

Spectre vibrationnel des composés du type $Ba_3(XO_4)_2$ et $Sr_3(XO_4)_2$ ($X^V = P, As, V, Cr, Mn$)

P. TARTE et J. THELEN

Université de Liège, Institut de Chimie, 4000 Sart Tilman par Liège 1, Belgium

(Received 26 March 1971)

Abstract—A systematic study has been made of the Raman and i.r. spectra of the isomorphic *ortho*-phosphates, -arsenates and -vanadates of barium and strontium, and of the i.r. spectra of the corresponding chromates (V) and manganates (V). The spectra are consistent with the C_{3v} local symmetry of the anion, and with the D_{3d} symmetry of the rhombohedral unit cell. Out of a total of 12 predicted internal frequencies (six Raman-, and six i.r.-active, with no coincidence), six have been observed in the Raman spectrum, whereas this number reduces to four or five in the i.r. spectrum, as a consequence of the superposition of strong and weak bands in the same spectral region. The external frequencies are more or less sensitive to the nature of both cation and anion.

INTRODUCTION

IL EXISTE dans la littérature quelques données sur le spectre vibrationnel des composés du type $Ba_3(X^VO_4)_2$. Mais certaines de ces données sont discordantes, et toutes sont incomplètes. Nous présentons dans cet article les résultats d'une étude systématique des spectres Raman et i.r. de ces composés, et une interprétation basée sur leur structure cristalline.

PARTIE EXPERIMENTALE

Synthèse des composés

Les *ortho*-phosphates, -arséniates et -vanadates de strontium ou baryum sont obtenus par chauffage très progressif, en creusets fermés, des quantités stoechiométriques du carbonate alcalino-terreux et, soit du phosphate ou de l'arséniat d'ammonium, soit de V_2O_5 [1].

Les chromates (V) de baryum et de strontium ont été synthétisés par réaction en phase solide entre les chromates (VI) correspondants, Cr_2O_3 et le carbonate alcalino-terreux, ou, plus simplement, par réaction entre le carbonate alcalino-terreux et le chromate (VI) correspondant. Ces synthèses se réalisent entre 900° et 1000° sous azote sec, exempt d'oxygène et de CO_2 [2, 3]. Le manganate (V) de baryum s'obtient en chauffant entre 800 et 900°, sous oxygène, un mélange solide de MnO_2 et de $BaCO_3$ [4]. La pureté des composés a été vérifiée par diffraction des rayons X.

Techniques spectroscopiques

Les spectres i.r. ont été enregistrés avec un spectromètre Beckman IR-12 (2000–200 cm^{-1}) et un spectromètre Cameca SI 36 (200–50 cm^{-1}). La méthode des pastilles a été systématiquement utilisée (pastilles de KI jusque 200 cm^{-1} ; pastilles

[1] A. DURIF, *Acta Cryst.* **12**, 420 (1959).

[2] R. SCHOLDER et H. SUCHY, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **308**, 295 (1961).

[3] R. SCHOLDER et H. SCHWARZ, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **326**, 1 (1963).

[4] R. SCHOLDER et W. KLEMM, *Angew. Chem.* **66**, 461 (1954).

de polythène en-dessous de 200 cm^{-1}). Les spectres Raman ont été enregistrés avec un double monochromateur Coderg PHO, équipé d'un laser He-Ne de 50 mW (Spectra Physics).

STRUCTURE CRISTALLINE ET ACTIVITE DES MODES NORMAUX DE VIBRATION

Tous les composés étudiés dans cet article sont isotypes de $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, dont la structure a été déterminée par ZACHARIASEN [5]; cette isotypie a été démontrée par DURIF [1] en ce qui concerne les arsénates et les vanadates, par SCHOLDER *et al.* [3, 4] pour les chromates (V) et manganates (V). La maille unité est rhomboédrique, groupe d'espace $R\bar{3}m - D_{3d}^5$, et ne contient qu'une formule moléculaire.

D'autre part, étant donné la masse relativement élevée du cation, et le caractère très ionique des liaisons qu'il forme avec l'oxygène, on peut considérer que la séparation des modes normaux de vibration en vibrations internes et vibrations externes constitue une approximation valable. Nous nous attacherons surtout, dans ce qui suit, à l'analyse des modes internes.

