

Robert Glaum

Neue Untersuchungen
an wasserfreien
Phosphaten
der Übergangsmetalle

mit 97 Abbildungen

Justus-Liebig-Universität, Gießen (1999)

Dr. rer. nat. Robert Glaum

Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Justus-Liebig-Universität

Heinrich-Buff-Ring 58

D-35392 Gießen

e-mail: Robert.Glaum@anorg.chemie.uni-giessen.de

Vorwort

Seit nunmehr über zehn Jahren bilden Untersuchungen zur Synthese und Charakterisierung von wasserfreien Phosphaten einen Forschungsschwerpunkt am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität in Gießen. Anfangs wurden die Arbeiten daran von mir alleine betrieben. Später kamen zur Unterstützung auch Diplomanden, Doktoranden und Staatsexamenskandidaten in der Arbeitsgruppe meines Doktorvaters, Herrn Professor Dr. R. Gruehn, hinzu. Insgesamt wurden bis heute von mir 14 Doktorarbeiten, 17 Diplomarbeiten und 5 Staatsexamensarbeiten in ihrer Themenstellung angeregt und bei der Durchführung mitbetreut. Abgesehen davon, daß eine Habilitationsschrift natürlich ein eigenes Ziel verfolgt, erscheint es nach diesem Zeitraum auch angebracht, zumindest eine Zwischenbilanz des Erreichten zu ziehen, Ergebnisse zusammenzufassen und Perspektiven für weitere Forschungsaktivitäten aufzuzeigen. Dies soll mit der vorliegenden Arbeit geschehen.

Ein besonderes Anliegen ist es für mich, an dieser Stelle all jenen Personen zu danken, die in vielfältiger Weise meine wissenschaftlichen Unternehmungen begleitet, gefördert und manchmal auch überhaupt erst ermöglicht haben.

Zu besonderem Dank bin ich meinem Doktorvater, Herrn Professor Dr. R. Gruehn verpflichtet. Ohne seine langjährige, freundschaftliche Unterstützung und die kontinuierliche Bereitstellung von Institutsmitteln wäre die vorliegende Arbeit nicht möglich gewesen.

Im Rahmen eines Feodor-Lynen-Stipendiums der Alexander von Humboldt - Stiftung hatte ich die Gelegenheit, zu einem einjährigen Forschungsaufenthalt in Australien. Dafür sei gedankt. An die großzügige Gastfreundschaft von Dr. M. Hitchman am Dep. of Chemistry der University of Tasmania erinnern meine Frau und ich uns sehr gerne zurück. Durch die bereitwillige, geduldige Weitergabe seines Erfahrungsschatzes hat mir M. Hitchman die Einarbeitung in das Angular Overlap Model sowie die Messung und Interpretation von UV/Vis-Spektren erheblich erleichtert.

In diesem Zusammenhang seien auch noch Dr. E. Krausz (ANU Canberra) und Prof. Dr. D. Reinen (Uni Marburg) erwähnt. Für die Messung einiger Spektren sowie eine Reihe von lehrreichen und anregenden Diskussionen zu deren Interpretation und Verständnis bin ich beiden Herren sehr dankbar.

Ohne die Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Manfred Reehuis (Hahn-Meitner-Institut, Berlin) und dessen besonderes Engagement wäre die Durchführung und Auswertung zahlreicher Neutronenbeugungsexperimente zur Klärung magnetischer Strukturen von Phosphaten kaum möglich gewesen. Ihm gebührt genauso mein Dank, wie dem HMI für die Bereitstellung von Messzeit und großzügige Erstattung von Reisekosten.

Am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität wurden meine Aktivitäten durch die sorgfältigen und kompetenten Arbeiten von Frau C. Hofmann (Probenpräparation), Frau M.-L. Wolf (magnetische Messungen), Herrn D. Wald (Remissionsmessungen), Herrn G. Koch (Einkristalldiffraktometer) und Herrn Dr. M. Serafin (Einkristalldiffraktometer) unterstützt. Ihnen, wie auch allen Diplomanden, Doktoranden, Staatsexamenskandidaten und Auszubildenden gilt mein Dank für die erfolgreiche Zusammenarbeit. Viele anregende Gespräche und Diskussionen zum Verständnis der erzielten Ergebnisse werden mir ebenso in guter Erinnerung bleiben wie das gemeinsame Ringen um "optimale" Formulierungen in Veröffentlichungen oder Diplom- und Doktorarbeiten.

Ohne die fortwährende Unterstützung durch meine Familie, besonders aber durch meine Frau Sabine, die mir mit viel Geduld den Rückhalt für meine Arbeiten gegeben hat, wäre die nun vorliegende Habilitationsschrift undenkbar. Für die vielen Hilfen und Ermutigungen bin ich von ganzem Herzen dankbar.

Gießen im Februar 1999

R. G.

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1	Einleitung	1
1.1	Vorbemerkungen	1
1.2	Zielsetzung	2
Kapitel 2	Präparation	4
2.1	Vorbemerkungen	4
2.2	"Naßchemische" Darstellung von Phosphaten	5
2.3	Reduktion von "volloxydierten" Phosphaten	9
2.4	Dreistoffsysteme Metall / Phosphor / Sauerstoff	11
2.4.1	Titan / Phosphor / Sauerstoff	13
2.4.2	Zirkonium / Phosphor / Sauerstoff	17
2.4.3	Vanadium / Phosphor / Sauerstoff	17
2.4.4	Niob / Phosphor / Sauerstoff	19
2.4.5	Chrom / Phosphor / Sauerstoff	21
2.4.6	Molybdän / Phosphor / Sauerstoff	25
2.4.7	Wolfram / Phosphor / Sauerstoff	27
2.4.8	Mangan / Phosphor / Sauerstoff	27
2.4.9	Eisen / Phosphor / Sauerstoff	30
2.4.10	Cobalt / Phosphor / Sauerstoff	32
2.4.11	Nickel / Phosphor / Sauerstoff	34
2.4.12	Kupfer / Phosphor / Sauerstoff	36
2.4.13	Zink (Cadmium, Quecksilber) / Phosphor / Sauerstoff	36
2.4.14	Zusammenfassende Betrachtungen	39
2.5	Chemischer Transport wasserfreier Phosphate	43
2.5.1	Experimentelle Ergebnisse	43
2.5.2	Transportreaktionen mit dem Transportmittel Chlor	47
2.5.3	Chemischer Transport von Phosphaten unter Zusatz von Iod	51
Kapitel 3	Kristallchemie	55
3.1	Vorbemerkungen	55
3.2	Wasserfreie Phosphate mit zweiwertigem Chrom	55
3.2.1	Chrom(II)-orthophosphat, $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$	56
3.2.2	Chrom(II)-diphosphat, $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	59
3.2.3	Chrom(II, III)-orthophosphat, $\text{Cr}_7(\text{PO}_4)_6$ - Die Strukturfamilie der $\text{A}^{2+}_3\text{B}^{3+}_4(\text{PO}_4)_6$ -Verbindungen	63
3.2.4	Chrom(II, III)-diphosphat, $\text{Cr}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4$	66

3.2.5	Kristallchemie von Cr^{2+} in Oxo-Verbindungen	68
3.3	Diphosphate der Strukturfamilie $\text{M}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$	73
3.3.1	Einkristallstrukturanalyse von TiP_2O_7	74
3.3.2	Variationen des TiP_2O_7 -Strukturtyps	78
3.4	Oxoverbindungen des dreiwertigen Rhodiums	80
3.4.1	Rhodium(III)-orthophosphat, RhPO_4	81
3.4.2	Rhodium(III)trismetaphosphat, $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$	82
3.5	Ultraphosphate MP_4O_{11} ($\text{M}^{2+} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd}$)	85
3.6	Phosphate der Strukturfamilie $\text{M}_2\text{O}(\text{PO}_4)$	89
3.6.1	Vanadium(II, III)-oxidphosphat, $\text{V}_2\text{O}(\text{PO}_4)$	90
3.6.2	Titan(IV)-oxidphosphat $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$	91
3.6.3	Die gemischtvalenten Titan(III, IV)-oxidphosphate R1, R2 und R3	96
3.7	Verschiedene Silicophosphate	97
3.7.1	$\text{M}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($\text{M} = \text{Mn - Cu, Cd}$)	98
3.7.2	$\text{TiP}_3\text{SiO}_{11}$ und $\text{MoP}_3\text{SiO}_{11}$	99
3.7.3	$\text{CrP}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$ und $\text{RhP}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$	100
3.7.4	$\text{M}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ ($\text{M}^{3+} = \text{Ti, V, Cr, Mo, Fe}$)	102
3.7.5	$\text{M}^{\text{o}}_3\text{M}^{\text{t}}\text{O}(\text{PO}_4)_6$ ($\text{M}^{\text{o}} = \text{Si, Ge, Ir; M}^{\text{t}} = \text{Si, Ge}$)	106
3.7.6	Zusammenfassende Betrachtungen	106
3.8	Bindungsverhältnisse innerhalb des Phosphatanions	110
Kapitel 4	Zur Farbe von Phosphaten der Übergangsmetalle	114
4.1	Vorbemerkungen - Das Problem	114
4.2	Das Angular Overlap Modell (AOM)	116
4.3	AOM Parameter	118
4.4	UV/vis- und EPR-Spektren von TiPO_4 , $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ und $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$	122
4.4.1	Experimentelle Ergebnisse	122
4.4.2	AOM Berechnungen	126
4.5	UV/vis-Spektren der Tris(metaphosphate) $\text{M}(\text{PO}_3)_3$ ($\text{M} = \text{V, Cr, Mn, Fe, Mo}$)	133
4.6	UV/vis-Spektren der Orthophosphate MPO_4 ($\text{M} = \text{V, Cr, Fe}$)	139
4.7	UV/vis-Spektren der Diphosphate $\text{M}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ($\text{M} = \text{V, Cr, Fe}$) und der Silicophosphate $\text{M}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ ($\text{M} = \text{V, Cr}$)	147
4.8	Diskussion	152
Kapitel 5	Magnetismus	156
5.1	Vorbemerkungen	156
5.2	Magnetisches Verhalten von Orthophosphaten MPO_4	157
5.3	Die magnetische Struktur von $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	166
Kapitel 6	Ausblick	177
Literaturverzeichnis	181
Anhang A	AOM Rechnungen für Cr^{3+}	199
Anhang B	Neutronenbeugung an $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	205

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1	Dreistoffsystem Titan/Phosphor/Sauerstoff.	14
Abb. 2.2	Dreistoffsystem $\text{TiO}_2/\text{TiP}_2\text{O}_7/\text{TiPO}_4$	15
Abb. 2.3	Dreistoffsystem Zirkonium/Phosphor/Sauerstoff.	16
Abb. 2.4	Dreistoffsystem Vanadium/Phosphor/Sauerstoff.	18
Abb. 2.5	Dreistoffsystem Niob / Phosphor / Sauerstoff.	20
Abb. 2.6	Dreistoffsystem Chrom / Phosphor / Sauerstoff.	23
Abb. 2.7	Dreistoffsystem Chrom / Phosphor / Sauerstoff (Vergrößerung).	24
Abb. 2.8	Mo / P / O. Gleichgewichtslagen bei 800°C und 1000°C.	26
Abb. 2.9	Dreistoffsystem Wolfram/Phosphor/Sauerstoff.	28
Abb. 2.10	Mn / P / O. Dreistoffsystem mit Gleichgewichtsbeziehungen bei 900°C.	29
Abb. 2.11	Fe / P / O. Dreistoffsystem mit Gleichgewichtsbeziehungen bei 900°C.	31
Abb. 2.12	Co / P / O. Dreistoffsystem mit Gleichgewichtsbeziehungen bei 900°C.	33
Abb. 2.13	Ni / P / O. Dreistoffsystem mit Gleichgewichtsbeziehungen bei 900°C.	35
Abb. 2.14	Cu / P / O. Dreistoffsystem mit Gleichgewichtsbeziehungen bei 700°C.	37
Abb. 2.15	Zn / P / O. Dreistoffsystem mit Gleichgewichtsbeziehungen bei 700°C.	38
Abb. 3.1	$\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$. Projektion der Kristallstruktur auf die ac-Ebene.	57
Abb. 3.2	$\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$. Koordinationspolyeder um Cr^{2+}	58
Abb. 3.3	$\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$. Projektion der Struktur in der Umgebung der pseudo- 3_1 -Schraubenachse.	58
Abb. 3.4	DTA und DSC von Chrom(II)-diphosphat.	59
Abb. 3.5	Kristallstruktur von $\beta\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	60
Abb. 3.6	Kristallstruktur von $\beta\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$. ORTEP-Plot einer P_2O_7 -Gruppe.	61
Abb. 3.7	$\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Darstellung der Koordinationspolyeder.	62
Abb. 3.8	$\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$. ORTEP-Darstellung der Koordinationspolyeder [CrO_x]. ...	63
Abb. 3.9	$\text{A}_3\text{B}_4(\text{PO}_4)_6$ -Strukturtyp. Darstellung der Koordinationspolyeder.	65
Abb. 3.10	$\text{Cr}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4$. Darstellung der Koordinationspolyeder.	67
Abb. 3.11	$\text{Cr}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4$. ORTEP-Darstellung der beiden Trimeren.	67
Abb. 3.12	Schematische Darstellung zur Veranschaulichung der Stabilisierung einer gestreckt-oktaedrischen Koordination durch ds-Mixing.	71
Abb. 3.13	MP_2O_7 . Kristallstruktur der "kleinen" kubischen Zelle.	74
Abb. 3.14	TiP_2O_7 . ORTEP-Darstellung der unterschiedlichen [P_2O_7]-Gruppen. ...	75
Abb. 3.15	TiP_2O_7 . Projektionen der Koordinationspolyeder mit Schwerpunkt nahe der Ebene (0, y, z).	76
Abb. 3.16	TiP_2O_7 . ^{31}P -MAS-NMR.	77
Abb. 3.17	Schema zur Fehlordnung in $\text{NbP}_{1,8}\text{O}_7$	78
Abb. 3.18	$(\text{MoO})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$. Projektionen verschiedener Schichten der Kristallstruktur.	79
Abb. 3.19	GeP_2O_7 . Projektion der Kristallstruktur.	80
Abb. 3.20	RhPO_4 . ORTEP-Darstellung eines Oktaederdoppels Rh_2O_{10}	81
Abb. 3.21	RhPO_4 . Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur.	82
Abb. 3.22	$\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$. Projektion einer Metaphosphatkette.	83
Abb. 3.23	$\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$. Projektion der Kristallstruktur auf die ac-Ebene.	84

Abb. 3.24	Rh(PO ₃) ₃ . Projektion der Oktaeder [RhO ₆].	85
Abb. 3.25	Verschiedene Ultraphosphatnetzwerke in Phosphaten MP ₄ O ₁₁	87
Abb. 3.26	V ₂ O(PO ₄). Projektion der Kristallstruktur auf die ab-Ebene.	90
Abb. 3.27	V ₂ O(PO ₄). ORTEP-Darstellung eines Ausschnitts der Ketten ∞^1 [VO _{6/2}].	91
Abb. 3.28	Gruppe-Untergruppe Beziehung zwischen den Strukturen von β-V ₂ O(PO ₄) und Ti ₅ O ₄ (PO ₄).	92
Abb. 3.29	Ti ₅ O ₄ (PO ₄). ORTEP-Darstellung der flächenverknüpften Oktaeder.	93
Abb. 3.30	Ti ₅ O ₄ (PO ₄). Projektion der Idealstruktur.	93
Abb. 3.31	Ti ₅ O ₄ (PO ₄). HRTEM Kontrastsimulation und Positionen der [TiO ₆]-Oktaeder	94
Abb. 3.32	HRTEM Abbildung von Ti ₅ O ₄ (PO ₄).	94
Abb. 3.33	Bereich von 4 x 4 Elementarzellen aus der Struktur von Ti ₅ O ₄ (PO ₄). ..	95
Abb. 3.34	M ₂ Si(P ₂ O ₇) ₂ . Projektionen der Kristallstruktur.	99
Abb. 3.35	M ₂ Si(P ₂ O ₇) ₂ . Vergleich der Bindungslängen in verschiedenen [MO ₆]. .	99
Abb. 3.36	MP ₃ SiO ₁₁ und MP ₃ Si ₂ O ₁₃ . Projektionen der Kristallstrukturen.	101
Abb. 3.37	M ₄ P ₆ Si ₂ O ₂₅ . Projektionen der Kristallstruktur.	103
Abb. 3.38	M ₄ P ₆ Si ₂ O ₂₅ und M ₃ P ₅ SiO ₁₉ . Vergleich der Strukturmodelle.	105
Abb. 3.39	Fehlordnung der Polyanionen [Si ₂ P ₆ O ₂₅] ¹²⁻ in M ₄ P ₆ Si ₂ O ₂₅	105
Abb. 3.40	M ^o ₃ M ^t ₂ O(PO ₄) ₆ . Projektionen der Kristallstruktur.	107
Abb. 3.41	Strukturelle Verwandtschaft verschiedener Silicophosphate.	108
Abb. 4.1	Schema zur Veranschaulichung von σ- und π-Wechselwirkungen.	116
Abb. 4.2	Richtungsabhängigkeit von σ- und π-Wechselwirkungen.	117
Abb. 4.3	Elektronenspektrum von TiPO ₄	122
Abb. 4.4	Elektronenspektren von Ti(PO ₃) ₃	123
Abb. 4.5	Elektronenspektren von Ti ₄ P ₆ Si ₂ O ₂₅	123
Abb. 4.6	Geometrie und Verknüpfungsmuster der [TiO ₆] in TiPO ₄	127
Abb. 4.7	Geometrie und Verknüpfungsmuster der [TiO ₆] in Ti(PO ₃) ₃	127
Abb. 4.8	Geometrie und Verknüpfungsmuster der [TiO ₆] in Ti ₄ P ₆ Si ₂ O ₂₅	128
Abb. 4.9	Veranschaulichung der Konkurrenz von σ- bzw. π-Bindung zu einem p-Orbital am Brückensauerstoff.	129
Abb. 4.10	Elektronenspektrum von V(PO ₃) ₃	134
Abb. 4.11	Elektronenspektrum von Cr(PO ₃) ₃	134
Abb. 4.12	Elektronenspektrum von Mn(PO ₃) ₃	135
Abb. 4.13	Elektronenspektrum von Fe(PO ₃) ₃	135
Abb. 4.14	Elektronenspektrum von Mo(PO ₃) ₃	136
Abb. 4.15	Elektronenspektrum von VPO ₄ . 1. Polarisation.	140
Abb. 4.16	Elektronenspektrum von VPO ₄ . 2. Polarisation.	140
Abb. 4.17	Elektronenspektrum von β-CrPO ₄	141
Abb. 4.18	Elektronenspektren von α-CrPO ₄	142
Abb. 4.19	Korrelationsdiagramm für die Elektronenzustände von Cr ³⁺	143
Abb. 4.20	Elektronenspektrum von FePO ₄	145
Abb. 4.21	Elektronenspektren von V ₄ (P ₂ O ₇) ₃ und V ₄ P ₆ Si ₂ O ₂₅	147
Abb. 4.22	Elektronenspektren von Cr ₄ (P ₂ O ₇) ₃ und Cr ₄ P ₆ Si ₂ O ₂₅	148
Abb. 4.23	Elektronenspektrum von Fe ₄ (P ₂ O ₇) ₃	148
Abb. 5.1	Polyederdarstellung des CrVO ₄ -Strukturtyps.	157
Abb. 5.2	Verwandtschaft zwischen den Strukturen von Rutil und CrVO ₄	158

Abb. 5.3	Reziproke magnetische Molsuszeptibilität von TiPO_4 und VPO_4 .	159
Abb. 5.4	NPD von VPO_4 zwischen 2,0 K und 26,4 K.	160
Abb. 5.5	Temperaturabhängigkeit des Propagationsvektors \mathbf{k} von VPO_4 .	161
Abb. 5.6	Temperaturabhängigkeit der Intensität des "magnetischen" Reflexes ($k_x 0 1$) von VPO_4	162
Abb. 5.7	Magnetische Strukturen von VPO_4 und $\beta\text{-CrPO}_4$.	164
Abb. 5.8	Magnetisches Verhalten von $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ als Funktion der Temperatur.	167
Abb. 5.9	Magnetisches Verhalten von $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ als Funktion der Temperatur.	167
Abb. 5.10	Magnetisches Verhalten von $\alpha\text{-Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ als Funktion der Temperatur.	168
Abb. 5.11	Magnetisches Verhalten von $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ als Funktion der Temperatur.	168
Abb. 5.12	Magnetisches Verhalten von $\alpha\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ als Funktion der Temperatur.	169
Abb. 5.13	Magnetisches Verhalten von $\sigma\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ als Funktion der Temperatur.	169
Abb. 5.14	Magnetisches Verhalten von $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ als Funktion der Temperatur.	170
Abb. 5.15	Neutronenbeugungsdiagramm von $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bei 30 K.	171
Abb. 5.16	Neutronenbeugungsdiagramm von $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bei 2 K.	171
Abb. 5.17	Intensität des "magnetischen" Reflexes ($4 \bar{1} \bar{1}$) von $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$.	172
Abb. 5.18	Magnetische Struktur und Kernstruktur von $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bei 2 K.	176

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1	Zusammenstellung von "naßchemisch" zugänglichen Phosphaten.	6
Tab. 2.2	Reduktion von "volloxidierten" Phosphaten.	9
Tab. 2.3	Wasserfreie Phosphate von Titan, Zirkon und Hafnium.	13
Tab. 2.4	Wasserfreie Vanadiumphosphate.	19
Tab. 2.5	Wasserfreie Phosphate von Niob und Tantal.	21
Tab. 2.6	Wasserfreie Chromphosphate.	22
Tab. 2.7	Wasserfreie Molybdänphosphate.	25
Tab. 2.8	Wasserfreie Phosphate von Wolfram und Uran.	27
Tab. 2.9	Wasserfreie Phosphate von Mangan und Rhenium.	30
Tab. 2.10	Wasserfreie Phosphate von Eisen und Ruthenium.	32
Tab. 2.11	Wasserfreie Phosphate von Cobalt, Rhodium und Iridium.	34
Tab. 2.12	Wasserfreie Phosphate von Nickel, Palladium und Platin.	34
Tab. 2.13	Wasserfreie Phosphate von Kupfer und Silber.	36
Tab. 2.14	Wasserfreie Phosphate von Zink, Cadmium und Quecksilber.	36
Tab. 2.15	Kristallisation von wasserfreien Phosphaten unter Beteiligung der Gasphase.	44
Tab. 3.1	Übersicht der bislang bekannten Vertreter des $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ Strukturtyps.	64
Tab. 3.2	Koordinationspolyeder um Cr^{2+} in wasserfreien Chrom(II)-oxoverbindungen.	69
Tab. 3.3	Ultraposphate MP_4O_{11}	87
Tab. 3.4	Silicophosphate der Übergangsmetalle.	98

Tab. 3.5	Übersicht der Bindungsabstände $d(\text{P}-\text{O})$ und Winkel $\angle(\text{O}, \text{P}, \text{O})$	111
Tab. 4.1	Elektronenzustände der freien gasförmigen Ionen.	119
Tab. 4.2	Beobachtete und berechnete d-d Übergänge der Titan(III)-phosphate.	124
Tab. 4.3	Beobachtete und berechnete g-Werte der Titan(III)-phosphate.	124
Tab. 4.4	AOM Parameter für die Titan(III)-phosphate.	131
Tab. 4.5	Beobachtete und berechnete d-d Übergänge der $\text{M}(\text{PO}_3)_3$	137
Tab. 4.6	AOM Parameter für die $\text{M}(\text{PO}_3)_3$	138
Tab. 4.7	Beobachtete und berechnete d-d Übergänge der MPO_4	145
Tab. 4.8	AOM Parameter für die MPO_4	146
Tab. 4.9	Beobachtete und berechnete d-d Übergänge der Diphosphate $\text{M}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ und Silicophosphate $\text{M}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$	150
Tab. 4.10	AOM Parameter für die $\text{M}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ und $\text{M}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$	151
Tab. 4.11	Vergleich e_σ und Δ_{oct}	153
Tab. 5.1	Magnetisches Verhalten von Diphosphaten $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$	166
Tab. 5.2	Vorzeichen der Komponenten M_x und M_z der magnetischen Struktur von $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	174
Tab. 5.3	Verfeinerung der magnetischen Struktur von $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	175

Einleitung

1.1 Vorbemerkungen

Phosphate der Übergangsmetalle stellen eine vergleichsweise gut untersuchte Substanzklasse dar. Bedingt durch ihre Schwerlöslichkeit sind viele Vertreter der Substanzklasse einfach aus wässriger Lösung zugänglich. Hydrothermalsynthesen, die in Anlehnung an die Entstehungsbedingungen von phosphatischen Mineralien benutzt wurden, oder auch das direkte Zusammenschmelzen von Metallen oder Metalloxiden mit Phosphor(V)-oxid oder Phosphorsäure sind Synthesewege die schon vor langer Zeit erprobt worden sind (Durif, 1995; Wilke & Bohm, 1988). In der analytischen Chemie ist schon lange die Phosphorsalzperle mit ihren, für bestimmte (Übergangs)Metalle charakteristischen Färbungen bekannt (Jander & Blasius, 1989). Die ca. 300 in der Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) (FIZ Karlsruhe, 1998) erfaßten Kristallstrukturen von wasserfreien Phosphaten die nur ein einziges Metall enthalten, sowie die in der gleichen Datensammlung genannten ca. 1500 komplizierter zusammengesetzten Phosphate lassen ebenfalls vermuten, daß es sich um eine gut erforschte Substanzklasse handelt. Auch die sorgfältige und sehr umfangreiche Zusammenstellung bislang bekannter Kristallstrukturen von kondensierten Phosphaten durch Durif legt den Verdacht nahe, daß Synthese, Kristallchemie und physikalische Eigenschaften wasserfreier Phosphate gut verstanden sein könnten und keiner weiteren Untersuchung bedürfen (Durif, 1995).

Unter diesen Voraussetzungen mag es zunächst überraschen, daß die wissenschaftliche Beschäftigung mit Phosphaten, und hier insbesondere solcher der Übergangsmetalle, seit ca. 10 Jahren eine wahre Renaissance erlebt. Beleg hierfür sind zahllose Veröffentlichungen aus allen Bereichen der Festkörperchemie, aber auch der Materialwissenschaften. Hiermit ist auch schon das Stichwort für eine Begründung dieses großen Interesses gegeben. Offenbar erwartet man von Phosphaten und in besonderem Ausmaß von Phosphaten der Übergangsmetalle

chemische, kristallchemische und physikalische Eigenschaften, welche diese Substanzklasse als Funktionsmaterialien reizvoll und vielversprechend erscheinen lassen. Die Palette aktueller Anwendungen von Phosphaten in Materialwissenschaften und Technik reicht bereits jetzt von superschnellen Na-Ionenleitern (NASICON, $\text{Na}_{3-x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_{1+x}(\text{SiO}_4)_{2-x}$) (West, 1992), über Frequenzverdoppler wie KH_2PO_4 (Rao & Gopalakrishnan, 1986) und KTiOPO_4 (Masse & Grenier, 1971; Stucky et al., 1988), Luminophore wie $\text{Na}_3\text{Ce}_{0,65}\text{Tb}_{0,35}(\text{PO}_4)_2$ (Rao & Gopalakrishnan, 1986) und Orthophosphate der Seltenen Erdmetalle bis hin zu katalytisch aktiven Materialien in der organischen Synthese wie $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Nguyen, Sleight, Roberts & Warren, 1996). In großtechnischem Maßstab werden Mangan-, Eisen- und Zink-phosphate als Korrosionsschutzschichten eingesetzt (Ullmann, 1958). Die Anwendung von $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ und anderen Phosphaten als Katalysatoren bei der Oxidation von organischen Verbindungen, ebenso wie die Ausbildung von Phosphatschutzschichten auf Metallsubstraten beinhalten Redox-Reaktionen der Phosphate. Bei den Korrosionsschutzschichten sind die tatsächlich an der Grenzfläche zwischen Metall und Phosphatdeckschicht vorliegenden Phasen bislang nicht identifiziert. Chemisch stellt sich hier die Frage nach den Gleichgewichtsphasen zwischen den vergleichsweise hochoxidierten Phosphaten (P^{5+}) und den reduzierenden Metallsubstraten. Es überrascht deshalb, daß vor den in dieser Arbeit beschriebenen Ergebnissen detaillierte Untersuchungen der Gleichgewichtbeziehungen an Dreistoffsystemen Metall / Phosphor / Sauerstoff nur für Eisen vorlagen (Gleitner, 1991). Verbunden mit diesem Mangel fehlten auch systematische Untersuchungen zum Phasenbestand bei Phosphaten der Übergangsmetalle. An diesem Punkt knüpfen unsere eigenen Arbeiten an die vieler Vorgänger auf dem Gebiet der Festkörperchemie von Phosphaten an.

1.2 Zielsetzung der vorliegenden Arbeit

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit bestand die Zielsetzung unserer Untersuchungen hauptsächlich in der Suche nach besseren Wegen zur Synthese und Kristallisation von bereits bekannten wasserfreien Phosphaten. Damit sollten die in der Arbeitsgruppe Gruehn bereits bestehenden Erfahrungen (Gruehn & Schweizer, 1983; Plies, Kohlmann & Gruehn, 1989; Lenz & Gruehn, 1997) zum chemischen Transport erweitert, und die Tradition der Schäfer'schen Arbeiten auf eine neue Substanzklasse ausgedehnt werden. Daneben bestand auch die Hoffnung, durch verbesserte Präparationsvorschriften wohlausgebildete Kristalle zu erhalten, die eine kristallographische Untersuchung von Vertretern dieser Substanzklasse gestattet.

In diesem Zusammenhang sei angemerkt, daß trotz der enormen technischen Bedeutung verschiedener Phosphate häufig nur eine unzureichende chemische und physikalische Charakterisierung dieser Produkte vorliegt. So stand den bemerkenswerten optischen Eigenschaften von KTiOPO_4 als Frequenzverdoppler zu Beginn unserer Arbeiten die weitgehende Unkenntnis des "einfachen" Dreistoffsystems Titan / Phosphor / Sauerstoff gegenüber. Inzwischen sind von uns neben den schon länger bekannten Verbindungen TiP_2O_7 , TiPO_4 und $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ noch vier weitere Titanphosphate synthetisiert und zumindest teilweise strukturell charakterisiert worden (vgl. Abschn. 2.4.1 und 3.6). Diese Ergebnisse weckten die Hoffnung, daß mittels systematischer Gleichgewichtsuntersuchungen auch in anderen Systemen Metall / Phosphor / Sauerstoff noch eine ganze Reihe von neuen Phosphaten mit ungewöhnlichen Eigenschaften gefunden werden könnten. Im ersten Teil dieser Arbeit wird über entsprechende Synthesen, chemische Transportexperimente und Gleichgewichtsuntersuchungen in Dreistoffsystemen Metall / Phosphor / Sauerstoff berichtet. Die Arbeiten sind zwar im Detail noch nicht abgeschlossen, vermitteln jedoch inzwischen ein zusammenhängendes Bild der thermochemischen Situation und der präparativen Möglichkeiten. Es sei an dieser Stelle betont, daß "einfache" wasserfreie Phosphate der Übergangsmetalle, also solche die nur eine Sorte Metall enthalten, den Schwerpunkt der Untersuchungen bilden. Quaternäre oder noch komplizierter zusammengesetzte Phosphate, wie sie aus den Arbeiten von Raveau bekannt sind (Rao & Raveau, 1998) und die zusätzlich auch die elektropositiven Metallen der ersten und zweiten Hauptgruppe enthalten, werden nicht betrachtet.

Der chronologischen Entwicklung folgend werden im zweiten Teil der vorliegenden Habilitationsschrift die Ergebnisse von kristallchemischen und physikalischen Untersuchungen an wasserfreien Phosphaten vorgestellt. Die Fülle der inzwischen von uns bearbeiteten Kristallstrukturen erlaubt hier nur die Behandlung einiger ausgewählter Beispiele, zur Veranschaulichung der besonderen kristallchemischen Eigenschaften von wasserfreien Phosphaten.

Im Unterschied dazu stehen die Untersuchungen zur Farbe und zum magnetischen Verhalten von wasserfreien Phosphaten erst am Anfang. In den jeweiligen Abschnitten werden deshalb erste interessante Ergebnisse vorgestellt und Perspektiven für weitere Forschungen aufgezeigt.

Präparation

2.1 Vorbemerkungen

Die klassischen Methoden der präparativen Festkörperchemie stoßen bei der Synthese von wasserfreien Phosphaten häufig an ihre Grenzen. So ist die direkte Umsetzung von Metalloxiden mit Phosphor(V)-oxid nur in Ausnahmefällen der geeignete Weg zur Darstellung von wasserfreien Phosphaten. Hierfür gibt es mehrere Gründe. Phosphor(V)-oxid bildet bei erhöhten Temperaturen hochviskose Schmelzen, die zwar vielfach eine beachtliche Löslichkeit für Metalloxide zeigen (Jander & Blasius, 1979; Feltz & Unger, 1984), aber nur selten zu homogenen Proben abreagieren. Phosphate mit hohem Gehalt an P_4O_{10} , namentlich Ultraphosphate, besitzen zudem vergleichsweise niedrige Schmelzpunkte und neigen beim Erstarren zur Ausbildung von Gläsern, deren Rekristallisation nur schwer erreicht werden kann. So neigen bereits Metaphosphate wie $Zn_2P_4O_{12}$ zur Glasbildung beim Abkühlen der Schmelze (Rühl & Glaum, 1994). Im Unterschied dazu kann die Synthese und Kristallisation wasserfreier Phosphate mit einem mittleren Verhältnis $1/2 \leq M : P \leq 2$ vielfach über deren Schmelzen erfolgen (Shoemaker, Anderson & Kostiner, 1974). Dennoch gibt es zahlreiche Beispiele für Phosphate, die, ohne zu schmelzen, bei höheren Temperaturen unter Abspaltung von P_4O_{10} zersetzt werden. Als Beispiele seien hier nur α - $CrPO_4$ und $RhPO_4$ angeführt.

Weitere, generell mit Festkörperreaktionen verbundene Mängel und Nachteile sind auch bei der Synthese von wasserfreien Phosphaten anzutreffen. Dazu gehören der Verbleib von Verunreinigungen der Edukte in den Produkten und niedrige Geschwindigkeiten für die diffusionskontrollierten Reaktionen. Auch sind Kristalle ausreichender Größe und Qualität für weitergehende Untersuchungen der Phosphate auf diesem Weg nur schwer zugänglich. Im vorliegenden Kapitel zur Präparation wasserfreier Phosphate soll erläutert werden, wie sich

die beschriebenen Schwierigkeiten in vielen Fällen umgehen bzw. vermeiden lassen. Heterogene Reaktionen zwischen Phosphatbodenkörpern und gasförmigen Mineralisatoren oder auch Transportmitteln spielen dabei die zentrale Rolle. Zuvor sollen allerdings einige Erfahrungen zusammengefaßt werden, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit bei der "naßchemischen" Synthese von Phosphaten bzw. entsprechenden Vorläuferverbindungen gesammelt wurden. Durch geschickte Wahl der Edukte sowie der Reaktionsbedingungen lassen sich so in vielen Fällen bereits einphasige Reaktionsprodukte ohne die genannten Probleme erhalten.

2.2 "Naßchemische" Darstellung von Phosphaten

Unter dem Begriff "naßchemische" Darstellung wird im folgenden die Umsetzung geeigneter Ausgangsverbindungen für die Synthese von Phosphaten in wässriger Umgebung verstanden. Im weiteren Sinne gehört dazu, entsprechend den Syntheseschritten, auch noch das Entwässern der so dargestellten wasserhaltigen Precursoren, sowie deren Trocknung und Rekristallisation bei erhöhten Temperaturen an Luft. Hieraus folgt, daß "naßchemisch" Phosphate zugänglich sind, die unter den genannten Bedingungen durch Feuchtigkeit und/oder Luftsauerstoff nicht oxidiert werden.¹⁾

Breite Anwendung zur Synthese von Phosphaten der Übergangsmetalle hat das Eindampfen homogener Lösungen der Komponenten gefunden (vgl. Tabelle 2.1). Bewährt haben sich dabei auf einen bestimmten Gehalt eingestellte, salpetersaure Lösungen der Metalle sowie H_3PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ oder $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ als Quelle für P_4O_{10} . Es erwies sich im allgemeinen als günstig für eine vollständige Umsetzung, nach dem Eindampfen den Rückstand für ein bis zwei Tage bei Temperaturen zwischen 200 und 300°C zu tempern. Beim nachfolgenden vollständigen Entwässern und Glühen werden schließlich auch die als Zwischenprodukte entstehenden Nitrate und Ammoniumverbindungen zersetzt. Zurück bleiben nur die nichtflüchtigen Phosphate. Deren Rekristallisation erfordert häufig längere thermische Behandlung. Die beschriebene Methode beschränkt sich allerdings auf Phosphate von

1) Im folgenden werden solche Phosphate als "volloxydiert" bezeichnet, die weder beim Glühen an Luft, noch unter dem Einfluß von erhöhten Chlordrücken in Quarzglasampullen (in nennenswertem Umfang) oxidiert werden (z. B.: TiP_2O_7 , NbOPO_4 , CrPO_4 , $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, FePO_4).

Metallen in solchen Oxidationsstufen, die unter Atmosphärenbedingungen stabil gegen Oxidation sind. Zu beachten ist auch die reduzierende Wirkung von NH_3 beim Eindampfen und nachfolgendem thermischen Abbau der Precursoren. So führt die Synthese von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ aus Rhodium(III)-nitrat und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ immer zu Produkten, welche durch Rh-Metall verunreinigt sind, während die Verwendung von H_3PO_4 als " P_4O_{10} -Quelle" reines $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ liefert (Görzel, 1997). Ähnliches gilt auch für die Synthese anderer Edelmetallphosphate wie PtP_2O_7 und $\text{Pd}(\text{PO}_3)_2$ (Görzel, 1997).

Die Hydrolyse von Metallhalogeniden in Phosphorsäure bietet sich insbesondere zur Synthese von Phosphaten mit Elementen der IV. und V. Haupt- und Nebengruppe an, da hier wegen der Schwerlöslichkeit entsprechender Phosphate kein Eindampfen homogener Lösungen möglich ist. Als Beispiel sei nur die Synthese von TiP_2O_7 aus TiCl_4 und H_3PO_4 über die Zwischenstufe $\text{H}_2\text{TiP}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ erwähnt (Winkler & Thilo, 1966). Weitere Beispiele für die Fällung schwerlöslicher Vorläuferverbindungen zur Synthese von Phosphaten sind die Darstellung von $\alpha\text{-CrPO}_4$ durch Reduktion von phosphorsaurer CrO_3 -Lsg. mit Hydrazin (Brauer, 1981) oder auch von NbOPO_4 aus schwefelsaurer Nb_2O_5 -Lsg. (Kaiser, 1979). Die Fällung von $\text{NH}_4\text{MPO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}$, (Müller, 1978) mit nachfolgendem Verglühen zu $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ist aus der gravimetrischen Analyse bereits lange bekannt. Weitere Einzelheiten sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt. Für Details zu den einzelnen Synthesen wird auf die Originalliteratur verwiesen.

Tabelle 2.1 Zusammenstellung von "naßchemisch" zugänglichen Phosphaten, deren Synthese im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmalig erprobt bzw. überprüft wurde.

Phosphat	Bemerkungen
$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ u. $\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	Fällung von $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Glühen ¹⁾ , Eindampfen einer Lsg. von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ u. Glühen des Rückstandes ^{2, 23)}
AlPO_4 , GaPO_4 , InPO_4	Eindampfen von Lsgg. der Metall(III)-nitrate mit $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ u. Glühen des Rückstandes ³⁾
SiP_2O_7	Hydrolyse von SiCl_4 in H_3PO_4 und Glühen des Niederschlags ⁵⁾ ; Synthese aus SiO_2 und P_4O_{10} liefert aber bessere Ergebnisse ⁴⁾
GeP_2O_7	Hydrolyse von GeCl_4 in H_3PO_4 und Glühen des Niederschlags ⁵⁾
SnP_2O_7	Hydrolyse von SnCl_4 in H_3PO_4 und Glühen des Niederschlags ⁵⁾
TiP_2O_7	Hydrolyse von TiCl_4 in H_3PO_4 liefert $\text{H}_2\text{TiP}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dieses wird bei 800°C verglüht ^{4, 6, 7)}

Fortsetzung von Tab. 2.1

ZrP ₂ O ₇	Hydrolyse von ZrCl ₄ in H ₃ PO ₄ liefert H ₂ ZrP ₂ O ₈ ·H ₂ O, dieses wird bei 800°C verglüht ^{6, 8)}
α-VOPO ₄	Eindampfen einer Lsg. aus (NH ₄) ₂ HPO ₄ , NH ₄ VO ₃ und HNO ₃ und Tempern 190°C (16 h), 550°C (24 h) ^{5, 9)}
NbOPO ₄	Fällung aus schwefelsaurer Lsg. von Nb ₂ O ₅ mit H ₃ PO ₄ und Glühen des Niederschlags ¹⁰⁾
α-CrPO ₄	Fällung von CrPO ₄ · 3,5 H ₂ O durch Reduktion phosphorsaurer CrO ₃ -Lsg. und Verglühen des Niederschlags ^{11, 12, 13)}
β-CrPO ₄	Eindampfen einer Lsg. von Chrom(III)-nitrat und (NH ₄) ₂ HPO ₄ u. Glühen des Rückstandes ^{14, 15)} ; die β-Form enthält nach unseren Ergebnissen immer geringe Mengen an α-CrPO ₄
(Cr _{1-x} In _x)PO ₄ , x ≥ 0,6	Eindampfen einer Lsg. von Chrom(III)-nitrat, Indium(III)-nitrat u. (NH ₄) ₂ HPO ₄ , Glühen des Rückstandes; Mischkristallreihe mit CrVO ₄ -Struktur, für x < 0,6 liegt (Cr _{0,4} In _{0,6})PO ₄ neben α-CrPO ₄ vor ¹⁶⁾
Cr ₄ (P ₂ O ₇) ₃	Eindampfen einer Lsg. von Chrom(III)-nitrat u. (NH ₄) ₂ HPO ₄ , Glühen des Rückstandes ³⁾
Cr(PO ₃) ₃ (C-Typ)	Eindampfen einer Lsg. von Chrom(III)-nitrat u. (NH ₄) ₂ HPO ₄ , Glühen des Rückstandes ³⁾
A ₃ Cr ₄ (PO ₄) ₆ (A = Mg, Cu, Zn)	Eindampfen einer Lsg. der Metallnitratre u. (NH ₄) ₂ HPO ₄ , Glühen des Rückstandes ^{3, 17)}
A ₃ In ₄ (PO ₄) ₆ (A = Co, Ni, Zn)	Eindampfen einer Lsg. der Metallnitratre u. (NH ₄) ₂ HPO ₄ , Glühen des Rückstandes ³⁾
Cu ₃ In ₂ (PO ₄) ₄	Eindampfen einer Lsg. von Kupfer(II)-nitrat, Indium(III)-nitrat u. (NH ₄) ₂ HPO ₄ , Glühen des Rückstandes ³⁾
Mo ₂ P ₄ O ₁₅	Direkte Umsetzung von MoO ₃ und (NH ₄) ₂ HPO ₄ ¹⁹⁾
Mo ₂ P ₂ O ₁₁ · 3 H ₂ O	Fällung durch Hydrolyse einer Lösung von MoO ₃ in konz. H ₃ PO ₄ ^{13, 18, 19)}
Mn ₃ (PO ₄) ₂ , Mn ₂ P ₂ O ₇ u. Mn ₂ P ₄ O ₁₂	Eindampfen entsprechender Lsgg. von Mangan(II)-nitrat u. (NH ₄) ₂ HPO ₄ , Glühen des Rückstandes ²⁾
MnPO ₄ ·H ₂ O	Eindampfen einer wässrigen Suspension aus Mn ₂ O ₃ u. H ₃ PO ₄ (5% Überschuß); u. U. ist mehrfaches Aufnehmen des Trockenrückstandes mit Wasser und Eindampfen bis zur vollständigen Umsetzung notwendig ^{20, 21)}
Mn(PO ₃) ₃	Langsames Eindampfen einer wässrigen Suspension aus Mn ₂ O ₃ u. H ₃ PO ₄ (5% Überschuß) 190°C (24 h), 460°C (48 h), 640°C (72 h) ^{21, 22)}
FePO ₄	Eindampfen einer Lsg. von Eisen(III)-nitrat u. (NH ₄) ₂ HPO ₄ , Glühen des Rückstandes ¹³⁾
Fe(PO ₃) ₃	Eindampfen einer Lsg. von Eisen(III)-nitrat u. (NH ₄) ₂ HPO ₄ , Glühen des Rückstandes ²³⁾
Co ₃ (PO ₄) ₂ , Co ₂ P ₂ O ₇ u. Co ₂ P ₄ O ₁₂	Eindampfen entsprechender Lsgg. von Cobalt(II)-nitrat u. (NH ₄) ₂ HPO ₄ , Glühen des Rückstandes ²⁴⁾

Fortsetzung von Tab. 2.1

RhPO_4 u. $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$	Eindampfen entsprechender Lsgg. von Rhodium(III)-nitrat u. H_3PO_4 , Glühen des Rückstandes ^{16, 25)}
$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ u. $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	Eindampfen entsprechender Lsgg. von Nickel(II)-nitrat u. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Glühen des Rückstandes ²⁶⁾
$\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Pd}(\text{PO}_3)_2$	Eindampfen einer Lsg. von Palladium(II)-nitrat u. H_3PO_4 , vorsichtiges Tempern des Rückstandes ¹⁶⁾
$\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ u. $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	Eindampfen entsprechender Lsgg. von Kupfer(II)-nitrat u. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Glühen des Rückstandes ^{23, 27 - 35)}
$(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ u. $(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	Eindampfen entsprechender Lsgg. von Kupfer(II)-nitrat, Magnesium- bzw. Zink-nitrat u. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Glühen des Rückstandes ²³⁾
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ u. $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$	Eindampfen entsprechender Lsgg. von Zink(II)-nitrat und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Glühen des Rückstandes ^{27, 36)}
$\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$	Eindampfen einer Lsg. von Cadmium(II)-nitrat u. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (4% Überschuß) zur Trockenheit, Tempern des Rückstandes im Pt-Tiegel bei 400°C, 4d ²⁷⁾
$\text{Hg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Eindampfen einer Lsg. von Quecksilber(II)-nitrat u. H_3PO_4 (geringer Überschuß) im Quarzglasiegel, Tempern des Rückstandes bei 620°C (3d) ^{27, 37)}
UP_2O_7	Erhitzen von $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ u. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ in stöchiometrischem Verhältnis, anschließend Tempern an Luft bei 970°C ^{8, 38)}
UP_4O_{12}	aus Uranyl-nitrat-Lsg. + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Trocknen (110°C) und Glühen (900°C) ⁴⁾

¹ (Müller, 1978), ² (Gerk, 1996), ³ (Gruß, 1998), ⁴ (Kostencki, 1997), ⁵ (Kaiser, 1996), ⁶ (Winkler & Thilo, 1966), ⁷ (Reinauer, 1998), ⁸ (Droß, 1997), ⁹ (Droß, 1998), ¹⁰ (Kaiser, 1990), ¹¹ (Brauer, 1981), ¹² (Glaum, Gruehn, Möller, 1986), ¹³ (Glaum, 1990), ¹⁴ (Attfield, Battle & Cheetham, 1985), ¹⁵ (Kinomura, Muto & Koizumi, 1982), ¹⁶ (Görzel, 1997), ¹⁷ (Gruß, 1995), ¹⁸ (Schulz, 1955), ¹⁹ (Lenz, 1995), ²⁰ (Lightfoot, Cheetham & Sleight, 1987), ²¹ diese Arbeit, ²² (Bagieu-Beucher, 1978), ²³ (Weil, 1996), ²⁴ (Schmidt, 1998), ²⁵ (Rittner & Glaum, 1994), ²⁶ (Blum, 1997), ²⁷ (Weil, 1998), ²⁸ (Özalp, 1993), ²⁹ (Trappe, 1994), ³⁰ (Brunel-Laügt & Guitel, 1977), ³¹ (Brunel-Laügt, Durif & Guitel, 1978), ³² (Forsyth, Wilkinson, Paster & Effenberger, 1990), ³³ (Robertson & Calvo, 1968), ³⁴ (Effenberger, 1990), ³⁵ (Laügt, Guitel, Tordjman & Bassi, 1972), ³⁶ (Rühl & Glaum, 1994), ³⁷ (Weil & Glaum, 1997), ³⁸ (Kirchner et al., 1963)

2.3 Reduktion von "volloxydierten" Phosphaten

Sollen Phosphate mit Metallen in vergleichsweise niedrigen Oxidationsstufen ("reduzierte" Phosphate) erhalten werden, so ist bei deren Synthese auf Ausschluß von Sauerstoff und, je nach Reduktionswirkung, auch auf Ausschluß von Feuchtigkeit zu achten. Als Reduktionsmittel für die einfacher zugänglichen (s. o.) "volloxydierten" Phosphate wurde in der Vergangenheit gelegentlich Wasserstoff oder Kohlenmonoxid angewendet (z. B.: Bamberger et al., 1991). Auch die Reduktion von Phosphaten auf elektrochemischem Wege wurde schon beschrieben (Hartmann & Mässing, 1951; Hartmann & Conrad, 1937). Einen einfacheren und allgemeiner anwendbaren Zugang zu "reduzierten" Phosphaten bietet allerdings die von uns benutzte Reaktion "volloxydierter" Phosphate mit Metall, Phosphid oder Phosphor in geschlossenen Quarzglasampullen. Als Reaktionsvermittler ("Mineralisator") können wenige Milligramm Iod oder Quecksilberhalogenid verwendet werden. Die Verwendung der stärker oxidierenden Halogene Brom und Chlor als Mineralisatoren verbietet sich natürlich bei der Synthese von "reduzierten" Phosphaten. Je nach Reaktivität der eingesetzten Phosphate, der Flüchtigkeit der entstehenden Metallhalogenide und der thermischen Stabilität der angestrebten Produkte können die benötigten Reaktionstemperaturen zwischen 600 und 1200°C liegen. Die obere Grenze der Temperatur ist durch die Belastbarkeit der Quarzglasampullen gegeben. Häufig ist im direkten Anschluß an die Umsetzung der Edukte im Sinne einer Eintopfreaktion auch noch die Kristallisation und Reinigung der Phosphate über chemischen Transport möglich. Einige Beispiele (Tabelle 2.2) sollen zur Veranschaulichung dienen.

