

## Kristallographische Daten und Schwingungsspektren einiger Oxoapatite der Seltenen Erden des Typs $\text{Ca}_8\text{Ln}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$

Marta E. Escobar und Enrique J. Baran \*

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

(Eingegangen 11. Juni 1981. Angenommen 30. Juli 1981)

*Crystallographic Data and Vibrational Spectra of Some Oxoapatites of the Rare  
Earths of the Type  $\text{Ca}_8\text{Ln}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$*

Crystallographic data for the oxoapatites of general formula  $\text{Ca}_8\text{Ln}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$  with  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr-Ho}$  have been obtained from X-ray powder data. The vibrational spectra, which are also discussed, allow to make a proposal about the location of the lanthanide cations present in these lattices.

(Keywords: Crystal data; Oxoapatites; Rare earths; Vibrational spectra)

### Einleitung

Vor einiger Zeit haben wir das Schwingungsspektrum einer Apatit-Phase der Zusammensetzung  $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{VO}_4)_6\text{O}_2$  untersucht und zum Vergleich auch das IR-Spektrum des entsprechenden Phosphats aufgenommen und zugeordnet<sup>1</sup>.

Um einige Aspekte dieser Arbeit zu ergänzen und zu erweitern, haben wir jetzt die vollständige Reihe des Typs  $\text{Ca}_8\text{Ln}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr-Ho}$ ) dargestellt und dessen kristallchemisches und spektroskopisches Verhalten analysiert.

### Kristallographische Daten

Die Pulverdiagramme der untersuchten Verbindungen zeigen bis auf einige Abweichungen die Reflexabfolge, welche für das Apatit-Gitter charakteristisch ist. Ab  $\text{Ca}_8\text{Er}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$  treten sehr starke Abweichungen auf, welche zeigen, daß diese und die entsprechenden Tm-, Yb- und Lu-Verbindungen nicht mehr die Apatitstruktur stabilisieren können. Auch die entsprechende Cer-Verbindung konnte unter

den angewandten Darstellungsbedingungen nicht erhalten werden (vgl. experimentellen Teil).

Mit Ausnahme einiger wenigen Linien ließen sich alle Pulverdiagramme einwandfrei hexagonal indizieren. Die Tatsache, daß sich einige Reflexe aller gemessenen Pulverdiagramme nicht hexagonal indizieren lassen, läßt vermuten, daß die Reaktionen nicht vollständig verlaufen sind oder — was wahrscheinlicher ist —, daß sich neben dem Oxoapatiten noch geringe Mengen einer anderen Phase bilden. Andererseits könnte man auch annehmen, daß die reale Struktur dieser Verbindungen durch eine Überstrukturzelle beschrieben werden muß. Letztere Möglichkeit könnte man eventuell durch Röntgenmessungen mit einer Hochtemperaturkamera bestätigen. Solche Messungen sind uns aber zur Zeit leider noch nicht zugänglich.

Da aber die Anzahl der nicht indizierten Linien ganz gering ist, kann man in erster Näherung die Elementarzellen doch noch als „pseudohexagonal“ bezeichnen und ihre Gitterkonstanten aus den hexagonal indizierten Reflexen ermitteln. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Gitterkonstanten und Zellenvolumina der untersuchten Verbindungen  
(Meßgenauigkeit:  $\pm 0,01 \text{ \AA}$ )

Verbindung	$a$ ( $\text{\AA}$ )	$c$ ( $\text{\AA}$ )	$V$ ( $\text{\AA}^3$ )
$\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$	9,50	6,96	543,97
$\text{Ca}_8\text{Pr}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$	9,49	6,95	542,05
$\text{Ca}_8\text{Nd}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$	9,48	6,94	540,13
$\text{Ca}_8\text{Sm}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$	9,48	6,93	539,35
$\text{Ca}_8\text{Eu}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$	9,44	6,92	534,03
$\text{Ca}_8\text{Gd}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$	9,45	6,93	535,95
$\text{Ca}_8\text{Tb}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$	9,43	6,90	531,36
$\text{Ca}_8\text{Dy}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$	9,41	6,88	527,58
$\text{Ca}_8\text{Ho}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$	9,38	6,86	522,71

Unsere Werte für die Gitterkonstanten von  $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$  sind etwas größer als diejenigen, welche bereits früher von *Wanmaker* und Mitarbeiter<sup>2</sup> erhalten wurden. Es ist dies die einzige Verbindung dieses Typs, für welche schon Kristalldaten vorliegen.