On sait que, dans cette structure, la symétrie locale de l'anion XO_4 est C_{3v} , d'où l'existence de 6 modes normaux de vibration actifs en i.r. et en Raman. En principe, ce nombre pourrait être plus élevé par suite de la présence de 2 anions XO_4 , dans une maille cristalline; dans le cas actuel cependant, la symétrie D_{3d} de la maille entraîne l'intervention de la règle d'exclusion mutuelle et, sur les 12 modes internes correspondant à l'ensemble des 2 anions, 6 sont actifs en i.r., 6 autres sont actifs en Raman [6]. La correspondance avec les modes de l'ion libre est donnée par le Tableau 1.

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Spectres Raman

Nous discuterons tout d'abord les spectres Raman, car ceux-ci montrent effectivement les 6 fréquences internes prévues par la théorie. Deux spectres typiques sont représentés Figs. 1 et 2. Les valeurs des fréquences observées sont rassemblées dans le Tableau 2. Les attributions proposées sont basées sur les considérations suivantes:

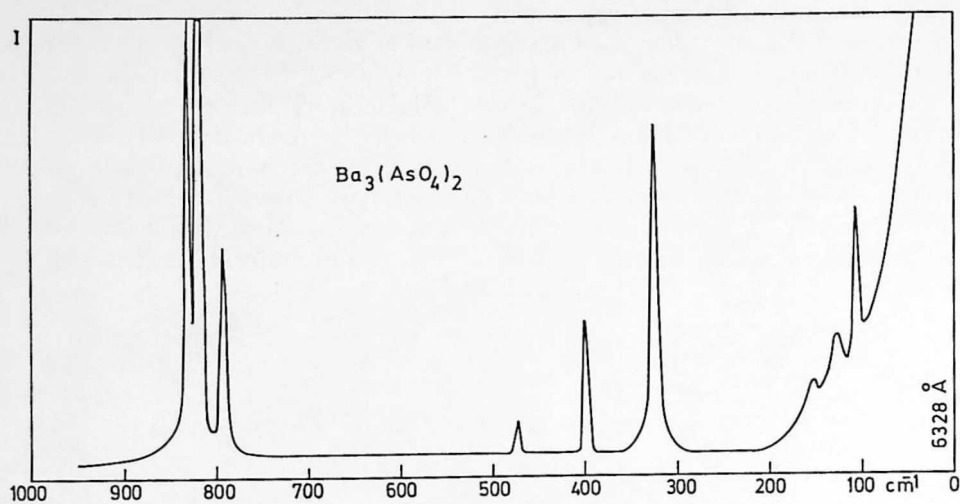
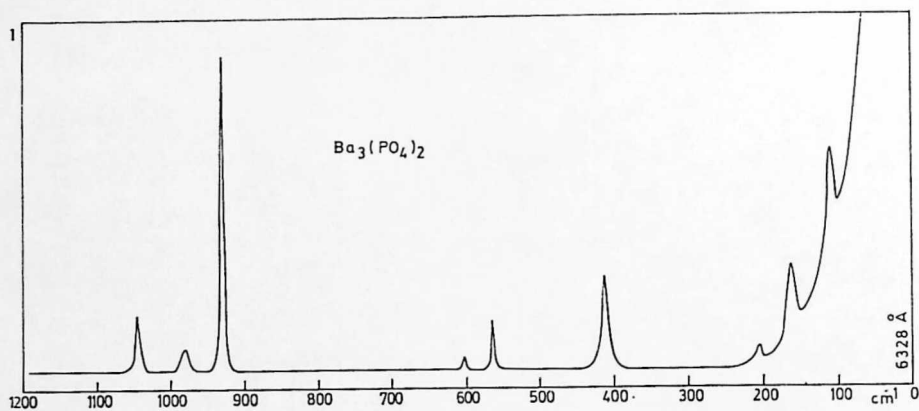
ν_1 . Le mode totalement symétrique $\nu_1(A_{1g})$ est attribué à la raie la plus intense des spectres. Les fréquences sont d'ailleurs en bon accord avec les valeurs observées pour l'ion correspondant en solution.