Tabelle 2.2 Reduktion von "volloxydierten" Phosphaten mit Phosphid, Metall oder Phosphor mit anschließendem Chemischer Transport (CT) im Temperaturgefälle, VRk Vorreaktion, TM Transportmittel.

Reaktion	Bemerkungen
$4 \text{TiP}_2\text{O}_{7,s} + 4 \text{TiO}_{2,s} + \text{TiP}_s \rightarrow 9 \text{TiPO}_{4,s}$	VRk bei 900°C, 24 h; CT 1000 \rightarrow 900°C, TM 100 mg Iod ^{1, 2)}
$4 \text{VOPO}_{4,s} + \text{VP}_s \rightarrow 5 \text{VPO}_{4,s}$	VRk bei 550°C, 24 h dann 900°C, 24 h; CT 1000 \rightarrow 900°C, TM 100 mg Iod mit geringem VP-Überschuß ²⁾
$7 \text{CrPO}_{4,s} + \text{CrP}_s \rightarrow 4 \text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_{7,s}$	VRk bei 900°C, 24 h; CT 1050 \rightarrow 950°C, TM 100 mg Iod ^{2, 3)}
$7 \text{FePO}_{4,s} + \text{FeP}_s \rightarrow 4 \text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_{7,s}$	VRk bei 900°C, 24 h; CT 1050 \rightarrow 950°C, TM 100 mg Iod mit geringem FeP-Überschuß ^{2, 3)}

Fortsetzung von Tab. 2.2

$\text{VOPO}_{4,s} + \text{V}_s \rightarrow \text{V}_2\text{OPO}_{4,s}$	VRk bei 550°C, 24 h dann 900°C, 24 h; CT 1000 → 900°C, TM 100 mg Iod mit geringem V-Überschuß ^{2, 4)}
$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_{2,s} + \text{Cu}_s \rightarrow 2 \text{Cu}_2\text{PO}_{4,s}$	Rk bei 500°C, 48 h; 50 mg Iod als Mineralisator ^{9, 10)}
$2 \text{CrPO}_{4,s} + \text{Cr}_s \rightarrow \text{Cr}_3(\text{PO}_4)_{2,s}$	CT 1200 → 1100°C, TM 10 mg Iod mit geringem Cr-Überschuß ^{5, 6)}
$6 \text{CrPO}_{4,s} + \text{Cr}_s \rightarrow \text{Cr}_7(\text{PO}_4)_{6,s}$ oder $1/2 \text{Cr}_2\text{O}_{3,s} + 45/8 \text{CrPO}_{4,s} + 3/8 \text{CrP}_s \rightarrow \text{Cr}_7(\text{PO}_4)_{6,s}$	VRk bei 950°C, 48 h; CT 1050 → 950°C, TM 100 mg Iod mit geringem Überschuß an Cr od. CrP ⁷⁾
$4/3 \text{Fe}(\text{PO}_3)_{3,s} + 2/3 \text{Fe}_s \rightarrow \text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12,s}$	VRk bei 700°C, 24 h; CT 850 → 750°C, TM 100 mg Iod mit sehr geringem Überschuß an Fe ⁸⁾
$12/5 \text{NbOPO}_{4,s} + 1/4 \text{P}_{4,g} \rightarrow \text{Nb}_2(\text{PO}_4)_{3,s} + 2/5 \text{NbP}_s$	VRk bei 550°C, 48 h; CT 700 → 600°C, TM 200 mg Iod mit geringem Überschuß an Phosphor ¹¹⁾
$14 \text{CrPO}_{4,s} + 1/2 \text{P}_{4,g} \rightarrow \text{Cr}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_{4,s} + 4 \text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_{7,s}$	VRk bei 950°C, 48 h; CT 1050 → 950°C, TM 100 mg Iod mit geringem Überschuß an Phosphor ¹²⁾

¹⁾ (Glaum & Gruehn, 1990), ²⁾ (Glaum, 1990), ³⁾ (Glaum, Walter-Peter, Özalp, Gruehn 1991), ⁴⁾ (Glaum & Gruehn, 1989), ⁵⁾ (Glaum & Schmidt, 1997), ⁶⁾ (Schmidt, 1998), ⁷⁾ (Glaum, 1993), ⁸⁾ (Weil, 1996), ⁹⁾ (Özalp, 1993), ¹⁰⁾ (Etheredge & Hwu, 1995), ¹¹⁾ (Kaiser, 1990), ¹²⁾ (Glaum, 1992)

In der angegebenen Weise können die "reduzierten" Phosphate im allgemeinen sehr sauber erhalten werden. Die wohlkristallisierten Proben sind bei mäßigen Temperaturen ungewöhnlich beständig, d. h. kinetisch stabil gegen Oxidation durch heiße Salpetersäure oder auch Luftsauerstoff. Letzteres ist insbesondere für die weitere Charakterisierung der Proben von großem Vorteil.

2.4 Dreistoffsysteme Metall / Phosphor / Sauerstoff

Die im vorstehenden Abschnitt beschriebenen Umsetzungen werfen natürlich die allgemeine Frage nach den Gleichgewichtsbeziehungen in Systemen Metall / Phosphor / Sauerstoff auf. Welche Phosphate und Phosphide koexistieren miteinander? Können wasserfreie Phosphite oder andere Phosphate von Übergangsmetallen mit Phosphor in einer Oxidationsstufe kleiner +5 synthetisiert werden? Lassen sich außer $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}$ (Hadenfeld & Vollert, 1988) und $\text{Zr}_3\text{PO}_{1-x}$ ($x \approx 0,58$) (Ahlzen & Rundqvist, 1990) weitere Oxid-Phosphide der Übergangsmetalle darstellen? Das ist nur eine kleine Auswahl an Fragen, die mit der systematischen Untersuchung der Gleichgewichtsbeziehungen in Zusammenhang stehen. Zu Beginn unserer Arbeiten stellten wir fest, daß in der Literatur, abgesehen vom System Fe / P / O (Gleitzer, 1991), kaum Informationen über die entsprechenden Phasendiagramme zu finden sind. Vom präparativen und thermochemischen Interesse abgesehen, überrascht diese Lücke umso mehr, als Phosphate zum Korrosionsschutz (Ullmann, 1958) unterschiedlicher Metalle verwendet werden, das Redoxverhalten der Phosphate, Gleichgewichtsbeziehungen und möglicherweise auftretende Verbindungen aber nicht bekannt sind.

Aus den genannten Gründen haben wir eine systematische Untersuchung verschiedener Dreistoffsysteme Metall / Phosphor / Sauerstoff durchgeführt. Unser Schwerpunkt lag bei den 3d-Metallen. Daneben sind auch die Systeme M / P / O mit M = Nb, Mo, W eingehend bearbeitet worden. Die Ergebnisse der Umsetzung von "volloxidierten" Phosphaten mit den genannten Reduktionsmitteln lassen sich am übersichtlichsten in Gibbs'schen Phasendreiecken mit den Komponenten Metall, Phosphor und Sauerstoff darstellen. Die Darstellung der Gleichgewichtsbeziehungen in den Phasendreiecken veranschaulicht nicht nur die jeweils existierenden Phosphate, sondern liefert auch wichtige Anhaltspunkte zum Verständnis der in chemischen Transportexperimenten auftretenden Gleichgewichtsphasen (vgl. Abschn. 2.5).

Neben der Vorstellung unserer Ergebnisse soll die Gelegenheit auch zur Zusammenstellung aller bislang charakterisierten wasserfreien Phosphate der Übergangsmetalle genutzt werden.

Vor einer Diskussion der für verschiedene Systeme beobachteten Gleichgewichtsbeziehungen sind einige Bemerkungen zur graphischen Darstellung der Dreiecke notwendig.

- Konventionsgemäß steht die elektronegativste Komponente, in diesem Fall Sauerstoff, an der oberen Spitze des Dreiecks, die elektropositivste, das Metall, links unten.
- Experimentell nachgewiesene Gleichgewichtsbodenkörper sind durch schwarze Punkte markiert, entsprechende Gleichgewichtsbeziehungen als durchgezogene Linien. P_4O_{10} , P_4O_6 sowie verschiedene Phosphide und Phosphate, die bei den Temperaturen der Gleichgewichtsexperimente nicht als Bodenkörper vorliegen, sind durch offene Kreise markiert. Noch nicht abschließend gesicherte Phasenbeziehungen sind gestrichelt gezeichnet.
- Die zweidimensionale Dreiecksdarstellung repräsentiert einen isothermen Schnitt durch ein trigonales Prisma, dessen Höhe die Temperatur angibt. Der Verlauf der Gleichgewichtslinien ist nicht unabhängig von der Temperatur!
- Streng gilt der Verlauf der Gleichgewichtslinien nur dann, wenn der Dampfdruck aller im System auftretenden Phasen vernachlässigbar klein ist.

Als praktische Grenze kann hier die Verdampfung von weniger als einem Prozent der Einwaage angesehen werden. Der Anteil der Gasphase an der Elementbilanz läge damit im Bereich der Einwaagefehler bei typischen Gleichgewichtsexperimenten (Einwaagen von 100 - 500 mg) und auch im Rahmen der Nachweisgenauigkeit von einzelnen Phasen in mehrphasigen Gemengen mittels Guinier-Aufnahmen. Insbesondere für die Bereiche in den Phasendreiecken mit sehr hohem Gehalt an Phosphor und/oder P_4O_{10} können die Gleichgewichtslinien nur noch orientierenden Charakter haben. Je nach Reaktivität des betrachteten Metalls kann auch eine Reaktion mit dem SiO_2 der Ampullenwand beobachtet werden, was zu einer vierten Komponente im System führt.

Trotz der genannten Einschränkungen ist die Darstellung von Gleichgewichtsbeziehungen in Gibbs'schen Phasendreiecken die übersichtlichste Form zur zusammenfassenden Veranschaulichung der experimentellen Ergebnisse. In den nachfolgend zusammengestellten Phasendreiecken sind meist nur die durch (eigene) experimentelle Arbeiten gesicherten Phasen und Gleichgewichtsbeziehungen aufgeführt. In den Tabellen in Abschn. 2.4.1 bis 2.4.13 sind dagegen alle literaturbekannten Phosphate kritisch gesichtet.

2.4.1 Titan / Phosphor / Sauerstoff

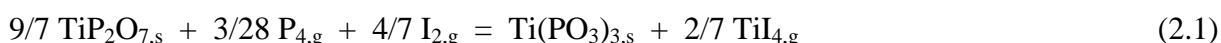
Eine Übersicht der bislang beschriebenen und kristallographisch charakterisierten Titanphosphate gibt Tabelle 2.3. Bekannt sind Phosphate des drei- und vierwertigen Titans, sowie Gemischtvalente. Von Zirkonium und Hafnium sind dagegen nur Phosphate mit M^{4+} bekannt. Ungewöhnlich ist das Zirkonoxid-phosphid Zr_3PO_{1-x} (Ahlzen & Rundqvist, 1990) als einer der wenigen Vertreter dieser Substanzklasse.

Tabelle 2.3 Wasserfreie Phosphate von Titan, Zirkonium und Hafnium.

Titan(III):	$TiPO_4$ (Glaum & Gruehn, 1992); $Ti(PO_3)_3$ (Harrison, Gier & Stucky, 1994)
Titan(III, IV):	$Ti_9O_4(PO_4)_8$ (R3); $Ti_{18}O_{13}(PO_4)_{14}$ (R2); $Ti_9O_8(PO_4)_7$ (R1) ¹⁾ (Reinauer, Glaum & Gruehn, 1994; Reinauer, 1998)
Titan(IV):	$Ti_5O_4(PO_4)_4$ (Reinauer & Glaum, 1998; Reinauer, 1998); TiP_2O_7 (Kostencki, 1997)
Zirkonium(IV) u. Hafnium (IV):	Zr_3PO_{1-x} (Ahlzen & Rundqvist, 1990); $Zr_2O(PO_4)_2$ (Gebert & Tillmanns, 1975); ZrP_2O_7 (Khosrovani, Korhuis, Sleight & Vogt, 1996), $Zr(PO_3)_4$ (Gorbunova, Ilyukhin, Kuznetsova, Lavrov & Linde, 1976; Gorbunova, Ilyukhin, Kuznetsova, Lavrov & Linde, 1977)
	HfP_2O_7 (Völlenkle, Wittmann & Nowotny, 1963)

¹ Strukturelle Überlegungen und magnetische Messungen an den isotypen Chrom(III)-Titan(IV)-oxidphosphaten legen für R1 die Zusammensetzung $Ti_{31}O_{24}(PO_4)_{24}$ und für R2 die Zusammensetzung $Ti_{95}O_{72}(PO_4)_{72}$ nahe (Reinauer, 1998).

Die Synthese von $TiPO_4$ gelingt durch Komproportionierung von TiP mit entsprechenden Gemengen von TiO_2 und TiP_2O_7 (Tab. 2.2). Die direkte Reduktion von TiP_2O_7 mit Phosphor zu $Ti(PO_3)_3$ ist dagegen prinzipiell nicht möglich. Das Tris(metaphosphat) entsteht nur bei gleichzeitiger Bildung von TiI_4 (Gl. 2.1).



Die gemischtvalenten Titan(III, IV)-phosphate R1, R2 und R3 (zur Stöchiometrie vgl. Tabelle 2.3) entstehen über Komproportionierungsreaktionen von $TiPO_4$ mit TiO_2 und TiP_2O_7 (Reinauer & Glaum, 1998; Reinauer, 1998).

Versuche zur Synthese von bisher unbekanntem wasserfreien Phosphaten des zweiwertigen Titans (z. B.: " $Ti_2P_2O_7$ ") führten in Übereinstimmung mit den in Abb. 2.1 dargestellten

Gleichgewichtsbeziehungen zu TiO_{2-x} (TiO_2 an der unteren Phasengrenze), TiPO_4 und Phosphordampf (Gl. 2.2). Offenbar wird P^{5+} leichter zu P^0 reduziert, als Ti^{3+} zu Ti^{2+} .

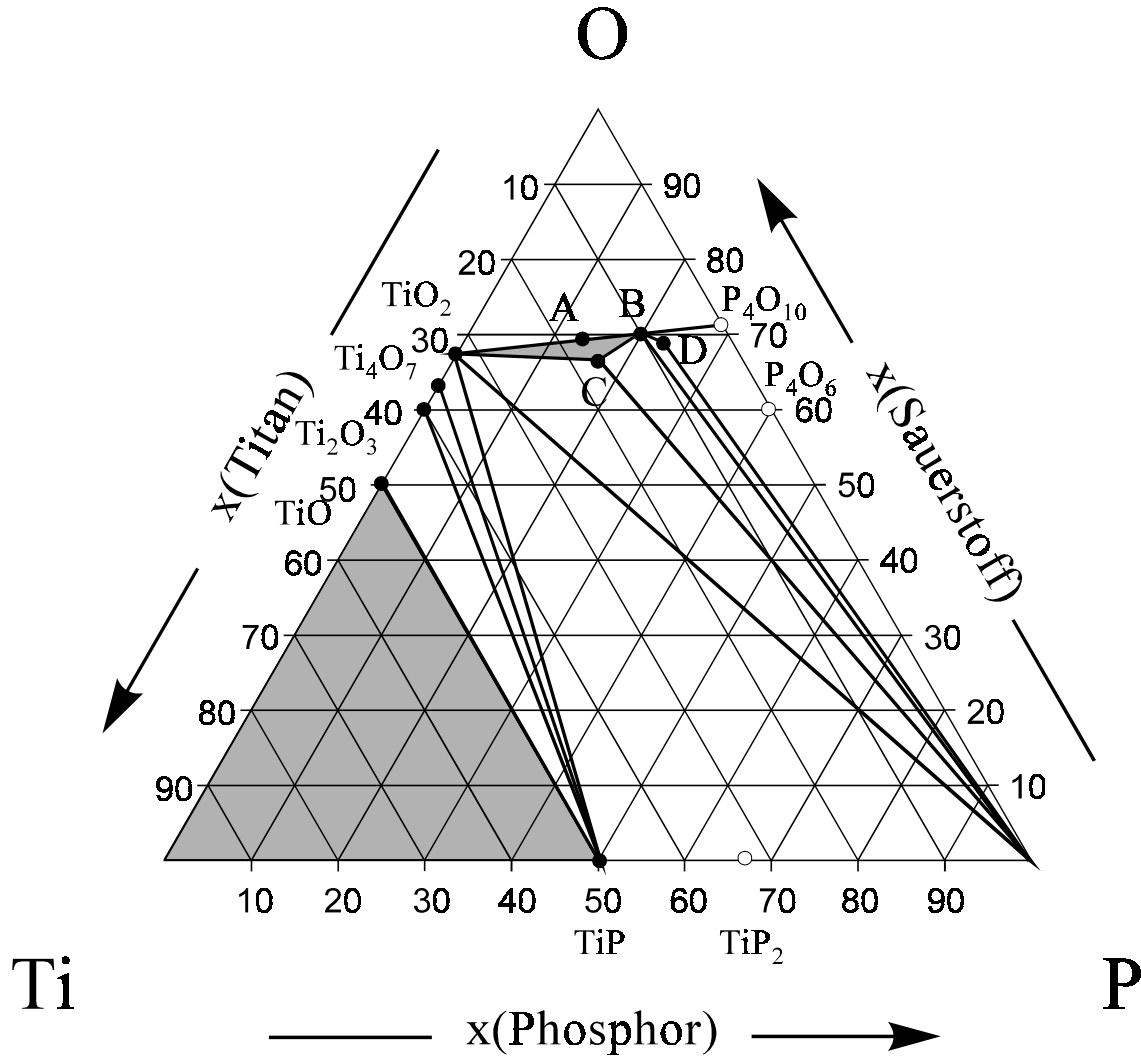


Abb. 2.1 Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem Titan/Phosphor/Sauerstoff bei 900°C (Glaum, 1990). **A** $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$, **B** TiP_2O_7 , **C** TiPO_4 , **D** $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$. Im grau unterlegten Teilbereich $\text{Ti}/\text{TiP}/\text{TiO}$ wurden keine Experimente durchgeführt. Die Phasenverhältnisse im ebenfalls grau unterlegten Teilbereich $\text{TiO}_2/\text{TiPO}_4/\text{TiP}_2\text{O}_7$ sind in der folgenden Abbildung 2.2 vergrößert dargestellt.

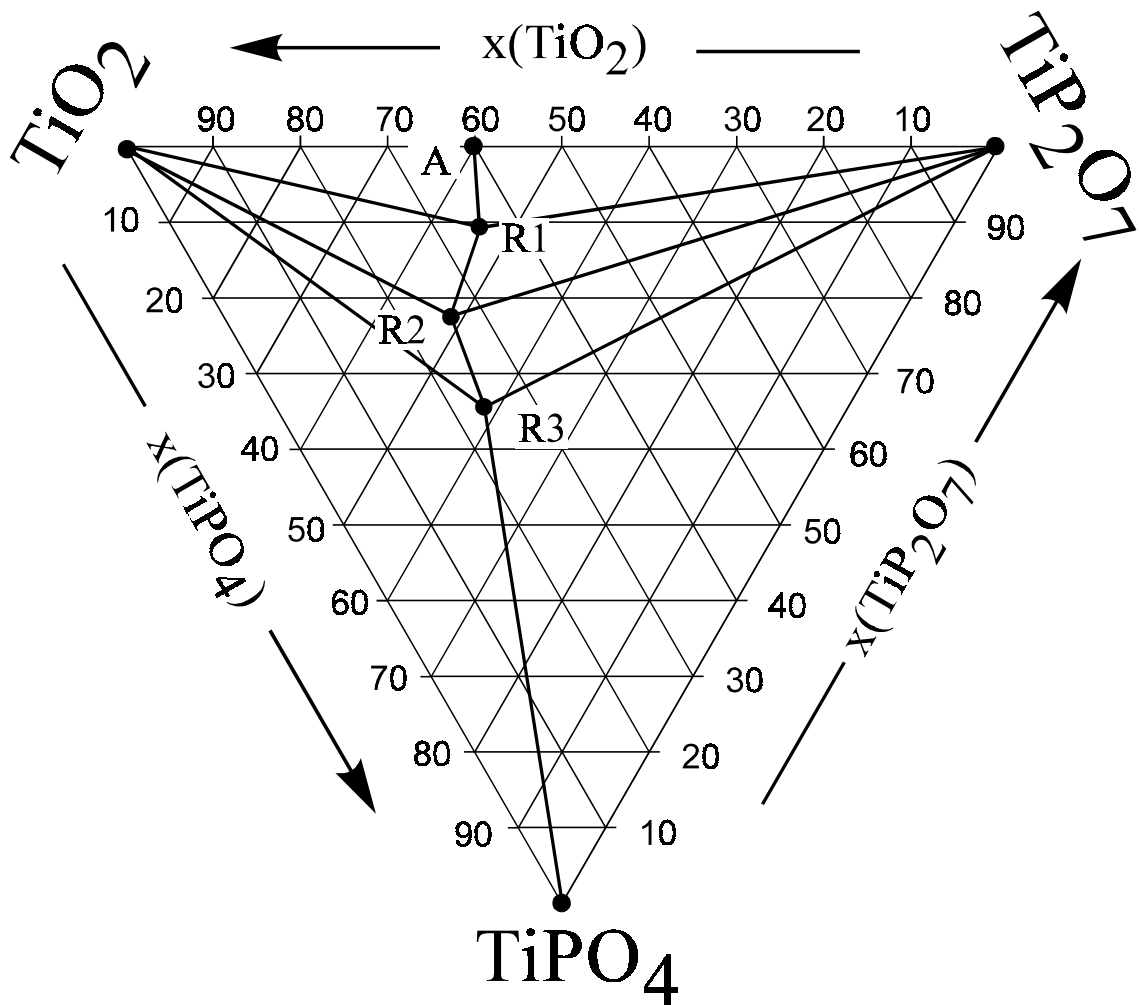


Abb. 2.2 Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem $\text{TiO}_2/\text{TiPO}_4/\text{TiP}_2\text{O}_7$ bei 900°C (Reinauer, Glaum & Gruehn, 1994; Reinauer, 1998). **A** $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$, **R1** $\text{Ti}_{31}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$, **R2** $\text{Ti}_{19}\text{O}_{72}(\text{PO}_4)_{72}$, **R3** $\text{Ti}_9\text{O}_4(\text{PO}_4)_8$.

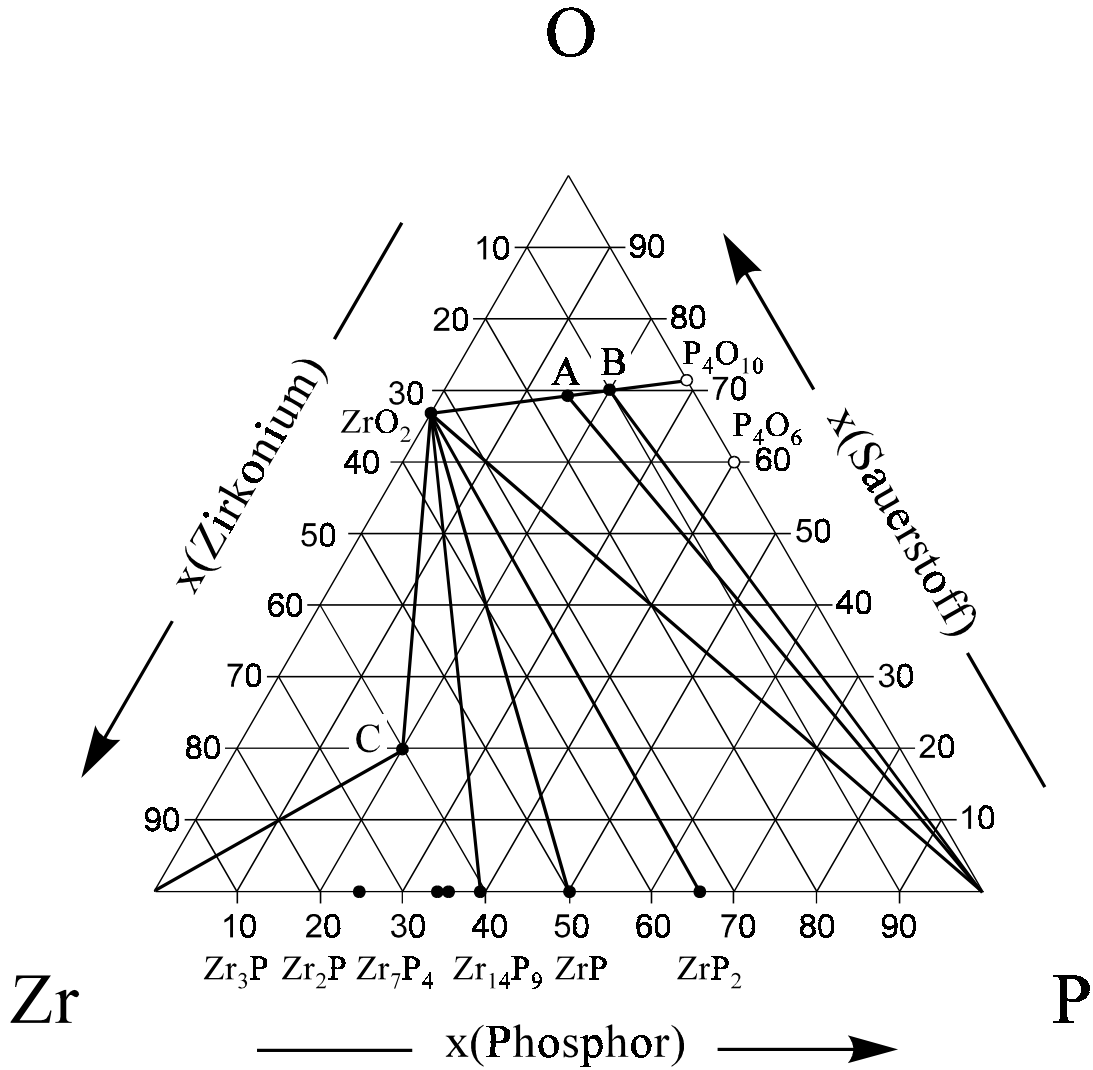


Abb. 2.3 Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem Zirkonium/Phosphor/Sauerstoff bei 950°C (Bender, 1997). **A** $Zr_2O(PO_4)_2$, **B** ZrP_2O_7 , **C** Zr_3PO_{1-x} . Die Phasenverhältnisse zwischen dem Oxid-Phosphid und den benachbarten Phosphiden konnten, bedingt durch starken Angriff auf die Wand der Quarzglasampullen bei entsprechenden Experimenten, noch nicht geklärt werden.

Ungewöhnlich ist im Vergleich zu den anderen untersuchten Systemen der große Bereich im Phasendreieck Tita/Phosphor/Sauerstoff, in dem TiO_{2-x} , TiP und Phosphordampf koexistieren. Hierin drückt sich die, selbst im Vergleich zu Phosphordampf, stark reduzierende Wirkung von Titan in Oxidationsstufen kleiner als +4 aus. Die Koexistenz der Magnéli-Phasen $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ (Gruehn & Seiwert, 1984; Andersson, Collen, Kuylenstierna & Magnéli, 1957; Hyde & Andersson, 1989) mit TiP wurde nicht für jede einzelne Phase experimentell nachgewiesen, kann aber als gesichert gelten (Glaum, 1990).

2.4.2 Zirkonium / Phosphor / Sauerstoff

Bei Untersuchungen zu den Phasengleichgewichten im System Zr / P / O (Bender, 1997) wurden die Zirkonium(IV)-phosphate $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ (Gebert & Tillmanns, 1975) und ZrP_2O_7 (Khosrovani, Korthuis, Sleight & Vogt, 1996) als Gleichgewichtsbodenkörper gefunden. Es liegen keine Hinweise vor auf Zirkoniumphosphate mit dem Metall in Oxidationsstufen kleiner +4. Allerdings wird neben den Phosphiden Zr_{14}P_9 , ZrP und ZrP_2 das bereits erwähnte Zirkonoxidphosphid $\text{Zr}_3\text{PO}_{1-x}$ (Ahlzen & Rundqvist, 1990) beobachtet. Die Gleichgewichtsexperimente im zirkoniumreichen Gebiet sind in Quarzglasampullen von starkem Ampullenangriff mit Bildung von ZrSi_2 begleitet, dieser kann durch Verwendung von Innenampullen aus Korund zwar minimiert, aber nicht vollständig vermieden werden.

Das System Hf / P / O ist noch nicht untersucht worden.

2.4.3 Vanadium / Phosphor / Sauerstoff

Schon früher konnte in orientierenden Experimenten das gemischtvalente Vanadium(II, III)-oxid-phosphat $\text{V}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ gefunden werden (Glaum & Gruehn, 1989). In der Folgezeit wurden die Gleichgewichtsbeziehungen zwischen den Vanadium(III)-phosphaten (vgl. Tabelle 2.4 u. Abbildung 2.4) und den Phosphiden auch systematisch untersucht (Kaiser, 1996). Der Nachweis eines wasserfreien Phosphats mit Vanadium in rein zweiwertiger Form, ist bislang nicht gelungen. Im Unterschied zum Titan steht das Monophosphid VP mit dem Orthophosphat VPO_4 im thermischen Gleichgewicht. Ein weiter Teil des Phasendreiecks wird durch das Koexistenzgebiet von VP und VPO_4 mit Phosphordampf abgedeckt. Die Vanadium(III)-phosphate mit höherem Gehalt an P_4O_{10} stehen ebenfalls mit Phosphordampf im Gleichgewicht. Die Untersuchungen legen nahe, daß das Tetraphosphat $\text{V}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ nur bis ca. 900°C stabil gegen einen Zerfall in seine Nachbarphasen $\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ und $\text{V}(\text{PO}_3)_3$ ist (Kaiser, 1996).

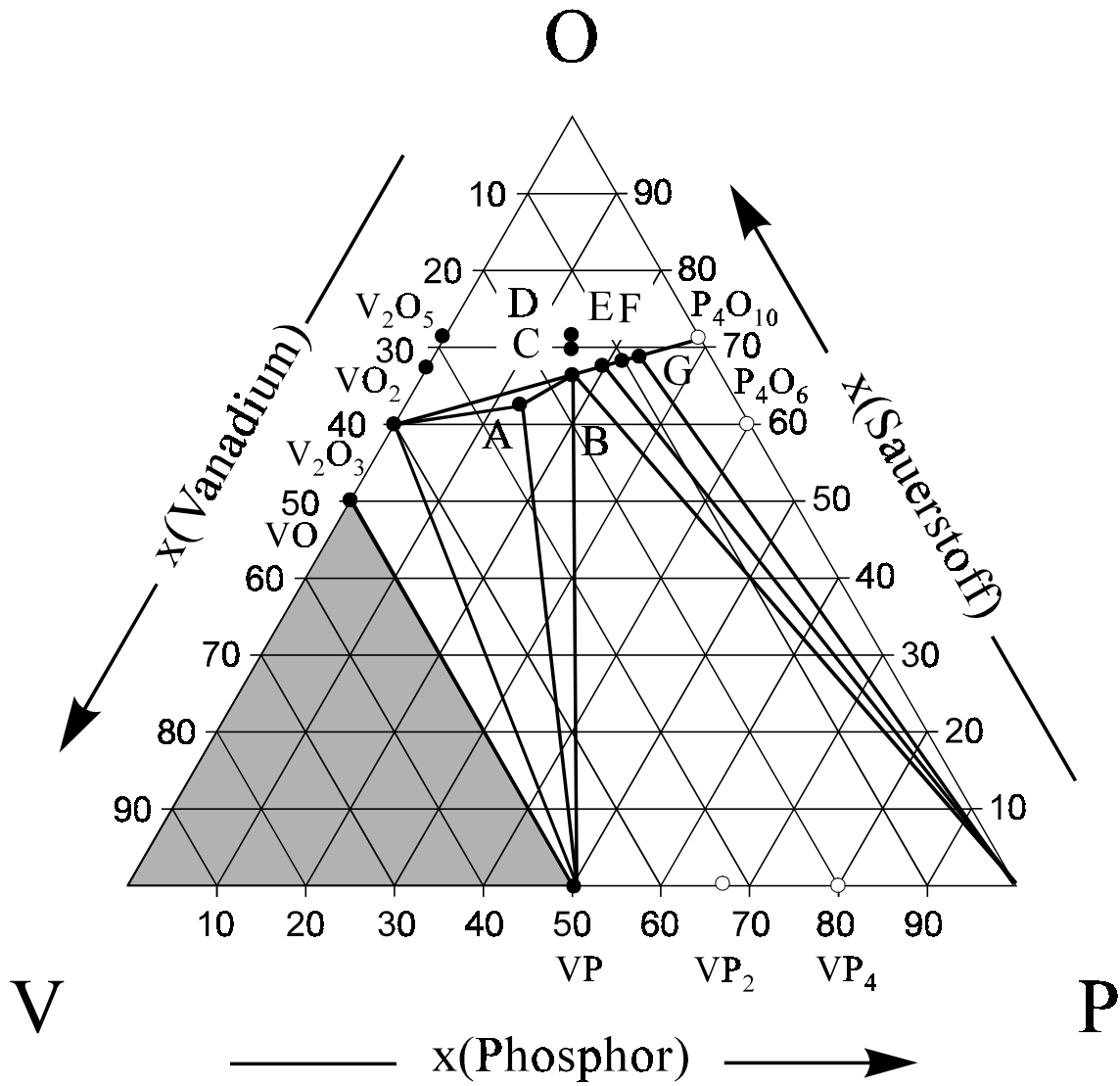


Abb. 2.4 Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem Vanadium/Phosphor/Sauerstoff bei 800°C (Kaiser, 1996). A $V_2O(PO_4)$, B VPO_4 , C $(VO)_2P_2O_7$; D $VOPO_4$; E $V_4(P_2O_7)_3$; F $V_2P_4O_{13}$; G $V(PO_3)_3$. Die Phasenverhältnisse im grau unterlegten Bereich wurden nicht untersucht.

Gemischivalente Vanadium(III, IV)-phosphate, in Analogie zu den entsprechenden Verbindungen des Titans, liegen nicht vor. Allerdings ist ein Vanadium(III)-Vanadyl(IV)-Diphosphat $V_2(VO)(P_2O_7)_2$ (Johnson, Johnston, King, Halbert, Brody & Goshorn, 1988) bekannt. Die Phosphate des vier- und fünfwertigen Vanadiums, besonders $(VO)_2P_2O_7$ (Gorbunova & Linde, 1979; Nguyen, Hofmann & Sleight, 1995) besitzen als Oxidationskatalysatoren in der organischen Synthese großes technisches Interesse. Trotz dieser Anwendung sind bisher noch keine systematischen Gleichgewichtsuntersuchungen in diesem Bereich des Phasendreiecks durchgeführt worden.

Tabelle 2.4 Wasserfreie Vanadiumphosphate.

Vanadium(II,III):	$V_2O(PO_4)$ (Glaum & Gruehn, 1989)
Vanadium(III):	VPO_4 (Glaum & Gruehn, 1992); $V_4(P_2O_7)_3$ (Palkina et al., 1985); $V_2P_4O_{13}$ (Kaiser, 1996); $V(PO_3)_3$ (C-Typ) (Middlemiss, Hawthorne & Calvo, 1977)
Vanadium(III, IV):	$V_2(VO)(P_2O_7)_2$ (Johnson et al., 1988)
Vanadium(IV):	$(VO)_2P_2O_7$ (Gorbunova & Linde, 1979; Nguyen, Hoffman & Sleight, 1995); α - u. β - $VO(PO_3)_2$ (Murashova & Chudinova, 1994; Krasnikov & Konstant, 1979)
Vanadium(V):	α - u. β - $VOPO_4$ (Gopal & Calvo, 1972); $(VO)_2P_4O_{13}$ (Lavrov, Voitenko & Tezikova, 1978)

2.4.4 Niob / Phosphor / Sauerstoff

Vom Niob dominieren wasserfreie Phosphate mit dem Metall in der Oxidationsstufe +5 (vgl. Tabelle 2.5). Im Unterschied zum Tantal existieren aber auch ein gemischvalentes Niob(IV, V)-orthophosphat $Nb_2(PO_4)_3$, das bis ca. 850°C stabil gegen eine Disproportionierung in Nb^{5+} und P^0 ist, sowie ein auf naßchemischem Wege unter milden Bedingungen zugängliches Niob(IV)-diphosphat, NbP_2O_7 (Fukuoka, Imoto, & Saito, 1995). Letzteres ist braun und paramagnetisch im Unterschied zum strukturell damit eng verwandten, aber volloxydierten farblosen, diamagnetischen $NbP_{1,8}O_7$ (Zah-Lehto, Oyetola, Verbaere, Taulelle & Piffard, 1994). Die Phosphate PNb_9O_{25} und $NbOPO_4$ weisen, ähnlich wie Nb_2O_5 selbst (Schäfer, Bergner & Gruehn, 1969), geringe Phasenbreiten bezüglich ihres Sauerstoffgehaltes auf und konnten je nach Darstellungsbedingen in farblosen, blaß-blauen oder sogar schwarzen Kristallen erhalten werden. Letztere gehen bei Oxidation an Luft in die farblose Form über. Eine systematische Untersuchung des ("volloxydierten") quasi-binären Schnitts Nb_2O_5 - $NbOPO_4$ wurde von Levin und Roth durchgeführt (Levin & Roth, 1970).

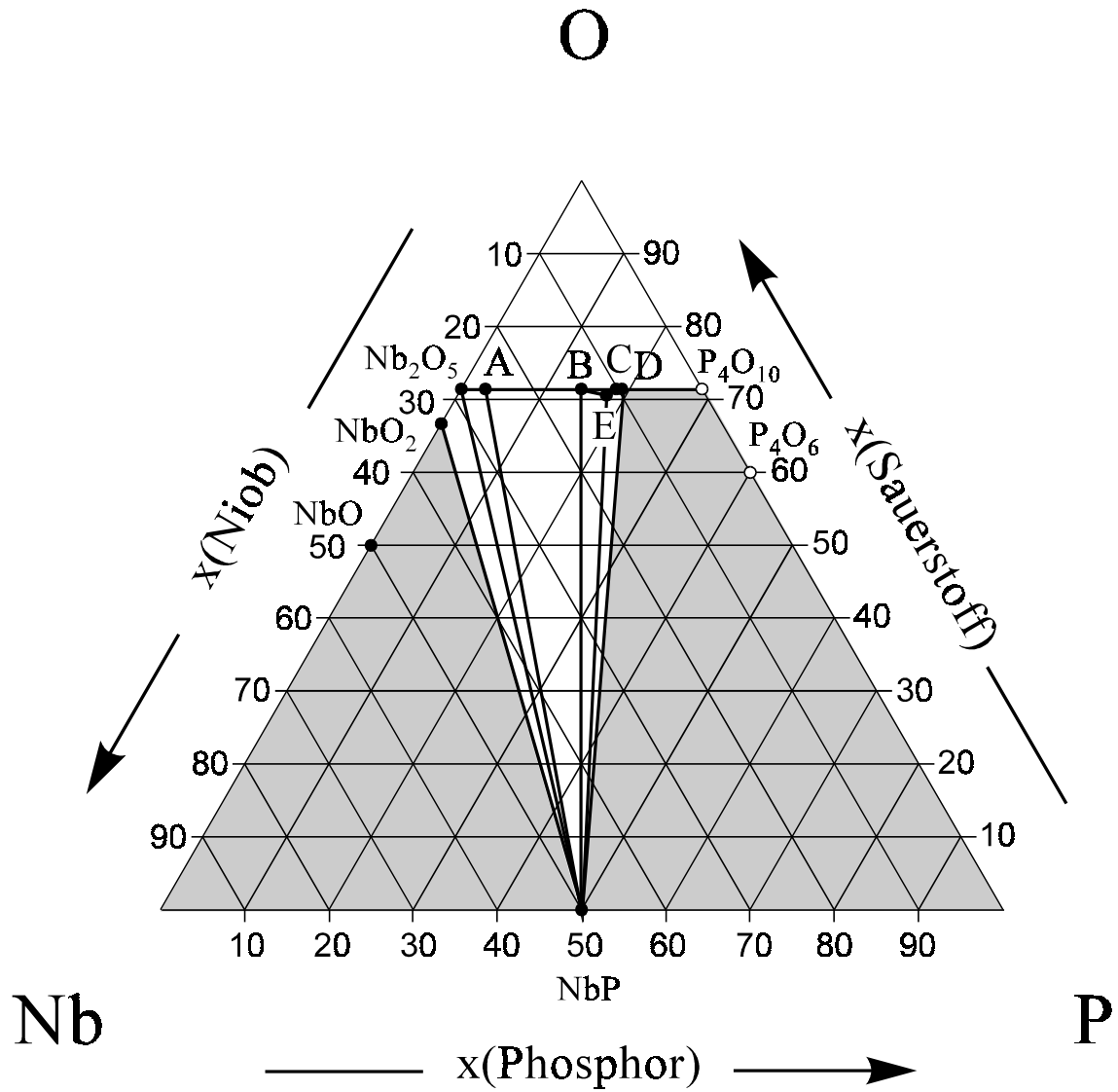


Abb. 2.5 Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem Niob/Phosphor/Sauerstoff bei 900°C (Kaiser, 1996). **A** PNb₉O₂₅, **B** NbOPO₄, **C** NbP_{1,8}O₇; **D** Nb₂P₄O₁₅; **E** Nb₂(PO₄)₃. Die Phasenverhältnisse im grau unterlegten Bereich wurden nicht untersucht.

Tabelle 2.5 Wasserfreie Phosphate von Niob und Tantal.

Niob(IV):	NbP ₂ O ₇ (Fukuoka, Imoto, & Saito, 1995)
Niob(IV, V):	Nb ₂ (PO ₄) ₃ (Leclaire, Borel, Grandin & Raveau, 1989; Kaiser, 1990)
Niob(V):	"PNb ₂₂ O ₅₈ " (Levin & Roth, 1970; Gruehn; 1972); PNB ₉ O ₂₅ (Roth, Wadsley & Andersson, 1965; Benabbas et al., 1991); α- u. β-NbOPO ₄ (Longo & Kierkegaard, 1966; Chaboun et al., 1986; Leclaire et al., 1986); NbPO _{5,8} (Kaiser et al., 1992); Nb ₃ (NbO) ₂ (PO ₄) ₇ (Zah-Lehto et al., 1992); NbP _{1,8} O ₇ (Zah-Lehto et al., 1994); (NbO) ₂ P ₄ O ₁₃ (Nikolaev et al., 1986)
Tantal(V):	α- u. β-TaOPO ₄ (Longo, Pierce & Kafalas, 1971; Chaboun et al., 1986); "TaP _{1,8} O ₇ " (Oyetola et al., 1991)

2.4.5 Chrom / Phosphor / Sauerstoff

Vom Chrom sind wasserfreie Phosphate mit Cr²⁺, Cr³⁺ sowie ein gemischtvalentes Orthophosphat und ein gemischtvalentes Diphosphat bekannt (Tabelle 2.6). Durch Reduktion von CrPO₄ mit Chrom, CrP oder Phosphor bei Temperaturen um 1050°C sind die Phosphate mit zweiwertigem Chrom zugänglich (Tabelle 2.2)

Cr₃(PO₄)₂ ist als Hochtemperaturphase nur oberhalb 1050°C stabil gegen den Zerfall in Cr₂O₃, Cr₂P₂O₇ und CrP, läßt sich allerdings durch Abschrecken auch bei Raumtemperatur erhalten (Glaum & Schmidt, 1997; Schmidt, 1998).

Unklar ist die Beziehung zwischen α- und β-CrPO₄. Die letztere Form konnte bislang nicht einkristallin erhalten werden, ist aber mittels Pulveruntersuchungen strukturell gut charakterisiert (Attfield, Battle & Cheetham, 1985). Tempern der β-Form bzw. von amorphem CrPO₄ mit Chlor als Mineralisator führt zu α-CrPO₄. Eine reversible Phasenumwandlung zwischen α- und β-CrPO₄ ist nicht nachweisbar. Möglicherweise wird das in der CrVO₄-

Struktur kristallisierende β -CrPO₄ durch Baufehler stabilisiert, die auch für eine Verzwillingung des isotypen TiPO₄ verantwortlich sind.¹⁾ Interessant sind in diesem Zusammenhang Untersuchungen zur Mischkristallbildung von β -CrPO₄ mit dem ebenfalls in der CrVO₄-Struktur kristallisierenden InPO₄. Bis ca. 40% des Indiums lassen sich durch Cr³⁺ isotyp substituieren. Höhere Gehalte an Cr³⁺ führen zur Bildung von α -CrPO₄, das seinerseits nur eine geringe Löslichkeit für In³⁺ aufweist (Görzel, 1997).

Für die Zusammensetzung CrP₃O₉ werden sechs verschiedene Modifikationen (A - F) anhand von Untersuchungen pulverförmiger Proben angegeben (Rémy & Boullé, 1972). Davon konnten die Strukturen von Cr₂P₆O₁₈ (B-Typ) Bagieu-Beucher & Guitel, 1977) und Cr(PO₃)₃ (C-Typ) (Gruß & Glaum, 1996) inzwischen aus Einkristalldaten verfeinert werden.

Hinweise auf einfach zusammengesetzte wasserfreie Phosphate mit Chrom in höheren Oxidationsstufen als +3 fehlen bislang.

Tabelle 2.6 Wasserfreie Chromphosphate.

Chrom(II):	Cr ₃ (PO ₄) ₂ (Glaum & Schmidt, 1997; vgl. Abschn. 3.2.1); Cr ₂ P ₂ O ₇ (Glaum, 1990; Gerk, 1996; vgl. Abschn. 3.2.2)
Chrom(II, III):	Cr ₇ (PO ₄) ₆ (Glaum, 1993); Cr ₆ (P ₂ O ₇) ₄ (Glaum, 1992)
Chrom(III):	α - u. β -CrPO ₄ (Glaum, Gruehn & Möller, 1986; Atfield, Sleight & Cheetham, 1986; Atfield, Battle & Cheetham, 1985), Cr ₄ (P ₂ O ₇) ₃ (Schlesinger, Ziemer, Hanke & Ladwig, 1983); Cr ₂ P ₄ O ₁₃ (Li, Chen, Su & Wang, 1989); Cr(PO ₃) ₃ (Gruß & Glaum, 1996); Cr ₂ P ₆ O ₁₈ (Bagieu-Beucher & Guitel, 1977)

Die Phasenverhältnisse im reduzierten Bereich des Systems Cr / P / O sind in den Abb. 2.6 und 2.7 dargestellt. Die Neigung von Cr²⁺ zur Disproportionierung in Cr⁰ und Cr³⁺ äußert sich in einer geringeren Anzahl von Cr²⁺ enthaltenden Phosphaten als beim Eisen (vgl. Tab. 2.10). In den analog zum Cu²⁺ denkbaren Phosphaten "Cr₂P₄O₁₂" und "CrP₄O₁₁" wird P⁵⁺ offenbar nicht genügend stabilisiert, um gegen eine interne Reduktion durch Cr²⁺ unter Bildung von Cr³⁺ (als Cr(PO₃)₃) und P⁰ als (P_{4,g}) geschützt zu sein.