Die gefundenen Gitterkonstanten und Zellenvolumina zeigen den erwarteten Gang, indem sich die Werte mit abnehmenden Ionenradius

der  $\text{Ln}^{3+}$ -Ione verringern. Lediglich beim  $\text{Ca}_8\text{Gd}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$  ergibt sich ein ganz geringer Anstieg, der sicherlich mit der bekannten „Gadolinium-Brechung“ verbunden ist, welche sich auch auf andere Eigenschaften von Verbindungen dieses Ions auswirkt<sup>3</sup>.

### Schwingungsspektren

Von allen dargestellten Verbindungen haben wir die IR-Spektren aufgenommen und, um weitere Zuordnungskriterien zu schaffen, in einigen Fällen auch die entsprechenden *Raman*-Spektren gemessen.

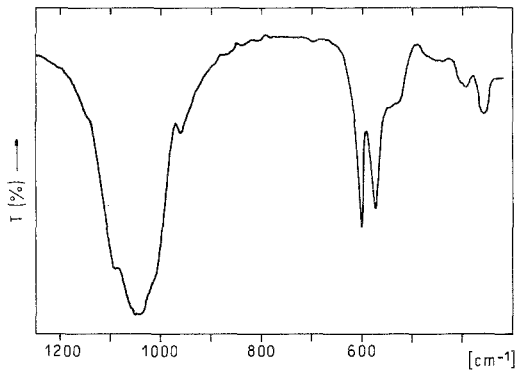


Abb. 1. IR-Spektrum von  $\text{Ca}_8\text{Eu}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$

Bekanntlich erwartet man für die im Apatit-Gitter vorliegenden tetraedrischen Anionen die totale Aktivierung der IR-Banden sowie die Aufhebung aller Entartungen (vgl. z. B. 1, 4-6). Diese Erwartungen erfüllen sich auch in den vorliegenden Fällen zum größten Teil.

Als typisches Beispiel geben wir auf Abb. 1 das IR-Spektrum von  $\text{Ca}_8\text{Eu}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$  wieder, woraus man die charakteristischen Merkmale dieser Spektren ersehen kann. Die antisymmetrische Valenzschwingung  $\nu_3$  ( $F_2$ ) erscheint in ihre drei, wenn auch nur schwach angedeuteten Komponenten aufgespalten. Die symmetrische Valenzschwingung  $\nu_1$  ( $A_1$ ) erscheint als schwache, aber gut definierte Bande bei niederen Frequenzen.

Im Bereich der Deformationsschwingungen sind die Spektren etwas komplizierter. Die antisymmetrische Deformation  $\nu_2$  ( $F_2$ ) spaltet in allen Verbindungen nur zweifach auf (Banden um 600 und 570  $\text{cm}^{-1}$ ), während die symmetrische Deformation  $\nu_2$  ( $E$ ) nur ganz schwach als Einzelbande um 450  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen ist.

Ein interessantes und sehr charakteristisches Merkmal dieser Spektren ist weiterhin das Auftreten einer Bande oder eines Dubletts in der unmittelbaren Umgebung der niederfrequenten  $\nu_4$ -Komponente. Diese lassen sich, wie bereits früher besprochen<sup>1</sup>, Ln—O-Schwingungen zuordnen.

Im Bereich unter  $400\text{ cm}^{-1}$  beobachtet man zwei weitere Banden, die schon den „äußeren“ Schwingungen zuzuordnen sind.