Tableau 1. Correspondance entre les modes de l'ion libre et les modes internes de l'anion dans la structure de $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$

Ion libre T_d	Ion dans une maille de symétrie D_{3d} contenant 2 ions de symétrie locale C_{3v}	
	Raman	i.r.
$\nu_1(A_1)$	$\nu_1(A_{1g})$	$\nu_1(A_{2u})$
$\nu_2(E)$	$\nu_2(E_g)$	$\nu_2(E_u)$
$\nu_3(F_2)$	$\nu_3(A_{1g})$	$\nu_3(A_{2u})$
	$\nu_3'(E_g)$	$\nu_3'(E_u)$
$\nu_4(F_2)$	$\nu_4(A_{1g})$	$\nu_4(A_{2u})$
	$\nu_4'(E_g)$	$\nu_4'(E_u)$

[5] W. H. ZACHARIASEN, *Acta Cryst.* **1**, 263 (1948).

[6] E. STEGER et W. SCHMIDT, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **68**, 102 (1964).

Fig. 1. Spectre Raman du $Ba_3(AsO_4)_2$.Fig. 2. Spectre Raman du $Ba_3(PO_4)_2$.Tableau 2. Fréquences Raman (cm^{-1})

	$Sr_3(PO_4)_2$	$Ba_3(PO_4)_2$	$Sr_3(AsO_4)_2$	$Ba_3(AsO_4)_2$	$Sr_3(VO_4)_2$	$Ba_3(VO_4)_2$
$\nu_1(A_{1g})$	955	931	843	819		836
					{ 859.5 853	
$\nu_3(A_{1g})$	{ 1072	1046	865	831		(836)?
$\nu_3'(E_g)$	{ 998	982	810	793	785	780
$\nu_4(A_{1g})$	{ ~ 621	602	491	472	430	414
$\nu_4'(E_g)$	{ 572	564	408	400	395	379
$\nu_2(E_g)$	416	412	326	325	328	327
Modes	≈ 242	203		152	221	168
externes	~ 163	163	≈ 180	~ 128	165	133
	142	108	~ 130	106	126	104.5

Cette attribution présente cependant des difficultés dans le cas particulier du vanadate $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$, pour lequel on observe, dans le domaine des hautes fréquences, deux raies d'intensité équivalente. Le rapport des intensités dépend d'ailleurs de la largeur de fente spectrale (Fig. 3). Il est probable que, dans ce cas particulier, l'attribution spécifique de l'une des fréquences au mode ν_1 n'a pas de signification. En effet, dans la mesure où l'on admet que la fréquence immédiatement voisine doit être attribuée au mode $\nu_3(A_{1g})$, les 2 modes appartiennent à la même classe de symétrie, et doivent donner lieu à d'importantes interactions. Nous attribuerons donc l'ensemble des 2 fréquences 859,5 et 853 cm^{-1} à l'ensemble des 2 modes $\nu_1(A_{1g})$ et $\nu_3(A_{1g})$.

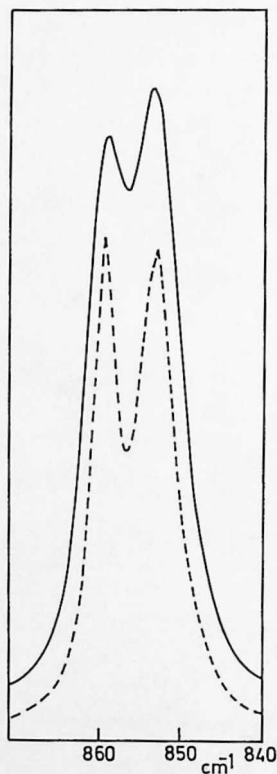


Fig. 3. Influence de la largeur de la fente spectrale sur le spectre Raman $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$.

ν_2 . Ici encore, l'attribution est basée, à la fois sur l'intensité de la raie, et sur l'analogie avec les fréquences de l'ion en solution. On notera que, pour un anion donné, la fréquence ne dépend pratiquement pas de la nature du cation, et que cette fréquence est pratiquement la même pour l'arséniate et le vanadate.

