

Schwingungseigenschaften des Nitrat-Ions im $\text{Ba}_{10}(\text{ReO}_5)_6(\text{NO}_3)_2$ -Apatit

Vibrational Properties of the Nitrate Ion in the $\text{Ba}_{10}(\text{ReO}_5)_6(\text{NO}_3)_2$ -Apatite

E. J. Baran*

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

M. Aneas und J.-P. Besse

Equipe de Cristallographie et Physico-Chimie des Matériaux (E.R.A. 897) Université de Clermont Fd. II, F-63170 Aubiere, Frankreich

Z. Naturforsch. **38b**, 526–527 (1983); eingegangen am 16. Dezember 1982

Nitrato-Apatite, IR Spectrum, Raman Spectrum, Vibrational Properties

The infrared and Raman spectra of the crystalline $\text{Ba}_{10}(\text{ReO}_5)_6(\text{NO}_3)_2$ apatite are reported and the vibrational properties of the NO_3^- ion present in this lattice are discussed in detail.

Vor kurzem gelang die Darstellung und Charakterisierung einer Reihe von Rhenium(VII)-Verbindungen der Stöchiometrie $\text{Ba}_{10}(\text{ReO}_5)_6\text{X}_2$ (mit $\text{X} = \text{Halogenid}, 1/2 \text{ Carbonat oder Superoxid}$) welche im Apatit-Strukturtyp kristallisieren [1–3], deren spektroskopisches Verhalten von uns eingehend untersucht wurde [4, 5].

Jetzt gelang auch der Einbau des Nitrat-Ions in dieses Gitter [6]. Eine Untersuchung des schwingungsspektroskopischen Verhaltens dieser Phase erschien nicht nur interessant, um zur besseren Kenntnis dieser neuartigen ReO_5 -Verbindungen beizutragen, sondern ganz besonders, um erstmals Einsicht in die Schwingungseigenschaften des NO_3^- -Ions in einem Apatit-Gitter zu bekommen.

Die gemessenen Schwingungsfrequenzen sind zusammen mit der getroffenen Zuordnung in Tab. I zusammengestellt. Die inneren Schwingungen der ReO_5 -Gruppen entsprechen im wesentlichen denjenigen der bereits früher untersuchten Verbindungen dieses Typs [4, 5], und auch die Zuordnung dieser Schwingungen kann direkt von den vorangehenden Arbeiten übernommen werden, so daß dies hier nicht näher besprochen werden muß.

Auf alle Fälle zeigen aber auch die vorliegenden Ergebnisse erneut, daß die ReO_5 -Gruppierung ein sehr typisches und charakteristisches Schwingungsspektrum besitzt.

Tab. I. Zuordnung des Schwingungsspektrums des $\text{Ba}_{10}(\text{ReO}_5)_6(\text{NO}_3)_2$ -Apatits (Werte in cm^{-1}).

Infrarot	Raman	Zuordnung
1410 St	~ 1400 sS	$\nu_3(\text{NO}_3)$
–	1076 m	$\nu_1(\text{NO}_3)$
914 sSt	906 sSt	$\nu_1(\text{ReO}_5)$
848 sS	–	$\nu_2(\text{NO}_3)$
818 sSt	814 sSt	$\nu_2(\text{ReO}_5)$
{ 741 Sch	730 sS	$\nu_7(\text{ReO}_5)$
{ 720 sSt		
692 St	693 S	$\nu_4(\text{NO}_3)$
~ 625 Sch	639 m	$\nu_4(\text{ReO}_5)$
–	538 m	$\nu_6(\text{ReO}_5)$
420 S	–	$\nu_3(\text{ReO}_5)$
392 St	–	$\nu_5(\text{ReO}_5)$
{ 360 St	339 St	$\nu_8(\text{ReO}_5)$
{ 340 Sch		
{ 320 S	–	$\nu_9(\text{ReO}_5)$
{ 307 S		

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

Was die NO_3^- -Anionen betrifft, so zeigt die Strukturanalyse [6], daß sie Punktlagen der Symmetrie C_{3v} besetzen. Die gemessenen Spektren beweisen aber deutlich, daß die Symmetrie-Störung dieser Ionen nur sehr gering ist. D. h., sie behalten im Kristallgitter praktisch die ideale D_{3h} -Symmetrie des „freien“ Nitrat-Ions.

Dies wird vor allem durch die Tatsache bewiesen, daß die symmetrische Streckschwingung $\nu_1(\text{A}_1')$, welche unter C_{3v} -Symmetrie IR-aktiv sein müßte, nicht zu erkennen ist und nur im Raman-Effekt, wo sie auch unter D_{3h} -Symmetrie aktiv ist, als mittelstarke Linie auftritt.