1) Der CrVO₄-Strukturtyp leitet sich von der Rutilstruktur ab. Jede zweite Oktaederkette ist darin gegen einen Stapel von Tetraedern ersetzt (vgl. Abschn. 5.2).

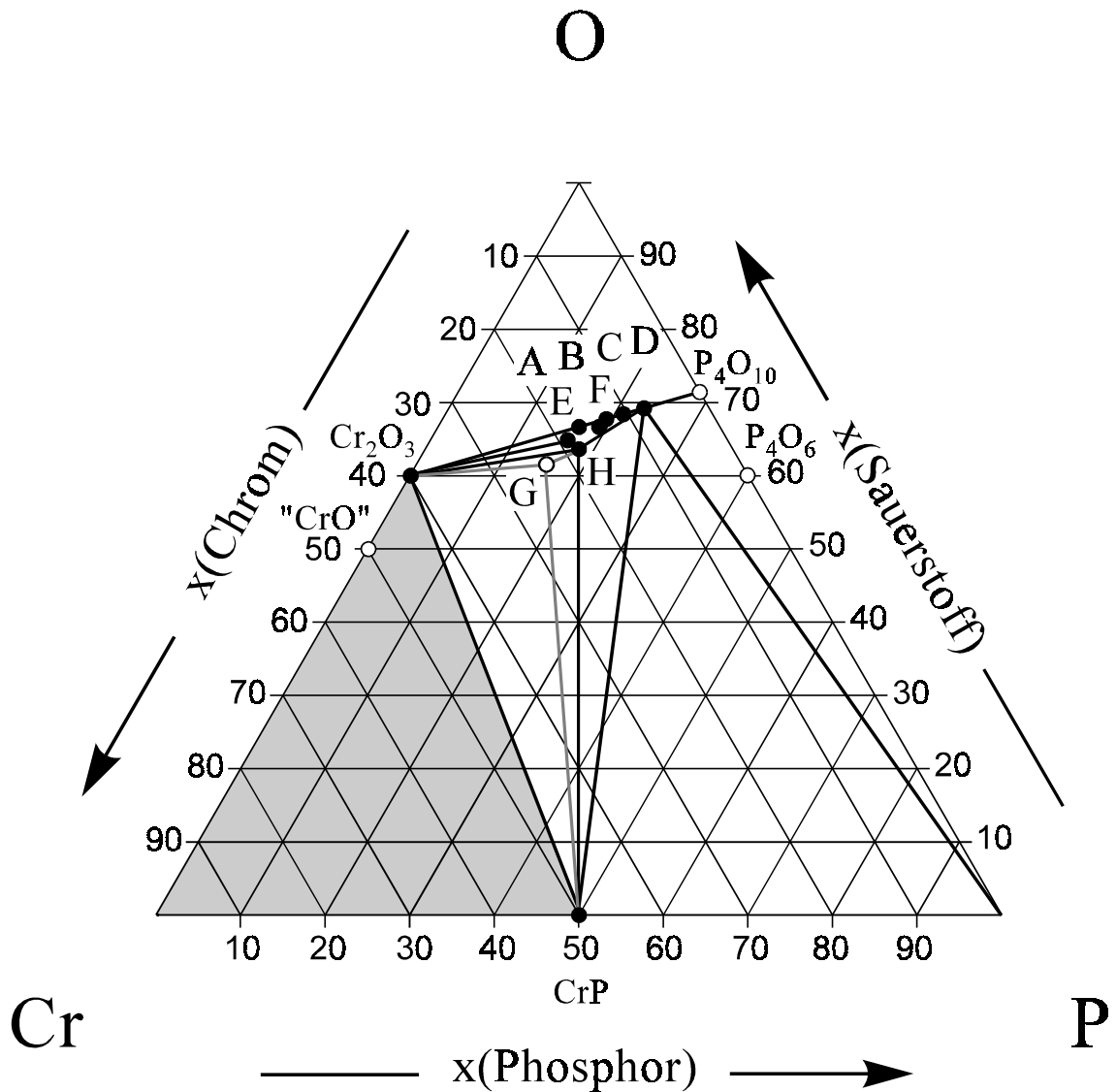


Abb. 2.6 Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem Chrom/Phosphor/Sauerstoff bei 1000°C. **A** CrPO_4 , **B** $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, **C** $\text{Cr}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$; **D** $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$; **E** $\text{Cr}_7(\text{PO}_4)_6$; **F** $\text{Cr}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4$; **G** $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$; **H** $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Experimente im grau unterlegten Bereich führten zu starkem Angriff auf die Wand der Quarzglasampullen unter Bildung von Chromsiliciden und wurden deshalb nicht weiter ausgewertet. $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ ist nur oberhalb 1150°C stabil gegen den Zerfall in die Nachbarphasen.

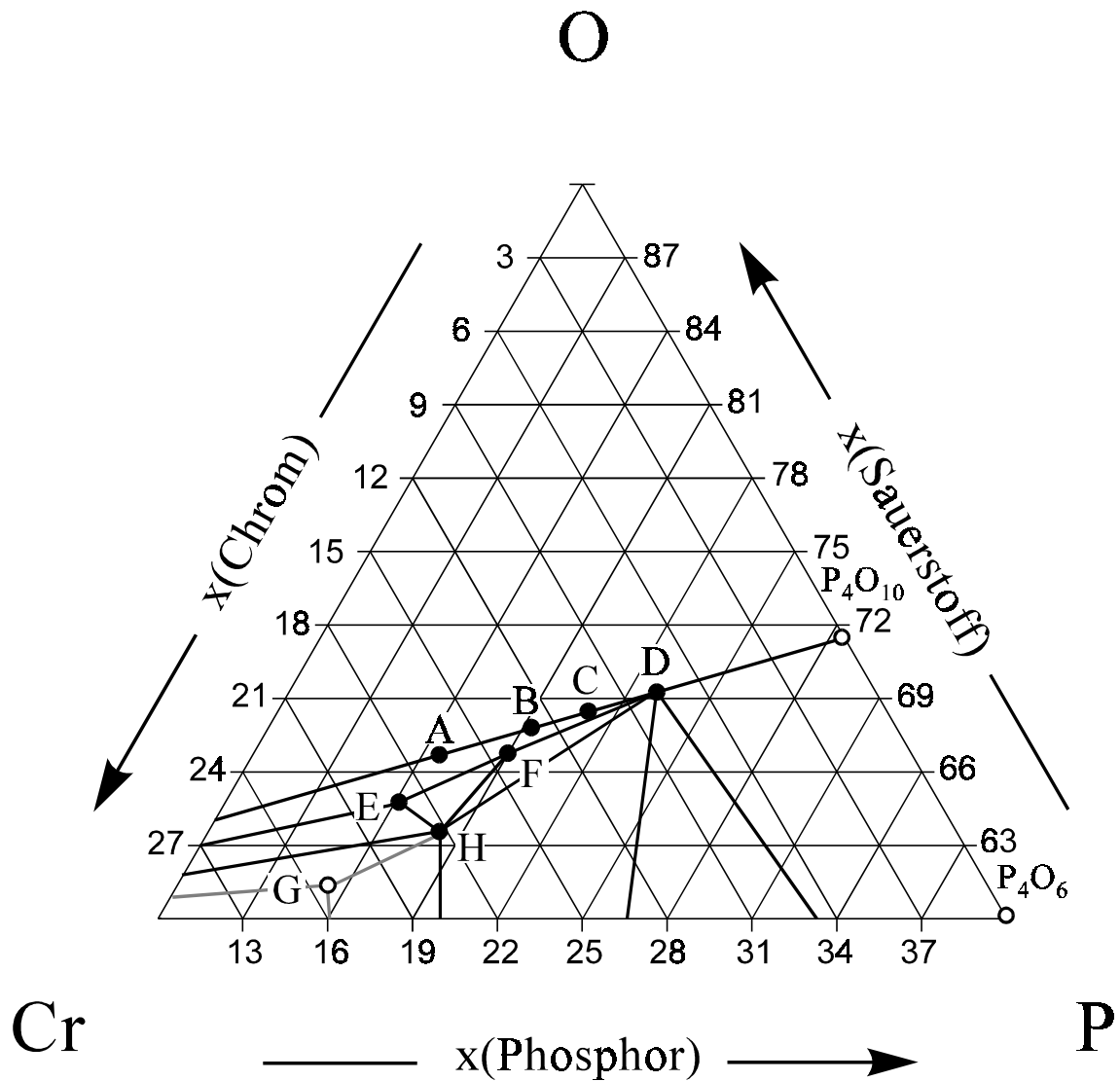


Abb. 2.7 Vergrößerte Darstellung der Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem Chrom/Phosphor/Sauerstoff bei 1000°C. **A** CrPO₄, **B** Cr₄(P₂O₇)₃, **C** Cr₂P₄O₁₃; **D** Cr(PO₃)₃; **E** Cr₇(PO₄)₆; **F** Cr₆(P₂O₇)₄; **G** Cr₃(PO₄)₂; **H** Cr₂P₂O₇. Cr₃(PO₄)₂ ist nur oberhalb 1150°C stabil gegen den Zerfall in die Nachbarphasen.

2.4.6 Molybdän / Phosphor / Sauerstoff

Vom Molybdän sind wasserfreie Phosphate mit dem Metall in den Oxidationsstufen +3, +4, +5 und +6 bekannt. Eine ausführliche Beschreibung der Darstellung von reduzierten Molybdänphosphaten (Oxidationsstufe von Mo kleiner +6) gibt Lenz (Lenz, 1995). So können MoOPO_4 , MoP_2O_7 und $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$ durch Reduktion von MoO_3 mit Phosphor erhalten werden (Gl. 2.3 - 2.5).



Bedingt durch die Stöchiometrie der Reaktionen entstehen MoO_2 bzw. MoP immer neben den Phosphaten. Molybdänyl(V)-diphosphat und Molybdänyl(V)-tetraphosphat werden bei der Reduktion von $(\text{MoO}_2)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ mit Phosphor gebildet. Die Gleichgewichtsbeziehungen bei 1000°C sind in Abb. 2.8 dargestellt. Ähnlich wie beim Vanadium besitzen auch Phosphate mit Molybdän in höheren Oxidationsstufen (Mo^{5+} , Mo^{6+}) katalytische Eigenschaften. Allerdings waren auch hier die Gleichgewichtsbeziehungen im oberen Bereich des Phasendreiecks noch nicht Gegenstand von systematischen Untersuchungen.

Tabelle 2.7 Wasserfreie Molybdänphosphate.

Molybdän(III):	$\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$ (Watson, Borel, Chardon & Leclaire, 1994; Lenz, 1995)
Molybdän(IV):	MoP_2O_7 (Lenz, 1995; Leclaire, Borel, Grandin & Raveau, 1988)
Molybdän(V):	MoOPO_4 (Kierkegaard & Longo, 1970); $(\text{MoO})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ (Lenz, 1995); $(\text{MoO})_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ (Minacheva et al., 1979; Costentin et al., 1992)
Molybdän(VI):	$(\text{MoO}_2)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (Kierkegaard, 1962a); $\text{MoO}_2(\text{PO}_3)_2$ (Kierkegaard, 1962b)

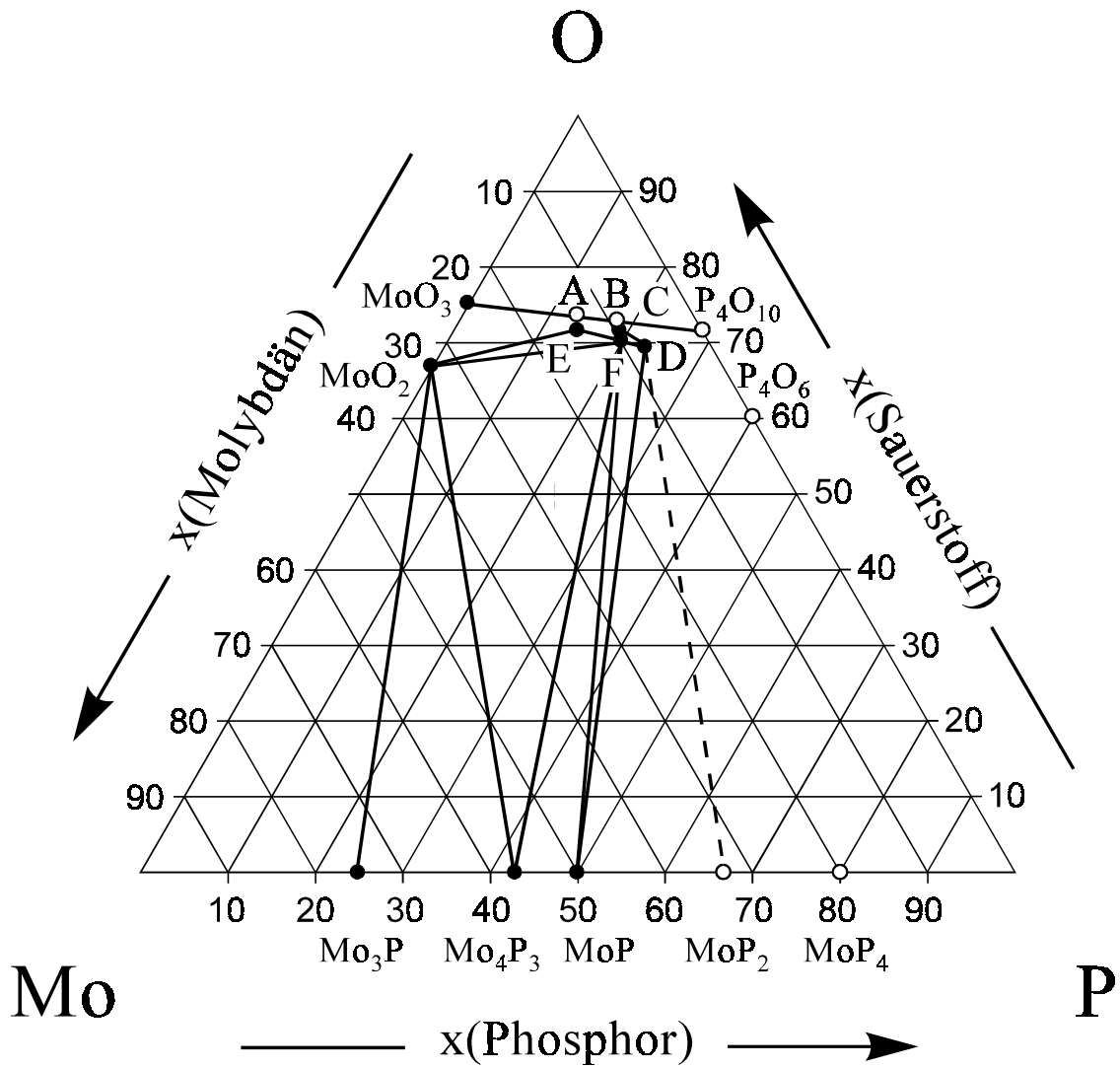


Abb. 2.8 Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem Molybdän/Phosphor/Sauerstoff bei 1000°C (Lenz, 1995). **A** $(\text{MoO}_2)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, **B** $(\text{MoO}_2)(\text{PO}_3)_2$, **C** $(\text{MoO})_2\text{P}_4\text{O}_{13}$; **D** $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$; **E** MoOPO_4 ; **F** MoP_2O_7 . Mo_4P_3 ist nur oberhalb 910°C stabil gegen den Zerfall in die Nachbarphasen.

2.4.7 Wolfram / Phosphor / Sauerstoff

Wasserfreie Phosphate sind mit Wolfram in den Oxidationsstufen +4, +5 und +6 bekannt (vgl. Tabelle 2.8). Anders als beim Molybdän existiert eine Serie von sog. Monophosphat-Wolframbronzen mit dem Metall in den Oxidationsstufen +5 und +6, deren Strukturen sich von der ReO_3 -Struktur durch Einschub von Ebenen mit PO_4 -Tetraedern ableiten. Die Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem W / P / O wurden durch Untersuchungen von Mathis geklärt (Mathis & Glaum, 1994). Verschiedene Übersichten der im binären System Wolfram / Sauerstoff auftretenden Phasen finden sich in der Literatur (Schorstein, 1991).

Tabelle 2.8 Wasserfreie Phosphate von Wolfram und Uran.

Wolfram(IV):	WP_2O_7 (Mathis, Glaum & Gruehn, 1991)
Wolfram(V):	WOPO_4 (Wang, Wang & Lii, 1989)
Wolfram(V, VI):	$(\text{WO}_3)_{2m}(\text{PO}_2)_4$ mit $m = 4$ (Giroult et al., 1981), 5 (Benmoussa et al., 1982), 6 u. 8 (Labbé, Goreaud & Raveau, 1986), 7 (Roussel et al., 1996); $(\text{WO}_2)_{12}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ (Domengés et al., 1982)
Wolfram(VI):	$\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ (Kierkegaard & Asbrink, 1964); $\text{WO}(\text{P}_2\text{O}_7)$ (Kierkegaard, 1958)
Uran:	$\text{U}^{4+}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ (Albering & Jeitschko, 1995); $\text{U}^{4+}\text{P}_2\text{O}_7$ (Peyronnel, 1936); $\text{U}^{4+}\text{P}_4\text{O}_{12}$ (Linde, Gorbunova & Lavrov, 1983); $\text{U}^{4+}(\text{PO}_3)_4$ (Linde, Gorbunova, Ilyukhin & Lavrov, 1979); $\text{U}^{4+}(\text{U}^{6+}\text{O}_2)(\text{PO}_4)_2$ (Benard et al., 1994)

2.4.8 Mangan / Phosphor / Sauerstoff

Wasserfreie Phosphate sind von Mn^{2+} und Mn^{3+} bekannt und strukturell charakterisiert (vgl. Tabelle 2.9). Die thermische Stabilität der Mangan(III)-phosphate ist vergleichsweise gering. So zersetzt sich $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ bei Temperaturen oberhalb 650°C in Mangan(II)-tetrametaphosphat und P_4O_{10} . Obwohl ein Hydrat $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Lightfoot, Cheetham & Sleight, 1987) dargestellt werden konnte, ist unklar, wie dessen Entwässerung ohne Sauerstoffabspaltung erfolgen kann. Hinweise auf pulverförmiges, mikrokristallines MnPO_4 mit verschiedenen SiO_2 -analogen Strukturen (Shafer, Shafer & Roy, 1957) erscheinen zweifelhaft. Ob die unter geologischen Bedingungen offenbar topotaktisch ablaufende

Umsetzung von $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{PO}_4$ zum Mineral Heterosit, $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{PO}_4$ (Bjoerling & Westgren, 1938) mit der reinen Manganverbindung unter Laborbedingungen nachvollziehbar ist, konnte bislang nicht geklärt werden.

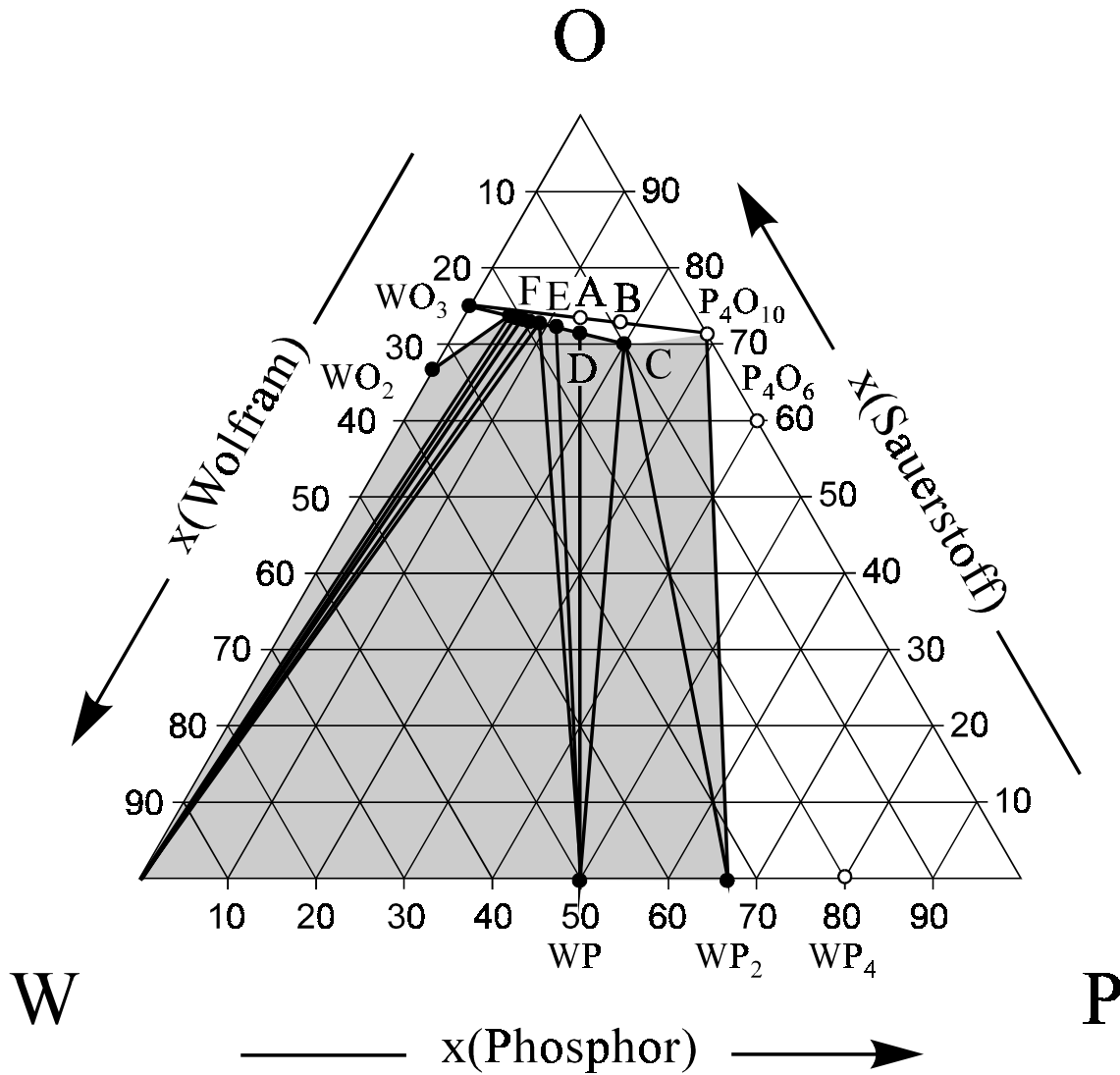


Abb. 2.9 Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem Wolfram/Phosphor/Sauerstoff bei 900°C (Mathis, 1994). **A** $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$, **B** $\text{WO}(\text{P}_2\text{O}_7)$, **C** WP_2O_7 ; **D** WOPO_4 ; **E** bis **F**: Monophosphat-Wolframbronzen $(\text{WO}_3)_{2m}(\text{PO}_2)_4$ mit $m = 4 - 8$. Gleichgewichtsuntersuchungen wurden nur im grau unterlegten Bereich des Phasendreiecks durchgeführt.

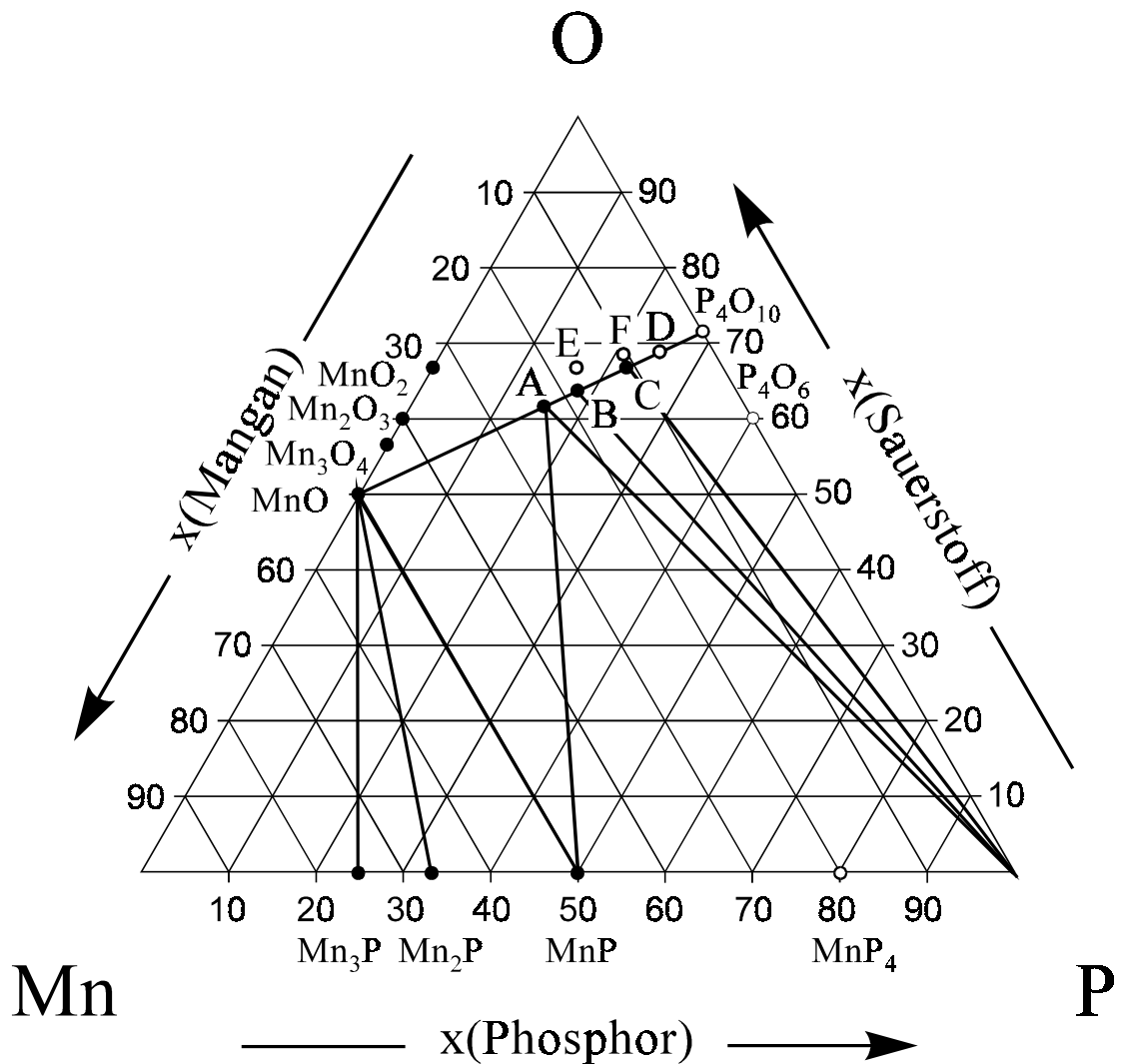


Abb. 2.10 Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem Mangan/Phosphor/Sauerstoff bei 900°C (Gerk, 1996). **A** $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$; **B** $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$; **C** $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$; **D** $\text{MnP}_4\text{O}_{11}$; **E** MnPO_4 ; **F** $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$. Gleichgewichtsexperimente oberhalb des quasi-binären Schnitts $\text{MnO} / \text{P}_4\text{O}_{10}$ wurden nicht durchgeführt.

Untersucht wurden die Phasenbeziehungen im System Mn / P / O unterhalb des quasi-binären Schnittes MnO / P₄O₁₀ (Gerk, 1996). Die Gleichgewichtsverhältnisse sind vergleichsweise übersichtlich (Abb. 2.10). Bei 900°C treten die Phosphate Mn₃(PO₄)₂, Mn₂P₂O₇ und Mn₂P₄O₁₂, sowie die Phosphide Mn₃P, Mn₂P und MnP als Gleichgewichtsbodenkörper auf. MnP₄O₁₁ und MnP₄ sind nur bei niedrigeren Temperaturen (500 - 600°C) stabil und deshalb nur durch offene Kreise gekennzeichnet. MnO koexistiert mit den Phosphiden Mn₃P bis MnP und mit Mn₃(PO₄)₂. Die Phosphate stehen mit Phosphordampf im Gleichgewicht. Ein interessantes Detail stellt die Koexistenz von MnP, Mn₃(PO₄)₂ und Phosphordampf dar. Im Unterschied zu den Nachbarelementen Chrom und Eisen koexistiert beim Mangan das Monophosphid nicht mit dem Diphosphat.

Versuche zur Synthese eines zum ZrP₂O₇ isotypen Diphosphats MnP₂O₇ waren nicht erfolgreich (Banks & Sacks, 1982). In der gleichen Veröffentlichung wird auch über das einzige, bislang bekannte Rheniumphosphat ReP₂O₇ berichtet.

Tabelle 2.9 Wasserfreie Phosphate von Mangan und Rhenium.

Mangan(II):	Mn ₃ (PO ₄) ₂ (Gerk, 1996; Stephens & Calvo, 1969); Mn ₂ P ₂ O ₇ (Stefanidis & Nord, 1984); Mn ₂ P ₄ O ₁₂ (Beucher & Grenier, 1968; Bagieu-Beucher, Gondrand & Rerroux, 1976) ^{a)} ; MnP ₄ O ₁₁ (Minacheva et al., 1975; Murashova & Chudinova, 1994; Olbertz et al., 1994; Olbertz et al., 1995) ^{b)}
Mangan(III):	MnPO ₄ (Bjoerling & Westgren, 1938); Mn(PO ₃) ₃ (Bagieu-Beucher, 1978)
Rhenium:	ReP ₂ O ₇ [X]

- a) Vom Mn₂P₄O₁₂ sind zwei Modifikationen bekannt, die aus Pulverdaten als isotyp zu den Modifikationen von Zn₂P₄O₁₂ charakterisiert wurden.
- b) Vom Mangan(II)-ultraphosphat sind drei Modifikationen bekannt und anhand von Einkristalldaten verfeinert.

2.4.9 Eisen / Phosphor / Sauerstoff

Für dieses Dreistoffsystem lagen als einzigem in der Literatur bereits Angaben zu den Phasenbeziehungen vor (Gleitner, 1991). Eine Zusammenstellung der bislang bekannten Eisenphosphate gibt Tabelle 2.10. Die Gleichgewichtsverhältnisse sind vollständig geklärt für den Bereich zwischen dem quasi-binären Schnitt "FeO" / Fe₂P₄O₁₂ und den Eisenphosphiden. Weiterhin gut untersucht sind eine Reihe von Oxid-Phosphaten mit zwei- und dreiwertigem Eisen (Tabelle 2.10, Abb. 2.11).

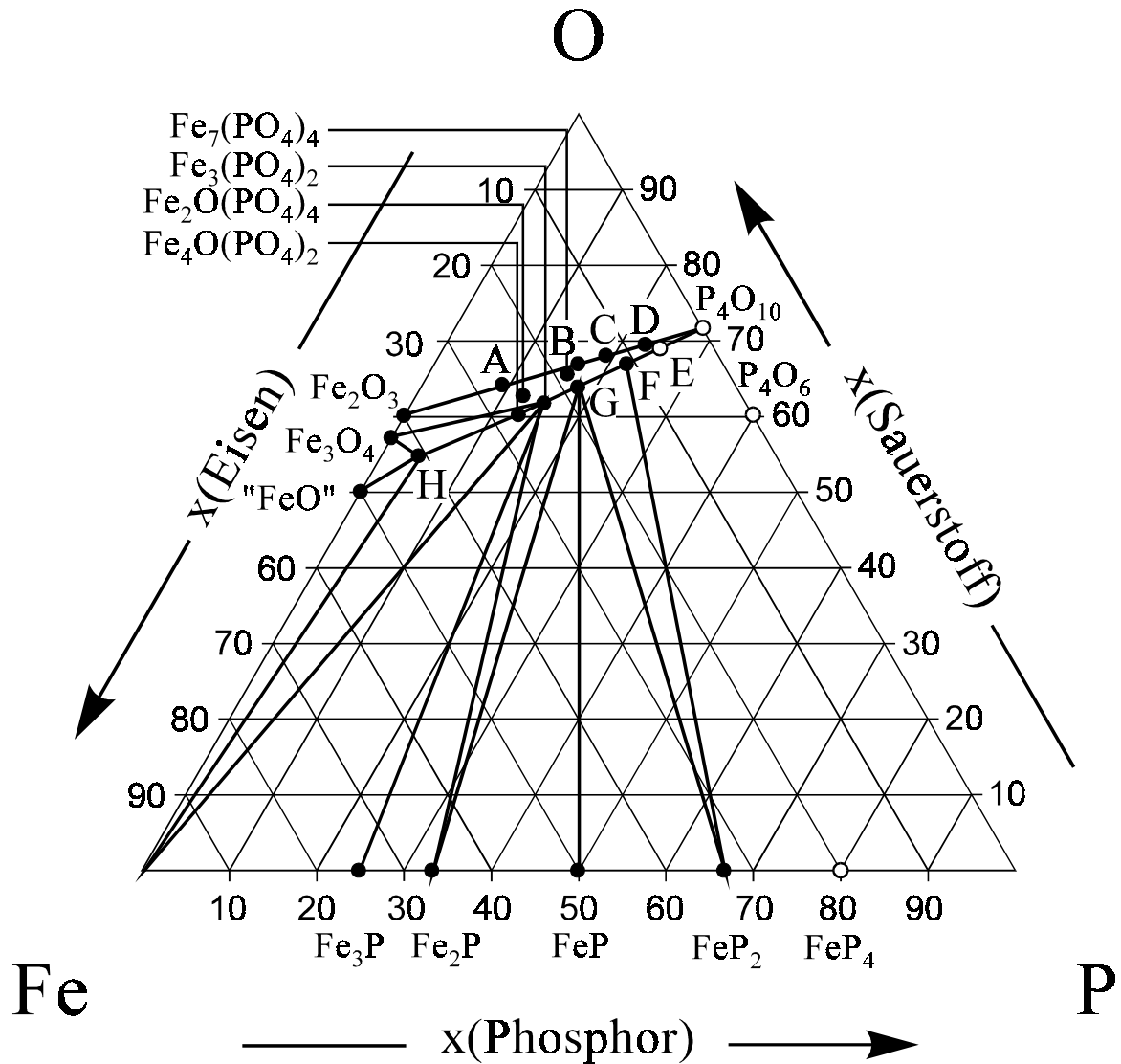


Abb. 2.11 Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem Eisen/Phosphor/Sauerstoff bei 900°C (Gleitner, 1991). **A** $\text{Fe}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$; **B** FePO_4 ; **C** $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$; **D** $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$; **E** $\text{FeP}_4\text{O}_{11}$; **F** $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$; **G** $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$; **H** $\text{Fe}_9\text{O}_8(\text{PO}_4)$.

Noch nicht geklärt sind die Phasenverhältnisse im Bereich zwischen Ortho, Di- und Tris(meta)-Phosphat des dreiwertigen Eisens einerseits und $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ und $\text{FeP}_4\text{O}_{11}$ andererseits.

Vom Ruthenium sind inzwischen zwei Phosphate mit den Formeln $\text{Ru}(\text{PO}_3)_3$ und $\text{Ru}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ strukturell charakterisiert worden (Fukuoka, Imoto & Saito, 1995). Gleichgewichtsuntersuchungen im System Ru / P / O wurden noch nicht durchgeführt.

Tabelle 2.10 Wasserfreie Phosphate von Eisen und Ruthenium.

Eisen(II):	$\text{Fe}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ (Bouchdoug et al., 1982); $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ (Warner et al., 1992); $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Stefanidis & Nord, 1982 u. 1986; Hoggins, Swinnea & Steinfink, 1983); $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (Genkina, Maksimov & Mel'nikov, 1985; Nord, Ericsson & Werner, 1990); $\text{FeP}_4\text{O}_{11}$ (Weil, 1998)
Eisen(II, III):	$\text{Fe}_9\text{O}_8(\text{PO}_4)$ (Venturini et al., 1984); $\text{Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ (Modaressi et al., 1981; ElKaïm et al., 1996); $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ (Gorbunov et al., 1980); $\text{Fe}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ (Malaman et al., 1992); $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (Modaressi et al., 1991)
Eisen(III):	$\text{Fe}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$ (Ijjali et al., 1983); FePO_4 (Ng & Calvo, 1975; Long, Cheetham & Battle, 1983; Kinomura et al., 1976); $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ (D'Yvoire, 1962; Rémy & Boullé, 1964) ^{a)} ; $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ (C-Typ) (D'Yvoire, 1962b; Durif, 1995; Malaman, 1997) ^{b)}
Ruthenium:	$\text{Ru}(\text{PO}_3)_3$ u. $\text{Ru}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ (Fukuoka, Imoto & Saito, 1995)

a) Die Charakterisierung von $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ erfolgte bislang nur anhand von Pulverdaten, die für eine Isotypie zu $\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ (Palkina et al., 1995) sprechen.

b) Mindestens 4 weitere Modifikationen von Eisen(III)-metaphosphat der Bruttozusammensetzung FeP_3O_9 sind bekannt (D'Yvoire, 1962b).

2.4.10 Cobalt / Phosphor / Sauerstoff

Vom Cobalt sind die wasserfreien Phosphate $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, α -, β - und γ - $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ und $\text{CoP}_4\text{O}_{11}$ bekannt und röntgenkristallographisch zweifelsfrei charakterisiert (Tab. 2.11).

Die Phasenverhältnisse zwischen den Cobaltphosphiden und dem quasi-binären Schnitt $\text{CoO} / \text{P}_4\text{O}_{10}$ wurden von Schmidt untersucht (Schmidt, 1999). Der Verlauf der Gleichgewichtslinien (Abb. 2.12) ähnelt dem im System Mn / P / O. Die Beziehungen zwischen Phosphaten und Phosphiden erlaubten unter Berücksichtigung der thermodynamischen Daten der Phosphide (Myers, 1974) auch die Eingrenzung der thermodynamischen Daten der Phosphate.

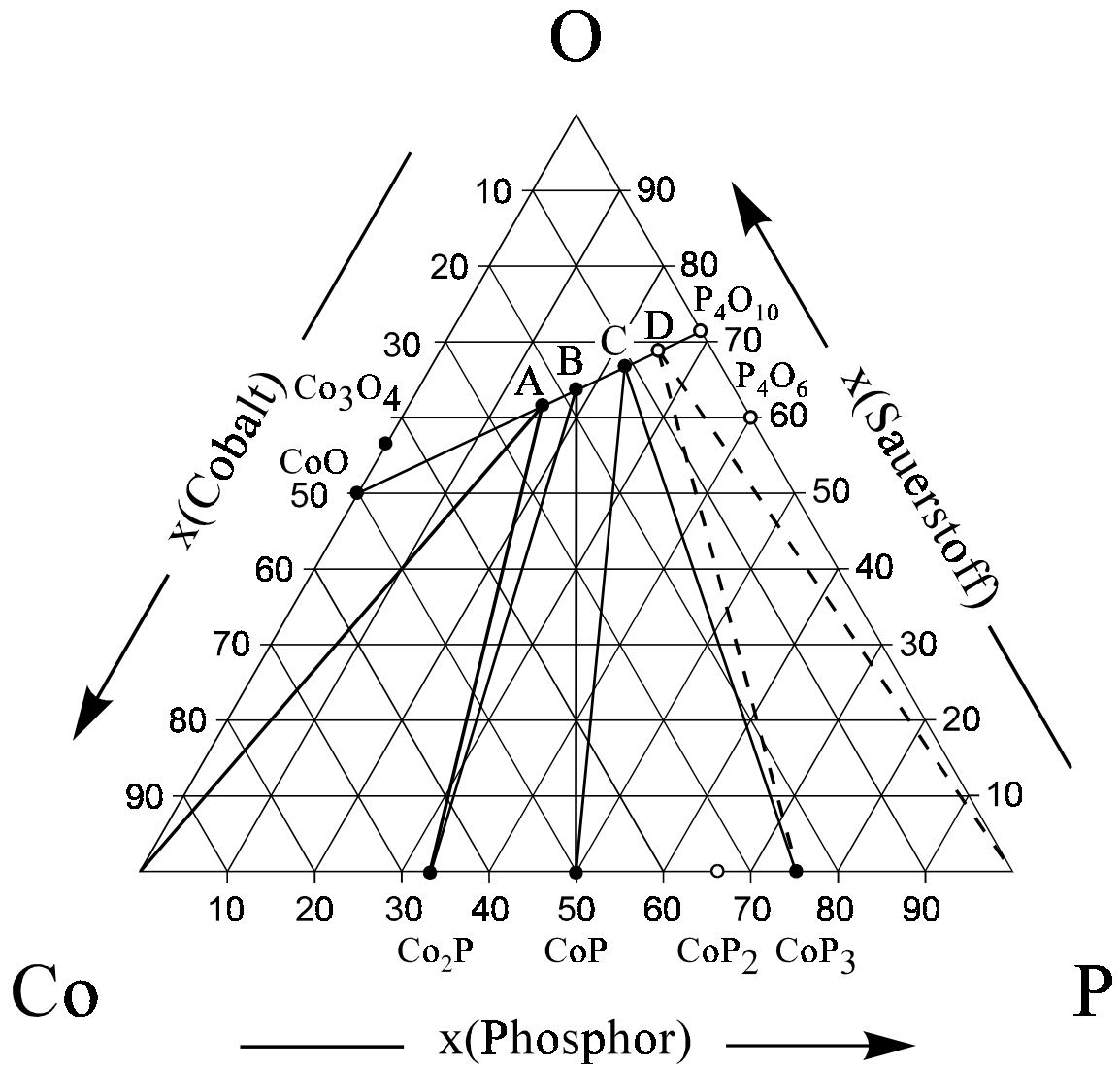


Abb. 2.12 Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem Cobalt/Phosphor/Sauerstoff bei 900°C (Schmidt, 1999). **A** $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$; **B** $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$; **C** $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$; **D** $\text{CoP}_4\text{O}_{11}$.

Tabelle 2.11 Wasserfreie Phosphate von Cobalt, Rhodium und Iridium.

Cobalt(II):	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ (Anderson, Kostiner, Miller & Rea, 1975; Nord & Stefanidis, 1983; Berthet, Joubert & Bertaut, 1972); $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Krishnamachari & Calvo, 1972; Forsyth et al., 1989; El Belghitti & Boukhari, 1994; Kobashi et al., 1997); $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (Nord, 1982); $\text{CoP}_4\text{O}_{11}$ (Olbertz et al., 1993; Schmidt, 1998)
Rhodium:	RhPO_4 u. $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (Rittner & Glaum, 1994; Görzel, 1997]
Iridium:	$\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$ (C-Typ) u. $\text{Ir}_{12}\text{Si}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_{18}$ (Anissimova & Glaum, 1998);

2.4.11 Nickel / Phosphor / Sauerstoff

Vom Nickel sind, wie vom Cobalt und Mangan, das Orthophosphat, drei verschiedene Modifikationen (α -, β -, σ -) des Diphosphats, das Tetrametaphosphat sowie zwei Modifikationen des Ultraphosphats bekannt (Tabelle 2.12). Bedingt durch die vergleichsweise große Anzahl von Nickelphosphiden ergeben sich komplizierte Phasenverhältnisse im Dreistoffsystem Ni / P / O. Die Aufklärung der Gleichgewichtsbeziehungen (Abb. 2.13) war, bedingt durch die zum Teil sehr schmalen und eng beieinanderliegenden Dreiecke, sehr aufwendig (Blum, 1997).

Von den schwereren Homologen des Nickels, Palladium und Platin sind die wasserfreien Phosphate $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Görzel, 1997; Glaum & Görzel, 1997), $\text{Pd}(\text{PO}_3)_2$ (Palkina et al., 1978) und PtP_2O_7 (Wellmann & Liebau, 1981) bekannt. Systematische Untersuchungen der Phasenverhältnisse in den Systemen Pd / P / O und Pt / P / O liegen noch nicht vor.

Tabelle 2.12 Wasserfreie Phosphate von Nickel, Palladium und Platin.

Nickel(II):	$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ (Calvo & Faggiani, 1975); $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Lukaszewicz, 1967; Pietraszko & Lukaszewicz, 1968; Masse, Guitel & Durif, 1979); $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (Nord, 1983); $\text{NiP}_4\text{O}_{11}$ (Olbertz et al., 1995; Blum, 1997)
Palladium:	$\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Görzel, 1997; Glaum & Görzel, 1997); $\text{Pd}(\text{PO}_3)_2$ (Palkina et al., 1978)
Platin:	PtP_2O_7 (Wellmann & Liebau, 1981)

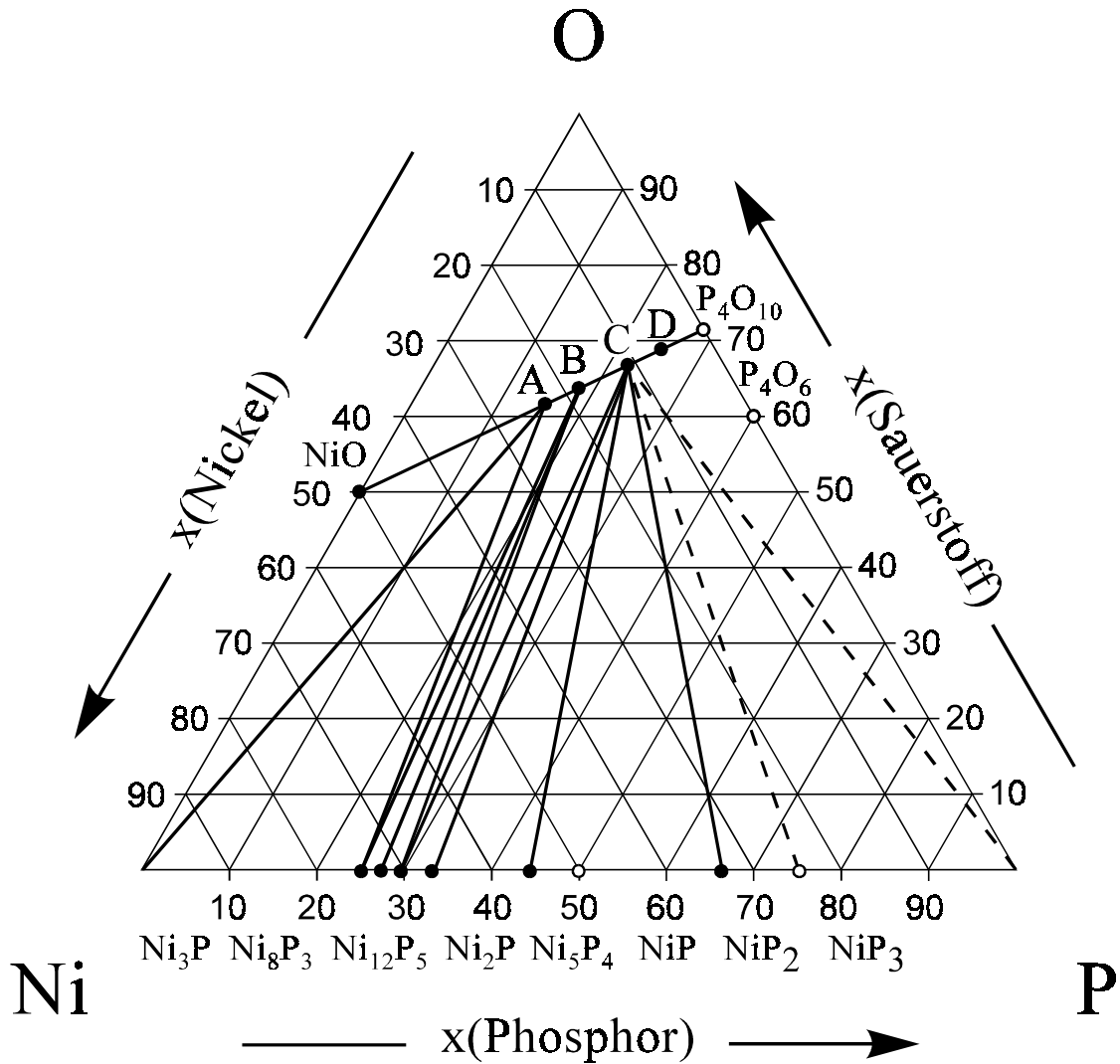


Abb. 2.13 Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem Nickel/Phosphor/Sauerstoff bei 900°C (Blum, 1997). **A** Ni₃(PO₄)₂; **B** Ni₂P₂O₇; **C** Ni₂P₄O₁₂; **D** NiP₄O₁₁. NiP ist nur in einem engen Temperaturintervall zwischen 800 und 850°C thermodynamisch stabil.

