cl$ . Die genauen Bandenlagen für alle vermessenen Substanzen sind Tab. 2 zu entnehmen.

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, daß sowohl  $\nu_3$  wie auch  $\nu_4$  gewöhnlich zweifach aufspalten. In einigen Fällen läßt sich im  $\nu_3$ -

Abb. 1. Infrarotspektrum von  $\text{Ba}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Br}$  (A) und  $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$  (B)Tabelle 2. IR-Spektren der untersuchten Arsenat-Halogenapatite (Werte in  $\text{cm}^{-1}$ )

Verbindung	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$		$\nu_4$
$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{F}$	—	—	~ 870 Sch	810 sSt	~ 440 sSt
$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$	845 (?) Sch	—	872 m	828 sSt	460 St 400 St
$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Br}$	847 (?) Sch	357 Sch	877 m	828 sSt	461 St 400 St
$\text{Sr}_5(\text{AsO}_4)_3\text{F}$	—	—	860 m	825 sSt	438 m 398 St
$\text{Sr}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$	—	—	855 m	810 sSt	440 St 390 St
$\text{Sr}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Br}$	840 sS	360 Sch	852 m	825 sSt	435 St 402 St
$\text{Ba}_5(\text{AsO}_4)_3\text{F}$	820 sS	352 Sch	835 m	808 sSt	422 St 388 St
$\text{Ba}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$	—	355 Sch	832 m	809 sSt	425 St 389 St
$\text{Ba}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Br}$	819 sS	355 Sch	831 m	801 sSt	425 St 390 St
$\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{F}$	795 (?) Sch	355 Sch	815 m	770 sSt	425 St 375 St
$\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$	809 (?) Sch	—	819 m	778 sSt	412 St 380 St
$\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Br}$	—	—	800 m	775 sSt	409 St 378 St

sSt: sehr Stark; St: Stark; m: mittelstark; sS: sehr Schwach; Sch: Schulter.

Bereich eine dritte, ganz schwache Bande (vgl. Abb. 1 A) oder Schulter (vgl. Abb. 1 B) erkennen. Diese könnten möglicherweise die fehlende  $\nu_3$ -Komponente darstellen oder eventuell die  $\nu_1$ -Schwingung sein.

Wir entscheiden uns für die zweite Möglichkeit, da hierfür nicht nur die geringere Intensität der Bande spricht, sondern auch die Tatsache, daß in den kristallinen Verbindungen  $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$  und  $\text{Sr}_3(\text{AsO}_4)_2$  sowie auch bei den entsprechenden Vanadat-Halogenapatiten der Erdalkalimetalle, die symmetrische Valenzschwingung zwischen zwei Komponenten der antisymmetrischen auftritt<sup>3,9</sup>.

Auch die weiter oben erwähnten Mimetesit-Spektren<sup>4-6</sup> zeigen eine schwache Bande zwischen den zwei stärkeren  $\nu_3$ -Komponenten. Obwohl durch Vergleich der IR- und *Raman*-Spektren angenommen wurde, daß es sich dabei um die dritte erwartete Komponente handeln könnte<sup>5,6</sup>, ist diese Zuordnung nicht ganz eindeutig.

Was die  $\nu_2$ -Schwingung betrifft, so konnte sie in keinen der gemessenen Spektren mit Sicherheit erkannt werden, dies hängt sicherlich mit ihrer geringen Intensität zusammen, sowie auch mit der Tatsache, daß sie in einigen Fällen möglicherweise von der breiten  $\nu_4$ -Bande verdeckt werden kann. Auch diese Abwesenheit ist bei kristallinen Tetroxoanionen keine Seltenheit, wie zahlreiche IR-Untersuchungen bewiesen haben<sup>8,10</sup>.

Ein weiterer interessanter Aspekt dieser Messungen war die Möglichkeit, auch bei den Arsenat-Apatiten den Einfluß der verschiedenen Kationen auf die inneren Anionschwingungen zu untersuchen.