$\nu_3(A_{1g})$ et $\nu_3(E_g)$. La raie la plus intense étant attribuée à ν_1 , les 2 autres raies de haute fréquence correspondent nécessairement aux 2 composantes du mode $\nu_3(A_{1g}$ et $E_g)$. Les spectres de poudre ne permettent évidemment pas de décider laquelle des 2 composantes doit être attribuée, soit au mode A_{1g} , soit au mode E_g .

Une seule raie est observée dans le cas de $Ba_3(VO_4)_2$; il est très probable que la seconde composante se confond avec ν_1 . Cette interprétation est justifiée par la très grande proximité des fréquences observées dans le cas de $Sr_3(VO_4)_2$.

$\nu_4(A_{1g})$ et $\nu_4'(E_g)$. Comme pour ν_3 , on observe effectivement 2 raies correspondant aux 2 composantes de ν_4 , sans qu'il soit possible de préciser l'attribution de chaque composante, soit au mode A_{1g} , soit au mode E_g .

Vibrations de réseau. On observe généralement, dans le domaine des basses fréquences, 3 raies dont les intensités relatives et absolues varient très fortement d'un composé à l'autre. Toutefois, la raie de basse fréquence est systématiquement la plus intense. Il est manifeste que la position de ces raies dépend essentiellement de la nature du cation et, de manière moins importante, de la nature de l'anion.

Spectres infrarouges

Les Figs. 4 et 5 représentent quelques spectres typiques. L'ensemble des fréquences observées est donné dans le Tableau 3. Les attributions proposées résultent des considérations suivantes :

$\nu_3(A_{2u})$ et $\nu_3'(E_u)$. Les 2 bandes intenses observées dans le domaine des hautes fréquences correspondent évidemment aux 2 composantes de $\nu_3(A_{2u}$ et $E_u)$. De plus, il est assez probable que la bande la moins intense (de fréquence la plus élevée) correspond au mode A_{2u} , tandis que la plus intense appartient au mode doublement dégénéré E_u . Toutefois, cette attribution est simplement logique, mais non définitivement prouvée.

$\nu_1(A_{2u})$. La bande d'absorption correspondant à ce mode n'apparaît avec certitude que dans le spectre des 2 phosphates. Pour tous les autres composés, elle est généralement inobservable. Ceci résulte de l'intervention de 2 facteurs :

(a) Bien que l'abaissement de symétrie de T_d à C_{3v} rende ν_1 actif en i.r., la bande correspondante ne possède qu'une intensité faible ou très faible, comme le montre le spectre des phosphates.

(b) Pour tous les anions caractérisés par un atome central relativement lourd (As, V, Cr, Mn), le spectre Raman (Tableau 2) montre que ν_1 et ν_3 sont situés dans le même domaine spectral (alors qu'ils possédaient des fréquences nettement distinctes