2.4.12 Kupfer / Phosphor / Sauerstoff

Der edlere Charakter von Kupfer, verglichen mit anderen Übergangsmetallen, äußert sich im Verlauf der Gleichgewichtslinien im Dreistoffsystem Cu / P / O. So stehen bis auf das Orthophosphat $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ alle Phosphate, sowie P_4O_{10} mit elementarem Kupfer im thermischen Gleichgewicht (Abb. 2.14). Dieses Verhalten dürfte auch exemplarisch für Systeme mit noch edleren Metallen wie Silber, Gold, Quecksilber oder den Platinmetallen sein. Neben vier Phosphaten und zwei Oxidphosphaten des zweiwertigen Kupfers, ist auch ein gemischtvalentes Kupfer(I, II)-orthophosphat bekannt (Tabelle 2.13).

Tabelle 2.13 Wasserfreie Phosphate von Kupfer und Silber.

Kupfer(I, II):	Cu_2PO_4 (Etheredge & Hwu, 1995)
Kupfer(II):	$\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ (Brunel-Läugt & Guitel, 1977); $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ (Brunel-Läugt, Durif & Guitel, 1978); $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ (Shoemaker, Anderson & Kostiner, 1977; Forsyth et al., 1990); $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Robertson & Calvo, 1967; Effenberger, 1990); $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (Läugt et al., 1972); $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$ (Glaum, Weil, & Özalp, 1996; Olbertz et al., 1996)
Silber:	Ag_3PO_4 (Ng, Calvo & Faggiani, 1978; Newsam, Cheetham & Tofield, 1980); $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (Yamada & Koizumi, 1983); AgPO_3 (Jost, 1961)

2.4.13 Zink / Phosphor / Sauerstoff

Orientierende Untersuchungen zu den Gleichgewichtsbeziehungen im System Zn / P / O wurden bereits durchgeführt (Rühl & Glaum, 1994; Blum, 1999). Deren Ergebnisse sind in Abb. 2.15 zusammengefaßt.

Tabelle 2.14 Wasserfreie Phosphate von Zink, Cadmium und Quecksilber.

Zink(II):	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ (Calvo, 1965a; Stephens & Calvo, 1967; Calvo, 1963); $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Robertson & Calvo, 1970, Calvo, 1965b); $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ (Averbuch-Pouchot, Durif & Bagieu-Beucher, 1983); $\text{ZnP}_4\text{O}_{11}$ (Baez-Doelle et al., 1993; Weil, 1998)
Cadmium(II):	β' - $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ (Bigi et al., 1986); $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Calvo & Au, 1969); $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$ (Bagieu-Beucher, Guitel, Tordjman & Durif, 1974; Bagieu-Beucher, Brunel-Läugt & Guitel, 1979); $\text{Cd}_2\text{P}_6\text{O}_{17}$ (Antsyskhina et al., 1979); $\text{CdP}_4\text{O}_{11}$ (Weil, 1998)
Quecksilber(I) u. (II):	$(\text{Hg}_2)_3(\text{PO}_4)_2$ (Weil, 1998; Weil & Glaum, 1997); $(\text{Hg}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Weil, 1998; Weil & Glaum, 1997); $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$ (Aurivillius & Nilsson, 1975); $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Weil & Glaum, 1997; Weil, 1998); $\text{Hg}(\text{PO}_3)_2$ (Weil, 1998)

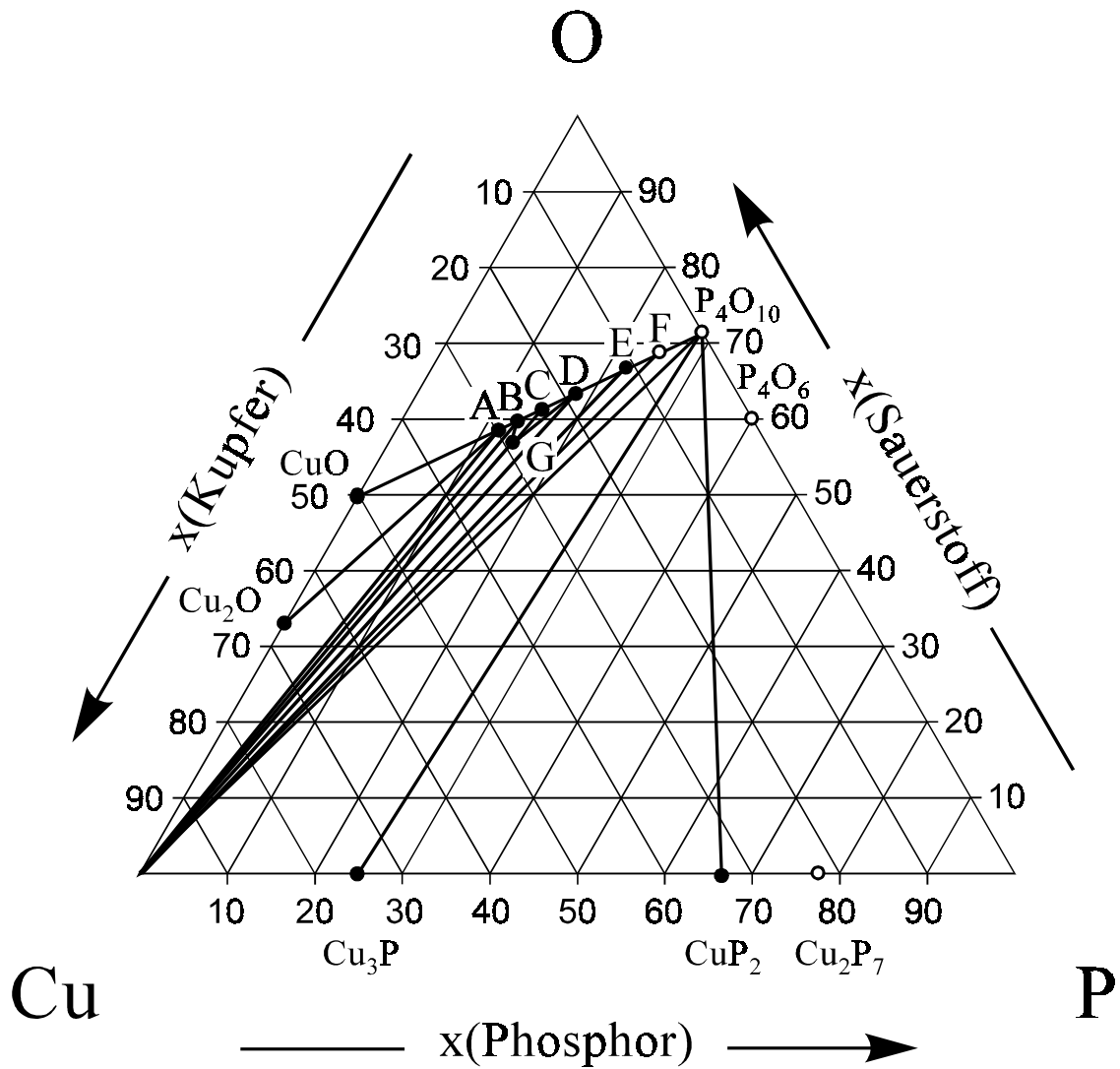


Abb. 2.14 Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem Kupfer/Phosphor/Sauerstoff bei 900°C (Özalp, 1993). **A** $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$; **B** $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$; **C** $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$; **D** $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$; **E** $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$; **F** $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$.

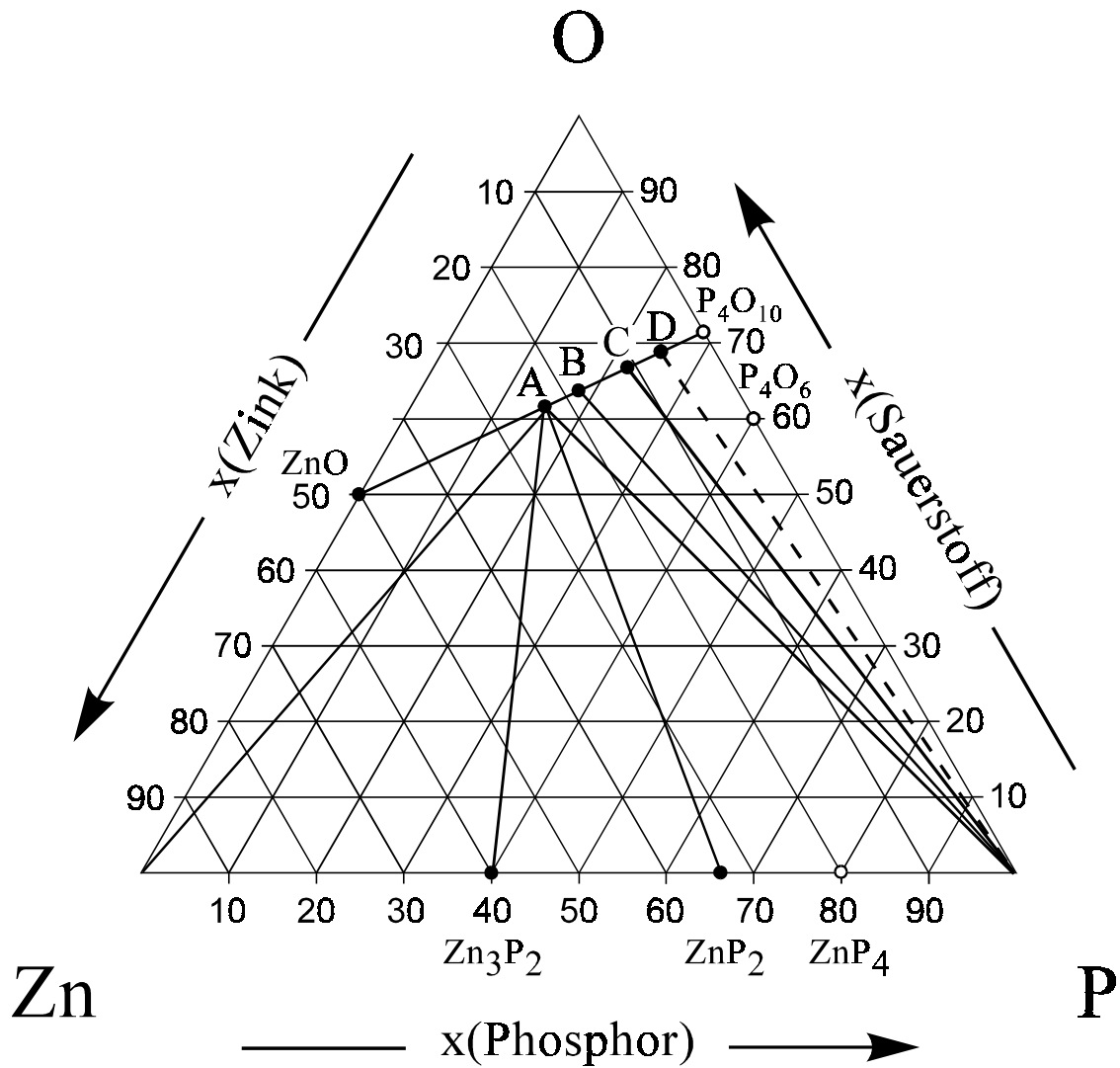


Abb. 2.15 Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem Zink/Phosphor/Sauerstoff bei 650°C (Rühl & Glaum, 1994; Blum, 1999). **A** $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$; **B** $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$; **C** $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$; **D** $\text{ZnP}_4\text{O}_{11}$.

2.4.14 Zusammenfassende Betrachtungen

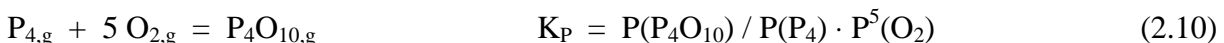
Der Verlauf der Gleichgewichtslinien in den beschriebenen Dreistoffsystemen Metall/Phosphor/Sauerstoff reflektiert die unterschiedliche Affinität der jeweiligen Metalle zu Sauerstoff. Entlang der "binären Kante" Metall / Sauerstoff ist $P(O_2)$ durch die jeweiligen O_2 -Koexistenzdrucke festgelegt. Für die betrachteten Systeme reicht $P(O_2)$ von ca. 10^{-5} atm (über Cu_2O / CuO bei $700^\circ C$) bis ca. 10^{-25} atm (Ta / Ta_2O_5 bei $1000^\circ C$)

Grob lassen sich drei Fälle unterscheiden. Das vergleichsweise edle Kupfer steht im Gleichgewicht mit seinen Phosphaten. Chemisch bedeutet dies, daß die Kupferoxide sowie die Kupferphosphate bei Zusatz von Phosphor zu Kupfermetall und einem P_4O_{10} -reicheren Phosphat, im Grenzfall P_4O_{10} reagieren. Ähnliches ist auch für andere Edelmetalle zu erwarten. Im Unterschied dazu stehen TiO_2 , ZrO_2 und Ta_2O_5 im thermischen Gleichgewicht mit Phosphordampf. Eine Reduktion dieser Oxide durch Phosphordampf ist nicht möglich. Zwischen diesen beiden Extremen lassen sich die weiteren untersuchten Systeme einordnen. Hier verlaufen die Gleichgewichtslinien in einem großen Bereich der jeweiligen Dreistoffsysteme zwischen den Phosphiden und den am weitesten reduzierten Phosphaten (vgl. z. B. Cr/P/O, Mo/P/O, W/P/O od. Fe/P/O).

Die Fülle der experimentellen Ergebnisse und die chemische Individualität jedes einzelnen Dreistoffsystems verbieten eine zu sehr ins Detail gehende Diskussion und Verallgemeinerung der Beobachtungen. Einige interessante Aspekte der Gleichgewichts-untersuchungen sollen aber näher betrachtet werden.

Wie die Experimente zeigen (vgl. Abb. 2.1 - Abb. 2.14), kann bereits die **Reduktion von Metalloxiden mit geringen Mengen Phosphordampf** in sehr unterschiedlicher Weise verlaufen. Im einfachsten Fall entzieht Phosphor dem Oxid Sauerstoff unter Bildung des Metalls oder eines niederen Oxids und P_4O_{10} . Letzteres reagiert mit überschüssigem und/oder gerade durch die Reduktion entstandenem Metalloxid zu einem Phosphat. Es ergibt sich so eine Koexistenz von zwei Phasen auf dem binären Schnitt Metall / Sauerstoff mit einem Phosphat. Beispiele für dieses Verhalten sind die Reaktionen der Eisenoxide, NiO, Cu_2O und CuO sowie von ZnO mit Phosphor. Auch die Umsetzung der Wolframoxide sowie der höheren Molybdänoxide außer MoO_2 verläuft nach diesem Schema. Im Unterschied dazu wird den Titanoxiden unterhalb von TiO_2 bei der Umsetzung mit Phosphordampf Metall entzogen unter Bildung von TiP. Der Sauerstoff verbleibt am Metall und es entstehen höhere

Metalloxide. Das gleiche Verhalten zeigen auch die Nioboxide unterhalb von Nb_2O_5 sowie Vanadiummonoxid VO. Hingegen reagiert V_2O_3 mit Phosphordampf unter Bildung eines Phosphats und eines Phosphids ($\text{V}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ und VP). Ein ähnlicher Reaktionsverlauf wird auch für Nb_2O_5 (\rightarrow NbP, $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$), Cr_2O_3 (\rightarrow CrP, $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ oder $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$), MoO_2 (\rightarrow Mo_4P_3 , MoP_2O_7), MnO (\rightarrow MnP, $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$) und CoO (\rightarrow CoP, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$) beobachtet. Die drei unterschiedlichen Reaktionsschemata sind mit einer Oxidation (1), Reduktion (2) bzw. Disproportionierung (3) des Phosphors verbunden. Für den letzteren Fall, der Disproportionierung, ergeben sich ausgehend von einem Metalloxid und Phosphordampf je nach Verhältnis der Reaktionspartner unterschiedliche Gleichgewichtsdreiecke. Bei den hier betrachteten Bereichen der Dreistoffsysteme sind prinzipiell zwei Arten von Koexistenzgebieten zu unterscheiden. Entweder koexistieren zwei Phosphide mit einem Phosphat, oder zwei Phosphate mit einem Phosphid. Für eine gegebene Einwaage werden immer die Gleichgewichtsbodenkörper auftreten, die den niedrigsten $\text{P}_2(\text{P}_4)$ -Koexistenzdruck erlauben. Dieser ist im einfacheren Fall durch den Gleichgewichtsdruck über benachbarten Phosphiden festgelegt (Gl. 2.6 u. 2.7). Der Phosphordampfdruck kann aber auch durch Kombination von mehreren Gleichgewichten bestimmt sein, wie anhand des Beispiels $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 / \text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 / \text{CoP}$ (Gl. 2.8 - 2.10) gezeigt wird. Prinzipiell gilt natürlich entsprechend der Gibbs'schen Phasenregel, daß innerhalb eines Gleichgewichtsdreiecks eines Dreistoffsystems alle Partialdrücke invariant gegen eine Veränderung der Zusammensetzung des Bodenkörpers sind.



$$\text{P}(\text{O}_2) = (\text{P}(\text{P}_4\text{O}_{10}) / \text{P}(\text{P}_4) \cdot K_P)^{1/5}$$

Je nach Stabilität der beteiligten Phasen ergibt sich ein Verbrauch des eingesetzten Phosphors entweder durch Reduktion der Metalloxidkomponente unter Bildung von P_4O_{10} , das zu einem P_4O_{10} -reicheren Phosphat weiterreagiert, oder durch Bildung eines phosphorreichereren Phosphids.

Qualitativ kann die **Reaktivität von Phosphaten gegenüber Phosphordampf** direkt an das Reaktionsverhalten der Oxide angeschlossen werden. Dabei ist zu beachten, daß die Aktivität eines Metalloxids bei der Phosphatbildung natürlich erniedrigt wird. Diese Stabilisierung der Metalloxidkomponente in einem Phosphat kann auch als Neutralisationswärme der Säure-Base-Reaktion zwischen MO_x und P_4O_{10} aufgefaßt werden. Mit dieser Betrachtungsweise, die auf Überlegungen von Kubaschewski zurückgeht (Kubaschewski, Evans & Alcock, 1967), ist eine Abschätzung der Bildungsenthalpie von Phosphaten mit akzeptabler Genauigkeit möglich (vgl. Glaum, 1990; Blum, 1997; Schmidt, 1999).

Bedingt durch die Stabilisierung der Metalloxidkomponente wird der einfachste Fall, die bloße Reduktion von Phosphor durch diese Komponente des Phosphat, wie sie in den Gl. 2.11 -2.13 formuliert ist, nicht beobachtet. Der Entzug von Metall aus einem Phosphat durch Phosphor ohne weitere Begleitreaktionen ist also auf diese Weise nicht möglich. Dieses Verhalten erscheint plausibel, vergewärtigt man sich die unterschiedlichen Aktivitäten von Metallen in Oxiden und Phosphiden.



Sehr häufig sind dagegen Disproportionierungsreaktionen, bei denen aus einem Phosphat und Phosphordampf ein Phosphid und ein P_4O_{10} -reicheres Phosphat entstehen. Formal kann man bei dieser Umsetzung drei Teilreaktionen unterscheiden.

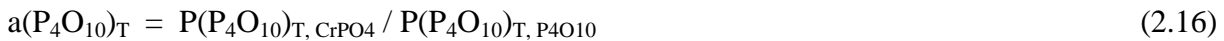
- 1) Reduktion der Metalloxidkomponente durch Phosphordampf unter Bildung von P_4O_{10} und Metall
- 2) Umsetzung des Metalls mit Phosphor zu Phosphid
- 3) Reaktion von P_4O_{10} mit überschüssigem Phosphat

Es fällt auf, daß mit zunehmendem Gehalt der Phosphate an P_4O_{10} eine Umsetzung mit Phosphordampf immer seltener eintritt. Die Aktivität des Metalloxids wird schließlich soweit erniedrigt, daß eine Redoxreaktion mit Phosphordampf nicht mehr möglich ist, Phosphat und P-Dampf stehen miteinander im thermischen Gleichgewicht. Je nach thermischer Stabilität von neu entstehendem Phosphid und Phosphat und damit der Lage der Gleichgewichte der Teilreaktionen 2 und 3, wird die erste Reaktion mehr oder weniger quantitativ oder u. U. auch

gar nicht ablaufen.

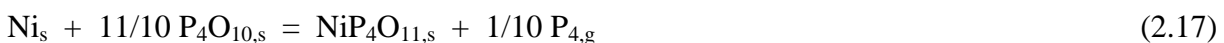
Natürgemäß steigt der Gleichgewichtsdruck $P(\text{P}_4\text{O}_{10})$ mit steigendem P_4O_{10} -Gehalt der Bodenkörper an. Der $P(\text{P}_4\text{O}_{10})$ -Koexistenzdruck über zwei Phosphaten bzw. die Aktivität $a(\text{P}_4\text{O}_{10})$ in einem Phosphat ist gegeben durch das Verhältnis der P_4O_{10} -Partialdrucke über dem Phosphat und reinem P_4O_{10} unter den gleichen Bedingungen.

Beispiel: CrPO_4



$a(\text{P}_4\text{O}_{10})$ hängt von der Basizität des Metalloxids ab und, wie bereits erwähnt, vom Gehalt des Phosphats an P_4O_{10} .

Die **Reaktion von Phosphor(V)-oxid mit geringen Mengen Übergangsmetall** ließ sich im Rahmen der Gleichgewichtsexperimente (vgl. Abb. 2.1 - 2.15) weniger gut charakterisieren. Das hat verschiedene Gründe. So entstehen bei diesen Reaktionen häufig gasförmige Produkte (P_2 , P_4 , P_4O_6 ...) deren Menge und Verhältnis zueinander in den üblichen Ampullenexperimenten nicht erfaßbar ist. Auch kann P_4O_{10} unter den Bedingungen der Experimente mit dem SiO_2 aus der Ampullenwand reagieren. In diesen Fällen entstehen SiP_2O_7 (Kostencki, 1997; Hesse, 1979), $\text{Si}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$ (Mayer, 1974) und/oder kompliziert zusammengesetzte Silico-phosphate bzw. Phosphat-Silicate der Übergangsmetalle (Glaum & Gruehn, 1990; Lenz, 1995; Reinauer, 1998). Die Experimente zeigen aber zumindest, daß P_4O_{10} bis auf Kupfer durch alle anderen untersuchten Übergangsmetalle reduziert wird. Dabei entstehen P_4O_{10} -reiche Phosphate (MP_4O_{11} , MP_3O_9 , $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$) und Phosphordampf. Für die Darstellung von $\text{NiP}_4\text{O}_{11}$ stellt die Reaktion gemäß (2.17) den bislang günstigsten Syntheseweg dar (Blum, 1997).



Bemerkenswert sind in diesem Zusammenhang auch die unterschiedlichen Reaktionsprodukte bei der kinetisch kontrollierten Reaktion von P_4O_{10} mit geringen Mengen an Ta, TaP oder TaP_2 (Bender, 1997). Je nach eingesetztem Reduktionsmittel entstehen, trotz sehr ähnlicher Stöchiometrie der Einwaage in der Nähe von P_4O_{10} , die Produkte Ta_2O_5 , TaOPO_4 oder ein P_4O_{10} -reiches Tantal(V)-phosphat. Letzterem wurde von Bender die Formel $(\text{TaO})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ zugeordnet.

2.5 Chemischer Transport wasserfreier Phosphate

Die zu Beginn dieses Kapitels genannten Probleme bei der Synthese, Kristallisation und Reinigung von wasserfreien Phosphaten waren Anlaß, die Anwendbarkeit der Methode des chemischen Transports (Schäfer, 1963) für diese Zwecke systematisch zu untersuchen. Abgesehen von einer Untersuchung zum chemischen Transport von LaPO_4 mit Brom enthaltenden Transportmitteln (Schäfer & Orlovskii, 1972), lag zu Beginn der vorliegenden Arbeiten nur ein weiterer Hinweis zur Kristallisation von wasserfreien Phosphaten unter Beteiligung der Gasphase (Liebau, Bissert & Köppen, 1968) vor. Inzwischen konnte gezeigt werden, daß chemische Transportexperimente vielfach tatsächlich sehr gute Ergebnisse bei der Kristallisation und Reinigung von wasserfreien Phosphaten liefern. Selbst für Phosphate, die nicht in reversiblen Transportreaktionen über die Gasphase wandern, ist bei bedachter Wahl der Reaktionsbedingungen zumindest ein Mineralisationseffekt bzw. die Rekristallisation der vorgelegten amorphen oder mikrokristallinen Bodenkörper möglich. Im nachfolgenden Abschnitt wird zuerst eine Zusammenstellung der experimentellen Bedingungen gegeben, unter denen bislang wasserfreie Phosphate erfolgreich unter Beteiligung der Gasphase kristallisiert wurden. Daran anschließend werden die experimentellen Beobachtungen im Rahmen thermochemischer Betrachtungen systematisiert und interpretiert. Den Abschluß dieses Kapitels soll eine Reihe von Regeln bilden, die bei der Auswahl der experimentellen Bedingungen für Transportexperimente an wasserfreien Phosphaten als Orientierung gelten können. Diese Regeln sind mit kleinen Einschränkungen auch auf das Transportverhalten von anderen komplizierter zusammengesetzten Bodenkörpern wie z. B. Sulfaten, Silicaten und Boraten übertragbar.

2.5.1 Experimentelle Ergebnisse

Die hier beschriebenen Transportexperimente (Tabelle 2.15) wurden sämtlich in abgeschmolzenen Quarzglasampullen durchgeführt. Dabei lagen die Ampullendimensionen üblicherweise bei $l \approx 12$ cm und $d \approx 1,6$ cm. Im Verlauf der Untersuchungen wurden unterschiedliche Transportmittel erprobt. Neben den reinen Halogenen (Chlor, Brom, Iod) kamen verschiedene Halogenverbindungen (NH_4X , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; HgX_2 , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sowie Gemische P/Cl und P/I zur Anwendung. Beim Transport verschiedener Diphosphate MP_2O_7 erwiesen sich in einigen Fällen auch VCl_4 , ZrCl_4 , HfCl_4 und NbCl_5 als geeignete

Transportmittel (Kostencki, 1997). Transporteffekte wurden für wasserfreie Phosphate bei mittleren Temperaturen \bar{T} zwischen 450 °C ($\text{CdP}_4\text{O}_{11}$ (Weil, 1998)) und 1150 °C ($\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ (Schmidt, 1998)) beobachtet. Als Temperaturgradient wurde im allgemeinen $\Delta T = 100^\circ$ gewählt. Details zu den jeweiligen Experimenten sind den zitierten Arbeiten zu entnehmen.

Tabelle 2.15 Zusammenfassung der bisher erzielten experimentellen Ergebnisse zur Kristallisation von wasserfreien Phosphaten unter Beteiligung der Gasphase. Sofern ein reversibler chemischer Transport beobachtet wurde, wandern die Phosphate aufgrund endothermer Reaktionen ($T_2 \rightarrow T_1$; $T_2 > T_1$, $\bar{T} = (T_1+T_2)/2$). TM: Transportmittel. Die Kennzeichnungen in der Spalte Kommentar (Kom.) bedeuten: "+++" reversibler Transport ohne Ampullenangriff, Transportrate über 10 mg/h, gut ausgebildete Kristalle; "-" Transportrate unter 1 mg/d, Ampullenangriff, schlechte Reproduzierbarkeit; "+" und "++" stellen Abstufungen dar.

Phosphat	Bemerkungen	Kom.	Lit.
$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	TM: P/I-Gemische, $850^\circ\text{C} \leq \bar{T} \leq 1000^\circ\text{C}$	+	1)
SiP_2O_7	kub. Modifikation: TM: P/I-Gemische, $1050 \rightarrow 900^\circ\text{C}$	-	2)
GeP_2O_7	trik. Modifikation: TM: Cl_2 (0,1 atm bei RT), $700^\circ\text{C} \leq \bar{T} \leq 1000^\circ\text{C}$; kub. Modifikation: TM: Cl_2 (0,1 atm bei RT), $1140 \rightarrow 1050^\circ\text{C}$	+	2, 3, 4)
SnP_2O_7	TM: Cl_2 (0,1 atm bei RT), $980 \rightarrow 840^\circ\text{C}$	+++	3)
LnPO_4 (Ln = La - Nd, Sm - Lu)	a) TM: PCl_5 (ca. 2 - 80 mg/Amp.), $1100 \rightarrow 1000^\circ\text{C}$ u. $1000 \rightarrow 900^\circ\text{C}$; b) TM: HBr (aus $\text{NH}_4\text{Br} + \text{Br}_2$), $1123 \rightarrow 923^\circ\text{C}$; c) TM: PBr_3/Br_2 (jeweils ca. 0.25 atm bei 1023°C) $1123 \rightarrow 923^\circ\text{C}$	++	5, 6, 7)
TiPO_4	TM: I_2 , $1000 \rightarrow 900^\circ\text{C}$ (Zusatz weniger mg Ti verhindert zusätzliche Bildung von TiP_2O_7)	+++	8)
$\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$	TM: P/I-Gemische; $1000 \rightarrow 900^\circ\text{C}$	++	8, 9)
$\text{Ti}_9\text{O}_4(\text{PO}_4)_8$ (R3) ⁴¹⁾	TM: I_2 (bei Gegenwart von TiPO_4 im ABK), $1100 \rightarrow 1000^\circ\text{C}$	++	9, 10)
$\text{Ti}_{95}\text{O}_{72}(\text{PO}_4)_{72}$ (R2) ⁴¹⁾	TM: I_2/TiI_4 -Gemische, $1100 \rightarrow 900^\circ\text{C}$	+	9, 10)
$\text{Ti}_{31}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ (R1) ⁴¹⁾	TM: 0,135 mmol $\text{PtCl}_2/\text{Amp.}$, $1000 \rightarrow 900^\circ\text{C}$	+	9, 10)
$\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$	TM: Cl_2 (1 atm bei RT, Zusatz von ca. 30 mg $\text{TiPO}_4/\text{Amp.}$), $1000 \rightarrow 900^\circ\text{C}$	++	9, 10)
TiP_2O_7	a) TM: P/I-Gemische, $1000 \rightarrow 900^\circ\text{C}$ ($\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ als weiterer BK, wenn P-Einwaage zu hoch); b) TM: I_2 (bei Zusatz weniger mg TiP), $1000 \rightarrow 900^\circ\text{C}$	+++	2, 8, 9)
$\text{V}_2\text{O}(\text{PO}_4)$	TM: I_2 , $1000 \rightarrow 900^\circ\text{C}$	+++	11)
VPO_4	TM: P/I-Gemische od. I_2 + wenige mg VP; $1000 \rightarrow 900^\circ\text{C}$	+++	12)
$\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	TM: P/I-Gemisch (aus einem ABK $\text{VPO}_4 / \text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$); $900 \rightarrow 800^\circ\text{C}$	+	3)
$\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_3$	aus $\text{NbOPO}_4 + \text{P}$ (2 : 1); TM: I_2 , $800 \rightarrow 700^\circ\text{C}$ (Quelle: NbP, Senke: $\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_3$ u. NbOPO_4)	+++	13)
$\text{PNb}_9\text{O}_{25}$	aus einem ABK $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$, NbOPO_4 u. NbP; TM: I_2 , $900 \rightarrow 800^\circ\text{C}$	+++	13)

Fortsetzung von Tab. 2.15

NbOPO ₄ u. NbPO _{5,8}	a) TM: NH ₄ Cl (in Gegenwart von NbP im ABK), 1000 → 900°C; b) TM: I ₂ (in Gegenwart von NbP im ABK), 1000 → 900°C; mehrtägige Vorreaktion bei 700°C fördert die Bildung von NbPO _{5,8}	+++	13, 14)
Cr ₃ (PO ₄) ₂	TM: I ₂ (in Gegenwart von CrP im ABK), 1200 → 1150°C	++	15, 16)
Cr ₂ P ₂ O ₇	TM: I ₂ oder I ₂ + wenige mg CrP, 1050 → 950°C	+++	17, 18)
Cr ₃ Cr ₄ (PO ₄) ₆	TM: I ₂ , 1050 → 950°C	+	19)
A ₃ Cr ₄ (PO ₄) ₆ (A = Mg, Cu, Zn)	Mg: 1 atm Cl ₂ bei RT (TM), 1000 → 900°C; Zn: 1 atm Cl ₂ bei RT (TM), 1100 → 1000°C; Cu: 0,1 atm Cl ₂ bei RT (TM), 1000 → 900°C	+	20, 21)
A ₃ In ₄ (PO ₄) ₆ (A = Co, Ni)	Co: 0,1 atm Cl ₂ bei RT (TM), 1000 → 900°C; Ni: 0,1 atm Cl ₂ bei RT (TM), 1000 → 900°C	++	21)
Cr ₂ Cr ₄ (P ₂ O ₇) ₄	TM: P/I-Gemische (Ausgangsbodenkörper CrPO ₄ !), 1050 → 950°C, irreversibler Transport	-	22)
α-CrPO ₄	TM: Cl ₂ (0,1 atm bei RT), 1100 → 1000°C	+	17, 23)
Cr(PO ₃) ₃ (C-Typ)	TM: P/I-Gemische (Ausgangsbodenkörper CrPO ₄ !), 1050 → 950°C, irreversibler Transport	+	24)
Mo(PO ₃) ₃ (C-Typ)	a: TM: NH ₄ I, 1000 → 900°C (Synthese aus MoO ₃ u. P, 3:5, Vorreaktion in separater Amp.; MoP u. Mo ₄ P ₆ Si ₂ O ₂₅ als weitere Produkte); b: TM: I ₂ , 900 → 800°C (Einsatz von Mo(PO ₃) ₃)	+	25, 26)
MoP ₂ O ₇	TM: HgBr ₂ (in Gegenwart von MoP), 750°C ≤ \bar{T} ≤ 1050°C, vermutlich Simultantransport von MoP und MoP ₂ O ₇	++	25)
MoOPO ₄	TM: I ₂ , 800 → 700°C (Synthese aus Mo ₂ P ₂ O ₁₁ u. MoP)	++	25)
(MoO) ₄ (P ₂ O ₇) ₆	TM: I ₂ , 800 → 700°C (Synthese aus Mo ₂ P ₂ O ₁₁ u. P, 5:2, ohne Vorreaktion, MoP ₂ O ₇ und/oder MoOPO ₅ als weitere Produkte)	+	25)
Mo ₂ P ₄ O ₁₅	TM: HgBr ₂ , 900 → 800°C	+++	25)
WP ₂ O ₇	TM: I ₂ , 1000 → 900°C (Synthese aus WO ₃ u. P, 1:2, WP als weiteres Produkt)	+++	26, 27)
WOPO ₄	TM: I ₂ , 1000 → 900°C (Synthese aus WO ₃ u. P, 1:1, WP als weiteres Produkt)	+++	26, 27)
Monophosphat- wolframbronzen (WO ₃) _{2m} (PO ₂) ₄	m = 4: I ₂ (TM), 900 → 800°C m = 6: NH ₄ Cl (TM; ca. 20 mg / Amp.), 900 → 800°C	++	28)
Mn ₃ (PO ₄) ₂	TM: I ₂ + wenige mg P, 850 → 800°C	++	1)
Mn ₂ P ₂ O ₇	TM: P/I-Gemische, 750°C ≤ \bar{T} ≤ 1050°C	+++	1)
Mn ₂ P ₄ O ₁₂	TM: I ₂ + wenige mg P; 800 → 700°C	+++	1)
Fe ₂ P ₂ O ₇	TM: I ₂ (bei Gegenwart von FeP im ABK), 900 → 800°C	++	17, 18)
Fe ₂ P ₄ O ₁₂	Synthese "in situ" aus Fe(PO ₃) ₃ und Fe; TM: I ₂ + wenige mg Fe-Überschuß, 850 → 750°C	+++	29)

Fortsetzung von Tab. 2.15

Fe ₂ O(PO ₄)	TM: FeCl ₂ , 900 → 800°C	++	30)
FePO ₄	TM: Cl ₂ , 1100 → 1000°C	+	17)
Co ₂ P ₂ O ₇	a) TM: Cl ₂ (1 atm bei RT), 1100 → 1000°C; b) TM: P/I-Gemische, 1000 → 900°C	+++	18, 31)
Co ₂ P ₄ O ₁₂	TM: P/I-Gemische, 850 → 750°C	+++	31)
RhPO ₄	TM: Cl ₂ (1 atm bei RT), 1050 → 950°C	+	32, 33)
Rh(PO ₃) ₃	TM: Cl ₂ (1 atm bei RT), 900 → 800°C	+	32, 33)
Ni ₃ (PO ₄) ₂	TM: Cl ₂ (0.1 atm bei RT), 1050 → 950°C	-	34)
σ-Ni ₂ P ₂ O ₇	TM: I ₂ + wenige mg Ni ₅ P ₄ , 950 → 850°C	+++	17, 34)
Ni ₂ P ₄ O ₁₂	TM: I ₂ + wenige mg P, 850 → 750°C	+++	34)
Pd ₂ P ₂ O ₇	TM: Cl ₂ (wenig, sonst Bildung von PdCl ₂), 950 → 850°C	+	33)
Pd(PO ₃) ₂	TM: Cl ₂ (wenig, sonst Bildung von PdCl ₂), 850 → 850°C	-	33)
Cu ₂ P ₂ O ₇	TM: I ₂ + wenige mg P oder CuP ₂ , 1000 → 900°C	++	17, 35)
Cu ₂ P ₄ O ₁₂	TM: I ₂ + wenige mg P oder CuP ₂ , 850 → 750°C	+++	35, 36)
CuP ₄ O ₁₁	TM: I ₂ + wenige mg P oder CuP ₂ , 600 → 500°C	+++	35, 36)
Zn ₂ P ₂ O ₇	a: TM: H ₂ (0,2 atm bei RT), 920 → 820°C; b: TM: NH ₄ Cl (ca. 10 mg / Amp.), 920 → 820°C	++	37)
ZnP ₄ O ₁₁	TM: I ₂ + wenige mg P, 600 → 500°C	+++	38)
Cd(PO ₃) ₂	TM: I ₂ + wenige mg P, 650 → 550°C	++	38)
CdP ₄ O ₁₁	TM: I ₂ + wenige mg P, 510 → 480°C	+++	38)
Hg ₂ P ₂ O ₇	TM: PCl ₅ (ca. 20 mg / Amp.), 550 → 500°C	+	38, 39)
U ₂ O(PO ₄) ₄	aus UP ₄ O ₁₂ + UP ₂ ; TM: Iod; 800 → 900°C (!)		40)
UP ₂ O ₇	a) TM: P/I-Gemische, 1100 → 1000°C; b) TM: NbCl ₅ , 1020 → 920°C (auch weitere Metallchloride wie VCl ₄ und ZrCl ₄ können benutzt werden)	++	2)

¹ (Gerk, 1996), ² (Kostencki, 1997), ³ (Kaiser, 1996), ⁴ (Kaiser & Glaum, 1994), ⁵ (Schäfer & Orlovskii, 1972), ⁶ (Repko et al., 1971), ⁷ (Tananaev et al., 1968), ⁸ (Glaum & Gruehn, 1990), ⁹ (Reinauer, 1998), ¹⁰ (Reinauer, Glaum & Gruehn, 1994), ¹¹ (Glaum & Gruehn, 1989), ¹² (Glaum & Gruehn, 1992), ¹³ (Kaiser, 1990), ¹⁴ (Kaiser, Schmidt, Glaum & Gruehn, 1992), ¹⁵ (Glaum & Schmidt, 1997), ¹⁶ (Schmidt, 1998a), ¹⁷ (Glaum, 1990), ¹⁸ (Glaum, Walter-Peter, Özalp & Gruehn, 1991), ¹⁹ (Glaum, 1993), ²⁰ (Gruß & Glaum, 1997), ²¹ (Gruß, 1998), ²² (Glaum, 1992), ²³ (Glaum, Gruehn & Möller, 1986), ²⁴ (Gruß & Glaum, 1996), ²⁵ (Lenz, 1995), ²⁶ (Watson, Borel, Chardon & Leclaire, 1994), ²⁶ (Mathis, Glaum & Gruehn, 1991), ²⁷ (Mathis, 1990), ²⁸ Mathis & Glaum, 1994), ²⁹ (Weil, 1996), ³⁰ (Modaressi et al., 1981), ³¹ (Schmidt, 1998b), ³² (Rittner & Glaum, 1994), ³³ (Görzel, 1997), ³⁴ (Blum, 1997), ³⁵ (Özalp, 1993), ³⁶ (Glaum, Weil & Özalp, 1996), ³⁷ (Glaum & Rühl, 1994), ³⁸ (Weil, 1998), ³⁹ (Weil & Glaum, 1997), ⁴⁰ (Albering & Jeitschko, 1995), ⁴¹ zur Zusammensetzung der gemischtvalenten Titan(III, IV)-phosphate vgl. Abschn. 3.6.3

Die Zusammenstellung in Tabelle 2.15 zeigt, daß Chlor oder Mischungen aus Phosphor und Iod als Transportmittel für wasserfreie Phosphate die besten Ergebnisse liefern. In einigen Fällen wurden auch mit Übergangsmetallhalogeniden gute Ergebnisse erzielt. Naturgemäß kommt für oxidierbare (sog. "reduzierte") Phosphate wie TiPO_4 , VPO_4 , $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ oder $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ Chlor als Transportmittel nicht in Frage aufgrund quantitativer Oxidation der Bodenkörper unter Aufzehrung des Transportmittels. Selbst bei Verwendung geringer, zur vollständigen Oxidation des Bodenkörpers nicht ausreichender Chlormengen wird in diesen Fällen starker Angriff auf die Quarzglasampullen beobachtet.

Nachfolgend sollen anhand von Beispielen die beim chemischen Transport von wasserfreien Phosphaten bestimmenden heterogenen und homogenen Gleichgewichte für die beiden Transportmittel vorgestellt und diskutiert werden.

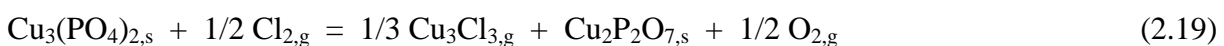
2.5.2 Transportreaktionen mit dem Transportmittel Chlor

Die bereits vom chemischen Transport binärer Oxide bekannten thermochemischen Betrachtungen lassen sich mit Erweiterungen auch auf das Transportverhalten von wasserfreien Phosphaten übertragen. Diese können als ternäre Oxide beschrieben werden, deren eine binäre Komponente (P_4O_{10}) unter den Bedingungen des chemischen Transports gasförmig ist. Im einfachsten Fall wird es also genügen, die Reaktionsbedingungen des Transportexperiments so zu wählen, daß eine ausreichende Verflüchtigung der Metalloxid-Komponente erreicht wird, wobei allerdings zu beachten ist, daß diese im Phosphat um den Betrag der Reaktionsenthalpie für die Bildung des Phosphats aus Metalloxid und Phosphor(V)-oxid stabilisiert und damit weniger leicht zu verflüchtigen vorliegt. Chlor ist für viele binäre Metalloxide als Transportmittel gut geeignet. Verschiedene Zusammenstellungen entsprechender Beobachtungen sind bereits veröffentlicht worden (Schäfer, 1962; Emmenegger, 1968; Wilke & Bohm, 1988). Es lag daher die Vermutung nahe, Chlor auch für Phosphate der entsprechenden Metalle als Transportmittel anwenden zu können. Nimmt man an, daß unter den Bedingungen der Transportexperimente Phosphor und Sauerstoff eines Phosphats als $\text{P}_4\text{O}_{10,g}$ und die Metallkomponente des Phosphats über ein Halogenid verflüchtigt wird, dann ergibt sich die allgemeine Transportreaktion Gl. 2.18 für Orthophosphate. Ähnliche Gleichungen lassen sich auch für Diphosphate und höher kondensierte Phosphate formulieren.



Die Reaktionsenthalpie für (2.18) ergibt sich aus der Enthalpie der entsprechenden Transportreaktion des binären Metalloxids plus der Sublimationswärme von P_4O_{10} plus der "Neutralisationswärme" der Reaktion zwischen Metalloxid und $P_4O_{10,s}$. Diese einfache Betrachtung zeigt, daß mit Chlor als Transportmittel nur solche Phosphate eine ausreichende Löslichkeit in der Gasphase zeigen werden, deren Metalloxidkomponente sehr gut in der Gasphase löslich (sehr gut transportierbar) ist. Diese Überlegung findet in den Experimenten (Tabelle 2.15) ihre Bestätigung. $RhPO_4$, GeP_2O_7 , $Co_2P_2O_7$ oder SnP_2O_7 wandern mit Transportraten $m > 5$ mg/h vergleichsweise schnell im Temperaturgefälle. Die Transportraten für $FePO_4$ und α - $CrPO_4$ hingegen liegen nur noch im Bereich mg/d. SiP_2O_7 , TiP_2O_7 , $Mn_2P_2O_7$ oder $NbPO_5$ lassen sich mit Chlor nicht transportieren und spiegeln die niedrigere Löslichkeit der jeweiligen Metalloxide in der Gasphase sowie die damit verbundenen niedrigeren Transportraten wieder. Die Unterschiede in den "Neutralisationswärmern" für die jeweiligen Phosphate können bei dieser allgemeinen Betrachtung unberücksichtigt bleiben.

Gl. 2.18 zeigt auch, daß ein Transport nur möglich sein wird, wenn der Gleichgewichtsdruck $P(P_4O_{10})$ nicht durch die Bildung sehr stabiler P_4O_{10} -reicherer Phosphate niedriggehalten wird. Entsprechend den Überlegungen von Schäfer sollte $P(P_4O_{10}) > 10^{-5}$ atm sein, um einen Transport bewirken zu können (Schäfer, 1962). Als Beispiel für die Unterdrückung eines Transporteffektes durch die Bildung eines höheren Phosphats kann die Reaktion von Kupfer(II)-orthophosphat mit Chlor zu Kupfer(II)-diphosphat und $CuCl$ dienen (Gl. 2.19) (Özalp, 1993).



Das Auftreten von gasförmigen Phosphoroxidchloriden wie $POCl_3$ und PO_2Cl (Binnewies, 1982) bei den Temperaturen der Transportexperimente ist thermochemisch ungünstig, wie die Betrachtung von Gl. 2.20 u. 2.21 zeigt. Der Austausch von Phosphor-Sauerstoff-Bindungen gegen Phosphor-Chlor-Bindungen ist stark endotherm. Einen gewissen Ausgleich schafft bei hohen Temperaturen nur der Entropiegewinn. Mit abgeschätzten thermodynamischen Daten für ein Trimeres von PO_2Cl (" $P_3O_6Cl_3$ ") ergibt sich für dieses Teilchen ein maßgeblicher Anteil am Transport von wasserfreien Phosphaten mit Chlor (Glaum, 1990). Ein experimenteller Nachweis dieses Teilchens unter den Bedingungen der Transportexperimente ist aber noch nicht gelungen. Den weiteren Betrachtungen zum Transport von wasserfreien Phosphaten mit Chlor wird deshalb nur P_4O_{10} als Phosphor enthaltendes Gasteilchen zugrundegelegt.