Obwohl die  $\nu_3$ -Banden im allgemeinen etwas verbreitert erscheinen, kann man trotzdem den Schwerpunkt derselben noch ziemlich gut für eine solche Korrelation verwenden. Diese Schwerpunkte liegen bei den Ca-Verbindungen zwischen 840 und 850  $\text{cm}^{-1}$ , bei den Sr-Verbindungen bei 830  $\text{cm}^{-1}$ , bei den Ba-Verbindungen um 805—810  $\text{cm}^{-1}$  und bei den Blei-Verbindungen zwischen 780 und 790  $\text{cm}^{-1}$ . Die verschiedenen Halogenide erbringen innerhalb einer Gruppe keine besonders deutlichen Unterschiede.

In Abb. 2 haben wir die  $\nu_3$ -Bandenschwerpunkte der verschiedenen Chloroapatite als Funktion der effektiven-Kernladungen der Kationen (berechnet nach *Burns*<sup>11</sup>) aufgetragen. Die Punkte der drei Erdalkalikationen liegen auf einer Geraden, während der Blei-Wert eine starke Abweichung von der Linearität zeigt, ähnlich wie der früher gemessene Wert für  $\text{Cd}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ <sup>12</sup>, den wir mitangeführt haben.

Auch bei den entsprechenden Phosphat- und Vanadat-Apatiten verhalten sich bei Blei und Cadmium anders als die Erdalkalikationen<sup>2,3,12,13</sup>. Dieses abweichende Verhalten, das mit der Ausbildung kovalenter Kation-Sauerstoff-Bindungen zusammenhängt, haben wir bereits früher bei zahlreichen anderen anorganischen Oxoanionen

festgestellt und erklärt<sup>8, 14</sup> und kürzlich auch im Falle von Cadmium-Apatite ausführlich analysiert<sup>12, 15</sup>.

Erwähnenswert ist weiterhin die Tatsache, daß sich die Störungseffekte im Falle der Cadmium- und Blei-Apatite auch durch starke Bandenverbreitungen auszeichnen.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß sich im allgemeinen und vom spektroskopischen Verhalten her, die Arsenat-Halogen-Apatite,

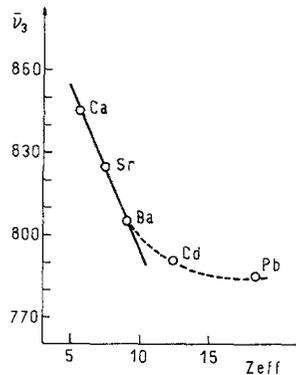


Abb. 2. Abhängigkeit der  $\nu_3$ -Schwingung von der effektiven Kernladung der Kationen in den untersuchten Chlorapatiten

ganz ähnlich wie die verwandten Phosphate und Vanadate verhalten, indem:

- die Site-Symmetrie-Regeln nur teilweise erfüllt werden;
- bei den entsprechenden Erdalkaliverbindungen die  $\nu_3$ -Banden sich bei zunehmender effektiven Kernladung der Kationen nach niederen Wellenzahlen verschieben;
- Cadmium und Blei ein abweichendes Verhalten zeigen;
- für ein gegebenes Kation die verschiedenen Halogenid-Ionen keinen nennenswerten Einfluß auf die Anionenschwingungen zeigen.

## Experimenteller Teil

### 1. Darstellung der Proben

Die untersuchten Substanzen wurden nach der Gleichung



erhalten<sup>16</sup>. Die dazu erforderlichen reinen Orthoarsenate wurden vorher durch Festkörperreaktionen geeigneter  $\text{As}_2\text{O}_5/\text{MO}$ -Gemische erhalten.

Die gut verriebenen Orthoarsenat-Halogenid-Gemische wurden in Platin-Tiegeln, an der Luft, langsam bis auf 600 °C aufgeheizt und anschließend etwa 3 h bei 800 °C geglüht (lediglich bei den Blei-Verbindungen wurde nur bis 600 °C geglüht). Alle Reaktionen wurden zwischendurch unterbrochen, um die Produkte durch Verreibung zu homogenisieren und komplette Umsetzungen zu gewährleisten.