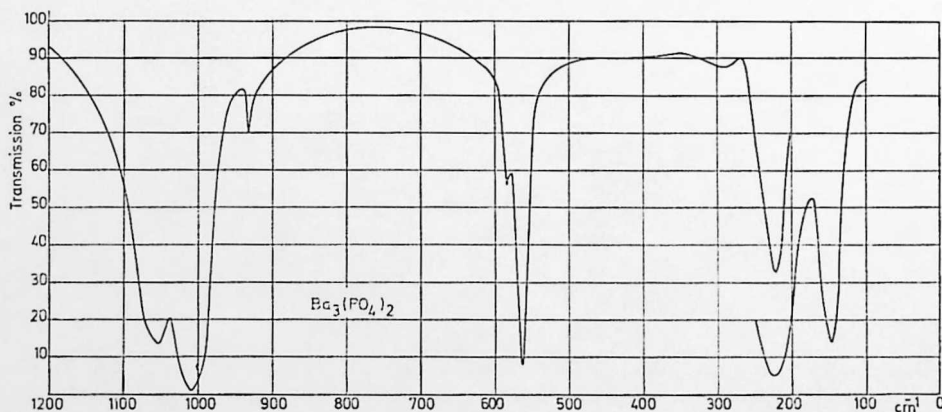
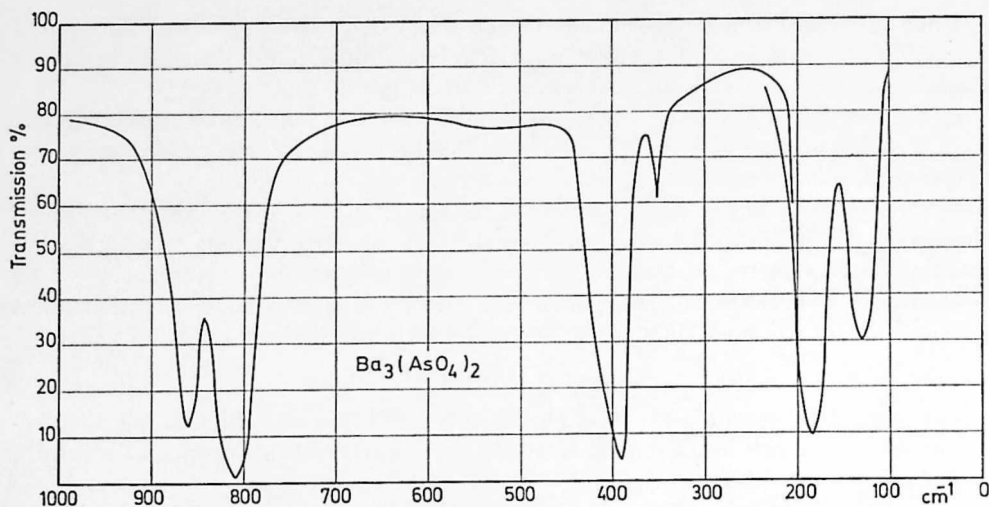


Fig. 4(a).



(b)

Fig. 4. Spectres infrarouge de $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ et de $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$.

pour l'ion PO_4)*. La bande de faible intensité correspondant à ν_1 est donc masquée par les 2 composantes très intenses correspondant à ν_3 .

$\nu_4(\text{A}_{2u}$ et E_u) et $\nu_2(\text{E}_u)$. L'attribution détaillée de ν_4 et ν_2 présente également quelques difficultés. En effet, dans le domaine spectral correspondant à ces modes de vibration, on n'observe généralement que 2 bandes (au lieu de 3 prévues par la théorie).