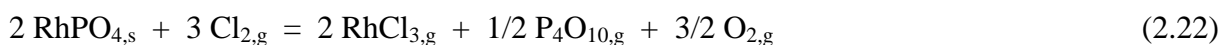
$$\begin{aligned} \Delta_{\text{R}}H(1273 \text{ K}) &= 159,2 \text{ kcal/FU}; & \Delta_{\text{R}}S(1273 \text{ K}) &= 44,3 \text{ cal/FU}\cdot\text{K}; \\ \Delta_{\text{R}}G(1273 \text{ K}) &= 102,8 \text{ kcal/FU}; & K_{\text{P}}(1273 \text{ K}) &= 2,0 \cdot 10^{-18} \text{ atm}; \\ (\text{P}(\text{P}_4\text{O}_{10}) : \text{P}(\text{POCl}_3) &\approx 278 \text{ bei } 1273 \text{ K und } \text{P}(\text{Cl}_2) \approx \text{P}(\text{P}_4\text{O}_{10}) \approx 1 \text{ atm}) \end{aligned}$$



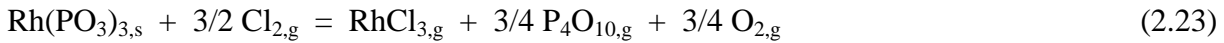
$$\begin{aligned} \Delta_{\text{R}}H(1273 \text{ K}) &= 408 \text{ kcal/FU}; & \Delta_{\text{R}}S(1273 \text{ K}) &= 99,8 \text{ cal/FU}\cdot\text{K}; \\ \Delta_{\text{R}}G(1273 \text{ K}) &= 281 \text{ kcal/FU}; & K_{\text{P}}(1273 \text{ K}) &= 5,0 \cdot 10^{-49} \text{ atm}; \\ (\text{P}(\text{P}_4\text{O}_{10}) : \text{P}(\text{PO}_2\text{Cl}) &\approx 2,56 \cdot 10^{11} \text{ bei } 1273 \text{ K und } \text{P}(\text{Cl}_2) \approx \text{P}(\text{P}_4\text{O}_{10}) \approx 1 \text{ atm}) \end{aligned}$$

Die im System Rh / P / O / Cl beim chemischen Transport von RhPO_4 und $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ mit Chlor auftretenden Gleichgewichte werden exemplarisch für den chemischen Transport von wasserfreien Phosphaten mit diesem Transportmittel behandelt. Zum einen ist hier, wie die Untersuchungen zum chemischen Transport von Rh_2O_3 mit Chlor zeigen (Görzel & Glaum, 1996), außer Rhodium(III)-chlorid kein weiteres Metall enthaltendes Gasteilchen zu berücksichtigen. Zum anderen veranschaulichen die in diesem System maßgeblichen heterogenen Gleichgewichte die auch in anderen Systemen möglichen Reaktionen. Den thermodynamischen Betrachtungen liegen abgeschätzte Entropien und C_{P} -Funktionen von $\text{RhPO}_{4,\text{s}}$ und $\text{Rh}(\text{PO}_3)_{3,\text{s}}$ (Görzel, 1997) sowie die anhand der Transportexperimente eingegrenzten Bildungsenthalpien $\Delta_{\text{B}}H^\circ_{298}(\text{RhPO}_{4,\text{s}}) = -245 \text{ kcal/mol}$ und $\Delta_{\text{B}}H^\circ_{298}(\text{Rh}(\text{PO}_3)_{3,\text{s}}) = -609 \text{ kcal/mol}$ zugrunde. Neben den beiden transportbestimmenden Gleichgewichten (2.22 u. 2.23) werden noch verschiedene Nebenreaktionen (2.24 - 2.26) beobachtet. Festes Rhodium(III)-chlorid entsteht neben den Phosphaten gemäß (2.24). Hierin drückt sich die im Unterschied zu den meisten anderen Metallen vergleichsweise hohe Stabilität des Chlorids gegenüber den Oxoverbindungen aus. Bei $T < 900 \text{ }^\circ\text{C}$ reicht der Partialdruck von $\text{P}_4\text{O}_{10,\text{g}}$ sogar aus zur Bildung des Metaphosphats $\text{Rh}(\text{PO}_3)_{3,\text{s}}$ neben dem Orthophosphat.

Geringe Mengen an Feuchtigkeit, die entweder von der Wand der Quarzglasampullen (Schmidt & Gruehn, 1982) oder vom Phosphatbodenkörper desorbiert werden, wirken sich nachteilig auf die Wanderungsgeschwindigkeiten der Phosphate aus. Einerseits verschiebt der, in einem homogenen Gasphasengleichgewicht aus Cl_2 und H_2O entstehende Sauerstoff die Transportreaktionen (2.22) und (2.23) auf die Seite der Bodenkörper, andererseits führt die Bildung von HCl zu einer ungünstigen Erhöhung des Gesamtdrucks.

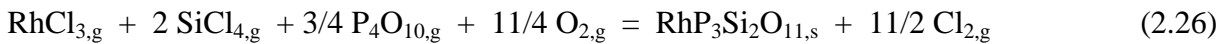
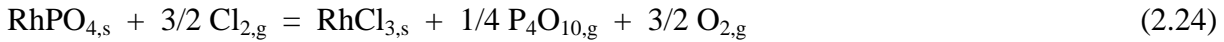


$$\begin{aligned} \Delta_{\text{R}}G(1273 \text{ K}) &= 79,3 \text{ kcal/FU}; & K_{\text{P}}(1273 \text{ K}) &= 2,4 \cdot 10^{-14} \text{ atm}; \\ \text{P}(\text{RhCl}_3, 1273 \text{ K}, 1 \text{ atm Cl}_2) &= 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ atm} \end{aligned}$$



$$\Delta_{\text{R}}G(1273 \text{ K}) = 44,6 \text{ kcal/FU}; K_{\text{P}}(1273 \text{ K}) = 2,1 \cdot 10^{-8} \text{ atm}$$

$$P(\text{RhCl}_3, 1273 \text{ K}, 1 \text{ atm Cl}_2) = 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$$



Die Reaktion von Chlor mit der Wand der Quarzglasampullen (2.26) sollte bis ca. 1200 °C zu keiner nennenswerten Löslichkeit von SiO₂ in der Gasphase führen. Trotzdem wird in Experimenten auch schon bei Temperaturen unter 1000°C ein Angriff auf die Wandungen beobachtet. Hierfür können verschiedene Effekte verantwortlich sein.

Phosphate mit vergleichsweise hoher P₄O₁₀-Aktivität (hoher Gehalt an P₄O₁₀; hoher Zersetzungsdampfdruck) spalten P₄O₁₀ ab, dieses wird von der Ampullenwand unter Bildung von SiP₂O₇ abgefangen. Siliciumdiphosphat tritt in diesem Falle häufig als feiner, weißer Beschlag auf der Ampullenwand auf. Umgekehrt kann eine hohe P₄O₁₀-Aktivität im Bodenkörper auch zur Bindung von SiCl₄ aus der Gasphase führen. Die niedrigen SiCl₄-Drucke reichen dann aus zum isothermen Transport von SiO₂ von der Ampullenwand zum Phosphat, unter Bildung von Silicophosphaten wie z. B. M₂Si(P₂O₇)₂, M²⁺: Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd, (Glaum & Anette Schmidt, 1996; Trojan et al., 1987). Insbesondere bei Phosphaten der frühen Übergangsmetalle (Ti, V, Cr, Mo) spricht bei Transportexperimenten mit Chlor auch einiges für einen katalytischen Effekt der gasförmigen Metallchloride beim Angriff auf die Ampullenwand.

Die Vermutung lag nahe, die Löslichkeit der Phosphatbodenkörper im Transportmittel Chlor durch Zusätze von sauerstoffbindenden Reagenzien (PCl₃, Phosphor, CO, Schwefel, NbCl₅, VCl₄) zu steigern. Durch die Verringerung von P(O₂) sollte eine Verschiebung der transportbestimmenden Gleichgewichte auf die Seite der Gasteilchen bewirkt werden. Experimente zum Transport von Phosphaten des Titans, Vanadiums, Chroms, Molybdäns und Eisens mit dem Transportmittel Chlor unter Zusatz von Phosphor, PCl₃ oder PCl₅ führten allerdings nicht zu den gewünschten Ergebnissen (Glaum, 1990). Zwar wurde eine Wanderung von Phosphaten über die Gasphase beobachtet, gleichzeitig wurde aber auch die Wand der Quarzglasampullen sehr stark angegriffen. Die Strukturen der dabei entstehenden

Silicophosphate der Formeltypen $M_4P_6Si_2O_{25}$ ($M = Ti, V, Cr, Mo$), MP_3SiO_{11} (Ti, Cr, Mo) und $MP_3Si_2O_{13}$ (Ti, Cr, Rh) werden in Abschn. 3.7 näher beschrieben. Insgesamt sind die Experimente unter diesen Bedingungen sehr schlecht reproduzierbar und nicht für systematische Untersuchungen geeignet. Offensichtlich ist die halogenierende Wirkung der Gasgemische aus Chlor und Phosphor so hoch, daß außer den Phosphatbodenkörpern auch SiO_2 sehr gut in der Gasphase gelöst wird. Die Suche nach "selektiv" halogenierenden Transportmitteln für Phosphate führte schließlich zu Kombinationen von Iod mit geringen Zusätzen von Metall, Phosphor oder Phosphid.

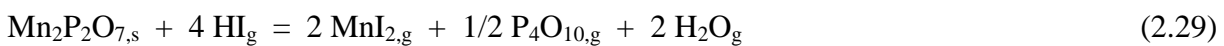
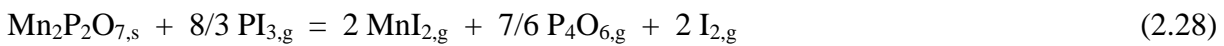
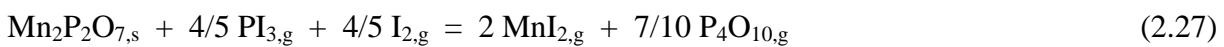
2.5.3 Chemischer Transport von Phosphaten unter Zusatz von Iod

Wie im vorstehenden Abschnitt dargelegt, ist der Transport wasserfreier Phosphate mit Chlor in den meisten Fällen thermodynamisch sehr ungünstig. Entsprechend ist ein Transport mit dem noch schwächer halogenierenden Iod ohne weitere Zusätze wegen zu geringer Bildung flüchtiger Verbindungen nicht zu erwarten. Einzige bislang bekannte Ausnahmen sind $TiPO_4$, $Ti_9O_4(PO_4)_8$ (R3) sowie $Cr_2P_2O_7$, auf deren Transportverhalten noch näher eingegangen wird. Es zeigte sich dagegen in vielen Experimenten (Tabelle 2.15), daß Iod in Kombination mit reduzierenden Zusätzen (wenige mg Metall, Phosphor oder Phosphid) den Transport vieler Phosphate erheblich begünstigt, durch eine Verschiebung transportbestimmender Gleichgewichte zugunsten der Gasphase. Der große präparative Nutzen dieser Transportmittelkombination drängt die Frage nach den bestimmenden heterogenen und homogenen Gleichgewichten unter diesen experimentellen Bedingungen auf. Insbesondere ist unklar, welche Phosphor enthaltenen Gasteilchen am Transport mitwirken.

Neben $P_4O_{10,g}$ und $P_4O_{6,g}$ sind noch PO_g , $PO_{2,g}$ und $P_4O_{n,g}$ ($7 \leq x \leq 9$) als weitere gasförmige Phosphoroxide bekannt. Während das thermische Verhalten von P_4O_{10} gut untersucht ist und verlässliche thermodynamische Daten vorliegen (Stull & Prophet, 1971; Glushko et al., 1989), sind die anderen Phosphoroxide wesentlich weniger gut charakterisiert. Angaben für die Bildungsenthalpie von $P_4O_{6,g}$ reichen von -380 bis -512 kcal/mol (Barin & Knacke, 1973; Glushko et al., 1989). Auch die spärlichen Informationen in der Literatur bezüglich PO_g und $PO_{2,g}$ (Glushko et al., 1989) erscheinen zumindest fragwürdig. Für die bislang unbekannt gasförmigen Phosphoroxidiodide kann keine nennenswerte Stabilität erwartet werden (Dittmer & Niemann, 1982). Unter den Bedingungen der Transportexperimente kommen

deshalb nur noch die ebenfalls thermodynamisch untersuchten PI_3 und P_2I_4 (Finch, Gardner & Wood, 1965; Finch, Gardner & SenGupta, 1969; Finch, Gardner & Hameed, 1970; Hillel, Letoffe & Bouix, 1976) als flüchtige Phosphorverbindungen in Betracht.

Mit $\text{PI}_{3,\text{g}}$ als Transportmittel und der Annahme der Wanderung des Phosphatanteils des Bodenkörpers über P_4O_{10} oder P_4O_6 sind die Gleichgewichte (2.27) und (2.28) für die Wanderung von $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ exemplarisch formuliert. Entsprechende Gleichgewichte mit den weiteren niederen Phosphoroxiden sind ebenfalls denkbar. Schließlich erscheint auch noch der Transport mit dem Transportmittel HI, das aus Phosphordampf, Iod und Feuchtigkeitsspuren entstehen könnte, möglich (Gl. 2.29).



Eine direkte Untersuchung der Gasphase gestaltet sich problematisch. Die vergleichsweise hohen Drucke unter den Bedingungen der Transportexperimente schließen massenspektrometrische Untersuchungen aus. Die direkte IR-spektroskopische Untersuchung der kompliziert zusammengesetzten Gasphase bei hohen Temperaturen erscheint ebenfalls wenig aussichtsreich. Auch die bei Phosphiden mit Erfolg angestellten thermodynamischen Rechnungen zur Modellierung von chemischen Transportexperimenten (Glaum & Gruehn, 1989a; Glaum & Gruehn, 1989b; Anette Schmidt & Glaum, 1995) liefern keine endgültigen Beweise (Gerk, 1996). Im folgenden werden deshalb einige Beobachtungen vorgestellt, die Hinweise auf die wichtigsten Phosphor enthaltenden Gasteilchen geben.

Offenbar ist ein Transport von wasserfreien Phosphaten mit Iod nur möglich, wenn der Sauerstoffpartialdruck "niedrig" ist. Experimentell kann das durch Zugabe von geringen Mengen ($< 10 \text{ mg/Amp.}$) an Phosphid, Metall oder Phosphor erreicht werden. In wenigen Fällen (TiPO_4 , $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$) reicht die reduzierende Wirkung des Phosphats selbst aus, um mit Iod einen Transporteffekt zu bewirken. In diesem Zusammenhang ist interessant, daß die verwandten Phosphate VPO_4 und $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ nicht mit Iod allein, sondern nur bei Zusatz der jeweiligen Monophosphide transportierbar sind (Glaum, 1990). Die Gleichgewichtsdreiecke in Abschn. 2.4 zeigen, mit welchen zusätzlichen Bodenkörpern beim Transport der Phosphate unter Zusatz von Phosphor, Phosphid oder Metall zu rechnen ist. Ob die

Sauerstoffpartialdrucke so niedrig sein müssen, daß in der Gasphase nur noch reduzierte Phosphoroxide anstatt von P_4O_{10} vorliegen, kann nicht quantitativ belegt werden.

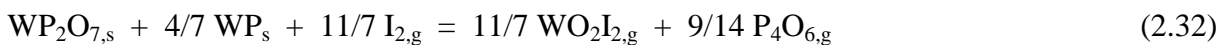
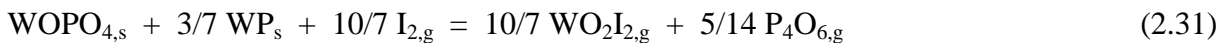
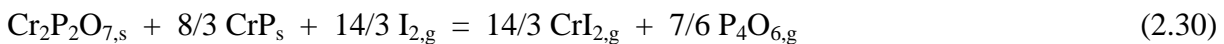
Zumindest in einigen Fällen ist der Transport eines Phosphats nur unter Bedingungen möglich, die keinen nennenswerten P_4O_{10} -Druck zulassen. So wandert $Mn_3(PO_4)_2$ mit dem Transportmittelgemisch P/I in einem Temperaturgradienten $850 \rightarrow 800 \text{ °C}$ (Gerk, 1996). Das nächsthöhere Phosphat, $Mn_2P_2O_7$, dessen Zersetzung zum Orthophosphat den P_4O_{10} -Koexistenzdruck bestimmt, ist noch bis zum Schmelzpunkt von ca. 1200 °C beständig (Konstant & Dimante, 1977). Es erscheint in anbetracht dieser Fakten sehr unwahrscheinlich, daß $P_4O_{10,g}$ als wesentliches Gasteilchen ($P(P_4O_{10}) \geq 10^{-5} \text{ atm}$) bei den Bedingungen des Transports von $Mn_3(PO_4)_2$ auftreten kann.

Bei Versuchen zur Synthese von " $Ti_2P_2O_7$ " entstanden TiO_2 und $TiPO_4$ (Glaum & Gruehn, 1990). Beide Bodenkörper wandern bei Anwesenheit von Phosphor und Iod in der Gasphase in einem Temperaturgradienten $1000 \rightarrow 900 \text{ °C}$, während allein mit Iod keine Transportreaktion für TiO_2 beobachtet wird. Auch hier erscheint eine Wanderung von Sauerstoff aus dem Bodenkörper über $P_4O_{10,g}$ sehr unwahrscheinlich, da selbst vorsichtige Abschätzungen der thermischen Stabilität des TiO_2 -reichsten Titan(IV)-phosphats, $Ti_5O_4(PO_4)_4$, keinen Partialdruck $P(P_4O_{10}) > 10^{-10} \text{ atm}$ erwarten lassen. Zusätzlich zu den beiden genannten Beispielen kann für eine ganze Reihe von weiteren Phosphaten aus Tabelle 2.15 anhand von Modellrechnungen gezeigt werden, daß mit $P_4O_{10,g}$ als bestimmendem Phosphor und Sauerstoff übertragenden Gasteilchen keine heterogenen Gleichgewichte formuliert werden können, welche die beobachteten Transporteffekte erklären. Den Modellrechnungen liegen zwar im allgemeinen abgeschätzte thermodynamische Daten für die jeweiligen Phosphate zugrunde, deren Zuverlässigkeit sollte jedoch für die qualitativen Betrachtungen ausreichen.¹⁾

Wenn der beobachtete Transport von wasserfreien Phosphaten mit P/I-Gemischen nicht über $P_4O_{10,g}$ verläuft, stellt sich natürlich die Frage, welchem niederen Phosphoroxid die dominierende Rolle zukommt. Auch hier war eine zweifelsfreie experimentelle Klärung bislang nicht möglich. Beobachtungen beim Transport von $Cr_2P_2O_7$ mit Iod ($1050 \rightarrow 950 \text{ °C}$) in Gegenwart eines Überschusses von CrP sind in diesem Zusammenhang genauso

1) Zur Abschätzung der thermodynamischen Daten von wasserfreien Phosphaten vergleiche (Glaum, 1990; Blum, 1997; Hoppe, 1958).

bemerkenswert, wie der Transport von WOPO_4 und WP_2O_7 neben WP (Mathis & Glaum, 1994). In allen drei Fällen wird experimentell ein Simultantransport von Phosphid und Phosphat aufgrund endothermer Reaktionen gefunden. Dabei zeigt sich, daß Phosphid und Phosphat nur dann in einem einzigen stationären Zustand von der Quelle zur Senke wandern, wenn die beiden kondensierten Phasen in einem ganz bestimmten molaren Verhältnis vorgelegt werden. Ist mehr Phosphid im Ausgangsbodenkörper enthalten, so wandert der Überschuß erst in einem zweiten stationären Zustand zur Senke. Dieses Verhalten deutet auf eine gekoppelte Transportreaktion für die beiden Phasen. Es überrascht, daß in den drei Fällen das Verhältnis von Phosphid zu Phosphat in sehr guter Übereinstimmung mit den Verhältnissen steht, die bei Annahme von $\text{P}_4\text{O}_{6,g}$ als transportbestimmendem Teilchen in den heterogenen Gleichgewichten 2.30 -2.32 ermittelt werden. Die Formulierung von $\text{WO}_2\text{I}_{2,g}$ und $\text{CrI}_{2,g}$ als wesentliche, das Metall übertragende Gasteilchen steht in Einklang mit vielen anderen Untersuchungen (Schorstein, 1991; Lenz, 1995; Glaum & Gruehn, 1989b).



Für eine maßgebliche Beteiligung von "reduzierten" Phosphoroxiden, namentlich $\text{P}_4\text{O}_{6,g}$, am Transport von wasserfreien Phosphaten mit P/I-Gemischen sprechen auch Modellrechnungen zum chemischen Transport von $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ unter diesen Bedingungen (Gerk, 1996). Bei Berücksichtigung von $\text{P}_4\text{O}_{6,g}$ mit $\Delta_B H_{298}(\text{P}_4\text{O}_{6,g}) = -440 \text{ kcal/mol}$, einem Wert der als Anpassungsparameter verwendet wurde, ist sogar eine quantitative Beschreibung der Experimente in den Modellrechnungen möglich. Sowohl die Abhängigkeit der Transportraten von $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ von der mittleren Temperatur wie auch deren Abhängigkeit von der Transportmittelmenge werden in diesen Rechnungen gut wiedergegeben. Als endgültiger Beweis sind diese thermochemischen Betrachtungen jedoch ebenfalls nicht ausreichend.

Kristallchemie

3.1 Vorbemerkungen

Die Kristallchemie wasserfreier Phosphate ist naturgemäß aus zwei Blickwinkeln heraus interessant. Zum einen werden in wasserfreien Phosphaten Metallionen in Oxidationsstufen und Koordinationspolyedern stabilisiert, die in anderen Verbindungen nicht zugänglich sind. Im folgenden sollen an einigen ausgewählten Beispielen verschiedene Möglichkeiten dokumentiert werden. Dabei werden besonders unterschiedliche Verknüpfungsgrade von Metall-Sauerstoff-Koordinationspolyedern in Abhängigkeit vom Verhältnis Metalloxid : P_4O_{10} Beachtung finden. Andererseits sind die Geometrie der PO_4 -Tetraeder, deren interne Bindungsverhältnisse, sowie deren Veränderung bei der Kondensation über Di-, Oligo- und Polyphosphate, Metaphosphate bis hin zu zweidimensional-unendlichen Phosphatnetzwerken in sogenannten Ultraphosphaten von Interesse.

3.2 Wasserfreie Phosphate mit zweiwertigem Chrom

Chrom(II)-monoxid "CrO" konnte bislang nicht als Feststoff synthetisiert werden. Thermochemische Abschätzungen lassen dessen Instabilität bezüglich der Disproportionierung in Cr und Cr_2O_3 erwarten (Anita Schmidt, 1995) und machen so die bislang geringe Zahl an bekannten Chrom(II)-Oxoverbindungen verständlich. Abgesehen von den nachfolgend zusammengefaßten Untersuchungen an wasserfreien Phosphaten des zweiwertigen Chroms sind in der Literatur nur $CaCrSi_4O_{10}$ (Belsky et al., 1984) und Chrom(II)-orthosilicat Cr_2SiO_4 (Dollasse, Seiffert & O'Neill, 1994) mit Cr^{2+} in reiner

Sauerstoffkoordination beschrieben und kristallographisch zweifelsfrei charakterisiert worden. Das Vorliegen von Cr^{2+} in CrTa_2O_6 (Massard, Bernier & Michel, 1972) sowie den gemischtvalenten Chromaten(II, III) $\text{SrCr}_{10}\text{O}_{13}$ und $\text{BaCr}_{10}\text{O}_{13}$ (Cuno & Müller-Buschbaum, 1989) erscheint nach den hier vorgelegten Ergebnissen fragwürdig.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Chrom(II)-orthophosphat $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$, Chrom(II)-diphosphat $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$, ein gemischtvalentes Chrom(II, III)-orthophosphat $\text{Cr}_7(\text{PO}_4)_6$ und ein gemischtvalentes Chrom(II, III)-diphosphat $\text{Cr}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ erstmals dargestellt (vgl. Abschn. II.x) und kristallographisch charakterisiert. Nach einer Beschreibung von deren Strukturen werden die aus dem Jahn-Teller-Effekt (Jahn & Teller, 1937) resultierenden kristallchemischen Eigenschaften und Besonderheiten von Cr^{2+} in oxidischer Umgebung zusammenfassend vorgestellt.

3.2.1 Chrom(II)-orthophosphat, $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$

$\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ zeigt keine Verwandtschaft zu den bislang bekannten Kristallstrukturen von Orthophosphaten der Zusammensetzung $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2$ [vgl. z. B.: $\text{M}^{2+} = \text{Ca}$ (Mathew et al., 1977; Dickens, Schroeder & Brown, 1974), Mn (Calvo, 1968; Gerk, 1996; Stephens & Calvo, 1969), Fe (Kostiner & Rea, 1974), Co (Anderson et al., 1975), Ni (Calvo & Faggiani, 1975), Cu (Stephens & Calvo, 1967), Zn (Calvo, 1963; Calvo, 1965; Stephens & Calvo, 1967)]. In der orthorhombischen Elementarzelle ($\text{P } 2_12_12_1$; $Z = 8$) sind fünf kristallographisch unabhängige Cr^{2+} durch Sauerstoffatome vierfach koordiniert ($1,96 \text{ \AA} \leq d(\text{Cr-O}) \leq 2,15 \text{ \AA}$). In allen Fällen liegt eine Verzerrung der quadratisch-planaren Umgebung vor, wobei die Cr^{2+} -Teilchen nicht im Schwerpunkt des Polyeders, sondern nahe an einer Kante liegen (vgl. Abbildung 3.2). Ihre Koordination wird ergänzt, durch zwei bzw. drei weiter entfernt liegende Sauerstoffatome ($2,29 \text{ \AA} \leq d(\text{Cr-O}) \leq 3,21 \text{ \AA}$). Ein sechstes Cr^{2+} ist sechsfach koordiniert ($1,97 \text{ \AA} \leq d(\text{Cr-O}) \leq 2,53 \text{ \AA}$). Die effektiven Koordinationszahlen, berechnet nach dem ECoN-Konzept (Hoppe, 1995) für Cr^{2+} liegen im Bereich 4,0 bis 4,7. In der Projektion der Kristallstruktur auf die ac-Ebene (Abbildung 3.1) erscheinen die PO_4 -Tetraeder auf der äußeren, Cr^{2+} auf der inneren Oberfläche von dichtest-gepackten "Röhren". Weitere PO_4 -Tetraeder befinden sich innerhalb der "Röhren". Es sei allerdings betont, daß diese Beschreibung rein topologisch ist und keine Anisotropie in der Verknüpfung der Polyeder bedeutet. Die Atomanordnungen von drei benachbarten "Röhren" sind über pseudo-3₁-Schraubenachsen miteinander verknüpft.

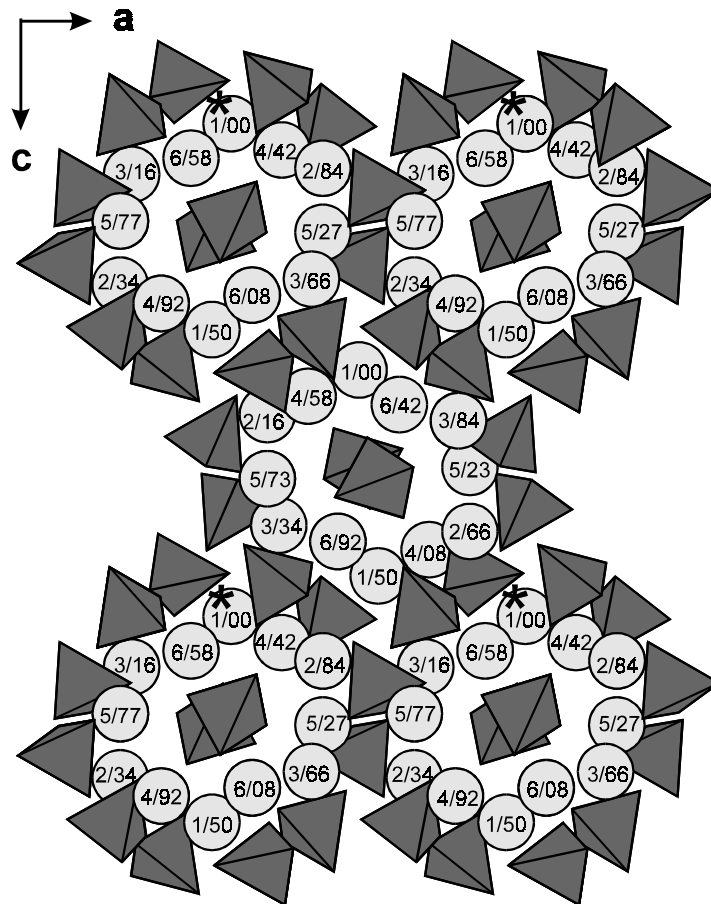


Abbildung 3.1 $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$. Projektion der Kristallstruktur auf die ac -Ebene. Grau: PO_4 -Tetraeder, hellgraue Kreise: Cr^{2+} . Die Brüche X/YY geben die Atomnummer X (Cr1 - Cr6) und die Höhe YY (in $b/100$) über der Projektionsebene an. Die Ecken der Elementarzelle sind durch "*" markiert.

Das Verhältnis der orthorhombischen Achsen c/a beträgt jedoch 1,675 und weicht somit ca. 3% vom entsprechenden Wert (1,732) für eine ideale ortho-hexagonale Zelle ab, so daß in diesem Fall aufgrund der Metrik ein tatsächliches Vorliegen höhere Symmetrie ausgeschlossen werden kann. Die Eckenverknüpfung der Koordinationspolyeder $\text{Cr}(1)\text{O}_4$, $\text{Cr}(2)\text{O}_4$, $\text{Cr}(3)\text{O}_4$, $\text{P}(1)\text{O}_4$, $\text{P}(3)\text{O}_4$ und $\text{P}(4)\text{O}_4$ führt zu einer Kette, die sich um die pseudo- 3_1 -Schraubenachse windet (vgl. Abbildung 3.3). Die Verknüpfung der Koordinationspolyeder $[\text{CrO}_4]$ und $[\text{PO}_4]$ mit zusätzlichen, schwächeren Cr-O-Kontakten ergibt für Sauerstoff effektive Koordinationszahlen zwischen 1,95 und 2,97. Bei Annahme von C.N. 4 für Cr^{2+} wäre im Mittel $\text{C.N.}(\text{O}^{2-}) = 2,5$ zu erwarten. Für Sauerstoffionen mit $\text{ECoN}(\text{O}^{2-}) \leq 2,50$ (idealisierte Koordination 1 P + 1 Cr) werden vergleichsweise kurze $d(\text{P-O})$ gefunden mit $d(\text{P-O}) \leq 1,530 \text{ \AA}$. Entsprechend weisen Sauerstoffionen mit $\text{ECoN}(\text{O}^{2-}) \geq 2,50$ (idealisierte Koordination 1 P + 2 Cr) längere $d(\text{P-O})$ auf mit $1,544 \text{ \AA} \leq d(\text{P-O}) \leq 1,571 \text{ \AA}$.

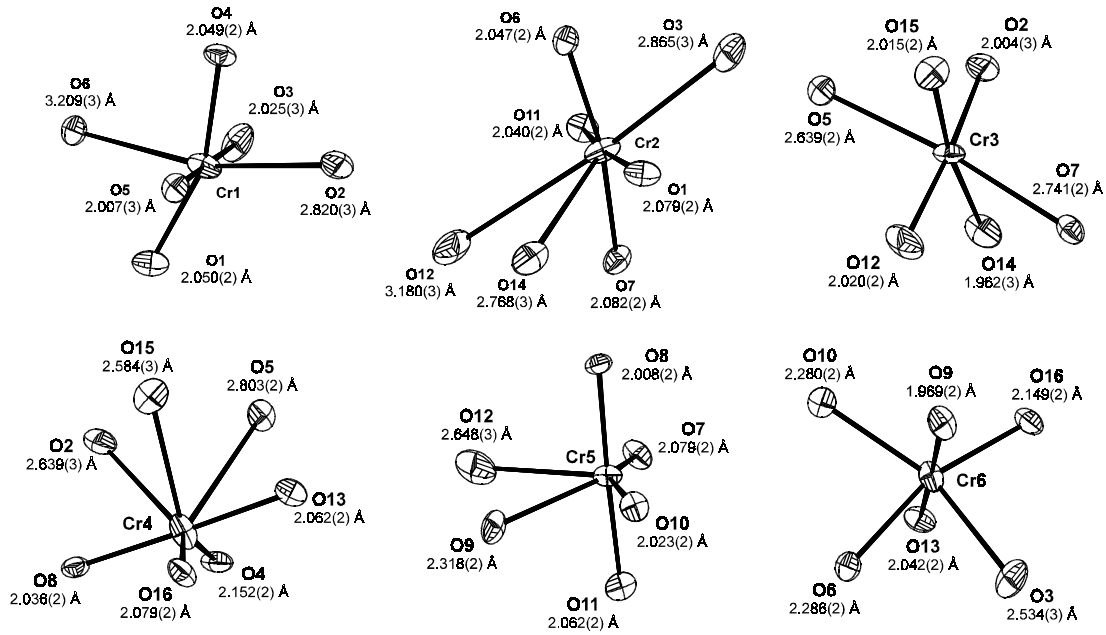


Abbildung 3.2 $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$. Koordinationspolyeder um Cr^{2+} . ORTEP-Darstellungen (Johnson, 1965) mit Sauerstoffliganden bis zu einem Abstand von 3,30 Å. Ellipsoide sind mit 95% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wiedergegeben.

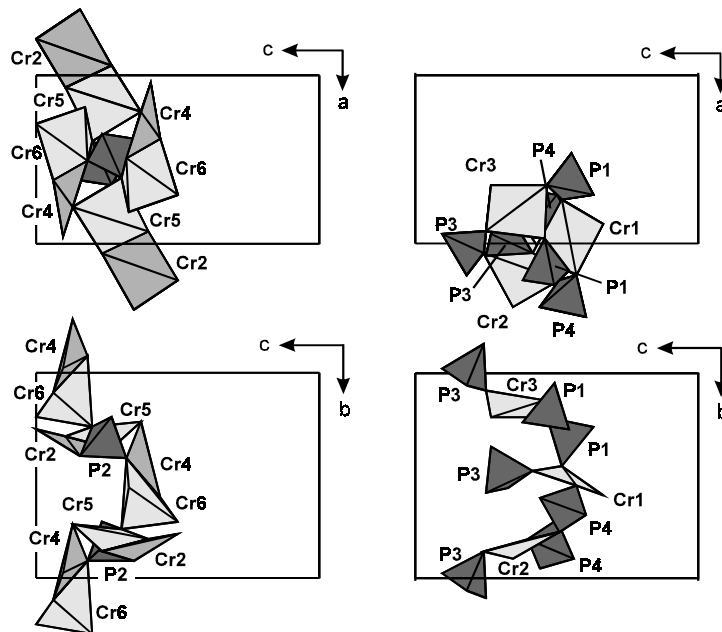


Abbildung 3.3 $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$. Projektion der Struktur in der Umgebung der pseudo- 3_1 -Schraubenachse zur Verdeutlichung der Ketten aus eckenverknüpften CrO_4 - und PO_4 -Einheiten. Die Ecken der Elementarzelle sind in beiden Projektionsrichtungen jeweils durch "*" gekennzeichnet. Offene Kreise stellen Sauerstoffatome aus Phosphatgruppen mit P(2) als Zentralteilchen dar.

3.2.2 Chrom(II)-diphosphat, $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Chrom(II)-diphosphat gehört zur Familie von Diphosphaten $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [$\text{M} = \text{Mg}$ (Calvo, 1967; Lukaszewicz, 1961; Calvo, 1965), Cr (Glaum et al., 1991; Gerk, 1997), Mn (Stefanidis & Nord, 1984), Fe (Hoggins, Swinnea & Steinfink, 1986; Stefanidis & Nord, 1982), Co (Krishnamachari & Calvo, 1972; Forsyth et al., 1989), Ni (Lukaszewicz, 1967; Pietraszko & Lukaszewicz, 1968; Masse, Guitel & Durif, 1979), Cu (Robertson & Calvo, 1967; Robertson & Calvo, 1968; Effenberger, 1990), Zn (Calvo, 1965; Robertson & Calvo, 1970)] deren Kristallstrukturen nahe mit der des Minerals Thortveitit, $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [C2/m , $Z = 4$, $a = 6,542 \text{ \AA}$, $b = 8,519 \text{ \AA}$, $c = 4,669 \text{ \AA}$, $\beta = 102,55^\circ$ (Cruickshank, Lynton & Barclay, 1962)], verwandt sind. Enge strukturelle Beziehungen bestehen auch zu Diphosphaten abweichender Stöchiometrie [z. B.: $\text{Zn}_5\text{Cr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ (Gruß, 1998)] und anderen Oxoverbindungen mit diskretem B_2O_7 -Anion (Brown & Calvo, 1970; Clark & Morley, 1976). Abgesehen von $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ von dem nur die Modifikation mit Thortveitit-Struktur bekannt ist, wird bei den genannten Diphosphaten $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ mindestens eine Phasenumwandlung im Bereich zwischen Zimmertemperatur und ca. 350°C beobachtet. Mit den Phasenübergängen verbunden ist das Einfrieren von "linearen", dynamisch fehlgeordneten P_2O_7 -Gruppen zu geordnet orientierten, gewinkelten P_2O_7 -Gruppen. Aus der darauffolgenden niedrigeren Punktsymmetrie von P_2O_7 folgt ein Symmetrieabstieg der gesamten Kristallstruktur.

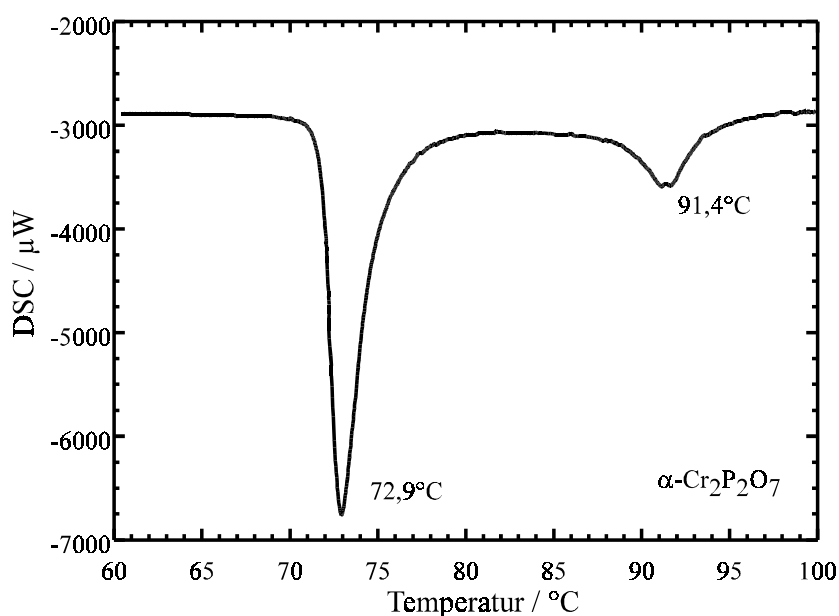


Abbildung 3.4 DSC von Chrom(II)-diphosphat. Phasenumwandlungen bei $T_U(1) = 73,1(5)^\circ\text{C}$ und $T_U(2) = 99,1(5)^\circ\text{C}$. Die Messungen wurden mit einem Gerät der Fa. C3 Analysetechnik ausgeführt.

Die Problematik von linearen Pyroanionen $\text{X}_2\text{O}_7^{y-}$ ist in der Literatur immer wieder Gegenstand von Diskussionen gewesen. Die wesentlichen Aspekte wurden bereits am

Beispiel des Valenzwinkels $\angle(\text{Si},\text{O},\text{Si})$ diskutiert (Liebau, 1961). $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ zeigt DTA- und DSC-Untersuchungen zufolge (vgl. Abbildung 3.4) zwei Phasenumwandlungen beim Übergang der Raumtemperaturphase (α -Form) in die Hochtemperaturphase (β -Form). Aufgrund der geringen Wärmetönung der zweiten Umwandlung benennen wir die Modifikation zwischen der α -Form und β -Form als β' -Modifikation.

Die Kristallstruktur von $\beta\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Abbildung 3.5) wurde anhand eines bei 180°C gemessenen Datensatzes verfeinert [$C2/m$, $Z = 4$, $a = 6,955(1) \text{ \AA}$, $b = 8,408(1) \text{ \AA}$, $c = 4,586(1) \text{ \AA}$, $\beta = 107,91(1)^\circ$, 33 freie Parameter, 608 unabhängige Reflexe, anisotrope Auslenkungsparameter, Splitlage für O_B , $R1 = 2,6\%$, $wR2 = 7,1\%$ (Glaum & Borrmann, 1993)]. Wie die Verfeinerung zeigt, gibt die Beschreibung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/m$ mit einer Splitlage für das Brückensauerstoffatom und vergleichsweise hohen "anisotropen" Auslenkungsparametern die strukturellen Gegebenheiten bestmöglich wieder. Dieses Ergebnis ist dem der Strukturverfeinerung von $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ vergleichbar (Stefanidis & Nord, 1984). Aus den Splitpositionen des Brückensauerstoffatoms folgt ein deutlich von 180° abweichender Brückenwinkel $\angle(\text{P},\text{O}_B,\text{P}) = 153,3(4)^\circ$.

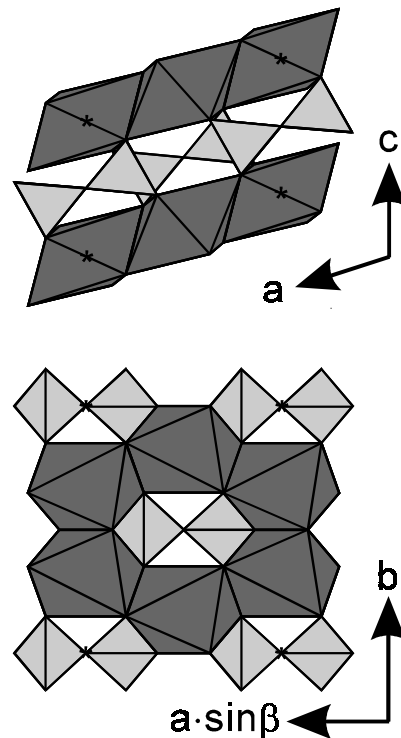


Abbildung 3.5 Kristallstruktur von $\beta\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Darstellung der Koordinationspolyeder mit ATOMS (Dowty, 1995), CrO_6 : dunkelgrau, P_2O_7 : hellgrau. a) Projektion auf $(0\ 1\ 0)$; b) Projektion entlang $[0\ 0\ -1]$.

Bedingt durch die Dynamik der Diphosphatgruppe ergibt sich auch eine Fehlordnung des gestreckten CrO_6 -Oktaeders (vgl. Abbildung 3.6). In diesem Sinne sind die aus der Verfeinerung folgenden Abstände Cr^{2+} -O ($2 \times 2,02 \text{ \AA}$, $2 \times 2,07 \text{ \AA}$, $2 \times 2,62 \text{ \AA}$) mit gestreckt-oktaedrischer Koordination, bei tetraedrischer Verzerrung der Basisfläche nur als zeitlich gemittelte Struktur zu sehen.

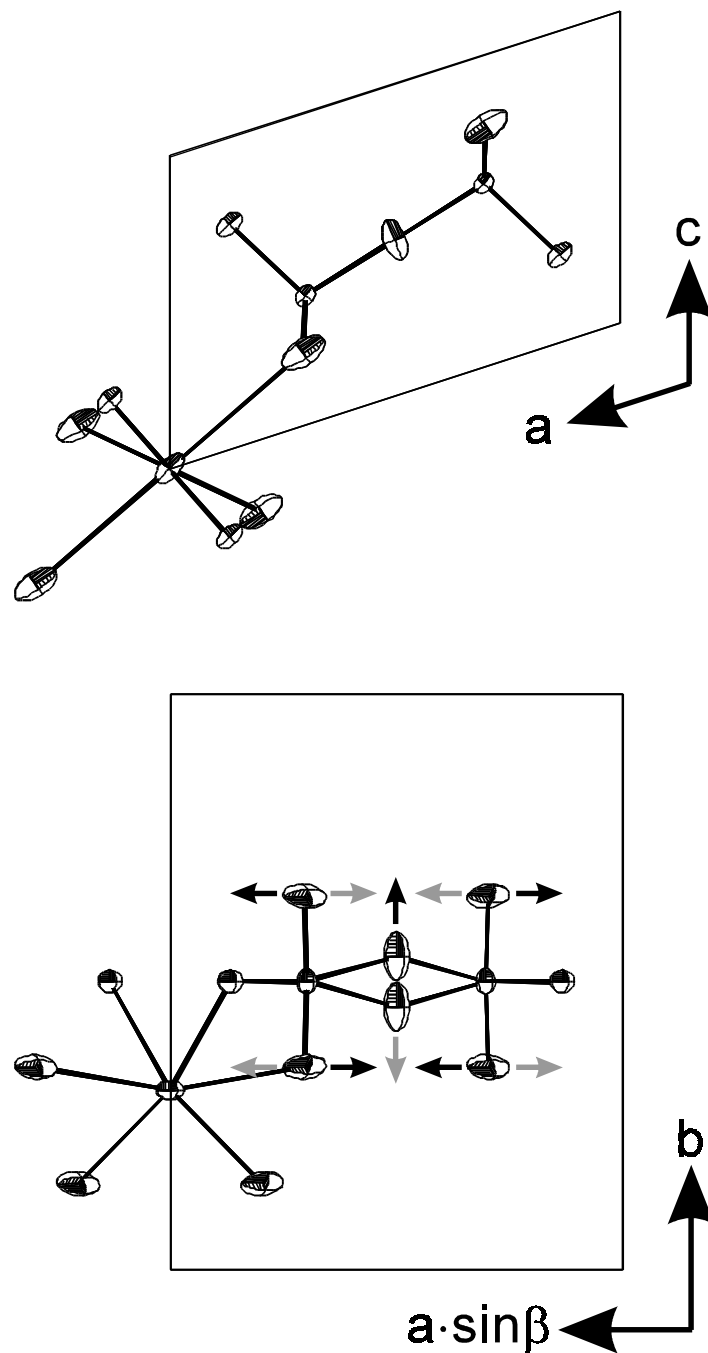


Abbildung 3.6 Kristallstruktur von $\beta\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$. ORTEP-Plot einer P_2O_7 -Gruppe mit benachbartem CrO_6 -Oktaeder zur Veranschaulichung der Strukturdynamik. a) Projektion entlang $[0 -1 0]$; b) Projektion auf $(0 0 1)$.

In der Struktur von α - $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [$C2/c$, $Z = 12$, $a = 20,179(3) \text{ \AA}$, $b = 8,411(5) \text{ \AA}$, $c = 9,239(3) \text{ \AA}$, $\beta = 97,52(10)^\circ$, 151 freie Parameter, 1153 unabhängige Reflexe, anisotrope Auslenkungsparameter, $R1 = 5,7\%$, $wR2 = 21,5\%$ (Gerk, 1996)] liegen drei kristallographisch unabhängige Cr^{2+} vor. Aus einer Verzerrung der Hochtemperaturmodifikation β - $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ folgen die Koordinationspolyeder $[\text{Cr}(1)\text{O}_6]$, $[\text{Cr}(2)\text{O}_5]$ und $[\text{Cr}(3)\text{O}_5]$ mit gestreckt-oktaedrischer bzw. quadratisch-pyramidaler Geometrie (Abbildung 3.7 u. 3.8). Bei allen drei Polyedern weist die Basisfläche eine tetraedrische Verzerrung auf. $[\text{Cr}(1)\text{O}_6]$ und $[\text{Cr}(3)\text{O}_5]$ sowie zwei $[\text{Cr}(2)\text{O}_5]$ sind über gemeinsame Polyederkanten zu Dimeren verknüpft. Dabei ergeben sich Cr–Cr Abstände von $3,16 \text{ \AA}$ bzw. $3,20 \text{ \AA}$. In Abschn. 5.3 wird die Bedeutung dieser Dimere für das magnetische Verhalten von α - $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ erörtert.

In der für Vertreter der Thortveititstrukturfamilie typischen Weise sind auch in α - $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ Ebenen aus Metall-Sauerstoff-Polyedern durch Schichten aus P_2O_7 -Anionen voneinander getrennt. Für die zwei kristallographisch unabhängigen Diphosphatgruppen ergeben Brückenwinkel $\angle(\text{P}, \text{O}, \text{P}) = 143,5^\circ$ und $146,3^\circ$ bei nahezu idealer gestaffelter Konformation. Die Kristallstruktur von α - $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ist isotyp zu α - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Robertson & Calvo, 1970).