Die erhaltenen Apatite wurden röntgenographisch und analytisch charakterisiert. Dabei zeigten die Röntgendiagramme im allgemeinen sehr gut definierte und scharfe Reflexe. Das Vorliegen von Überstrukturreflexen, die z. B. bei einigen früher untersuchten Blei-Apatiten beobachtet wurden<sup>17</sup>, haben wir nicht näher untersucht.

## 2. Messung der Spektren

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 457-Spektralphotometer an KBr-Preßlingen der Festkörper aufgenommen. Messungen an Nujolsuspensionen erbrachten übereinstimmende Ergebnisse.

In Reaktionssystemen wie die hier angewandten, könnten auch Mischkristalle des Typs  $M_3(\text{AsO}_4)_3X_{1-n}(\text{OH})_n$  entstehen, da bekanntlich die Bildung von Hydroxylapatiten oft sehr leicht erfolgt. Deswegen haben wir die IR-Spektren in den Bereichen, die für die Apatit-OH-Streckschwingung ( $3550\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ ) sowie für die OH-Librations-Bewegung (etwa  $500\text{--}630\text{ cm}^{-1}$ ) charakteristisch sind (vgl. z. B.<sup>18,19</sup>), sehr genau untersucht. In keinen Fall konnten in den erwähnten Bereichen deutliche Anzeichen für das Auftreten solcher OH-Banden gefunden werden, was die Bildung der eben erwähnten Mischkristalle eindeutig ausschließen läßt.

## Dank

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ und der „Secretaría de Estado de Ciencia y Tecnología“ durchgeführt.

## Literatur

- <sup>1</sup> D. Mc. Connell, Apatites: Its Crystal Chemistry, Mineralogy, Utilization and Geological and Biological Occurrences (Applied Mineralogy, Vol. 5). Wien-New York: Springer. 1973.
- <sup>2</sup> W. E. Klee und G. Engel, J. Inorg. Nucl. Chem. **32**, 1837 (1970).
- <sup>3</sup> E. J. Baran und P. J. Aymonino, Z. anorg. allg. Chem. **390**, 77 (1972).
- <sup>4</sup> H. H. Adler, Amer. Mineralogist **53**, 1740 (1968).
- <sup>5</sup> S. R. Levitt und R. Condrate Sr., Amer. Mineralogist **55**, 1562 (1970).
- <sup>6</sup> S. R. Levitt, K. C. Blackeslee und R. A. Condrate Sr., Mém. Soc. Royale Sci. Liège **20**, 121 (1970).
- <sup>7</sup> D. M. Adams und I. Gardner, J. Chem. Soc. Dalton **1974**, 1505.
- <sup>8</sup> A. Müller, E. J. Baran und R. O. Carter, Structure and Bonding **26**, 81 (1976).
- <sup>9</sup> P. Tarte und J. Thelen, Spectrochim. Acta **28A**, 5 (1972).
- <sup>10</sup> A. Hezel und S. D. Ross, Spectrochim. Acta **22**, 1949 (1966).
- <sup>11</sup> G. Burns, J. Chem. Phys. **41**, 1521 (1964).
- <sup>12</sup> E. J. Baran und M. C. Apella, Rev. Chim. Min. **16**, 527 (1979).

- <sup>13</sup> *E. J. Baran, I. L. Botto und P. J. Aymonino, Z. anorg. allg. Chem.* **423**, 280 (1976).
- <sup>14</sup> *E. J. Baran, P. J. Aymonino und A. Müller, Z. Naturforsch.* **24 b**, 271 (1969).
- <sup>15</sup> *E. J. Baran und M. C. Apella, J. Mol. Struct.* **61**, 203 (1980).
- <sup>16</sup> *E. R. Kreidler und F. A. Hummel, Amer. Mineralogist* **55**, 170 (1970).
- <sup>17</sup> *P. Brenner, G. Engel und W. Wondratschek, Z. Kristallogr.* **131**, 206 (1970).
- <sup>18</sup> *B. O. Fowler, Inorg. Chem.* **13**, 194 (1974).
- <sup>19</sup> *P. F. González-Díaz und M. Santos, Spectrochim. Acta* **34 A**, 241 (1978).