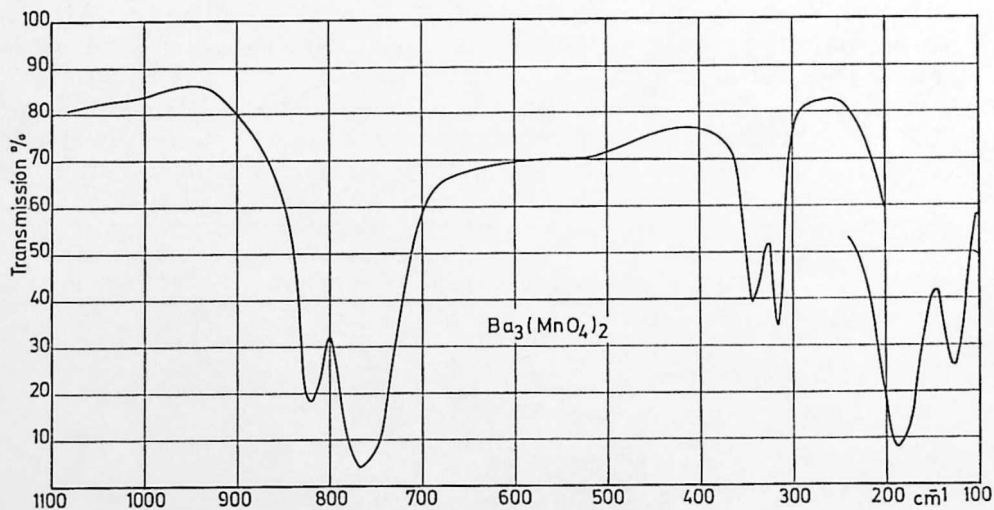
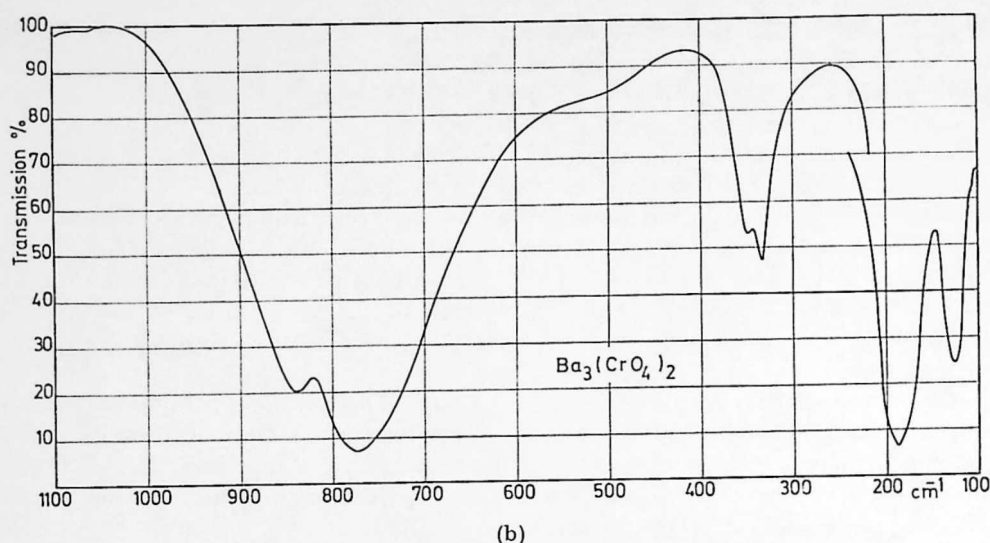


Fig. 5(a).

* Ceci résulte du fait que la valeur de ν_3 dépend à la fois de la force de liaison et de la masse de l'atome central, tandis que ν_1 est beaucoup moins sensible à l'effet de masse (cet effet serait nul si la symétrie T_d était respectée). Lorsque l'on passe de l'anion PO_4 à un anion plus lourd (AsO_4 , VO_4 , . . .), l'abaissement de fréquence est donc plus important pour ν_3 que pour ν_1 .

Fig. 5. Spectres infrarouges de $Ba_3(MnO_4)_2$ et de $Ba_3(CrO_4)_2$.Tableau 3. Fréquences i.r. (cm^{-1})

	$Sr_3(PO_4)_2$	$Sr_3(AsO_4)_2$	$Sr_3(VO_4)_2$	$Sr_3(CrO_4)_2$	
$\nu_3(A_{2u})$	1099	900	894	865	
$\nu_3'(E_u)$	1029	834	814	787	
$\nu_1(A_{2u})$	951	(864)?	833		
$\nu_4(A_{2u})$	$\left\{ \begin{array}{l} 570 \\ \approx 450 \end{array} \right.$	$\approx (421)?$	390		
$\nu_4'(E_u)$		394	353	345	
$\nu_2(E_u)$		372	200	195	
Modes externes	232	208	142	137	
	$Ba_3(PO_4)_2$	$Ba_3(AsO_4)_2$	$Ba_3(VO_4)_2$	$Ba_3(CrO_4)_2$	$Ba_3(MnO_4)_2$
$\nu_3(A_{2u})$	1053	860	869	838	822
$\nu_3'(E_u)$	1007	807	810	774	763
$\nu_1(A_{2u})$	928				
$\nu_4(A_{2u})$	$\left\{ \begin{array}{l} 580 \\ 561 \end{array} \right.$	$\approx (410)?$			
$\nu_4'(E_u)$		390	380	349	342
$\nu_2(E_u)$		351	357	332	316
Modes externes	220	182	188	185	186
	146	128	130	125	126