Tabelle 2. IR-Spektren der  $\text{Ca}_3\text{Ln}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ -Oxoapatite (Werte in  $\text{cm}^{-1}$ )

La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Zuordnung
1090	1090	1090	1090	1090	1090	1090	1095	1095	
1050	1040	1040	1044	1050	1040	1040	1045	1045	$\nu_3(\text{F}_2)$
1008	—	—	1012	1010	1008	1010	1010	1010	
960	958	955	960	960	958	960	958	958	$\nu_1(\text{A}_1)$
602	600	598	600	600	600	600	600	600	$\nu_4(\text{F}_2)$
574	572	570	572	572	570	572	570	570	
528	540	540	545	545	545	550	550	553	$\nu(\text{Ln—O})$
510	520	520	525	525	525				
440	440	450	450	450	450	460	450	450	$\nu_2(\text{E})$
402	400	400	400	400	400	400	402	400	„äußere“ Schw.
350	350	355	355	360	360	360	360	360	

Die Raman-Spektren dieser Apatite sind auch sehr einfach. Die stärkste Linie, die im Bereich um  $960\text{ cm}^{-1}$  erscheint, bestätigt die getroffene Zuordnung der  $\nu_1$ -Schwingung. Die  $\nu_3$ -Komponenten erscheinen gewöhnlich ganz schwach, und die  $\nu_4$ -Bande erscheint auch im Raman-Effekt nur zweifach aufgespalten. Die  $\nu_2$ -Schwingung ist erwartungsgemäß<sup>7,8</sup> die stärkste Linie im Deformationsbereich. Sie erscheint gewöhnlich nicht aufgespalten und liegt, im Vergleich zu den IR-Werten, nach niederen Wellenzahlen verschoben. Auch die  $\nu(\text{Ln—O})$ -Banden sind, wenn auch schwach, im Raman-Effekt ganz deutlich zu erkennen.

Die gemessenen IR-Frequenzen für die gesamte untersuchte Reihe sind Tabelle 2 zu entnehmen. Hieraus kann man deutlich erkennen, daß die dreiwertigen Kationen praktisch keinen Einfluß auf die inneren Phosphat-Schwingungen ausüben.

Die  $\nu(\text{Ln—O})$ -Schwingungen zeigen eine deutliche Verschiebung nach höheren Wellenzahlen mit Zunahme der Atomzahl des Kations; d. h., die Ln—O-Bindung verstärkt sich beim Übergang vom La(III)

zum Ho(III), wie aus der Zunahme der polarisierenden Wirkung der Kationen zu erwarten ist. Außerdem zeigen die Tb-, Dy- und Ho-Verbindungen nur mehr eine einzige Bande in diesem Bereich (die zweite Komponente fällt vielleicht schon mit der nahe liegenden  $\nu_4$ -Komponente zusammen). Die ziemlich hohe Lage dieser Ln—O-Banden zeigt weiterhin, daß diese Bindungen ziemlich stark sein müssen und sicherlich einen bedeutenden kovalenten Anteil enthalten (vgl. auch <sup>1</sup>). Diese spektroskopischen Befunde erlauben weiterhin einige Annahmen über die Kationenverteilung in diesen Gittern zu machen.

Aus den ziemlich hohen Lagen der  $\nu$ (Ln—O)-Banden kann man entnehmen, daß die Ln<sup>3+</sup>-Kationen in der nächsten Umgebung der Oxid-Ionen liegen müssen. Da die „freien“ O<sup>2-</sup>-Ionen auf der hexagonalen Schraubenachse des Apatit-Gitters liegen, bedeutet dies, daß die Ln<sup>3+</sup>-Kationen höchstwahrscheinlich zwei der sechs 6h-Plätze besetzen, welche sich in symmetrischer Weise um diese Schraubenachse verteilen. Die Besetzung dieser Plätze läßt sich auch noch mit energetischen Gründen rechtfertigen, da man durch Wechselwirkung der höher geladenen Ln<sup>3+</sup>-Ionen mit den Oxid-Gruppen eine stärkere elektrostatische Bindung und entsprechende Gitterenergieverringernng als durch die Ca—O-Wechselwirkung erhält. Auch die höhere Polarisierbarkeit der Oxid-Ionen gegenüber den Phosphat-Sauerstoffatomen begünstigt möglicherweise die Besetzung der 6h-Lagen durch die Lanthanoid-Kationen (vgl. auch <sup>9</sup>).