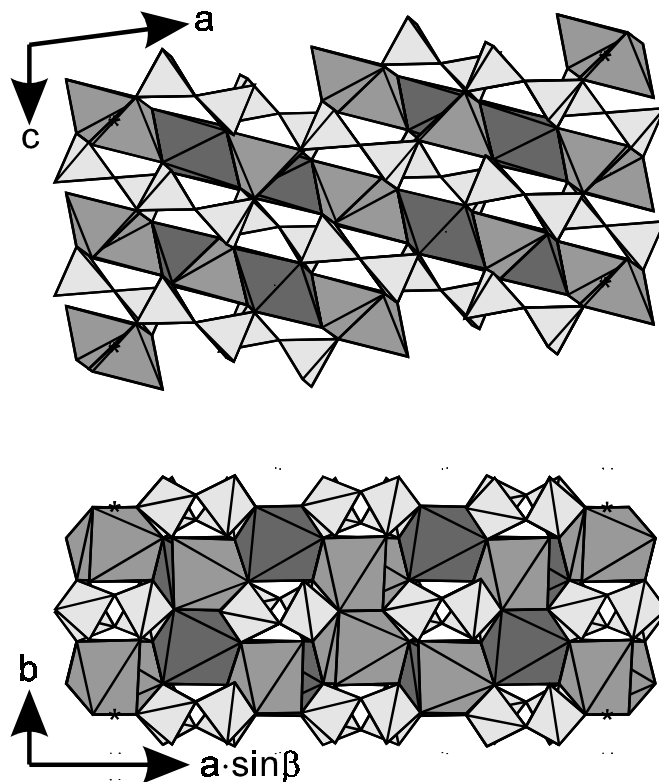


Abbildung 3.7 α - $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Darstellung der Koordinationspolyeder mit ATOMS (Dowty, 1995). a) Projektion auf $(0\ 1\ 0)$; b) Projektion entlang $[0\ 0\ -1]$.

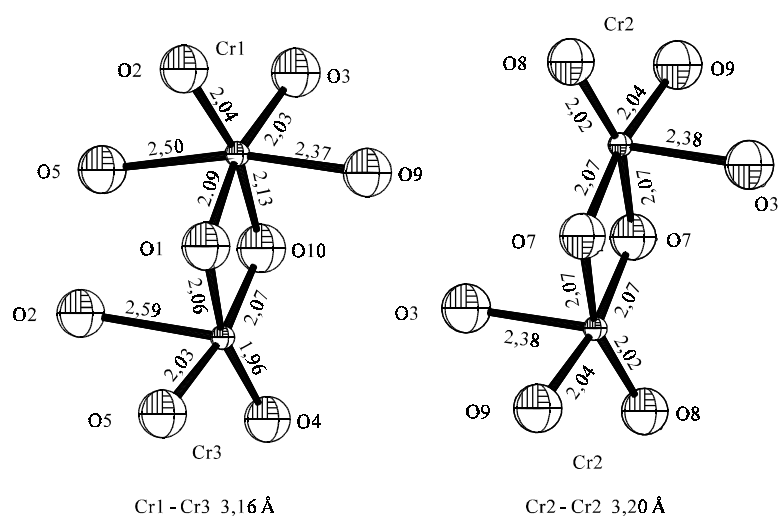
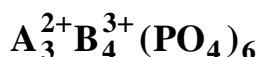


Abbildung 3.8 α - $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$. ORTEP-Darstellung der Koordinationspolyeder $[\text{CrO}_x]$ mit ATOMS (Dowty, 1995). Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.2.3 Chrom(II, III)-orthophosphat $\text{Cr}_7(\text{PO}_4)_6$ - Die Strukturfamilie



Das gemischtvalente Chrom(II, III)-orthophosphat $\text{Cr}_7(\text{PO}_4)_6$ (Glaum, 1993) gehört zu einer Familie von wasserfreien Orthophosphaten mit zwei- und dreiwertigen Kationen vom Formeltyp $\text{A}_3^{2+} \text{B}_4^{3+} (\text{PO}_4)_6$. Bedingt durch die partielle Substituierbarkeit von Phosphat gegen Hydrogenphosphat sind auch Verbindungen $\text{M}_7(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_4$ [$\text{M}^{2+} = \text{Mn}$ (Lightfoot & Cheetham, 1986), Co (Lightfoot & Chettham, 1988)] mit gleicher Struktur bekannt. Eine Zusammenstellung der inzwischen bekannten Vertreter dieses Strukturtyps gibt Tabelle 3.1. In der Literatur wird die triklinen Struktur (P-1, $Z = 1$, $a \approx 9,3 \text{ \AA}$, $b \approx 8,0 \text{ \AA}$, $c \approx 6,3 \text{ \AA}$, $\alpha \approx 101^\circ$, $\beta \approx 108^\circ$, $\gamma \approx 107^\circ$) gelegentlich mit anderer Aufstellung der Elementarzelle beschrieben ($\alpha, \beta, \gamma < 90^\circ$). Die Transformationsmatrix lautet $T = (-1 \ 0 \ 1 \ 0 \ -1 \ 0 \ 1 \ 0 \ 0)$. Im $\text{A}_3^{2+} \text{B}_4^{3+} (\text{PO}_4)_6$ -Strukturtyp besetzen die Metallionen A und B vier kristallographische Lagen M(1) (Wyckoff-Position: 2f), M(2) (1a), M(3) (2f), M(4) (2f). Bei idealer Verteilung besetzen die dreiwertigen B-Kationen die Lagen M(1) und M(3) mit oktaedrischer Koordination durch Sauerstoff. Die zweiwertigen A-Kationen befinden sich auf M(2), gestaucht-oktaedrisch koordiniert und auf M(4), mit fünffacher Koordination durch Sauerstoff. Das Koordinationspolyeder $[\text{M}_4\text{O}_5]$ stellt eine Übergangsform von einer trigonalen Bipyramide zu einer quadratischen Pyramide dar (Abbildung 3.9).

Tabelle 3.1 Übersicht der bislang bekannten Vertreter des $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ Strukturtyps. "++" Struktur aus Einkristalldaten, "+" Charakterisierung aus Pulveraufnahmen, "O" Erfolgreiche Syntheseversuche

	zweiwertige Kationen									
	Mg	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd
$\text{M}_3\text{In}_4(\text{PO}_4)_6$	++ ¹⁾					++ ¹⁾	++ ¹⁾	O ¹⁾	++ ¹⁾	
$\text{M}_3\text{Sc}_4(\text{PO}_4)_6$										
$\text{M}_3\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$	++ ²⁾									
$\text{M}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$									++ ³⁾	
$\text{M}_3\text{Cr}_4(\text{PO}_4)_6$	++ ^{1,4)}		++ ⁵⁾			++ ¹⁾	++ ¹⁾	++ ^{1,4)}	++ ^{1,4)}	O ¹⁾
$\text{M}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$				++ ⁶⁾	++ ⁷⁾	++ ^{6,11)}	++ ⁸⁾		++ ¹⁾	
$\text{M}_7(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_4$				++ ⁹⁾	++ ⁹⁾	++ ¹⁰⁾				

¹⁾ (Gruß, 1998), ²⁾ (Benmoussa et al., 1990), ³⁾ (Boudin et al., 1998), ⁴⁾ (Gruß & Glaum, 1997), ⁵⁾ (Glaum, 1993), ⁶⁾ (Lightfoot & Cheetham, 1989), ⁷⁾ (Gorbunov et al., 1980), ⁸⁾ (ElKira et al., 1992), ⁹⁾ (Lightfoot & Cheetham, 1986), ¹⁰⁾ (Lightfoot & Cheetham, 1988), ¹¹⁾ (DeGuire et al., 1987).

Ungewöhnlich ist der Strukturtyp besonders durch die Stabilisierung von "Jahn-Teller-aktiven" Ionen wie Cr^{2+} (d^4 -Elektronenkonfiguration) und Cu^{2+} (d^9) in gestaucht-oktaedrischer Koordination durch Sauerstoff. Bislang war für Cu^{2+} diese Koordinationsgeometrie nur im KAlCuF_6 (Atanasov et al., 1993) und im $\text{K}(\text{Rb})_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_4$ (Reinen & Krause, 1981) bekannt, während sich alle anderen Vertreter bei eingehender Untersuchung als Überlagerung von unterschiedlich orientierten gestreckten Oktaedern erwiesen (Reinen & Friebel, 1979). In Abhängigkeit von der Energiebarriere zwischen den unterschiedlichen Verzerrungen und der Temperatur kann die Fehlordnung dynamisch oder statisch ("eingefroren") sein (Reinen & Atanasov, 1991). Röntgenstrukturuntersuchungen liefern hier vielfach irreführende Aussagen bezüglich der Bindungsverhältnisse um Cu^{2+} .

Für Cr^{2+} war bislang noch kein Beispiel für gestaucht-oktaedrische Koordination bekannt. Ein Vergleich der Abstände und Bindungswinkel um A^{2+} auf der Lage M(2) in den Verbindungen $\text{A}_3\text{Cr}_4(\text{PO}_4)_6$ mit $\text{A} = \text{Mg}, \text{Cr}, \text{Cu}, \text{Zn}$ (Glaum, 1993; Gruß & Glaum, 1997) bestätigt die

ungewöhnliche Koordinationsgeometrie für Cr^{2+} . Dabei zeigt sich, daß eine durch die Gesamtstruktur ("Matrixeffekt") erzwungene Stauchung des Oktaeders $[\text{A}_2\text{O}_6]$ durch $\text{A}^{2+} = \text{Cr}, \text{Cu}$ deutlich verstärkt wird, während die elektronisch isotropen Ionen Mg^{2+} und Zn^{2+} auf dieser Position eine weniger starke Verzerrung bewirken (Glaum & Gruß, 1997).

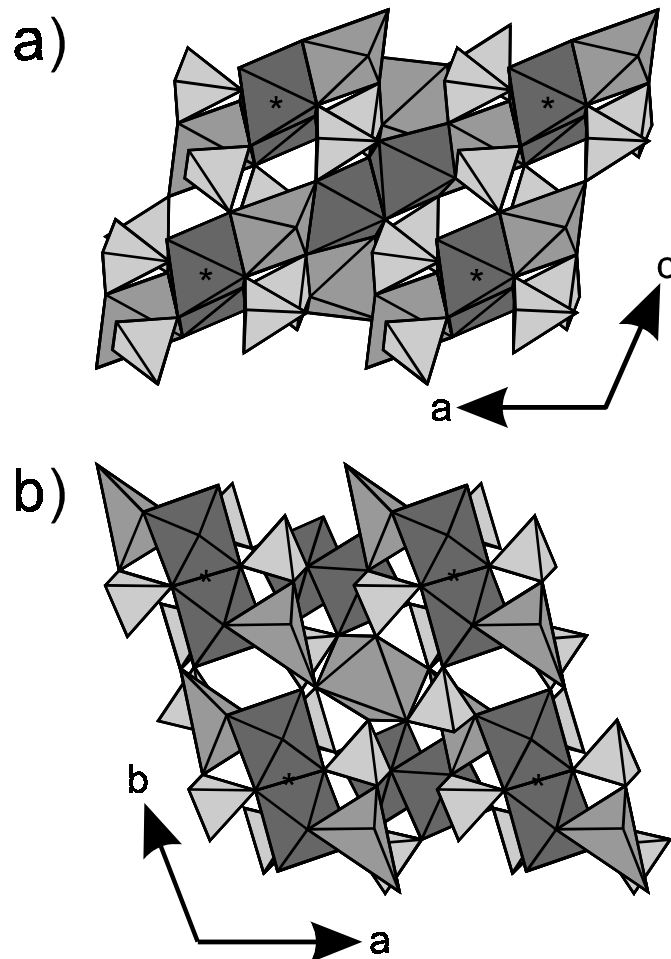


Abbildung 3.9 $\text{A}_3\text{B}_4(\text{PO}_4)_6$ -Strukturtyp. Darstellung der Koordinationspolyeder mit ATOMS (Dowty, 1995). a) Projektion auf $(0\ 1\ 0)$; b) Projektion entlang $[0\ 0\ -1]$; c) Ausschnitt aus einer Metall-Sauerstoff-Schicht parallel $(-1\ 0\ 1)$. Dunkelgrau: $[\text{B}^{3+}\text{O}_6]$; Mittelgrau: $[\text{A}^{2+}\text{O}_5]$ und $[\text{A}^{2+}\text{O}_6]$; Hellgrau: $[\text{PO}_4]$.

Bemerkenswert an den Verbindungen $\text{A}_3^{2+}\text{B}_4^{3+}(\text{PO}_4)_6$ ist auch die teilweise Lagefehlordnung von A- und B-Kationen. Dabei wird in den bislang untersuchten Verbindungen eine bevorzugte Statistik zwischen den Lagen M(2) und M(3) festgestellt, während M(1) nur in untergeordnetem Maße und M(4) mit fünffacher Koordination nicht von der Fehlordnung betroffen sind. Zumindest die nahezu ausschließliche Besetzung von M(4) mit zweiwertigen A-Kationen ist aufgrund elektrostatischer Betrachtungen verständlich (Attfield & Cheetham,

1989). Das Ausmaß der Fehlordnung auf den weiteren Lagen in Abhängigkeit von der jeweiligen Kombination von A und B ist nicht ohne weiteres einsichtig. Berechnungen der Coulomb-Potentiale der Lagen M(1) - M(4) in den gemischten Phosphaten (Tabelle 3.1) deuten aber an, daß selbst geringe Unterschiede im Grad der Fehlordnung direkt mit unterschiedlichen Lagepotentialen erklärbar sein könnten (Gruß, 1998).

Für die bislang untersuchten gemischten Orthophosphate mit Fe^{3+} wird neben einer Fehlordnung zwischen den zwei- und dreiwertigen Kationen auch noch eine Nichtstöchiometrie entsprechend der Formulierung $\text{A}_{1-x}\text{Fe}_x^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{PO}_4)_6$ mit A = Mn (Lightfoot & Cheetham, 1989), Co (DeGuire et al., 1987; Lightfoot & Cheetham, 1989), Ni (ElKira et al., 1992) und Zn (Gruß, 1998) gefunden. Hierfür wird die Tendenz von Fe^{3+} zur Bevorzugung der Koordinationszahlen 4 und 5 als Begründung herangezogen. Auch das Redox-Verhalten von Fe^{3+} könnte das teilweise Vorliegen von Fe^{2+} erklären.

3.2.4 Chrom(II, III)-diphosphat $\text{Cr}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4$

Mit der Verbindung $\text{Cr}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ ist die Synthese eines weiteren gemischtvalenten Chrom(II, III)-phosphats gelungen. Charakteristisches Strukturmerkmal sind zwei Arten von Trimeren $[\text{Cr}_3\text{O}_{14}]$ aus kantenverknüpften CrO_6 -Oktaedern (Glaum, 1992). Trimer 1 enthält ausschließlich Cr^{3+} , Trimer 2 dagegen zwei Cr^{2+} und ein Cr^{3+} . Cr^{2+} ist hier gestreckt oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert mit vier kurzen Abständen zwischen 1,960(2) Å und 2,134(2) Å sowie zwei langen, axialen Abständen mit 2,600(2) bzw. 2,648(2) Å. Die Brückenwinkel $\angle(\text{P},\text{O},\text{P})$ in den beiden kristallographisch unabhängigen Diphosphatgruppen betragen $136,5(1)^\circ$ und $138,9(1)^\circ$ bei annähernd ekliptischer Konformation. Die Anordnung der Metall-Sauerstoff-Polyeder in Schichten (hier parallel (1 1 0), vgl. Abbildung 3.10), die durch P_2O_7 -Gruppen getrennt werden zeigt entfernte Ähnlichkeit zur Topologie der Thortveititstruktur, allerdings befinden sich dort die X_2O_7 -Gruppen in nahezu gestaffelter Konformation.

Inzwischen waren auch Versuche zur Substitution von Cr^{2+} durch Zn^{2+} erfolgreich (Gruß, 1998).

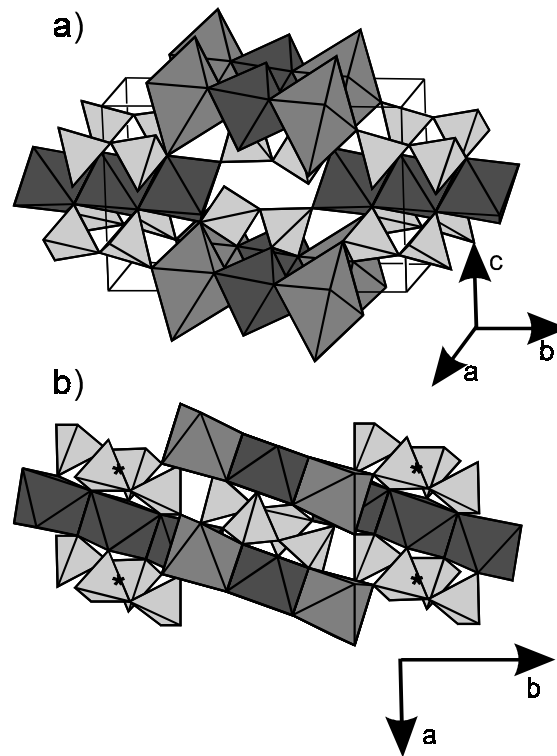


Abbildung 3.10 $\text{Cr}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4$. Darstellung der Koordinationspolyeder mit ATOMS (Dowty, 1995). a) Perspektivische Darstellung; b) Projektion auf die ab -Ebene. P_2O_7 -Gruppen: hellgrau; Cr^{2+}O_6 : mittelgrau; Cr^{3+}O_6 : dunkelgrau.

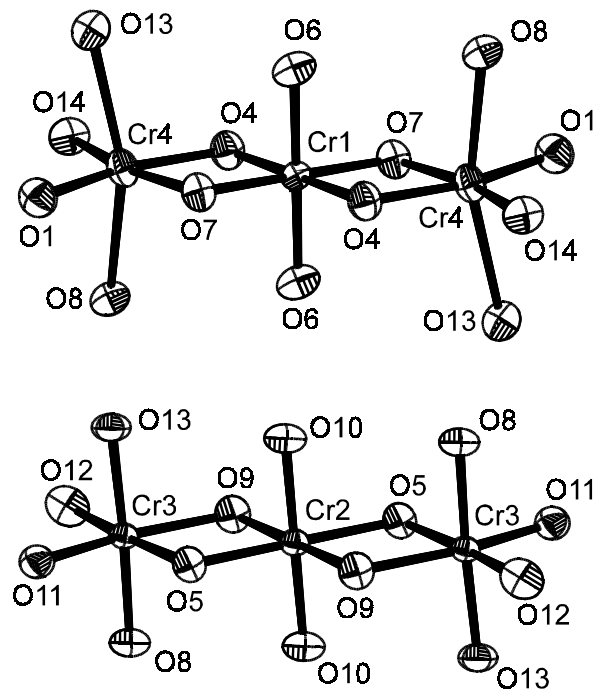


Abbildung 3.11 $\text{Cr}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4$. ORTEP-Darstellung der beiden Trimeren a) Trimer mit drei Cr^{3+} b) Trimer mit zwei Cr^{3+} und einem Cr^{2+} .

3.2.5 Kristallchemie von Cr^{2+} in Oxo-Verbindungen

Verzerrte Koordinationspolyeder - Jahn-Teller-Effekt. Erwartungsgemäß werden in den Oxo-Verbindungen stark verzerrte Koordinationspolyeder um Cr^{2+} gefunden. Tabelle 3.2 gibt eine Übersicht der bislang gefundenen CrO_x -Polyeder. Auffällig ist dabei die Vielfalt der realisierten Koordinationsgeometrien. So sind im Chrom(II)-orthophosphat sechs kristallographisch unabhängige Cr^{2+} in sehr unterschiedlicher Weise von Sauerstoff umgeben. In allen Fällen befinden sich 4 Sauerstoffatome im Abstand zwischen 1,98 Å und 2,15 Å quadratisch-planar mit tetraedrischer Verzerrung in der ersten Koordinationssphäre. Darüber hinaus werden die Koordinationspolyeder durch unterschiedliche Anzahlen weiter entfernter Sauerstoffatome vervollständigt. Überraschend befinden sich diese in vielen Fällen in cis-Position (bezüglich der Basisfläche) zueinander. Ähnliche 4 + 2(cis) Koordination wird auch im Orthosilicat Cr_2SiO_4 (Dollase, Seiffert & O'Neill, 1994) beobachtet, während gestreckt-oktaedrische Koordination mit einer Symmetrie nahe D_{4h} eher selten auftritt.

Entsprechend dem Theorem von Jahn und Teller (Jahn & Teller, 1937) sind nichtlineare Moleküle mit einem zweifach bahn-entarteten elektronischen (E-)Grundzustand instabil gegen eine Aufhebung der Entartung. Für oktaedrische Komplexe von Cr^{2+} (d^4 -Elektronenkonfiguration, Grundzustand: 5E_g) bedeutet das, ähnlich wie bei Mn^{3+} (d^4 , 5E_g) oder Cu^{2+} (d^9 , 2E_g), eine Verzerrung der regulär-oktaedrischen Koordinationsgeometrie. Die Zusammenstellung in Tabelle 3.2 bestätigt diese Schlußfolgerung. Prinzipiell führen Streckung und Stauchung eines Oktaeders gleichermaßen zur Aufhebung der Entartung. Von wenigen Ausnahmen abgesehen (z. B.: $\text{Cr}_3^{2+}\text{Cr}_4^{3+}(\text{PO}_4)_6$ und $\text{Cu}_3^{2+}\text{Cr}_4^{3+}(\text{PO}_4)_6$), ist die gestreckt-oktaedrische Koordination um "Jahn-Teller-aktive" Ionen jedoch deutlich bevorzugt, eine Beobachtung, die auch durch die weiteren hier behandelten Chrom(II)-verbindungen bestätigt wird. Vielfach wird dieser Sachverhalt einem Gewinn an Coulombenergie (Verringerung der Abstoßung zwischen Elektronen im e_g -Orbital und den axialen Liganden) zugeschrieben, der bei der Längung von zwei axialen Bindungen innerhalb eines Koordinationsoktaeders erzielt werden sollte. Bedenkt man aber, daß die Streckung immer von einer Verkürzung (jeweils bezogen auf einen mittleren, in diesen Fällen fiktiven Abstand) der equatorialen Bindungsabstände begleitet ist, so verliert dieses Argument an Schlüssigkeit. Sehr schön wird die Situation durch die Bindungslängen innerhalb der $[\text{MO}_4\text{X}_2]$ -Oktaeder in den Boraciten $\text{M}_3[\text{B}_7\text{O}_{13}]\text{X}$ [$\text{M}^{2+}/\text{X}^- = \text{Cr}/\text{Cl}$ (Nelmes & Thornley, 1974), Cr/Br (Schmidt, 1998), Cr/I (Monnier et al., 1987), Cu/Cl (Thornley, Nelmes & Kennedy, 1976), Cu/Br (Nelmes & Hay, 1981), Cu/I (Berset et al., 1985)] veranschaulicht. Bei nahezu konstantem Abstand $\text{M}-\text{X}$ und damit wachsender Bindungsstärke vom Chlorid

zum Iodid nimmt im gleichen Maße die Länge der equatorialen M–O Bindungen zu. Damit stellt sich weiterhin die Frage nach dem Grund für den offensichtlichen energetischen Vorteil der gestreckt-oktaedrischen Koordination. Eine Erklärung gibt Abbildung 3.X. Das $3d_z^2$ - und das 4s-Orbital besitzen gleiche Symmetrie. Konfigurationswechselwirkung führt zum Energiegewinn für die Elektronen im $3d_z^2$ -Orbital.

Tabelle 3.2 Koordinationspolyeder um Cr^{2+} in wasserfreien Chrom(II)-oxoverbindungen. Die Numerierung der Atome bezieht sich auf die jeweiligen Angaben in den Originalarbeiten.

Verbindung	Abstände Cr—O [Å]	K.Z.	Polyeder	Farbe
$\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$ ¹⁾	Cr(1): 2,001 (4x) ²⁾	4	quadratisch	ziegelrot
Cr_2SiO_4 ³⁾	Cr(1): 1,998 (2x), 2,108 (2x), 2,724 (2x)	4 + 2	quadratisch- überdacht	"magenta "
$\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$	Cr(1): 2,005, 2,025, 2,049, 2,052, 2,820, 3,208	4 + 2	oktaedrisch	blau-
	Cr(2): 2,043, 2,046, 2,078, 2,083, 2,766, 2,863, 3,182	4 + 3	überdachte quadratische Pyramide	violett
	Cr(3): 1,962, 2,005, 2,016, 2,016, 2,640, 2,740	4 + 2	oktaedrisch	
	Cr(4): 2,035, 2,061, 2,082, 2,152, 2,583, 2,642, 2,804	4 + 3	trigonal- bekapptes Quadrat	
	Cr(5): 2,007, 2,024, 2,062, 2,083, 2,317, 2,650	4 + 2	quadratisch- überdacht	
$\text{Cr}_7(\text{PO}_4)_6$	Cr(2): 2,015 (2x), 2,255 (2x), 2,327 (2x)	2 + 4	oktaedrisch	braun ⁴⁾
	Cr(4): 2,027, 2,048, 2,050, 2,158, 2,208	5	trig.-bipyr.	
$\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Cr(1): 2,033, 2,036, 2,086, 2,134, 2,367, 2,499	4 + 2	oktaedrisch	hellblau
	Cr(2): 2,018, 2,042, 2,068, 2,076, 2,376	5	quadr.-pyr.	
	Cr(3): 1,963, 2,026, 2,061, 2,069, 2,594	5	quadr.-pyr.	
$\beta\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Cr(1): 2,02 (2x), 2,07 (2x), 2,62 (2x)	4 + 2	oktaedrisch	hellblau
$\text{Cr}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4$	Cr(2): 1,960, 2,022, 2,051, 2,134, 2,600, 2,648	4 + 2	oktaedrisch	gelb- grün ⁴⁾

¹⁾ (Belsky et al., 1984) ²⁾ Der übernächste Cr—O Abstand beträgt 3,652 Å. ³⁾ (Dollase, Seiffert & O'Neill, 1994)

⁴⁾ Die Farbe ergibt sich aus der Überlagerung der Absorptionsbanden von Cr^{2+} und Cr^{3+} .

Orbitale gleicher Symmetrie "stoßen sich ab". Für Ionen mit d^4 oder d^9 -Elektronenkonfiguration ergibt sich somit bei gestreckt-oktaedrischer Koordination eine weitere Stabilisierung (neben der Aufhebung der Entartung des Grundzustandes) um den Betrag der $3d_z^2$ - $4s$ -Wechselwirkungsenergie. Diese kann für Cu^{2+} und Cr^{2+} durchaus in der Größenordnung $4000 - 6000 \text{ cm}^{-1}$ liegen (Schmidt, 1998, Mackey, McMeeking & Hitchman, 1979). Bei einer Stauchung, mit der daraus resultierenden Besetzung des $3d_{x^2-y^2}$ -Orbitals wird diese Stabilisierung durch das sog. "ds-Mixing" (Smith, 1977; Ford & Hitchman, 1979; Riley, 1998) nicht wirksam.

Neben den einfachen Auswirkungen des "statischen" Jahn-Teller-Effektes ergeben sich jedoch noch weitere Konsequenzen für die Koordinationsverhältnisse um Cr^{2+} und die anderen "Jahn-Teller-aktiven" Ionen. Die als Born-Oppenheimer-Näherung bekannte Trennung von elektronischen Energiezuständen und Schwingungsenergiezuständen wird aufgehoben. Anregung der Schwingungsmode mit der Symmetrie e_g (regulärer Oktaeder; Symmetrie O_h) und nur dieser (!), führt zu einer Kopplung ("vibronic coupling") mit einem Gewinn an elektronischer Energie. Die Auftragung der Gesamtenergie (oszillatorisch + elektronisch) gegen die beiden Normalkoordinaten zur Beschreibung der Schwingung führt zu dem in der Literatur ausführlich beschriebenen "mexican hat" Potential (Ammeter et al., 1979; Hathaway, 1984; Reinen & Atanasov, 1991). Berücksichtigung anharmonischer Schwingungskomponenten führt zur Wellung des zuvor rotationssymmetrischen Potentialminimums mit mehr oder weniger ausgeprägten Minima und Maxima für bestimmte Linearkombinationen der Grundschwingungen (und den damit verbundenen Koordinationsgeometrien im Gleichgewicht). Sind alle Minima gleich niedrig und klein im Vergleich zur thermischen Energie, so sind alle Schwingungen gleichmäßig angeregt. Unter solchen Bedingungen wird eine regulär-oktaedrische Koordination in der Röntgenstrukturanalyse gefunden, die allerdings besser als Überlagerung dreier, entlang x , y oder z gestreckter Oktaeder beschrieben werden sollte. In diesem Sinne führt das Vorliegen von zwei gleich niedrigen, durch eine im Vergleich zu kT niedrige Potentialschwelle getrennte Minima zum Übergang zwischen zwei unterschiedlich orientierten, gestreckten Oktaedern, die in der Röntgenstrukturanalyse ein gestauchtes Oktaeder vortäuschen können.

Bei einer mittleren Bindungslänge \bar{d} zwischen Zentralteilchen und Ligand in einem ideal-oktaedrischen Komplex, führt in erster Näherung die Verlängerung von zwei axialen Bindungen um 2δ zu einer Verkürzung der vier äquatorialen Bindungen um δ . Die Überlagerung von zwei derart gestreckten Oktaedern führt in der Röntgenstrukturanalyse zu 2 "normalen" kurzen Abständen $\bar{d}-\delta$ sowie vier Abständen $\bar{d}+\delta/2$, die sich durch Überlagerung (Mittelung) von Liganden bei $\bar{d}-\delta$ und $\bar{d}+2\delta$ ergeben. Zwischen den "kurzen" und den langen Abständen ergibt sich somit eine Differenz von $3/2\delta$. Außerdem sollten für die Liganden auf gemittelten Positionen deutlich anisotrope Auslenkungsparameter gefunden werden, wobei die längste Hauptachse des Auslenkungsellipsoids entlang der Bindung Zentralteilchen - Ligand

ausgerichtet ist. Bei einem tatsächlich gestauchten Oktaeder sollte die Differenz zwischen kurzen und langen Abständen hingegen 3δ (bei Verkürzung der axialen Abstände um 2δ und Verlängerung der äquatorialen Abstände um δ) betragen und die Auslenkungsparameter dürfen keine ausgeprägte Anisotropie aufweisen (Hitchman, 1991). Für das gestauchte Oktaeder $[\text{Cr}(2)\text{O}_6]$ in $\text{Cr}_7(\text{PO}_4)_6$ folgt in guter Übereinstimmung mit diesen Überlegungen:

$$\bar{d} = 2,20 \text{ \AA} \text{ (mittlerer Abstand Cr-O)}$$

$$d_{\text{ax}} = 2,02 \text{ \AA}; d_{\text{äq}} \approx 2,29 \text{ \AA} \text{ und } \delta \approx 0,09 \text{ \AA}.$$

Im Vergleich hierzu ergibt sich z. B. für CsMnF_4 (Molinier & Massa, 1992) einem ternären Fluorid, in dem eine Überlagerung von gestreckten MnF_6 -Oktaedern (je $2 \times 1,810 \text{ \AA}$, $1,854 \text{ \AA}$, $2,168 \text{ \AA}$) eine Stauchung vortäuscht die folgende Abstandsverteilung: $\bar{d} = 1,946 \text{ \AA}$ (mittlerer Abstand Mn-F), $d_{\text{ax}} = 1,817 \text{ \AA}$; $d_{\text{äq}} \approx 2,010 \text{ \AA}$ und $\delta \approx 0,064 \text{ \AA}$.

Im Bild der Jahn-Teller-induzierten vibronischen Kopplung entspricht die sehr häufig für Ionen mit d^4 (Cr^{2+} , Mn^{3+}) bzw. d^9 -Elektronenkonfiguration (Cu^{2+}) beobachtete gestreckt-oktaedrische Koordination mit einer Punktsymmetrie nahe D_{4h} (oder D_{2h}) einem sehr tiefen (im Vergleich zu kT) Potentialminimum. Eine sehr übersichtliche Darstellung dieser Sachverhalte findet sich bei (Hathaway, 1984).

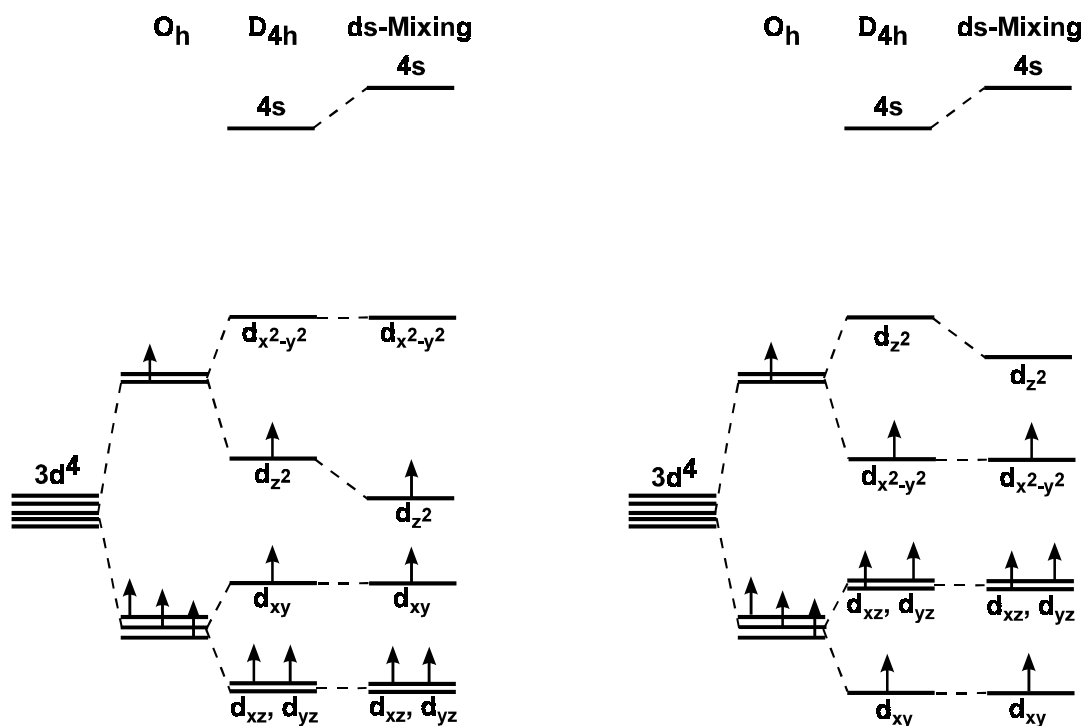


Abbildung 3.12 Schematische Darstellung zur Veranschaulichung der Stabilisierung einer gestreckt-oktaedrischen Koordination durch ds-Mixing (Smith, 1977; Ford & Hitchman, 1979; Riley, 1998) bei Ionen mit d^4 - bzw. d^9 -Elektronenkonfiguration

Der Grenzfall einer gestreckt-oktaedrischen Koordination um Cr^{2+} , nämlich die quadratisch-planare Anordnung von 4 Liganden ohne weiter entfernte axiale Liganden wird nur in $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$ (Belsky et al., 1984) beobachtet. Hier beträgt der Abstand zu den "übernächsten" Sauerstoffatomen 3,65 Å. Die Neigung zur Ausbildung zusätzlicher "axialer" Bindungen erscheint beim Cr^{2+} ausgeprägter als beim Cu^{2+} . Allerdings befinden sich im Orthophosphat sowie in Cr_2SiO_4 (Dollase, Seiffert & O'Neill, 1994) zusätzliche, weiter entfernte Liganden cis-ständig zueinander bezüglich der (verzerrten) quadratischen Koordination.

Die bisherigen Beobachtungen zur Farbe von Chrom(II)-Oxoverbindungen zeigen eine Farbverschiebung von Ziegelrot ($[\text{CrO}_4]$ in $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$) über Rotviolett ($[\text{CrO}_4\text{X}]$ in $\text{Cr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 1/4 \text{AX}$, A = Na, K, X = Cl, Br (Anita Schmidt & Glaum, 1997)) und Blauviolett ($[\text{CrO}_x]$ in $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$) bis hin zu dem für eine wässrige Lösung von Cr^{2+} typischen Hellblau, das auch in $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ gefunden wird. Diese Verschiebung kann auf den in der genannten Reihenfolge zunehmendem Einfluß der axialen Liganden und den damit verbundenen Rückgang des ds-Mixing zurückgeführt werden (Anita Schmidt, 1998).

Eine Konsequenz aus dem Vorliegen stark verzerrter Koordinationspolyeder um Cr^{2+} ist das Fehlen von Metall-Metall-Charge-Transfer-Übergängen in den Elektronenspektren der gemischtvalenten Chrom(II, III)-phosphate $\text{Cr}_3^{2+}\text{Cr}_4^{3+}(\text{PO}_4)_6$ und $\text{Cr}_2^{2+}\text{Cr}_4^{3+}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ (vgl. Abschn. 4.X). Ähnlich wie bereits früher für das gemischtvalente Fluorid Cr_2F_5 beschrieben (Robin & Day, 1967), ist ein Elektronenübergang von Cr^{2+} auf Cr^{3+} mit der Relaxation des umgebenden Kristallgitters energetisch sehr ungünstig und deshalb nicht realisierbar. Hierin unterscheiden sich $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ drastisch von den Systemen $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ [$\text{V}_2\text{O}(\text{PO}_4)$] (Glaum & Gruehn, 1989), $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ [$\text{Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$] und weitere gemischtvalente Eisen(II, III)-phosphate (Gleitzer, 1991; ElKaïm et al., 1996), $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ [gemischtvalente Titan(III, IV)-phosphate (Reinauer, Glaum & Gruehn, 1984; Reinauer, 1998)] oder $\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{5+}$ [$\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_3$] (Kaiser, 1990; Leclaire et al., 1989), deren schwarze Farbe auf starke Lichtabsorption im gesamten sichtbaren Wellenlängenbereich bedingt durch Metall-Metall-Charge-Transfer-Übergänge hindeutet.

Eine weitere kristallchemische Eigenart von Cr^{2+} scheint in dessen Neigung zur "Paarbildung" bzw. der Ausbildung "nulldimensionaler" magnetischer Cluster in Strukturen aus hochkondensierten Metall-Sauerstoff-Polyedern zu liegen. Am Beispiel des $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (vgl. Abschn. 5.3) wird das Bestreben deutlich, das inzwischen auch an einer Reihe weiterer Verbindungen, $\text{Cr}_2(\text{PO}_4)\text{Br}$, $\text{Cr}_2(\text{PO}_4)\text{I}$, $\text{Cr}_3(\text{Si}_2\text{O}_7) \cdot 1/4 \text{MX}$ (MX: NaCl, NaBr, KCl, KBr) beobachtet werden konnte (Anita Schmidt, 1998).

Abschließend bleibt anzumerken, daß die Zahl strukturell gut untersuchter Chrom(II)-Oxoverbindungen trotz der hier vorgelegten Ergebnisse noch immer vergleichsweise gering ist. Besonders überrascht die kleine Zahl strukturell verwandter Oxoverbindungen von Chrom(II) und Kupfer(II). Die Diphosphate $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$, die gemischten Phosphate $\text{M}_3\text{Cr}_4(\text{PO}_4)_6$ und die

quaternären Silicate $\text{AMSi}_4\text{O}_{10}$ [$A/M = \text{Ca}/\text{Cr}^{2+}$ (Belsky et al., 1984), Sr/Cr^{2+} , Ba/Cr^{2+} (Schmid, 1998; Miletich, 1997), Ca/Cu^{2+} , Sr/Cu^{2+} , Ba/Cu^{2+} (Chakoumakos et al., 1993)] sind die einzigen bislang bekannten Beispiele. Hierin dokumentieren sich die unterschiedlichen kristallchemischen Eigenschaften der beiden Ionen. Diese sind eine höhere Basizität von "CrO" im Vergleich zu CuO (keine wasserfreien, binären Kupfer(II)-silicate), die reduzierende Wirkung von Cr^{2+} während Cu^{2+} ein schwaches Oxidationsmittel darstellt ($\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ stabil, während " $\text{Cr}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ " instabil gegen den Zerfall in CrP, $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ und $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$), sowie der offenbar etwas größere Ionenradius von Cr^{2+} .

3.3 Diphosphate der Strukturfamilie $\text{M}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$

Seit der Strukturbestimmung (Levi & Peyronel, 1935) an ZrP_2O_7 aus Röntgenpulveruntersuchungen konnten eine ganze Reihe von Diphosphaten vierwertiger Kationen gleichen Formeltyps synthetisiert werden. Kostencki gibt einen Überblick der bislang synthetisierten Diphosphate MP_2O_7 (Kostencki, 1997). Ungewöhnlich an dieser Serie von Diphosphaten, deren Struktur vom Pyrit abgeleitet werden kann (Substitution aller Valenzelektronenpaare in den S_2^{2-} -Hanteln durch O^{2-} im Sinne eines "Elektrids" (Hyde & O'Keeffe, 1985), ist deren weiter kristallchemischer Existenzbereich bezüglich der Größe des vierwertigen Kations. Von SiP_2O_7 , das ein Beispiel für eine unter Normaldruck thermodynamisch stabile Verbindung mit Silicium(IV) in oktaedrischer Sauerstoffkoordination darstellt, bis hin zu ThP_2O_7 . Als Erklärung für die große kristallchemische Toleranz des Strukturtyps können "bond-length bond-strength" Betrachtungen herangezogen werden (O'Keeffe, 1992). Deren Kernaussage besteht darin, daß jedes andere als das tatsächlich vorliegende Verknüpfungsmuster von M^{4+} und $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ mit $\text{C.N.}(\text{M}^{4+}) = 6$, $\text{C.N.}(\text{P}^{5+}) = 4$ und $\text{C.N.}(\text{O}^{2-}) = 2$ zu unterschiedlichen Koordinationszahlen für die O^{2-} führt. Um trotzdem noch der "equal valence rule" zu genügen, müßten sehr unterschiedliche $\text{M}^{4+}-\text{O}^{2-}$ Bindungslängen realisiert werden, die aber für die vierwertigen Kationen offenbar energetisch noch ungünstiger sind.

Schon frühzeitig fiel bei den röntgenkristallographischen Untersuchungen an den Vertretern der MP_2O_7 Strukturfamilie auf, daß zur Beschreibung aller Reflexe in deren Pulverdiagramm eine größere kubische Elementarzelle (Überstruktur) mit verdreifachter a-Achse ($Z = 108$, $a \approx 23 \text{ \AA}$) heranzuziehen ist (Völlenklee, Wittmann & Nowotny, 1963).

Trotz vielfacher Bemühungen scheiterten jedoch Versuche zur Verfeinerung der Überstruktur aus Einkristalldaten (Hagman & Kierkegaard, 1969). Am weitesten führten Strukturverfeinerungen (Tillmanns, Gebert und Baur, 1973) aufgrund eines aus der Optimierung interatomarer Abstände ["distance least squares" DLS (Meier & Villiger, 1969)] entwickelten Strukturmodells für SiP_2O_7 . Inzwischen ist die Bestimmung und "full matrix - least squares" Verfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Atome der Überstruktur ($\text{Pa}\bar{3}$, $Z = 108$, $a = 23,980 \text{ \AA}$) von TiP_2O_7 auch ohne Vorgabe von Abstandskriterien gelungen (Kostencki, 1997).

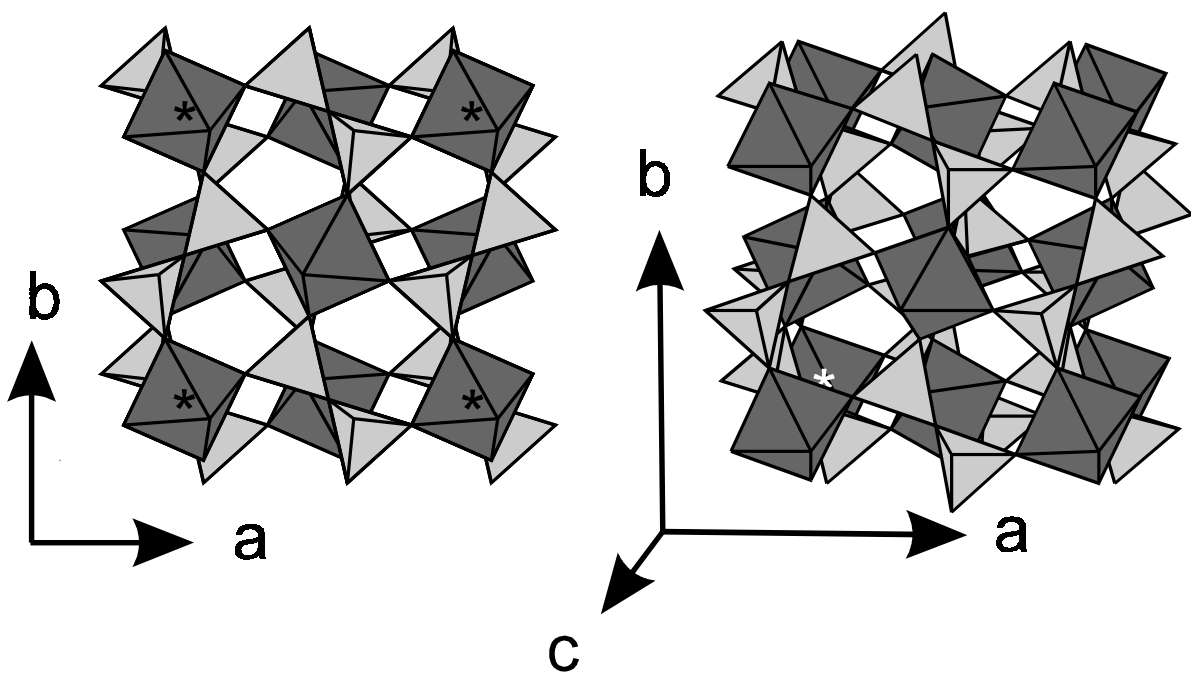


Abbildung 3.13 MP_2O_7 . Kristallstruktur der "kleinen" kubischen Zelle ($\text{Pa}\bar{3}$, $Z = 4$, $a \approx 8 \text{ \AA}$) anhand der Daten von ZrP_2O_7 (Levi & Peyronnel, 1935). Projektion auf (1 0 0) (links); Perspektivische Darstellung (rechts). Dunkelgrau: $[\text{MO}_6]$ -Oktaeder, hellgrau: $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Gruppen.

3.3.1 Einkristallstrukturanalyse von TiP_2O_7

Aus den Betrachtungen in der Dissertation von Kostencki (Kostencki, 1997) und eigenen Berechnungen ergibt sich zum jetzigen Zeitpunkt folgendes Bild der Kristallstruktur.

In der Überstruktur (vgl. Abbildung 3.14 und 3.15) finden sich anstatt des einen $[\text{TiO}_6]$ -Oktaeders (mit Symmetrie C_{3i}) und der einen $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Gruppe (linear, mit Symmetrie C_3) der Subzelle, sechs kristallographisch unabhängige $[\text{TiO}_6]$ -Oktaeder neben sechs

kristallographisch unabhängigen $[P_2O_7]$ -Gruppen (jeweils vier mit Punktsymmetrie C_1 (Zähligkeit 24), einer mit C_3 (Zähligkeit 8) und einer mit C_{3i} (Zähligkeit 4)). Entsprechend sind die 216 Phosphoratome je Elementarzelle auf drei achtzählige und acht vierundzwanzigzählige Lagen verteilt.

Die Verfeinerung der Kristallstruktur von TiP_2O_7 in der Raumgruppe $Pa\bar{3}$ mit anisotropen Auslenkungsparametern konvergierte bei einem konventionellen R-Wert $R = 0.050$ ($3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$, 1 Oktant, 6393 unabhängige Reflexe; 408 Parameter; 50 Atome in der asymmetrischen Einheit).