Dans le cas particulier de l'ion phosphate, pour lequel les domaines correspondant à ν_4 et à ν_2 sont nettement différents, l'attribution est pratiquement immédiate, bien que les résultats ne se présentent pas d'une manière homogène: pour $Ba_3(PO_4)_2$, ν_4 est représenté par 2 bandes d'intensités très différentes, tandis que ν_2 apparaît très faiblement vers 450 cm^{-1} . Au contraire, pour les anions comportant un atome central relativement lourd, les domaines correspondant à ν_4 et ν_2 sont partiellement superposés, et 2 interprétations sont possibles: ou bien les 2 bandes observées correspondent aux 2 composantes de ν_4 , ν_2 étant trop faible pour être observé; ou bien l'une de 2 bandes (la plus intense) correspond aux 2 composantes confondues

de ν_4 , l'autre devant être attribuée à ν_2 . La région des basses fréquences n'avait pas été étudiée jusqu'à présent. Nos résultats dans ce domaine se présentent d'une manière très homogène: on observe pour tous les composés 2 bandes d'intensité relativement élevée.

La position de ces 2 bandes dépend à la fois de la nature du cation et de la nature de l'anion. Mais il est à noter que, pour les composés de baryum, les fréquences relatives à l'arséniate, au vanadate, au chromate V et au manganate V sont très semblables (Tableau 3), alors qu'il existe des différences notables entre les fréquences internes de ces différents anions. Il s'agit donc bien de vibrations externes, sans qu'il soit cependant possible de préciser le type de vibration en cause. La grande intensité des bandes suggère qu'elles correspondent à un déplacement du cation vis-à-vis de l'anion.

Cependant, l'abaissement de fréquence lorsque l'on passe du composé de strontium au composé correspondant de baryum est relativement faible, ce qui suggère que la fréquence n'est pas uniquement déterminée par la masse du cation. L'hypothèse d'un mode de rotation (ou d'un mode complexe de translation-rotation) rendrait compte des faits expérimentaux.

ETUDE DE QUELQUES SOLUTIONS SOLIDES DILUEES. CONFIRMATION DE LA SYMETRIE LOCALE C_{3v} DE L'ION $(XO_4)^{3-}$

Pour éliminer l'influence des couplages vibrationnels entre ions contenus dans une même maille, nous avons eu recours à l'étude des solutions solides diluées [7]. Pour des raisons pratiques essentiellement liées à l'intensité intrinsèque des bandes, nous avons surtout étudié le comportement du mode ν_3 de l'ion PO_4 en solution solide diluée dans l'arséniate, le chromate ou le vanadate; solution solide du type $Sr_3([X_{0.99}P_{0.01}]O_4)_2$.

Tableau 4. Fréquences i.r. de l'ion PO_4 dans des solutions solides diluées

Cristal support	Fréquences du mode ν_3 de l'ion PO_4 en solution solide diluée (cm^{-1})			Ecart entre les composantes (cm^{-1})
$Sr_3(AsO_4)_2$	1020	(1033)	1046	26
$Ba_3(AsO_4)_2$	1000	1018		18
$Sr_3(VO_4)_2$	1018	1040		22
$Ba_3(VO_4)_2$	1002	1017		15
$Sr_3(CrO_4)_2$	1020	1038		18
$Ba_3(CrO_4)_2$	1000	1015		15

Les résultats (rassemblés dans le Tableau 4) appellent les remarques suivantes:

(1) Le mode ν_3 de l'ion PO_4 en solution solide diluée est toujours représenté par 2 composantes, dont l'une (soulignée) est plus intense que l'autre. Ce résultat est en accord avec la symétrie locale C_{3v} de l'anion.

(2) Pour un anion support donné, l'écart entre les composantes est légèrement, mais systématiquement, plus élevé pour le composé de strontium que pour le composé de baryum. L'écart entre les composantes de ν_3 étant-qualitativement du moins-d'autant plus grand que la déformation est plus importante, il est possible que ce

[7] P. TARTE, *Spectrochim. Acta* **18**, 467 (1962).