Somit würden sich die dreiwertigen Lanthanoid-Kationen, zusammen mit vier Ca<sup>2+</sup>-Ionen, auf den 6h-Plätzen verteilen, während die restlichen vier Calcium-Ionen auf den 4f-Plätzen liegen. *Blasse*<sup>10</sup> hat auch noch für andere Stöchiometrien und Apatitarten an Hand verschiedener Argumente das Vorliegen der höher geladenen Kationen auf den 6h-Plätzen gerechtfertigt und experimentell bewiesen.

### Dank

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung der SECYT, des CONICET und der CIC-Provincia de Buenos Aires durchgeführt. Wir danken auch Frau Lic. L. L. *Fournier* für die Messung der *Raman*-Spektren.

### Experimenteller Teil

Die untersuchten Verbindungen wurden durch Festkörperreaktionen geeigneter Gemische der entsprechenden Lanthanoid-Oxide, Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> oder Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> und CaCO<sub>3</sub> erhalten. Die feingepulverten Reaktionsgemische wurden in Platin-Tiegeln, an der Luft, zwischen 35 und 40 h lang geglüht. Die Temperatur wurde langsam bis auf 1100 °C gesteigert und die Reaktionen bei dieser Temperatur zu Ende geführt, wobei die Gemische

zwischendurch mehrmals gut verrieben wurden. Der Verlauf der Reaktionen sowie die Homogenität der Proben wurde röntgenographisch verfolgt.

Versuche, eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Ca}_8\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$  unter den angegebenen Bedingungen zu erhalten, blieben erfolglos; man erhielt als Endprodukt lediglich ein Gemisch von  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{CeO}_2$ .

Die Pulverdiagramme wurden mit einer Apparatur der Fa. Philips (Typ PW 1010) mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung (Ni-Filter) aufgenommen. Als Eichsubstanz diente NaCl. Die Auswertung erfolgte mit einer modifizierten Form des Programms PIRUM von Werner<sup>11</sup> an einem IBM-360-Computer (CESPI-UNLP). Die Gitterkonstanten wurden an Hand von fünfzehn charakteristischen und eindeutig indizierten Reflexen verfeinert.

Die IR-Spektren wurden an KBr-Preßlingen der Kristallpulver mit einem Perkin-Elmer 457-Spektralphotometer gemessen; die Raman-Spektren mit einem Spex-Ramalog-Spektrometer aufgenommen. Zur Anregung diente die 514,5 nm-Linie eines Ar-Ion-Lasers.

### Literatur

- <sup>1</sup> Baran E. J., Escobar M. E., J. Phys. Chem. Solids **40**, 337 (1979).
- <sup>2</sup> Wanmaker W. L., Ter Vrugt J. W., Verlijsdonk J. G., J. Solid State Chem. **3**, 452 (1971).
- <sup>3</sup> Moeller Th., The Chemistry of the Lanthanides. New York: Reinhold. 1963.
- <sup>4</sup> Klee W., Engel G., J. Inorg. Nucl. Chem. **32**, 1837 (1970).
- <sup>5</sup> Levitt S. R., Blakeslee K. C., Condrate R. A., Mém. Soc. Royale Sci. Liège **20**, 121 (1970).
- <sup>6</sup> Manca S. G., Botto I. L., Baran E. J., Mh. Chem. **111**, 949 (1980).
- <sup>7</sup> Weinstock N., Schulze H., Müller A., J. Chem. Phys. **59**, 5063 (1973).
- <sup>8</sup> Müller A., Weinstock N., Baran E. J., An. Asoc. Quím. Argent. **64**, 239 (1976).
- <sup>9</sup> Schroeder L. W., Mathew M., J. Solid State Chem. **26**, 383 (1978).
- <sup>10</sup> Blasse G., J. Solid State Chem. **14**, 181 (1975).
- <sup>11</sup> Werner P. E., Ark. Kemi **31**, 513 (1969).