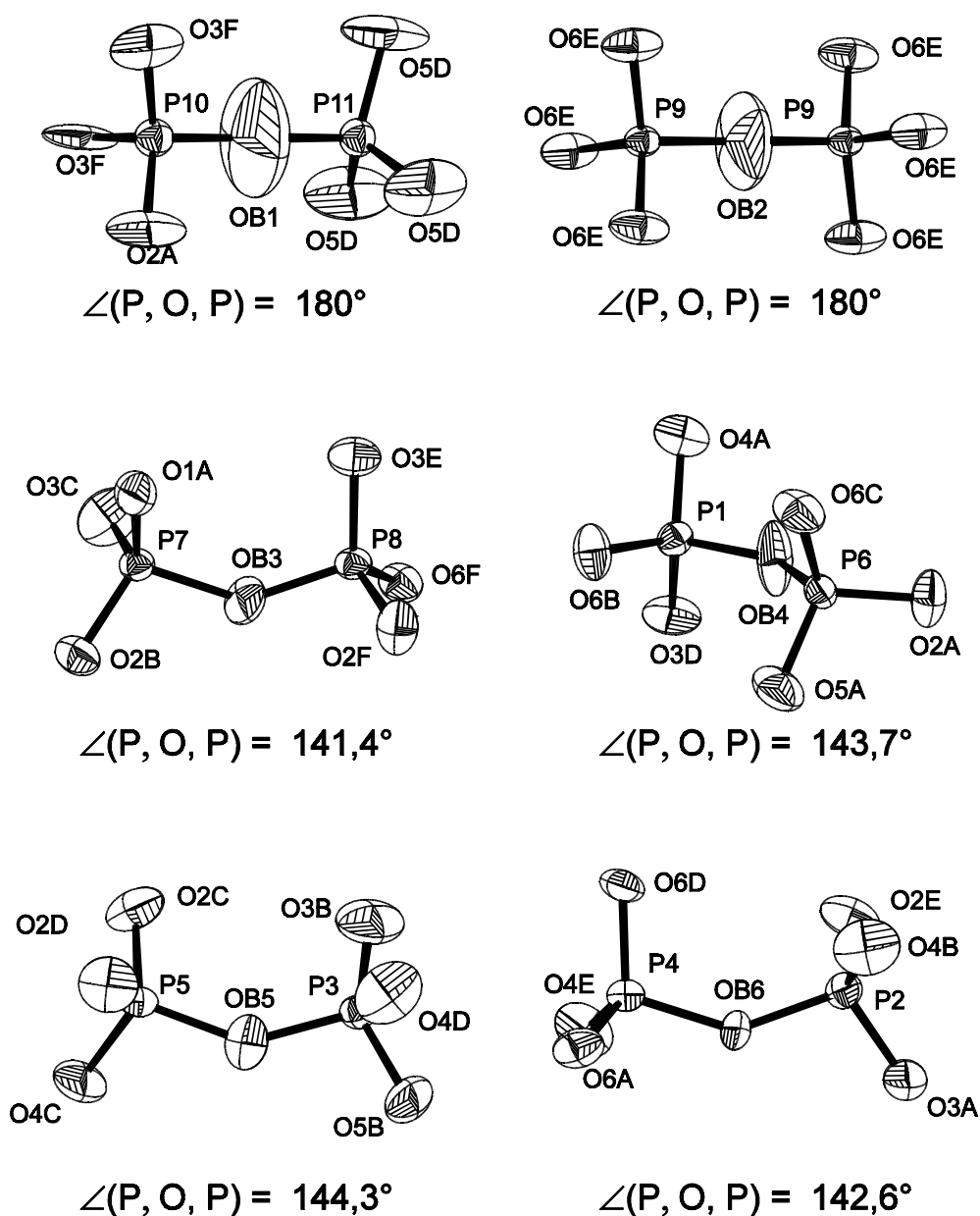


Abbildung 3.14 TiP_2O_7 . ORTEP-Darstellung der unterschiedlichen $[P_2O_7]$ -Gruppen. Ellipsoide mit 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

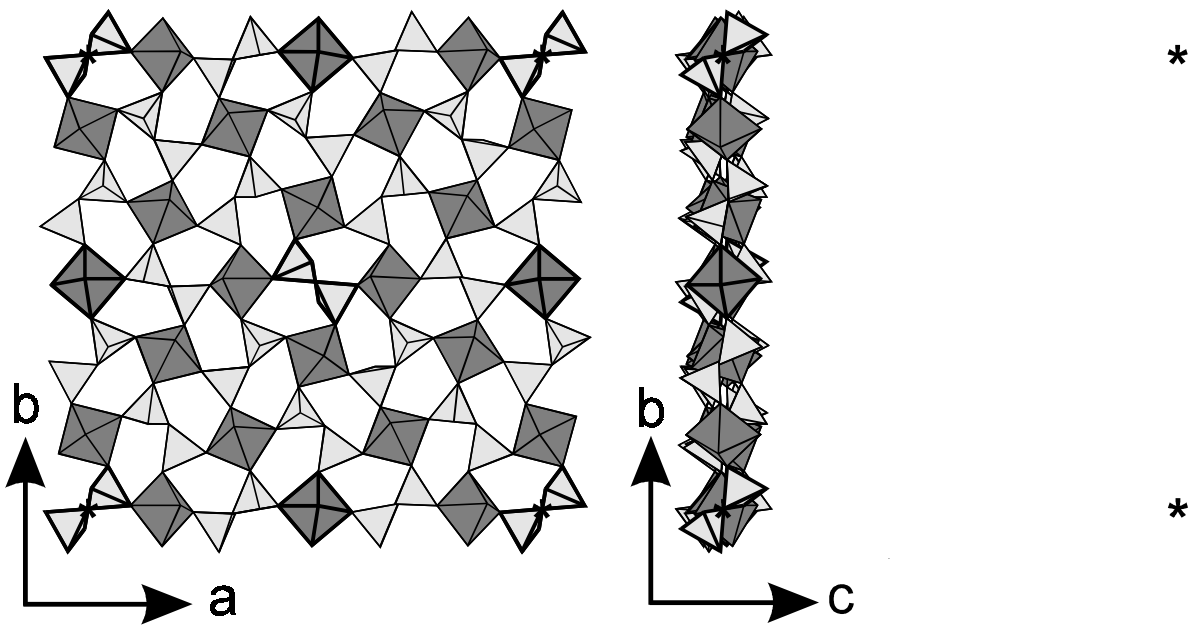


Abbildung 3.15 TiP_2O_7 . Projektionen der Koordinationspolyeder mit Schwerpunkt nahe der Ebene $(0, y, z)$. Zur Verdeutlichung sind die Polyeder mit Symmetrieregulierungen durch fettere Umrahmung hervorgehoben. Dunkelgrau: $[\text{TiO}_6]$ -Oktaeder; Hellgrau: $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Gruppen.

Dabei ergaben sich für die P_2O_7 -Gruppen der Lagesymmetrie C_1 Brückenwinkel $\angle(\text{P}, \text{O}, \text{P}) \approx 143^\circ$. Für die P_2O_7 -Gruppen der Lagesymmetrien C_{3i} und C_3 betragen die Brückenwinkel symmetriebedingt 180° . Die verbrückenden Sauerstoffatome zeigen bei dieser Verfeinerung physikalisch unsinnig große Auslenkungsparameter. Es wurde deshalb versucht, eine bessere Anpassung der tatsächlichen Gegebenheiten durch ein Splitmodell sowohl für die verbrückenden wie auch für die terminalen Sauerstoffatome dieser Diphosphatgruppen zu erreichen. Diese Vorgehensweise führt zu einem geringfügig verbesserten R-Wert und Brückenwinkeln $\angle(\text{P}, \text{O}, \text{P}) \approx 160^\circ$. Allerdings ist eine stabile Verfeinerung des Modells nur noch möglich, wenn bis auf die Atome der "fehlgeordneten" Diphosphatgruppen die übrige Struktur festgehalten wird.

Für eine statische Fehlordnung der Diphosphatgruppen der Lagesymmetrien C_{3i} und C_3 spricht auch eine kürzlich erschienene Publikation (Sanz et al., 1997). Anhand von Röntgenpulverdaten wurde unter Verwendung von DLS-Betrachtungen und den Ergebnissen von ^{31}P -MAS-NMR Messungen von den Autoren eine Strukturverfeinerung (Raumgruppe $\text{Pa}\bar{3}$, $a = 23,6383(2)\text{\AA}$, $Z = 108$, "große" Elementarzelle) durchgeführt. Die NMR-Untersuchungen stehen in Einklang mit Messungen an eigenen Proben (Sebald & Schaller,

1995) und zeigen eine unerwartet große Aufspaltung in der chemischen Verschiebung der 11 kristallographisch unabhängigen ^{31}P -Kerne (Abb. 3.16). Hinweise auf eine weitere Symmetrierniedrigung ergeben sich aus den NMR-Untersuchungen nicht, vielmehr deuten die chemischen Verschiebungen tatsächlich auf Brückenwinkel $\angle(P, O, P)$ in unterschiedlichen Bereichen, um 142° und in der Nähe von 180° hin. Es bleibt allerdings prinzipiell immer noch das Problem von "linearen" Diphosphatgruppen in den Strukturverfeinerungen in der Raumgruppe $Pa\bar{3}$.

Nimmt man an, daß in der Struktur von TiP_2O_7 nur gewinkelte Diphosphatgruppen vorliegen sollten, dann ist das nur realisierbar bei einer Symmetrierniedrigung entsprechend gruppentheoretischen Überlegungen von $Pa\bar{3}$ nach $P2_12_12_1$. Eigene Versuche zur Verfeinerung der Struktur anhand der Einkristalldaten in $P2_12_12_1$ scheiterten. Das ist nicht verwunderlich, bedenkt man, daß dieser Symmetriestieg nahezu zwangsläufig mit einer Viellingsbildung verbunden sein wird (Bärnighausen, 1980) und zudem nur ein verhältnismäßig geringer Teil der Elektronendichte (nämlich 12 von 108 Diphosphatgruppen der Elementarzelle) deutlich von der hohen Symmetrie abweicht.

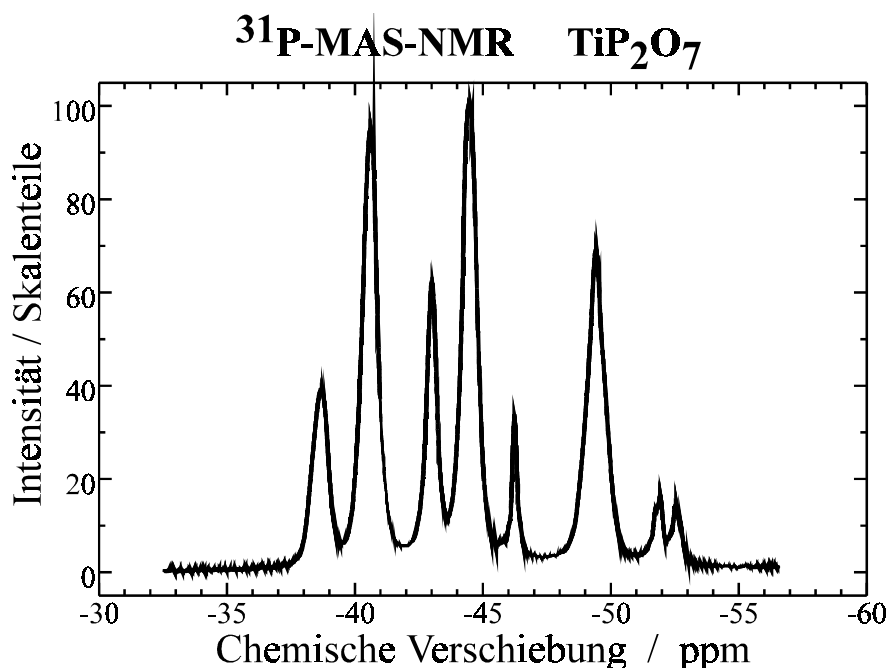


Abbildung 3.16 TiP_2O_7 . ^{31}P -MAS-NMR (Sebald & Schaller, 1995).

3.3.2 Variationen des TiP_2O_7 -Strukturtyps

Offenbar ist das Verknüpfungsmuster im TiP_2O_7 -Strukturtyp trotz aller Zwänge für die Diphosphatgruppen genügend stabil. Dafür spricht die Tatsache, daß der Strukturtyp für eine Reihe weiterer Diphosphate als Mutterstruktur angesehen werden kann. Als Beispiele für "Auswege" zur Vermeidung gewinkelter Diphosphatgruppen unter möglichst weitgehendem Erhalt der Reststruktur können die Verbindungen $\text{NbP}_{1,8}\text{O}_7$ (Zah-Leto et al., 1994) und $(\text{MoO})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ angesehen werden. Im Niob(V)-phosphat erfolgt der Ladungsausgleich nicht durch Unterbesetzung der M^{4+} -Positionen in MP_2O_7 , sondern durch Unterbesetzung der Phosphorlagen (Zah-Leto et al., 1994), vermutlich unter Ausbildung von $(\text{NbO})^{3+}$ -Gruppierungen und Orthophosphateinheiten (vgl. Abb. 3.17).

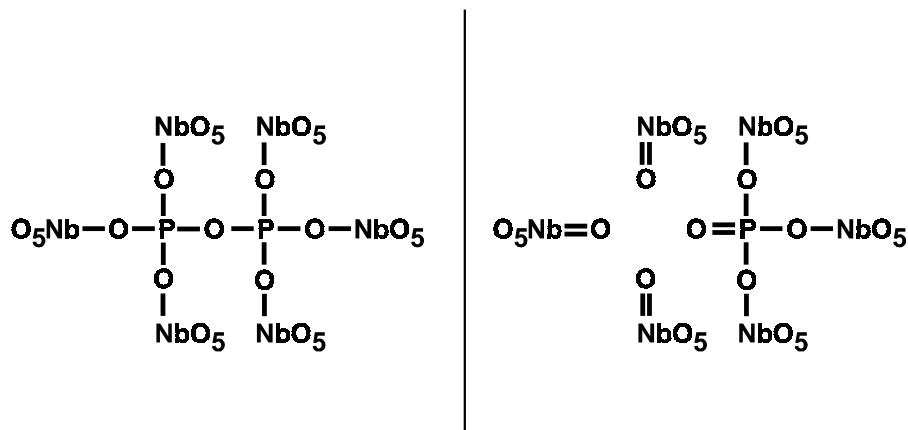


Abbildung 3.17 Schema zur Fehlordnung in $\text{NbP}_{1,8}\text{O}_7$. Ausschnitt aus der ungestörten Struktur (links). Bereich um eine Phosphor-Fehlstelle (rechts).

Obwohl die Kristallstruktur von $(\text{MoO})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ (Lenz, 1995) noch nicht abschließend verfeinert werden konnte, deuten die bisherigen Untersuchungen mit dem daraus entwickelten Strukturmodell die systematische Fortsetzung der für $\text{NbP}_{1,8}\text{O}_7$ vermuteten Fehlordnung an. Gemäß der Formulierung in Gl. 3.1 "entsteht" der Formeltyp $(\text{MO})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ aus MP_2O_7 durch "Abspaltung" von " P_2O_3 ".



Tatsächlich sind in der Kristallstruktur von $(\text{MoO})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ nicht nur einzelne Phosphorlagen statistisch unterbesetzt, sondern es wird das systematische Fehlen von P_2O_3 -Fragmenten aus

der Mutterstruktur beobachtet. Hierdurch ergibt sich für die eine Hälfte der Mo^{5+} die Koordinationszahl C.N. = 5, mit quadratisch-pyramidaler Koordination. Die zweite Hälfte der Mo^{5+} ist verzerrt-oktaedrisch, im Sinne der Formulierung $[(MoO)O_5]$, koordiniert.

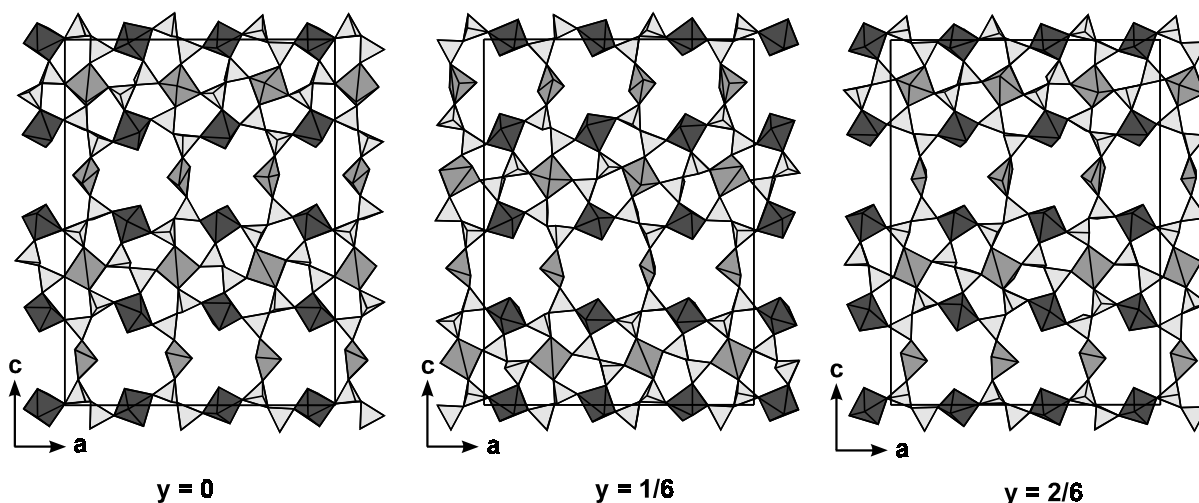


Abbildung 3.18 $(MoO)_4(P_2O_7)_3$. Projektionen verschiedener Schichten der Kristallstruktur nach (Lenz, 1995). $[MoO_6]$: dunkelgrau, $[MoO_5]$: mittelgrau, $[PO_4]$: hellgrau.

Eine andere Möglichkeit zur Realisierung der Zusammensetzung MP_2O_7 unter Vermeidung von linearen Diphosphatgruppen stellt die Kristallstruktur der triklinen Modifikation von GeP_2O_7 dar (Kaiser & Glaum, 1994). $[GeO_6]$ und $[P_2O_7]$ sind so verknüpft, daß für alle Sauerstoffatome die Koordinationszahl zwei beträgt. Während im TiP_2O_7 alle Ti^{4+} durch Sauerstoffatome von 6 verschiedenen Diphosphatgruppen koordiniert sind, wird diese Koordination nur für eine Hälfte der Ge^{4+} beobachtet. Die weiteren Ge^{4+} sind von vier $[P_2O_7]$ -Gruppen umgeben, davon zwei chelatartig zur Vervollständigung der oktaedrischen Koordination (Abb. 3.19). Durch die chelatartige Koordination der $[P_2O_7]$ an die Ge^{4+} ergeben sich ungewöhnlich kleine Brückenwinkel $\angle(P, O, P) = 126,5^\circ$ sowie nahezu ekliptische Konformation für das Anion.

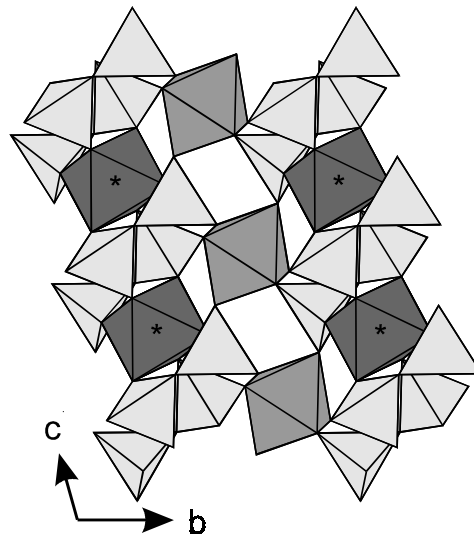


Abbildung 3.19 GeP_2O_7 . Projektion der Kristallstruktur nach (Kaiser & Glaum, 1994). $[\text{Ge}_1\text{O}_6]$: dunkelgrau, $[\text{Ge}_2\text{O}_6]$: mittelgrau, $[\text{P}_2\text{O}_7]$: hellgrau. Die Ecken der Elementarzelle sind mit "*" gekennzeichnet.

3.4 Oxoverbindungen des dreiwertigen Rhodiums

Im Abschn. 2 wurde beschrieben, daß eine Kristallisation von RhPO_4 und $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ über chemische Transportreaktionen möglich ist. In gleicher Weise konnte auch RhAsO_4 in wohlkristallisierter Form erhalten werden (Görzel, 1997). In der Literatur liegen bislang kaum auf Einkristalluntersuchungen basierende Angaben zur Kristallchemie von Rh^{3+} vor (Wells, 1984). Unsere Arbeiten zeigen, daß der Ionenradius von Rh^{3+} offenbar geringfügig größer ist als der von Cr^{3+} , zu dessen Verbindungen in vielen Fällen Isotypie besteht. Beim Rhodium ist eine zumindest partielle Oxidation von Rh^{3+} zu Rh^{4+} einfacher als beim Chrom. Dafür sprechen die Struktur und das magnetische Verhalten von RhAsO_4 (Görzel, 1997). Letzteres ist paramagnetisch im Unterschied zu den diamagnetischen RhPO_4 und $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (Rh^{3+} , d^6 -System mit "low-spin"). Dieses magnetische Verhalten deutet auf eine, zumindest teilweise interne Redoxreaktion, bei der Rh^{3+} durch As^{5+} unter Bildung von As^{3+} zu Rh^{4+} oxidiert worden ist.

Von den drei Modifikationen von Rh_2O_3 ist nur die Struktur von Rh_2O_3 -II anhand von Einkristalldaten verfeinert worden (Shannon & Prewitt, 1970). Es handelt sich dabei um eine gut geordnete Stapelvariante der Korundstruktur. Rh_2O_3 -I mit Korundstruktur wird nur als mikrokristallines, offenbar nicht vollständig geordnetes Pulver beim thermischen Abbau geeigneter Vorläuferverbindungen erhalten (Coey, 1970).

Für Rh_2O_3 -III existiert ein Strukturmodell, welches zwar das beobachtete Pulverdiagramm sehr gut wiedergibt, aber kristallchemisch unsinnige interatomare Abstände aufweist (Biesterbos & Hornstra, 1973).

3.4.1 Rhodium(III)-orthophosphat RhPO_4

Das dunkelrot-transparente RhPO_4 ist isotyp zu $\alpha\text{-CrPO}_4$ (Glaum, Gruehn & Möller, 1986). Bemerkenswert an dem Strukturtyp sind Dimere aus kantenverknüpften RhO_6 -Oktaedern, die an gegenüberliegenden Kanten mit zwei PO_4 -Tetraedern ebenfalls über gemeinsame Kanten verknüpft sind (Abbildung 3.21). Diese aus elektrostatischen Gründen ungünstige Anordnung führt zu einer ungewöhnlich starken Verzerrung der PO_4 -Tetraeder mit zwei sehr kurzen (1,491 Å) und zwei sehr langen (1,611 Å) Abständen $d(\text{P}-\text{O})$ und erheblich vom Tetraederwinkel abweichenden Winkeln $\angle(\text{O}, \text{P}, \text{O}) = 113,4^\circ$ und $94,5^\circ$. Der $\alpha\text{-CrPO}_4$ Strukturtyp wird in drei Raumrichtungen von Kanälen durchzogen (Abb. 3.22). Während es nicht möglich ist RhPO_4 oder $\alpha\text{-CrPO}_4$ selbst topotaktisch zu reduzieren, gelang die Synthese des isostrukturellen $\text{NaV}_3\text{P}_3\text{O}_{12}$, bei dem an den Kreuzungspunkten der Kanäle Na^+ eingelagert sind (Kinomura et al., 1989).

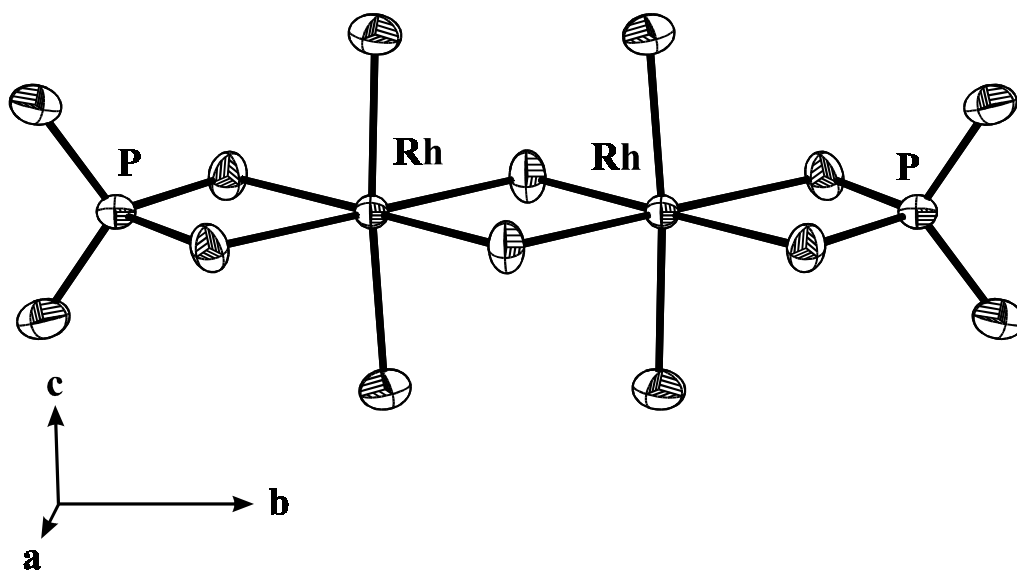


Abbildung 3.20 RhPO_4 . ORTEP-Darstellung eines Oktaederdoppels Rh_2O_{10} mit angrenzenden PO_4 -Tetraedern. Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

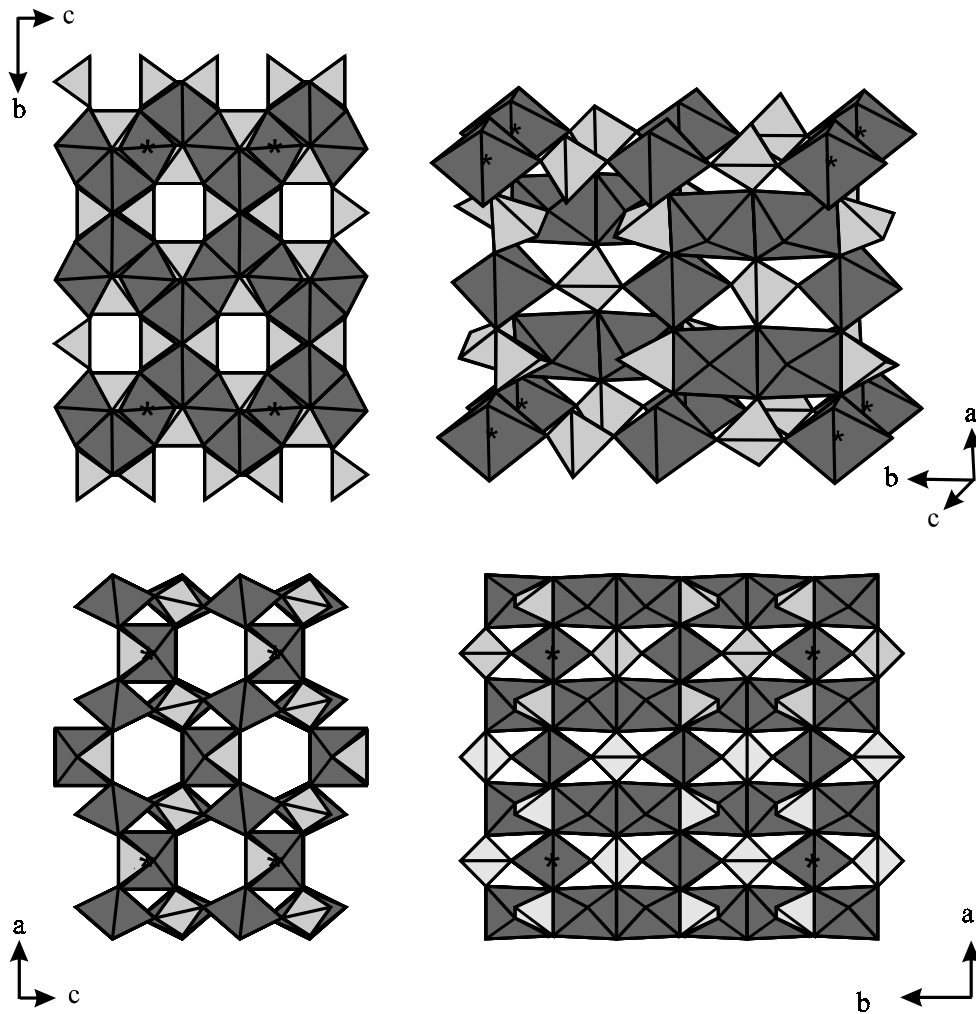


Abbildung 3.21 RhPO_4 . Projektionen der Kristallstruktur in Richtung der kristallographischen a-, b- und c-Achse zur Veranschaulichung der Kanäle sowie perspektivische Darstellung der Struktur. $[\text{RhO}_6]$: Dunkelgrau, $[\text{PO}_4]$: Hellgrau.

3.4.2 Rhodium(III)-trismetaphosphat $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$

Von Metaphosphaten der allgemeinen Zusammensetzung MP_3O_9 sind eine ganze Reihe unterschiedlicher Strukturen bekannt. So werden in der Literatur vom CrP_3O_9 sechs verschiedene polymorphe Modifikationen, A bis F, erwähnt (Rémy & Boullé, 1972). Die A-Form enthält das cyclo-Tetraphosphatanion und sollte deshalb besser als $\text{M}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Sc}, \text{Yb}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}$) formuliert werden [(Durif, 1995) und dort zitierte Literatur]. Einkristallstrukturverfeinerungen liegen für $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ (Pauling & Sherman, 1937) und $\text{Sc}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ (Bagieu-Beucher & Guitel, 1978) vor. Von Metaphosphaten der B-Form, den cyclo-Hexaphosphaten, wurden bislang die Strukturen von $\text{Cr}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ (Bagieux-Beucher &

Guitel, 1977) und $\text{Ru}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ (Fukuoka, Imoto & Saito, 1995) verfeinert. Am weitesten verbreitet und offenbar die thermisch stabilste Form der Phosphate des Formeltyps MP_3O_9 sind die (Tris)metaphosphate $\text{M}(\text{PO}_3)_3$ der C-Form, zu denen auch $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ gehört. In dessen Kristallstruktur (Cc, Z = 12, a = 13,002(8), b = 19,065(9), c = 9,296(4) Å, $\beta = 127,04(3)^\circ$) liegen isolierte $[\text{RhO}_6]$ -Oktaeder und eindimensional-unendliche Metaphosphatketten ${}^\infty_1[\text{PO}_3]^-$ vor (Abb. 3.22). Die $[\text{RhO}_6]$ -Oktaeder sind kaum verzerrt und weisen Abstände $1,978(3) \leq d(\text{Rh}-\text{O}) \leq 2,029(3)$ Å auf. Für die Metaphosphatketten wurden die typischen Abstände und Bindungswinkel gefunden [$d(\text{P}-\text{O}_{\text{term}}) \approx 1,48$ Å; $d(\text{P}-\text{O}_{\text{Brücke}}) \approx 1,58$ Å; $\angle(\text{O}_{\text{term}}, \text{P}, \text{O}_{\text{term}}) \approx 117,3^\circ$; $\angle(\text{O}_{\text{Brücke}}, \text{P}, \text{O}_{\text{Brücke}}) \approx 103,5^\circ$]. Die Ergebnisse der von uns ebenfalls anhand von Einkristalldaten durchgeführten Strukturverfeinerungen von C-Ga(PO_3)₃ (Anissimova & Glaum, 1998) und C-Cr(PO_3)₃ (Gruß & Glaum, 1997) stimmen mit diesen Angaben ebenso überein, wie die Verfeinerungen der weiteren Vertreter dieses Strukturtyps [$\text{M}^{3+} = \text{Al}$ (van der Meer, 1976), In (Bentama, Durand & Cot, 1988), Sc (Domanskii et al., 1982), Ti (Harrison, Gier & Stucky, 1994), V (Middlemiss, Hawthorne & Calvo, 1977), Fe (Malaman, 1998), Mo (Watson et al., 1994)].

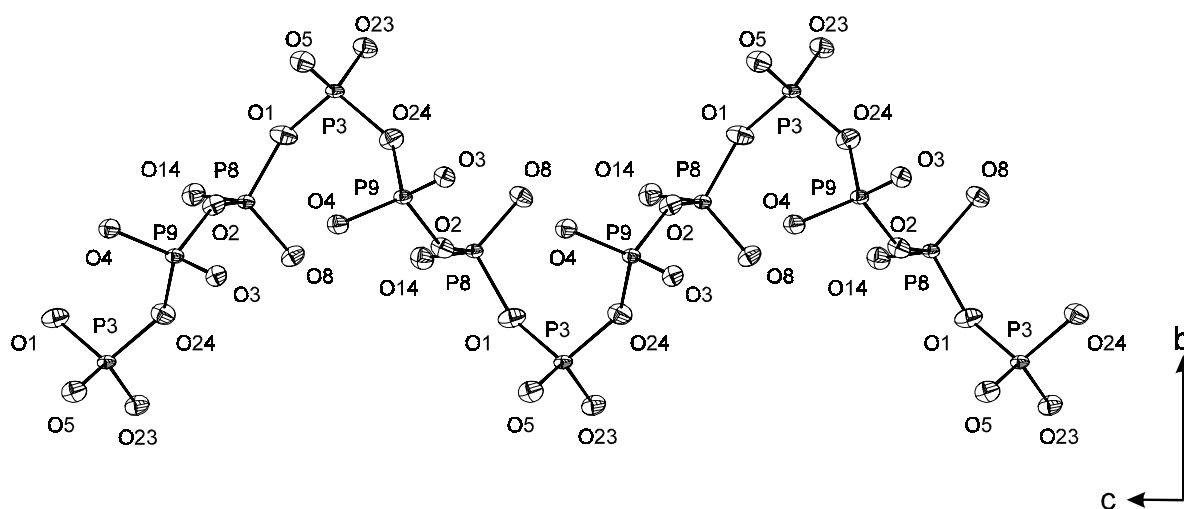


Abbildung 3.22 $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$. ORTEP-Darstellung einer Metaphosphatkette.

Der Strukturtyp der Trismetaphosphate weist einige Besonderheiten auf, die das rege Interesse an eingehenden Untersuchungen erklären. So kann die tatsächliche Elementarzelle mit $b \approx 19,0$ Å als Überstruktur einer Subzelle mit $b' = b/3$ aufgefaßt werden. Kristallchemisch sinnvolle interatomare Abstände, sowie das Verständnis der UV/vis-Spektren (vgl. Kapitel 4) können aber nur aufgrund der genauen Strukturdaten erhalten werden. Für spektroskopische Untersuchungen von Übergangsmetallionen bietet der Strukturtyp zwei Vorteile. Offenbar stabilisiert er, wie das Beispiel des $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$ zeigt, selbst solche Ionen, die ansonsten in

reiner Sauerstoffumgebung nicht zugänglich sind. Außerdem sind die $[\text{MO}_6]$ -Oktaeder voneinander isoliert, es liegen keine Metall-Metall verbrückenden Sauerstoffatome vor. Für alle Sauerstoffatome dieser Struktur ergibt sich C.N. = 2, wobei entweder zwei P^{5+} oder ein P^{5+} und ein M^{3+} als Bindungspartner auftreten. Hierdurch wird die Interpretation der UV/vis-Spektren sehr vereinfacht.

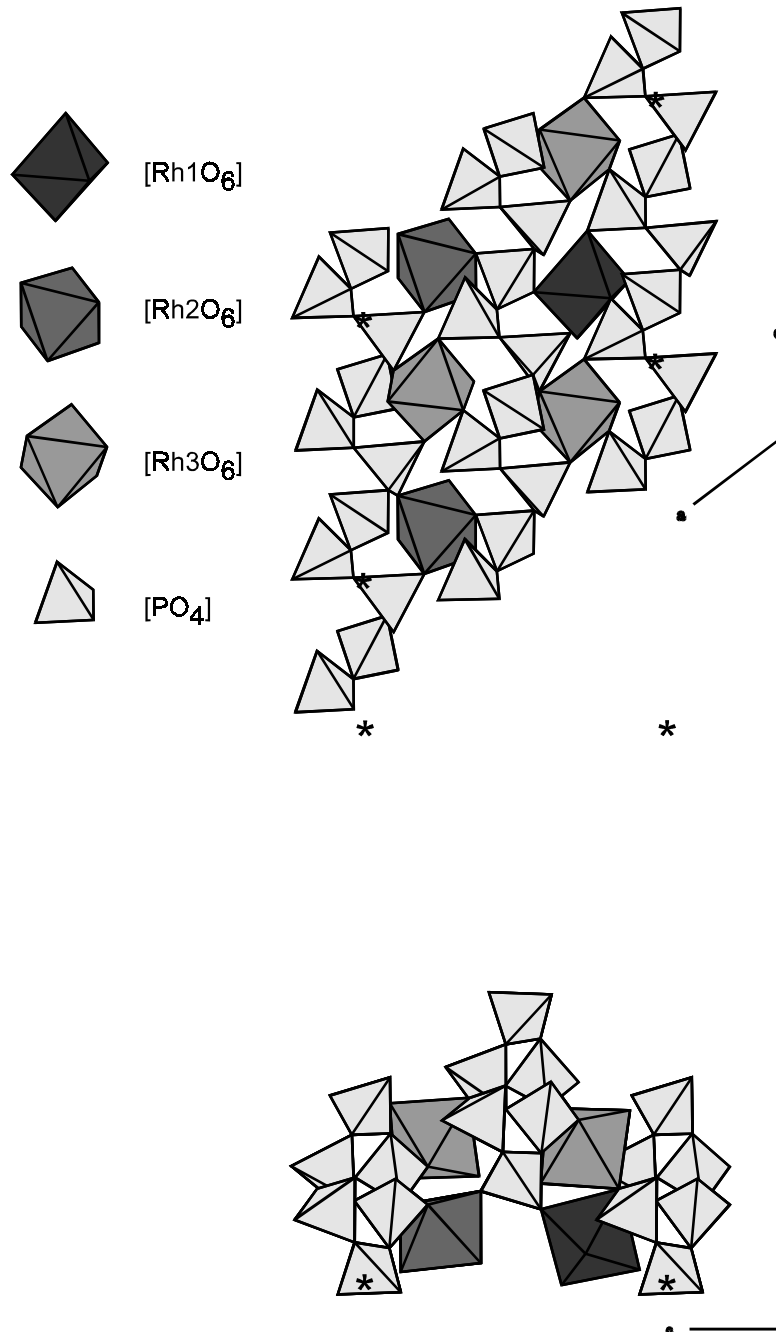


Abbildung 3.23 $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$. Projektion der Kristallstruktur auf die ac-Ebene (oben) und entlang der c-Achse (unten). Dargestellt sind nur die Koordinationspolyeder mit Zentralatom zwischen $0 \leq y \leq 1/3$. [RhO₆]: dunkelgrau, [PO₄]: hellgrau.

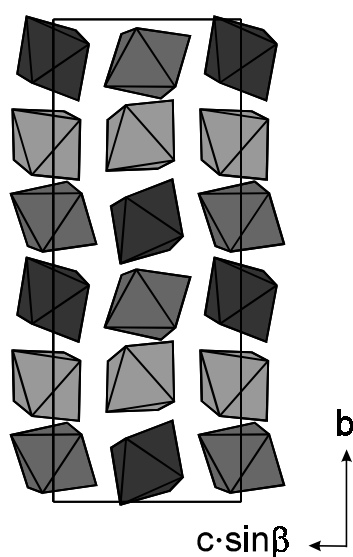


Abbildung 3.24 $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$. Projektion der Oktaeder $[\text{Rh1O}_6]$ (hellgrau), $[\text{Rh2O}_6]$ (mittelgrau) und $[\text{Rh3O}_6]$ (dunkelgrau) auf die Ebene $(0\ 0\ 1)$.

3.5 Ultraphosphate MP_4O_{11} ($\text{M}^{2+} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd}$)

Lange Zeit galten Ultraphosphate¹⁾ als wenig stabil und sehr hydrolyseempfindlich wegen der Ausbildung tertiärer Phosphatgruppen. In seinem Übersichtsartikel wies Durif bereits daraufhin, daß wohl eher in präparativen Schwierigkeiten, als tatsächlicher Instabilität der Grund für die unvollständige Kenntnis dieser Substanzklasse liegt (Averbuch-Pouchot & Durif, 1992). Das technische Interesse an Ultraphosphaten $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ der Seltenen Erdmetalle als Lasermaterialien stimulierte offenbar auch systematische Untersuchungen zur Darstellung von Ultraphosphaten der Übergangsmetalle. So ist inzwischen eine ganze Reihe der Zusam-

1) Als Ultraphosphate werden in der Literatur Phosphate mit einem Verknüpfungsgrad der PO_4 -Tetraeder größer als zwei bezeichnet.

mensetzung MP_4O_{11} [M = Mg (Stachel et al., 1992; Yakubovich, Dimitrova & Vidrewich, 1993), Mn (Murashova & Chudinova, 1994; Olbertz et al., 1995; Olbertz et al., Minacheva et al., 1975), Fe (Weil, 1998), Co (Olbertz et al., 1993; Anette Schmidt, 1998), Ni (Olbertz et al., 1995; Blum, 1997), Cu (Olbertz et al., 1996; Glaum, Weil & Özalp, 1996), Zn (Baez-Doelle et al., 1993; Weil, 1998), Cd (Weil, 1998)] bekannt und strukturell charakterisiert.

Bei den Ultraphosphaten der Zusammensetzung MP_4O_{11} handelt es sich in allen Fällen um Schichtstrukturen, die denen von Schichtsilicaten vergleichbar sind. Zweidimensionale Netzwerke aus sekundären und tertiären Phosphatgruppen werden durch die zweiwertigen Kationen zusammengehalten. Innerhalb der Netzwerke sind jeweils zwei Ringe aus unterschiedlich vielen $[PO_4]$ -Tetraedern enthalten. Die Anzahl an Ringgliedern aus beiden Ringen summiert sich immer zu zwanzig. In den verschiedenen Strukturen sind die Verhältnisse 10/10, 12/8, 14/6 und 16/4 realisiert. Eine Übersicht der verschiedenen Phosphatnetzwerke geben Abbildung 3.25 und Tabelle 3.3.

Die Kristallisation der Ultraphosphate MP_4O_{11} (M = Fe, Cu, Zn, Cd) kann unter Beteiligung der Gasphase erfolgen (Abschn. 2.5.1) und ist vergleichsweise einfach und gut reproduzierbar. Die weiteren genannten Ultraphosphate sind aus Polyphosphorsäureschmelzen zugänglich, allerdings lassen die meistens sehr dürftigen Synthesevorschriften die mit der Darstellung verbundenen Probleme nur erahnen. Es fällt auch auf, daß bei Kristallisation mittels chemischem Transport im Temperaturgefälle bzw. isotherm unter Beteiligung der Gasphase nur die Modifikation mit den 10/10-Netzwerken erhalten wird, während aus der Schmelze auch andere Kombinationen von Ringgrößen zugänglich sind. Da in allen bislang bekannten Fällen die Form mit den 10/10-Netzwerken auch die mit der größten Dichte ist, liegt die Vermutung nahe, daß sie die thermodynamisch stabile Modifikation darstellt, während die weiteren Formen kinetisch-kontrolliert in Folge bestimmter Synthesebedingungen entstehen.

Trotz der unterschiedlichen Ultraphosphatnetzwerke ergeben sich für die MP_4O_{11} eine Reihe von Gemeinsamkeiten. So beträgt in allen Fällen die Koordinationszahl für Sauerstoff 2, wobei entweder zwei P^{5+} oder ein P^{5+} und ein M^{2+} zur Bindung beitragen. Im Falle von CuP_4O_{11} liegen die Brückenwinkel $\angle(P, O, P)$ im Bereich $135 \pm 8^\circ$, für die Winkel $\angle(Cu, O, P)$ werden Werte von 118° bis 160° beobachtet.

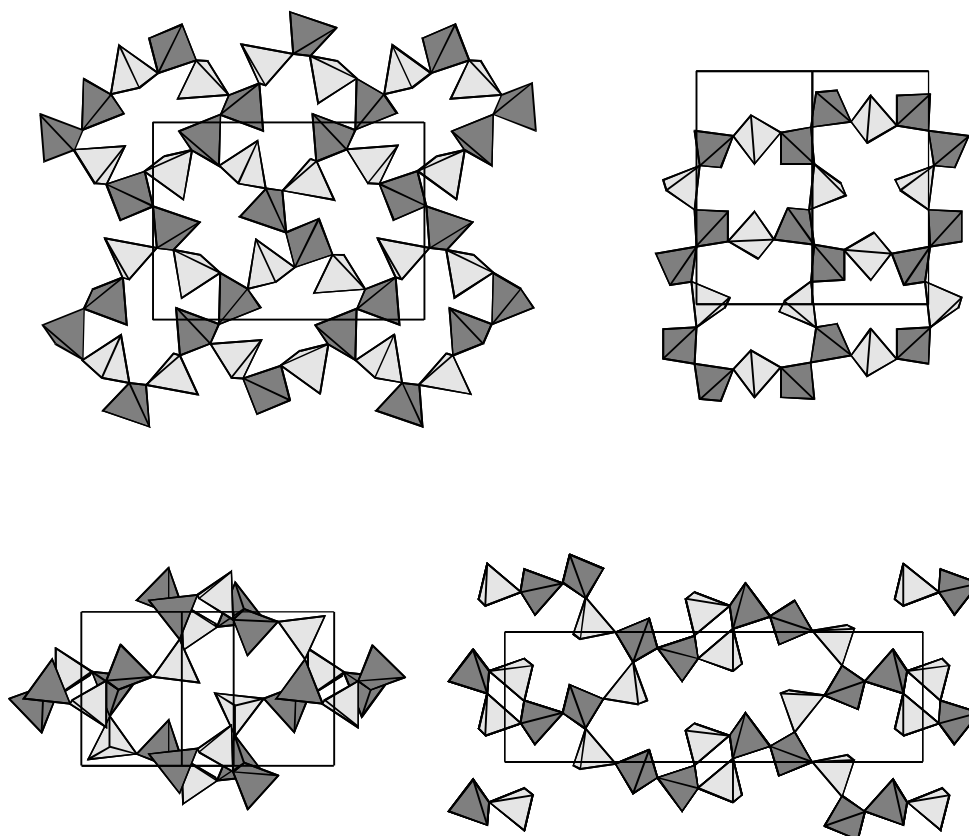


Abbildung 3.25 Verschiedene Ultraphosphatnetzwerke in Phosphaten MP_4O_{11} . a) 10/10-Netze ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$), b) 8/12-Netze ($M = Ca, Mn$), c) 6/14-Netze ($M = Ni$), d) 4/16-Netze ($M = Ni$)

Tabelle 3.3 Ultraphosphate MP_4O_{11} . Übersicht der verschiedenen Kombinationen von Ringgrößen in den zweidimensionalen Netzwerken.

Ultraphosphat	Ringgrößen			
	10 / 10	12 / 8	14 / 6	16 / 4
MgP_4O_{11}			X^1	X^2
MnP_4O_{11}	X^3	X^4		X^5
FeP_4O_{11}	X^6			
CoP_4O_{11}	X^7			X^8
NiP_4O_{11}	X^9		X^{10}	
CuP_4O_{11}	X^{11}			
ZnP_4O_{11}	X^6			X^{12}
CdP_4O_{11}	X^6			

¹ (Yakubovich et al., 1993), ² (Stachel et al., 1992), ³ (Murashova & Chudinova, 1994), ⁴ (Minacheva et al., 1975; Olbertz et al., 1995), ⁵ (Olbertz et al., 1994), ⁶ (Weil, 1998), ⁷ (Anette Schmidt, 1998), ⁸ (Olbertz et al., 1993), ⁹ (Blum, 1997), ¹⁰ (Olbertz et al., 1995), ¹¹ (Weil, Glaum & Özalp, 1996; Olbertz et al., 1996), ¹² (Baez-Doelle et al., 1993).

Für die M^{2+} ergibt sich, ähnlich wie bei den bereits erwähnten (Tris)metaphosphaten $M(PO_3)_3$, eine vergleichsweise einfache Bindungssituation, welche als Grundlage zum Verständnis des spektroskopischen und magnetischen Verhaltens von weiteren wasserfreien Metall(II)-phosphaten mit variierendem Verknüpfungsgrad der Metall-Sauerstoff-Polyeder dienen kann. Auf das unterschiedliche Ligandenverhalten von (Metall-Metall) verbrückenden und "terminalen" (nur an ein Metall gebundenen) Sauerstoffatomen wird in Kapitel 4 näher eingegangen.

Eine Besonderheit aller Ultraphosphate ist die Ausbildung von tertiären Phosphatgruppen mit einem sehr kurzen Abstand $d(P-O) \approx 1,44 \text{ \AA}$ und drei längeren Abständen $d(P-O) \approx 1,56 \text{ \AA}$. In den sekundären Phosphatgruppen finden sich dagegen zwei kurze Abstände, $d(P-O) \approx 1,465 \text{ \AA}$ und zwei sehr lange mit $d(P-O) \approx 1,605 \text{ \AA}$. Für tertiäre Phosphatgruppen wird eine Aufweitung der Winkel zwischen Sauerstoff der an M^{2+} gebunden ist und den drei Sauerstoffatomen mit Phosphor als zweitem Bindungspartner gefunden. Die Aufweitung bezogen auf den idealen Tetraederwinkel beträgt ca. 6° . Für die sekundären Phosphatgruppen wird eine starke Aufweitung (auf ca. 120°) zwischen den beiden an M^{2+} gebundenen Sauerstoffatomen beobachtet, während der Winkel zwischen den beiden längeren P-O-Bindungen verkleinert wird (auf ca. 100°). Hiermit ist die stereochemische Situation um Phosphor in den sekundären Phosphateinheiten mit der in SO_2F_2 vergleichbar.