Die „out-of-plane“-Deformation $\nu_2(\text{A}_2'')$ ist nur im IR-Spektrum als ganz schwache Bande neben der intensiven $\nu_2(\text{ReO}_5)$ -Bande zu sehen, tritt aber im Raman-Effekt nicht auf, obwohl sie unter C_{3v} -Symmetrie auch auf diesem Spektrum in Erscheinung treten müßte.

Die antisymmetrische Streckschwingung $\nu_3(\text{E}')$ ist im IR-Spektrum durch eine sehr starke und gut definierte Bande charakterisiert, während die $\nu_4(\text{E}')$ -Deformationsschwingung, die gewöhnlich auch sehr stark ist, teilweise durch die breite und intensive $\nu_7(\text{ReO}_5)$ -Bande überlagert wird.

Die spektroskopische Analyse bestätigt also zusätzlich die strukturellen Ergebnisse [6], welche gezeigt haben, daß die NO_3^- -Gruppen perfekt lokalisiert auf den 2a-Plätzen (C_{3v}) der Raumgruppe $\text{P6}_3\text{cm}$ und senkrecht zur c-Achse vorliegen. Beim verwandten $\text{Ba}_{10}(\text{ReO}_5)_6\text{CO}_3$ dagegen sind die Carbonat-Gruppen anscheinend statistisch auf diese Plätze verteilt und entlang der c-Achse verschoben [2, 5]. Sie zeigen außerdem eine starke Abweichung

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. J. Baran. 0340-5087/83/0400-0526/\$ 01.00/0

von der D_{3h} -Symmetrie, welche sich ganz deutlich im spektroskopischen Verhalten widerspiegelt [5].

Vorliegende Untersuchung beweist also, daß beide Anionen, obwohl sie strukturell eng verwandt sind, durch Einbau in das Apatit-Gitter sehr verschiedenen Störungen unterliegen.

Schließlich haben wir noch durch Heranziehung eines allgemeinen Valenzkraftfeldes die Kraftkonstanten für das NO_3^- -Ion in diesem Gitter berechnet und dabei folgende Werte erhalten: $f_r = 8,14$; $f_{rr} = 1,38$; $f_\gamma = 1,53$ und $f_\alpha - f_{\alpha\alpha} = 1,00$ m dyn/Å. Diese Werte zeigen, daß sich die N-O-Bindungen des NO_3^- -Ions im Apatit-Kristall im Vergleich zum „freien“ Ion [7] geringfügig verstärken, aber auch die Bindungs/Bindungs-Wechselwirkungen etwas ansteigen, während die Deformationen weniger Änderungen erfahren.

Experimentelles

Die Darstellung der Verbindung erfolgte, wie bereits früher beschrieben [6], durch Festkörperreaktion zwischen metallischem Rhenium und einem Bariumnitratüberschuß. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 580 B-Spektralphotometer an CsI-Preßlingen des feingepulverten Festkörpers erhalten. Die Raman-Spektren wurden mit einem 1403-Doppelmonochromator Spex-Ramalog-Spektrometer aufgenommen und mit der 514,5-nm-Linie eines Ar^+ -Lasers angeregt.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la Republica Argentina“ und der „Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires“ durchgeführt.

-
- [1] G. Baud, J.-P. Besse, G. Sueur und R. Chevalier, Mater. Res. Bull. **14**, 675 (1979); J.-P. Besse, G. Baud, G. Levasseur und R. Chevalier, Acta Crystallogr. **35B**, 1756 (1979); J.-P. Besse, G. Baud und R. Chevalier, Chem. Lett. **1979**, 1423.
- [2] G. Baud, J.-P. Besse, M. Capestan, G. Sueur und R. Chevalier, Ann. Chim. Sci. Mater. **5**, 575 (1980).
- [3] J.-P. Besse, G. Baud, R. Chevalier und J. Zarembowitch, Mater. Res. Bull. **15**, 1255 (1980).
- [4] E. J. Baran, Spectr. Letters **13**, 397 (1980).
- [5] E. J. Baran, G. Baud u. J.-P. Besse, Spectrochim. Acta, im Druck.
- [6] M. Aneas, J.-P. Picard, G. Baud, J.-P. Besse und R. Chevalier, Mater. Chem., im Druck.
- [7] H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Springer Vlg., Berlin-Heidelberg-N. York, 1966.