Tableau 5

$Ba_3(CrO_4)_2$			$Sr_3(CrO_4)_2$			$Ba_3(MnO_4)_2$			
Nos résultats	GUERCHAIS <i>et al.</i> [10]	BARAN <i>et al.</i> [11]	MULLER <i>et al.</i> [13]	DOYLE et EDDY <i>et al.</i> [14]	Nos résultats	DOYLE <i>et al.</i> [14]	Nos résultats	GUERCHAIS <i>et al.</i> [10]	BARAN <i>et al.</i> [11]
838 cm^{-1}	847	843	830 ν_1	920		950			
774 cm^{-1}	773	770	765 ν_3	890 ν_3		935			
				770 ν_1		920			
						890	822 ν_3	828	821
						845 ν_3	763 ν_3	758	757
349 cm^{-1}						770 ν_1			
332 cm^{-1}			330				342 ν_4 et ν_2		
							316 ν_4 et ν_2		
185 cm^{-1}							186 Réseau		
125 cm^{-1}							126 Réseau		

résultat indique une légère augmentation de la déformation de l'anion quand on passe du composé de baryum à celui de strontium, c'est-à-dire quand le rayon ionique du cation diminue. Cette conclusion est logique si l'on considère que la déformation de l'anion est provoquée par le champ électrostatique du cation.

DISCUSSION ET COMPARAISON AVEC DES RESULTATS ANTERIEURS

Phosphates

Les valeurs des fréquences que nous avons observées montrent une concordance acceptable avec les valeurs publiées par STEGER [6] et par MOONEY *et al.* [8]. Ces valeurs sont par contre très différentes de celles publiées par PETREANU *et al.* [9]. Il est assez probable que la méthode de synthèse par précipitation utilisée par ces auteurs donne une phase dont la composition chimique s'écarte de la formule idéale $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$.

Vanadates V, chromates V et manganate V

Nos résultats sont en bon accord avec les résultats partiels (généralement limités au domaine des hautes fréquences) de GUERCHAIS *et al.* [10], BARAN *et* AYMOUNO [11, 12], MULLER *et al.* [13]. Par contre, les spectres publiés par DOYLE *et* EDDY [14] sont notablement plus complexes, et leur interprétation est différente de la nôtre (Tableau 5).

Etant donné la très grande analogie entre les spectres de tous les composés étudiés (Tableau 3) et, dans le cas particulier des chromates V et manganates V, la bonne concordance observée entre la plupart des résultats actuellement publiés (Tableau 5), nous estimons que les bandes supplémentaires observés par DOYLE *et* EDDY dans la région $890\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ (et qui sont toutes des bandes faibles) sont dues à la présence d'une faible quantité de chromate VI.

De même, l'attribution, par ces auteurs, de la bande 770 cm^{-1} au mode ν_1 paraît difficilement défendable: une telle interprétation suppose que l'on attribue au mode ν_1 la bande la plus intense du spectre, alors que l'étude des phosphates correspondants a montré que ν_1 était très faible par rapport à ν_3 . Il est donc pratiquement certain que les 2 bandes intenses doivent être attribuées aux 2 composantes de ν_3 , tandis que ν_1 est inobservable pour les raisons précédemment exposées. Cette dernière interprétation est également celle proposée par BARAN *et* AYMOUNO [11, 12].

Remerciements—Nous tenons à remercier sincèrement le Fonds National Belge de la Recherche Scientifique, et le Fonds de la Recherche Fondamentale Collective pour l'aide financière accordée à notre laboratoire.

[8] R. W. MOONEY, S. Z. TOMA, R. L. GOLDSMITH *et* K. H. BUTLER, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**, 1669 (1968).

[9] E. PETREANU, S. PINCHAS *et* D. SAMUEL, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 2519 (1965).

[10] J. E. GUERCHAIS, M. J. LEROY *et* R. ROHMER, *Compt. Rend.* **261**, 3628 (1965).

[11] E. J. BARAN *et* P. J. AYMOUNO, *Z. Naturforsch.* **23B**, 107 (1968); *Spectrochim. Acta* **24A**, 291 (1968).

[12] E. J. BARAN *et* P. J. AYMOUNO, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **365**, 211 (1969).

[13] A. MULLER, R. KEBABCIOGLU, M. J. LEROY *et* G. KAUFMANN, *Z. Naturforsch.* **23B**, 740 (1968).

[14] W. P. DOYLE *et* P. EDDY, *Spectrochim. Acta* **23A**, 1903 (1967).