Besondere Erwähnung verdienen die Verfeinerungen der Kristallstrukturen der MP_4O_{11} ($M = Mn, Fe, Cu, Zn, Cd$) mit den 10/10-Ringsystemen. Heizguinier-Aufnahmen belegen für diese Ultraphosphate bei Temperaturen um $100^\circ C$ eine reversible Phasenumwandlung zwischen einer monoklinen Hochtemperaturform und einer triklinen, pseudo-monoklinen Elementarzelle unterhalb von T_u . Hieraus ergibt sich mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit eine Verzwillingung der Kristalle der Raumtemperaturform, wobei die zweizählige Achse (oder die Spiegelebene) aus der monoklinen Hochtemperaturform als Zwillingsselement wirken sollte (Zwillingsmatrix: $-1\ 0\ 0\ 0\ 1\ 0\ 0\ 0\ -1$). Im Verlauf der Strukturverfeinerungen bestätigte sich diese Annahme (Weil, Glaum & Özalp, 1996; Weil, 1998).

Bei den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Ultraphosphaten mit 10/10-Ringen spiegelt sich der Aufbau aus Phosphatschichten [$// (-2\ 0\ 1)$], die durch M^{2+} zwischen den Schichten zusammengehalten werden im Habitus der erhaltenen Kristalle [Platten mit Plattenebene $(-2\ 0\ 1)$], sowie in deren leichter Spaltbarkeit wieder.

Eine interessante topologische Analogie ergibt sich zwischen den 10/10-Ultraphosphatnetzwerken und den Polyphosphidnetzen in CuP_2 (Möller & Jeitschko, 1982), MgP_4 (von Schnering & Menge, 1976) sowie dem dazu isotypen CdP_4 (Krebs, Müller & Zürn, 1956). In anderen Polyphosphiden der Zusammensetzung MP_4 wurden ebenfalls zweidimensional-unendlich kondensierte P_{10} -Ringe mit allerdings unterschiedlichem Verknüpfungsmuster beobachtet (Jeitschko et al., 1982). In der Struktur von ZnP_4 (Dommann, Marsh & Hulliger, 1989) finden sich zweidimensionale Phosphid-Netzwerke aus kondensierten P_4 -Ringen und P_{16} -Ringen. Auch hier ist die topologische Analogie zwischen Polyphosphid und Ultraphosphat, in diesem Falle mit 16/4-Netzwerk offensichtlich. Auf entsprechende strukturelle Zusammenhänge zwischen binären intermetallischen Phasen und den jeweiligen ternären Oxo-Verbindungen ist bereits früher hingewiesen worden (Hyde & O'Keeffe, 1985).

3.6 Phosphate der Strukturfamilie $M_2O(PO_4)$

Bislang sind drei wasserfreie Phosphate der allgemeinen Zusammensetzung $M_2O(PO_4)$ bekannt: α - und β - $\text{Fe}_2\text{O}(PO_4)$ (Modaressi et al., 1981; Ijjaali et al., 1991; Ech-Chahed et al., 1988; ElKaïm et al., 1996), $\text{NiCrO}(PO_4)$ (Ech-Chahed et al., 1988) und $\text{V}_2\text{O}(PO_4)$ (Glaum & Gruehn, 1989). Von diesen sind β - $\text{Fe}_2\text{O}(PO_4)$, $\text{NiCrO}(PO_4)$ und $\text{V}_2\text{O}(PO_4)$ isostrukturell, während α - $\text{Fe}_2\text{O}(PO_4)$ trotz einiger Gemeinsamkeiten deutlich unterschiedlich aufgebaut ist. Außer den wasserfreien, im Labor synthetisierten Phosphaten existieren eine Reihe von basischen eisenhaltigen Mineralien (Lazulit, Scorzalit, Barbosalit, Lipscombit), die sich unter der allgemeinen Formel $(\square, M^{2+}, M^{3+})_2(O, OH)(PO_4)$ zusammenfassen lassen. Die Formel deutet die Variationsmöglichkeiten in der Zusammensetzung nur an. So ist vom Eisen eine Verbindung $\square_2\text{Fe}^{3+}_4(\text{OH})_3(\text{PO}_4)_3$ sehr gut untersucht (Malaman et al., 1991). Neben der Variation der Verhältnisse $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ und $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$ ist auch die Substitution von Eisen durch andere Metalle möglich. Dabei überrascht besonders, daß der Strukturtyp auch mit Ti^{4+} als Kation neben P^{5+} unter Ausbildung einer vergleichsweise großen Anzahl von Lücken realisiert werden kann (Reinauer & Glaum, 1998; Reinauer, 1998).

3.6.1 Vanadium(II, III)-oxidphosphat $V_2O(PO_4)$

Die Kristallstruktur von β - $V_2O(PO_4)$ ist bereits früher beschrieben worden (Glaum & Gruehn, 1989; Glaum, 1990). Als Einstieg in die Betrachtung der gesamten Strukturfamilie sollen die wesentlichen strukturellen Merkmale von β - $V_2O(PO_4)$ ($I4_1/amd$; $Z = 4$; $a = 5,362(5) \text{ \AA}$; $c = 12,378(9) \text{ \AA}$; $V = 355,9 \text{ \AA}^3$) als Beispiel für den Aristotyp hier trotzdem kurz vorgestellt werden.

Charakteristisch für den Strukturtyp sind unendliche Ketten aus flächenverknüpften $[VO_6]$ -Oktaedern (Abbildung 3.27) entlang $[1\ 0\ 0]$ und $[0\ 1\ 0]$ der tetragonalen Zelle. Der sehr kurze Abstand $d(V-V) = 2,68 \text{ \AA}$ innerhalb der Ketten deutet auf starke Metall-Metall-Wechselwirkungen hin. Senkrecht zueinander verlaufende Ketten in unterschiedlicher Höhe z der Elementarzelle sind über gemeinsame Sauerstoffatome verbunden. Diese "oxidischen" Sauerstoffatome sind durch vier Vanadiumatome koordiniert ($d(V-O) = 2,05 \text{ \AA}$). Die Winkel $\angle(V, O, V)$ betragen $81,8^\circ$ (beide V-Atome in einer Kette) und $124,8^\circ$ (V-Atome in benachbarten Ketten). Weiterhin sind die Ketten noch durch $[PO_4]$ -Tetraeder miteinander verbunden (Abbildung 3.26). Die Sauerstoffatome der $[PO_4]$ -Gruppen sind neben Phosphor noch durch zwei Vanadiumatome, nahezu trigonal-planar koordiniert. Der Abstand der Sauerstoffatome zur Ebene aus P und 2 V beträgt $0,09 \text{ \AA}$.

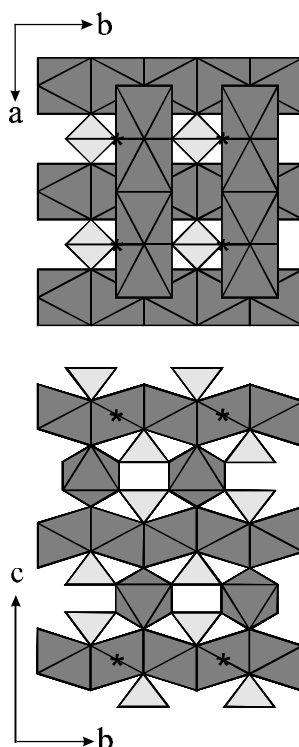


Abbildung 3.26 $V_2O(PO_4)$. a) Projektion der Kristallstruktur auf die ab -Ebene. $[VO_6]$: dunkelgrau, $[PO_4]$: hellgrau. b) Projektion auf die bc -Ebene.

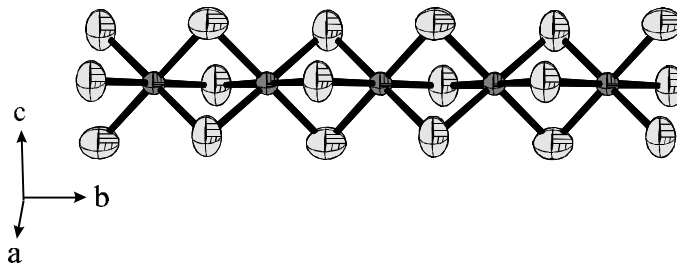


Abbildung 3.27 $V_2O(PO_4)$. ORTEP-Darstellung eines Ausschnitts der Ketten $\infty[VO_{6/2}]$ nach den Angaben bei (Glaum & Gruehn, 1989).

Während bei $V_2O(PO_4)$ und $\beta\text{-Fe}_2O(PO_4)$ eine Stabilisierung der Kristallstruktur durch ausgedehnte Metall-Metall-Wechselwirkungen vorliegen könnte, sind entsprechende Effekte bei $NiCrO(PO_4)$ nicht möglich. Die Existenz der Verbindung, trotz der elektrostatisch ungünstigen Flächenverknüpfung der $[MO_6]$ -Oktaeder, ist deshalb überraschend. Zum kristallchemischen Existenzbereich des Strukturtyps liegen, abgesehen von einigen orientierenden Experimenten (Glaum, 1990), keine systematischen Angaben vor. Es konnte allerdings gezeigt werden, daß Titan(IV)-oxidphosphat, $Ti_5O_4(PO_4)_4$ (Reinauer, 1998; Reinauer & Glaum, 1998) sowie die gemischtvalenten Titan(III, IV)-oxidphosphate R1 und R2 (Reinauer, Glaum & Gruehn, 1994; Reinauer, 1998) ebenfalls der Strukturfamilie zuzurechnen sind.

3.6.2 Titan(IV)-oxidphosphat $Ti_5O_4(PO_4)_4$

Die Metrik der Elementarzelle von $Ti_5O_4(PO_4)_4$ ($P2_12_12_1$, $Z = 4$, $a = 12,8417(12) \text{ \AA}$, $b = 14,4195(13) \text{ \AA}$, $c = 7,4622(9) \text{ \AA}$, $V = 1381,8 \text{ \AA}^3$) steht in einfachem Zusammenhang zur Elementarzelle von $\beta\text{-V}_2O(PO_4)$.

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{Ti_5O_4(PO_4)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 2 & 2 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{\beta\text{-V}_2O(PO_4)}$$

Die Symmetrieverwandschaft zwischen der Struktur von $Ti_5O_4(PO_4)_4$ und der des Aristotyps wird durch den Gruppe-Untergruppe-Stammbaum in Abbildung 3.28 veranschaulicht. Im Unterschied zur Struktur von $\beta\text{-V}_2O(PO_4)$ sind in $Ti_5O_4(PO_4)_4$ nicht alle Oktaederlücken

besetzt. Gemäß der Formulierung $\square_3\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ wird zum Ausgleich der Ladungen des Oxidphosphat-Gerüsts eine Besetzung von 20 der 32 Oktaederlücken je Elementarzelle benötigt. In der geordneten Struktur verteilen sich die 20 Ti^{4+} auf 5 kristallographische Lagen, dadurch ergibt sich entlang der Richtung der "Ketten" ($[0 -1 2]$ bzw. $[0 1 2]$ bezogen auf die orthorhombische Zelle von $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$) eine Abfolge ... L B B L B B L B L ... von leeren "L" und besetzten "B" Oktaederlücken. In Abbildung 3.29 ist ein Ausschnitt einer "Kette" aus flächenverknüpften $[\text{TiO}_6]$ -Oktaedern dargestellt.

Innerhalb der "Ketten" ergeben sich zwei kristallographisch unabhängige $[\text{Ti}_2\text{O}_9]$ -Einheiten aus vier stark verzerrten $[\text{TiO}_6]$ -Oktaedern mit Abständen $d(\text{Ti}-\text{O})$ zwischen 1,72 Å und 2,39 Å. Ähnlich wie in TiOSO_4 (Gatehouse, Platts & Williams, 1993) könnte man hier von Titanyl-Gruppen $(\text{TiO})^{2+}$ sprechen. Das fünfte $[\text{TiO}_6]$ -Oktaeder ist wesentlich weniger stark verzerrt mit Abständen $1,91 \text{ \AA} \leq d(\text{Ti}-\text{O}) \leq 1,98 \text{ \AA}$. Eine detailliertere Beschreibung der Kristallstruktur mit den interatomaren Abständen findet sich in der Literatur (Reinauer & Glaum, 1998). Abbildung 3.30 vergleicht die Idealstruktur von und $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ mit der Struktur, die sich bei Besetzung aller Oktaederlücken ergibt.

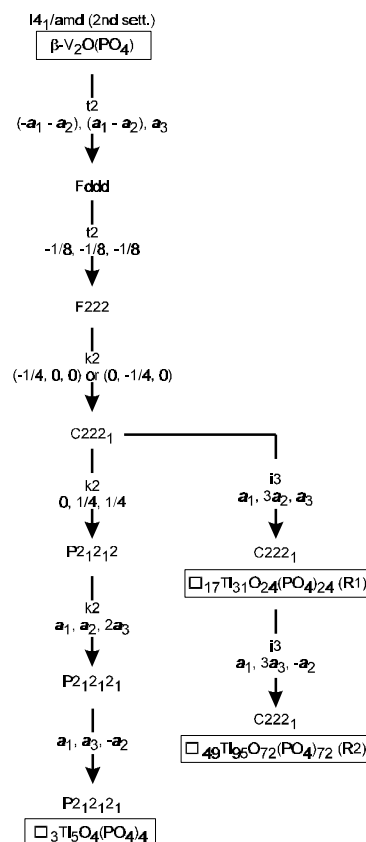


Abbildung 3.28 Gruppe-Untergruppe Beziehung zwischen den Strukturen von $\beta\text{-V}_2\text{O}(\text{PO}_4)$, $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ und den gemischtvalente Titan(III, IV)-oxidphosphaten "R1" und "R2".

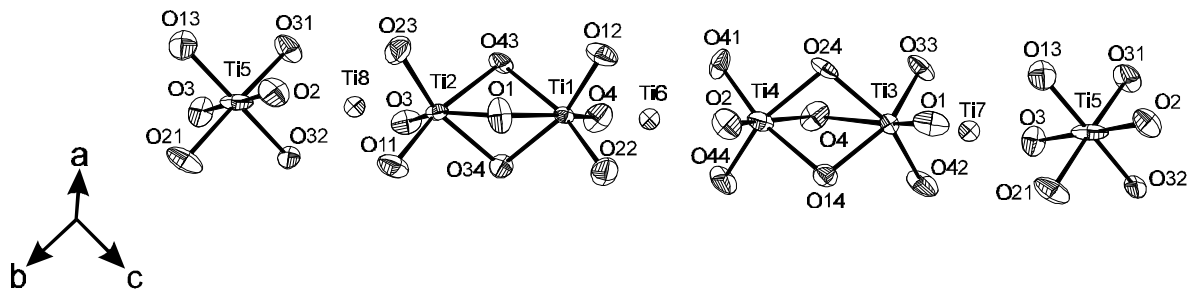


Abbildung 3.29 $Ti_5O_4(PO_4)$. ORTEP-Darstellung eines Ausschnitts der "Ketten" aus flächenverknüpften $[TiO_6]$ -Oktaedern einschließlich der in der Idealstruktur unbesetzten Oktaederlücken Ti6, Ti7 und Ti8.

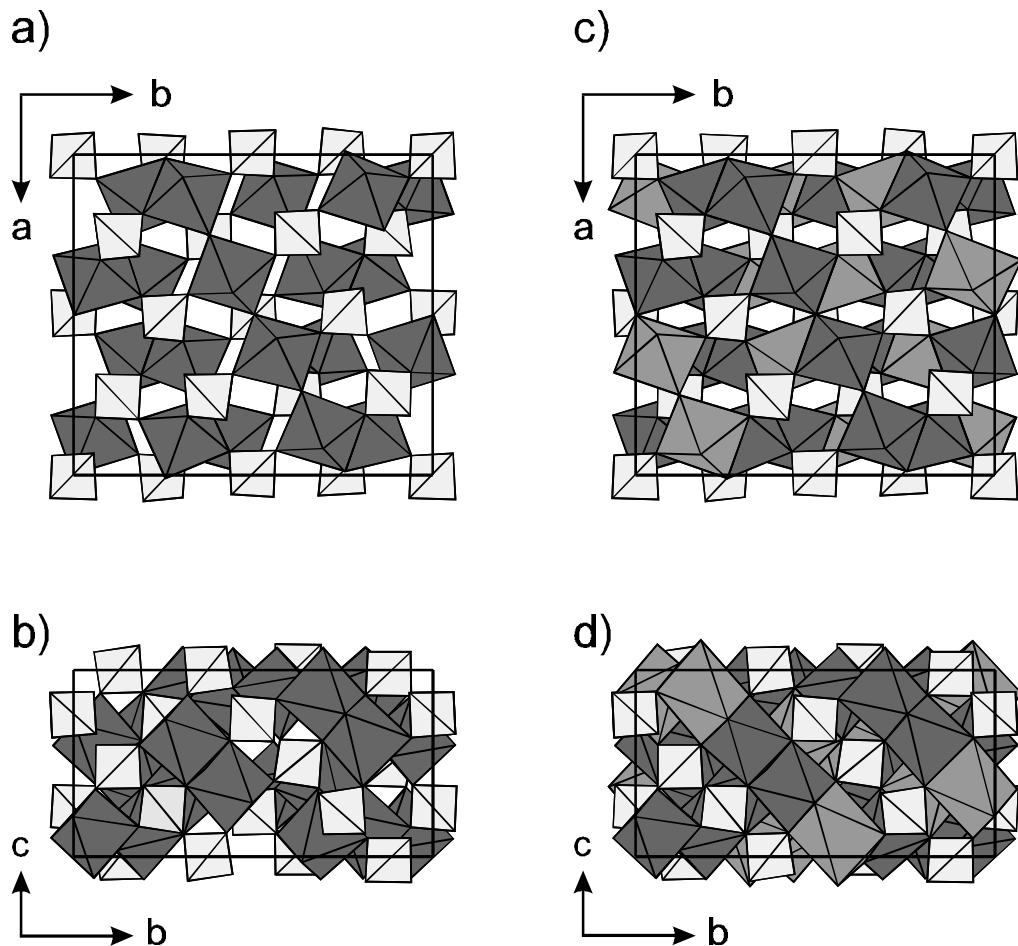


Abbildung 3.30 $Ti_5O_4(PO_4)$. Projektion der Idealstruktur entlang $[0\ 0\ 1]$ (a) und $[1\ 0\ 0]$ (b). Projektionen der Struktur entlang $[0\ 1\ 0]$ (c) und $[1\ 0\ 0]$ (d) einschließlich der in der Idealstruktur unbesetzten Oktaederlücken Ti6, Ti7 und Ti8. Hellgrau: $[PO_4]$, dunkelgrau: $[TiO_6]$ der Idealstruktur, mittelgrau: in der Idealstruktur unbesetzte Oktaederlücken.

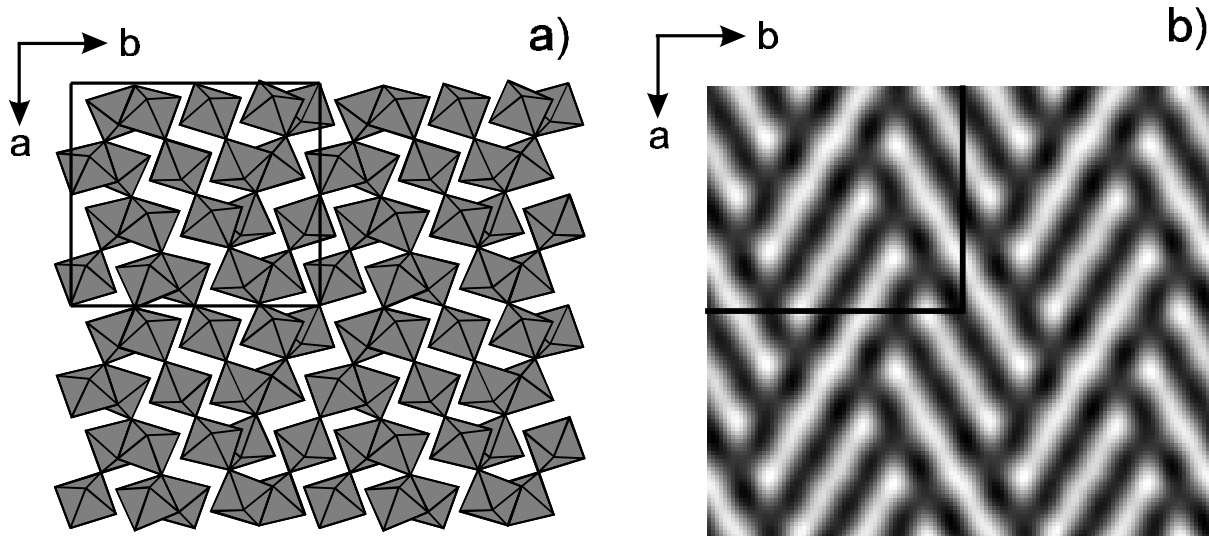


Abbildung 3.31 $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)$. Gegenüberstellung von HRTEM Kontrastsimulation (b) und Positionen der $[\text{TiO}_6]$ -Oktaeder (a) in der Projektion entlang $[0\ 0\ 1]$. Die Elementarzelle ist schwarz markiert (Reinauer, 1998; Reinauer & Glaum, 1998).

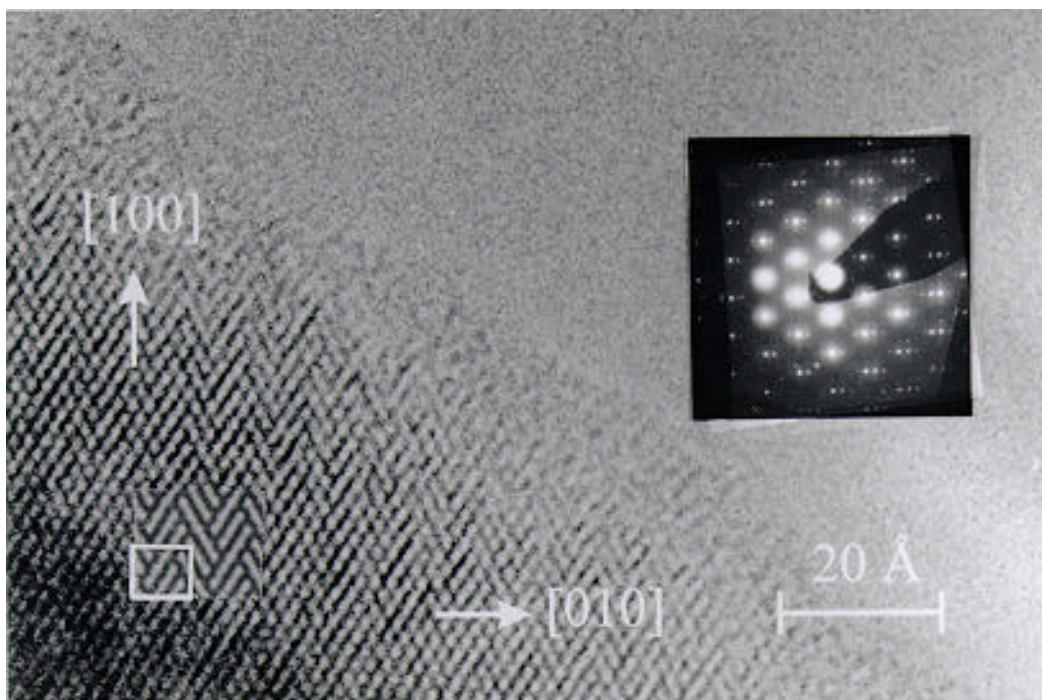


Abbildung 3.32 HRTEM Abbildung von $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)$. Projektion entlang $[0\ 0\ 1]$. Der Inset zeigt eine Kontrastsimulation anhand der Daten der Idealstruktur. Die Elementarzelle ist weiß markiert.

Die Einkristallstrukturanalyse, wie auch elektronenmikroskopische Untersuchungen von $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ zeigen, daß eine partielle Fehlordnung der 20 Ti^{4+} über die zur Verfügung stehenden 32 Oktaederlücken vorliegt (Reinauer & Glaum, 1998; Reinauer, 1998). In der

gemittelten Struktur der Röntgenstrukturanalyse sind die 5 Lagen der Idealstruktur zu ca. 90% besetzt. Für die weiteren drei, in der Idealstruktur von $Ti_5O_4(PO_4)_4$ leeren Oktaederlücken, ergibt sich eine Besetzung von ca. 15%. Abbildung 3.31 vergleicht die Kontrastsimulation für eine hochaufgelöste elektronenmikroskopische Aufnahme von $Ti_5O_4(PO_4)_4$ mit den Positionen der $[TiO_6]$ -Oktaeder. Auffällig ist ein Fischgrätzmuster mit Ketten aus drei und fünf hellen Punkten zwischen den dunklen Oktaedern. Dieses Muster wird tatsächlich auch beobachtet (Abbildung 3.32). In Abbildung 3.33 ist zu erkennen, daß mit Einschränkungen sogar für begrenzte Kristallbereiche eine Modellierung der durch die Fehlordnung der Kationen gestörten Kontrastverhältnisse möglich ist (Reinauer, 1998).

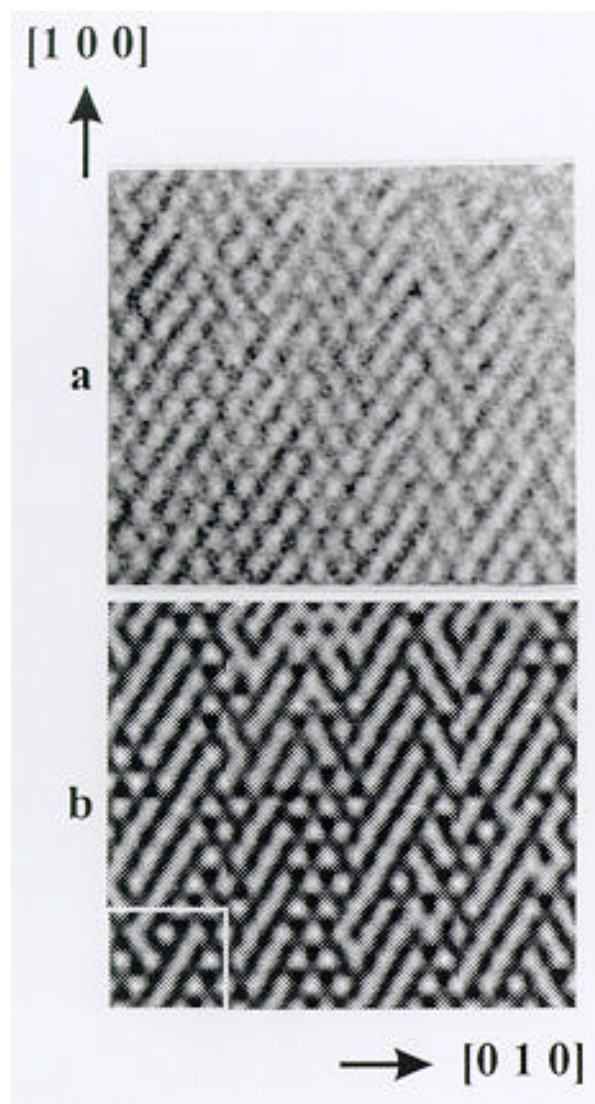


Abbildung 3.33 Bereich von 4 x 4 Elementarzellen aus der Struktur von $Ti_5O_4(PO_4)$. a) HRTEM Abbildung (Projektion entlang $[0\ 0\ 1]$). (b) Kontrastsimulation für $Ti_5O_4(PO_4)_4$ in der Raumgruppe $P1$ und Verteilung der Ti^{4+} auf die Oktaederlücken zur Modellierung der beobachteten Kontraste (Reinauer, 1998).

3.6.3 Die gemischtvalenten Titan(III, IV)-oxidphosphate R1, R2 und R3

Unter Gleichgewichtsbedingungen konnten im Phasendreieck $\text{TiO}_2 / \text{TiP}_2\text{O}_7 / \text{TiPO}_4$ drei gemischtvalente Phasen nachgewiesen und mittels chemischer Transportreaktionen kristallisiert werden (Reinauer, Glaum & Gruehn, 1994; Reinauer, 1998). Alle drei Phasen liegen in der Nähe des quasi-binären Schnitts $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4 / \text{TiPO}_4$. Der Gehalt an Ti^{3+} steigt von R1 nach R3 an. Die Abmessungen der Elementarzellen von R1 ($C222_1$, $a = 7,418(2) \text{ \AA}$, $b = 21,933(6) \text{ \AA}$, $c = 12,948(7) \text{ \AA}$, $V = 2106,6 \text{ \AA}^3$) und R2 ($C222_1$, $a = 7,3261(9) \text{ \AA}$, $b = 39,239(8) \text{ \AA}$, $c = 22,166(5) \text{ \AA}$, $V = 6372,0 \text{ \AA}^3$) deuten bereits die enge Verwandtschaft mit den Strukturen von $\beta\text{-V}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ und $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ an (Reinauer, Glaum & Gruehn, 1994; Reinauer, 1998). Der in Abbildung 3.28 gezeigte Symmetriestammbaum gibt neben dem geometrischen auch den symmetrischen Zusammenhang zwischen den genannten Strukturen wieder.

Die Kristallstruktur von R1 konnte von Reinauer bis zu einem konventionellen Restwert $R = 21\%$ verfeinert werden. Das Volumen der Elementarzelle ist achtmal so groß wie das von $\beta\text{-V}_2\text{O}(\text{PO}_4)$. Aus der Verfeinerung ergibt sich für die Phase die Zusammensetzung $\text{Ti}_{28,5}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$. Die vollständige Substitution von Ti^{3+} in der Verbindung durch Cr^{3+} ist möglich. Symmetriebetrachtungen sowie EDX-Analysen und magnetische Messungen am R1-analogen Chrom(III)-Titan(IV)-oxidphosphat sprechen eher für eine Zusammensetzung $\square_{17}\text{Ti}_{31}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ für R1, bzw. $\square_{17}\text{Cr}_4\text{Ti}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ für das gemischte Phosphat. Berücksichtigt man die niedrige Zuverlässigkeit der Einkristalluntersuchung, so stehen die unterschiedlichen Zusammensetzungen nicht im Widerspruch zueinander. Im Unterschied zu $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ wird bei R1 nur noch eine leichte Bevorzugung bestimmter Oktaederlücken beobachtet. Die Beschreibung einer geordneten Idealstruktur ist daher nicht möglich. Das Ausmaß der Fehlordnung ist vermutlich auch für die schlechte Qualität der Strukturverfeinerung verantwortlich. Obwohl äußerlich gut ausgebildete Kristalle von R2 mittels chemischer Transportreaktionen zugänglich sind, reichte deren Qualität bislang nicht aus für eine Verfeinerung der Struktur. Wie bei R1 ist auch bei R2 vollständige Substitution von Ti^{3+} durch Cr^{3+} möglich. EDX-Analysen, magnetische Messungen und strukturelle Überlegungen sprechen für eine Zusammensetzung von R2 im Bereich zwischen $\text{Ti}_{95}\text{O}_{72}(\text{PO}_4)_{72}$ und $\text{Ti}_{96}\text{O}_{72}(\text{PO}_4)_{72}$. Für das R2-analoge Chrom(III)-Titan(IV)-oxidphosphat sollte die Zusammensetzung dann zwischen $\text{Cr}_{20}\text{Ti}_{75}\text{O}_{72}(\text{PO}_4)_{72}$ und $\text{Cr}_{24}\text{Ti}_{72}\text{O}_{72}(\text{PO}_4)_{72}$ liegen.

In Anbetracht der strukturellen Gegebenheiten überrascht es, daß im Rahmen der Messgenauigkeit von Guinier-Aufnahmen keine Variabilität der Gitterkonstanten bei R1-Proben unterschiedlicher Herkunft gefunden werden konnte. Das spricht für einen sehr geringen Homogenitätsbereich der Phase bezüglich des Verhältnisses Ti^{3+} / Ti^{4+} . Gleiches gilt auch für R2 und $Ti_5O_4(PO_4)_4$. Offenbar ist bei den drei eng verwandten Phosphaten keine lückenlose Substitution von drei Ti^{4+} und einer Leerstelle gegen 4 Ti^{3+} möglich.

Das Röntgenpulverdiagramm des dritten gemischtvalenten Titan(III, IV)-oxidphosphats, R3, zeigt ebenfalls noch gewisse Ähnlichkeit mit den Diagrammen von R1, R2 und $Ti_5O_4(PO_4)_4$. Die aus den Einwaagen sowie aus EDX-Analysen an ausgesuchten Kristallen abgeleitete Zusammensetzung $Ti_9O_4(PO_4)_8$ weist aber auf größere strukturelle Unterschiede zu den anderen Phosphaten hin. Die Kristallstruktur konnte bislang noch nicht gelöst werden.

3.7 Verschiedene Silicophosphate

In einigen Fällen sind die Versuche zur Kristallisation von wasserfreien Phosphaten in geschlossenen Quarzglasampullen von einer Reaktion der Phosphate mit der Ampullenwand begleitet. Als Reaktionsprodukte entstehen dann SiP_2O_7 (Tillmanns, Gebert & Baur, 1973), Silicophosphate der Übergangsmetalle und in seltenen Fällen das Siliciumoxidphosphat $Si_5O(PO_4)_6$ (Mayer, 1974). Während eine große Zahl von Silicophosphaten, die Übergangsmetalle und zugleich ein Alkali- oder Erdalkalimetall enthalten, bekannt und durch die Arbeiten von Raveau und Mitarbeitern strukturell charakterisiert sind (Rao & Raveau, 1998), gibt es nur eine überschaubare Zahl von reinen Silicophosphaten der Übergangsmetalle. Eine Zusammenstellung bringt Tabelle 3.4. Die Strukturen der Silicophosphate von zwei-, drei- und vierwertigen Übergangsmetallen sollen hier kurz vorgestellt werden, da die Verbindungen häufiger bei der Synthese der jeweiligen Phosphate auftreten. Im Falle von MP_3SiO_{11} und $M_4P_6Si_2O_{25}$ sind die Angaben in der Literatur bezüglich der Struktur und Zusammensetzung sehr zweifelhaft, so daß eine Klärung anhand der eigenen Ergebnisse angebracht erscheint. Interessant ist auch ein Vergleich der Kristallstrukturen der verschiedenen Silicophosphate wie er am Ende des Abschnitts angestellt wird.

Tabelle 3.4 Silicophosphate der Übergangsmetalle. Übersicht der Strukturtypen.

Formel	Metall
$M^{2+}_2Si(P_2O_7)_2$	Co (Glaum & Anette Schmidt, 1996), Mn, Fe, Ni u. Cu (Glaum & Anette Schmidt, 1996), Cd (Trojan et al., 1987)
$M^{3+}_4P_6Si_2O_{25}$	Ti (Reinauer, 1998), V (Glaum, 1990; Leclaire et al., 1986), Cr (Glaum, 1990), Mo (Glaum, 1990; Leclaire, Lamire & Raveau, 1988; Wang, Wang & Lii, 1988), Fe (Gruß, 1998)
$M^{3+}P_3SiO_{11}$	Ti (Reinauer, 1998), Mo (Reinauer, 1998; Leclaire & Raveau, 1987), Ru (Fukuoka, Imoto & Saito, 1996)
$M^{3+}P_3Si_2O_{13}$	Cr u. Rh (Rittner & Glaum, 1994)
$M^{4+}_5O(PO_4)_6$	Si (Mayer, 1974), Ge (Mayer & Völlenkne, 1972), Ir (Anissimova & Glaum, 1998) ¹⁾
$(M^{4+}O)SiP_2O_8$	V (Middlemiss & Calvo, 1976)
$M^{5+}_2P_4Si_4O_{23}$	Mo (Leclaire et al., 1989)

¹⁾ Nur Si^{4+} in oktaedrischer Koordination wird durch Ir^{4+} substituiert unter Bildung von $Ir_9Si_6O_3(PO_4)_{18}$.

3.7.1 $M_2Si(P_2O_7)_2$ (M = Mn - Cu, Cd)

Von den zweiwertigen Übergangsmetallen ist bislang nur ein Silicophosphatstrukturtyp, mit der Zusammensetzung $M_2Si(P_2O_7)_2$, bekannt. Die Synthese der Verbindungen gelingt einfach aus den entsprechenden cyclo-Tetrametaphosphaten $M_2P_4O_{12}$ durch Tempern knapp unter deren Schmelzpunkt ($T \approx 900^\circ C$) in Quarzglasampullen in Anwesenheit von NH_4Cl als Mineralisator (Glaum & Anette Schmidt, 1996). Charakteristisch für die Kristallstruktur der $M_2Si(P_2O_7)_2$ sind Schichten aus eckenverknüpften $[M_2O_{10}]$ -Einheiten, die durch Silicodiphosphat-Schichten voneinander getrennt sind (Abb. 3.34). Bis auf $Fe_2Si(P_2O_7)_2$ sind alle Strukturen anhand von Einkristalldaten verfeinert worden. Bemerkenswert ist die von den anderen Vertretern des Strukturtyps sich deutlich unterscheidende, gestreckt-oktaedrische Koordination der Cu^{2+} in $Cu_2Si(P_2O_7)_2$ (Abb. 3.35).

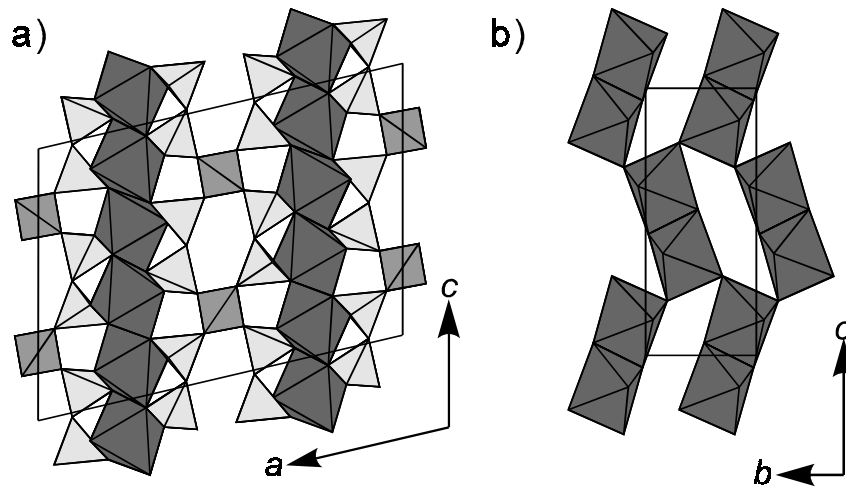


Abbildung 3.34 $M_2Si(P_2O_7)_2$. Projektionen der Kristallstruktur entlang der $[0\ 1\ 0]$ (a) und $[1\ 0\ 0]$ (b). $[MO_6]$ dunkelgrau, $[SiO_4]$ mittelgrau, $[P_2O_7]$ hellgrau.

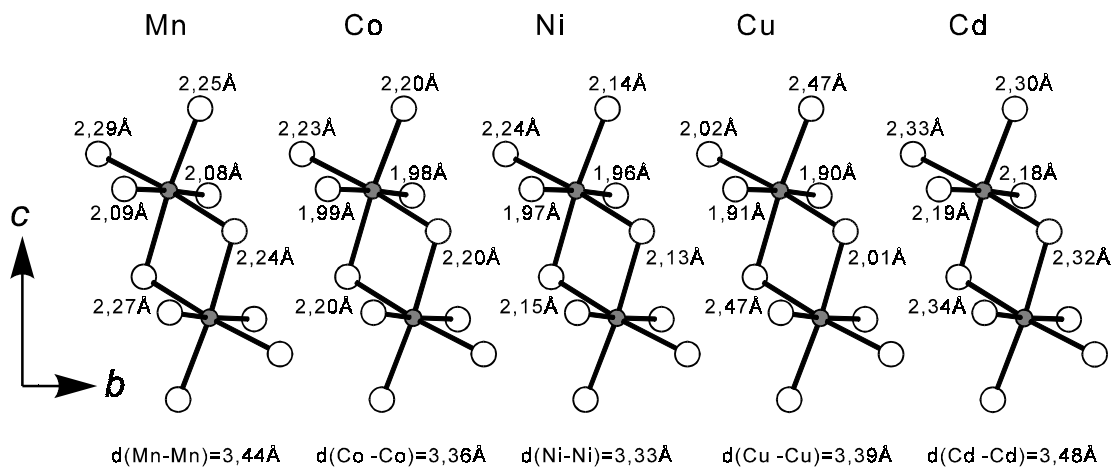


Abbildung 3.35 $M_2Si(P_2O_7)_2$. Vergleich der Bindungslängen in verschiedenen $[MO_6]$. Die Kugel-Stab-Darstellungen sind nur zur Veranschaulichung und sind nicht anhand der jeweiligen Lageparameter gezeichnet.

3.7.2 MP_3SiO_{11} (M = Ti, Mo, Ru)

Die Silicophosphate MP_3SiO_{11} entstehen beim Tempern von Metaphosphaten MP_3O_9 in Quarzglasampullen unter Bedingungen, die eine Löslichkeit von SiO_2 in der Gasphase begünstigen. Das bedeutet Temperaturen zwischen $900^\circ C$ und $1000^\circ C$ und Chlor enthaltende Transportmittel bzw. Mineralisatoren wie NH_4Cl , PCl_3 / Cl_2 oder auch $HgCl_2$ (Glaum, 1990; Reinauer, 1998).



In der ersten Kristallstrukturverfeinerung dieses Strukturtyp wurde die Raumgruppe $C2/c$ zur Beschreibung gewählt (Leclaire & Raveau, 1987), obwohl sich dabei ungewöhnliche und zum Teil auch physikalisch sinnlose Auslenkungsparameter ergaben. Inzwischen konnte von verschiedenen Autoren gezeigt werden, daß bei Verfeinerung in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ die genannten Probleme nicht auftreten (Fukuoka, Imoto & Saito, 1996; Reinauer, 1998). Eine Darstellung der Kristallstruktur von $\text{MP}_3\text{SiO}_{11}$ gibt Abb. 3.36. Auffällig ist dabei das Vorliegen von Diphosphatgruppen, die über Disilicateinheiten zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind. Die M^{3+} besitzen oktaedrische Koordination, ohne daß die $[\text{MO}_6]$ untereinander verknüpft sind. Der strukturelle Aufbau kann durch die Formulierung $M^{\circ}\text{Si}_2^{\text{t}}\text{O}(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, entsprechend zwei Formeleinheiten $\text{MP}_3\text{SiO}_{11}$, veranschaulicht werden.

3.7.3 $\text{CrP}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$ und $\text{RhP}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$

Auch die Silicophosphate $\text{CrP}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$ und $\text{RhP}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$ entstehen, wie die $\text{MP}_3\text{SiO}_{11}$, aus den entsprechenden Metaphosphaten MP_3O_9 durch Tempern in Quarzglasampullen unter Bedingungen, welche die Löslichkeit von SiO_2 in der Gasphase erlauben (Glaum, 1992; Glaum & Rittner, 1992). Bislang sind von keinem dreiwertigen Übergangsmetall beide Verbindungstypen ($\text{MP}_3\text{SiO}_{11}$ und $\text{MP}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$) bekannt. Es bleibt noch zu klären, ob dafür prinzipielle, kristallchemische Gründe oder einfach die bisher gewählten präparativen Bedingungen verantwortlich sind.

Auch in den $\text{MP}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$ liegen "isolierte" $[\text{MO}_6]$ -Gruppen vor. Diese sind eingebettet in ein dreidimensionales Netzwerk aus $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ und $[\text{PO}_4]$ (Abb. 3.36).

Auch für den Formeltyp $\text{MP}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$ erlaubt eine andere Schreibweise entsprechend $M^{\circ}\text{Si}_2^{\text{t}}\text{O}(\text{PO}_4)_3$ ($M^{\circ} = \text{Cr}, \text{Rh}$) eine bessere Veranschaulichung der strukturellen Gegebenheiten. Typisch für einige Silicophosphate ist die auch bei den $\text{MP}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$ beobachtete Fehlordnung der $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ entlang der kristallographischen c -Achse. Diese Fehlordnung verhinderte bisher auch eine abschließende Verfeinerung des Strukturtyps. Die Problematik wird bei den $\text{M}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ im nachfolgenden Abschn. 3.7.4 noch näher erörtert.

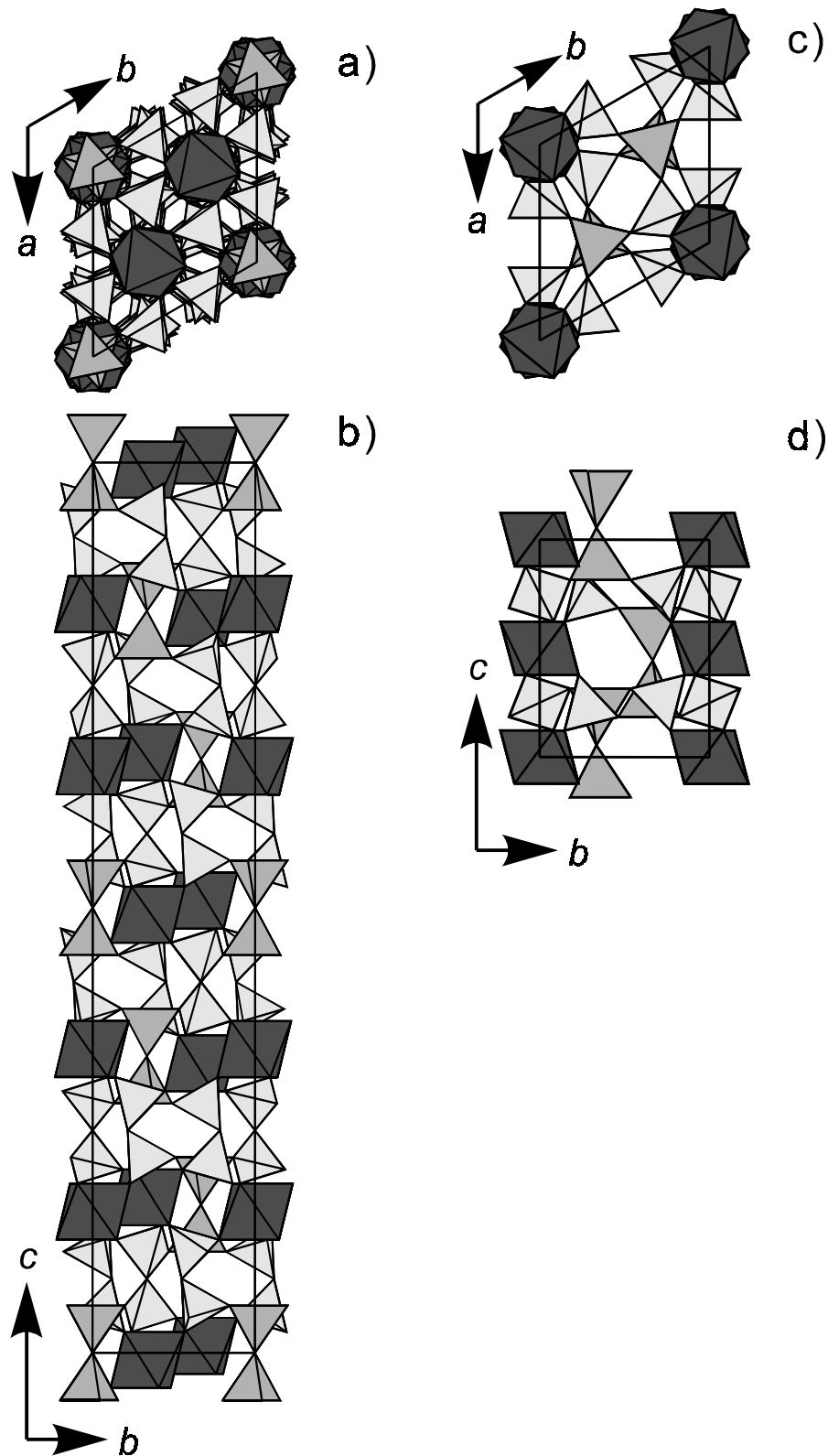
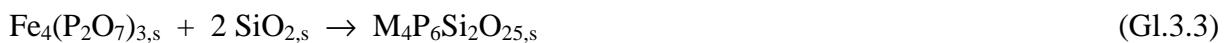


Abbildung 3.36 Projektionen der Kristallstrukturen der Verbindungen MP_3SiO_{11} (entlang $[0\ 0\ 1]$ (a) und $[1\ 0\ 0]$ (b)) und $MP_3Si_2O_{13}$ (entlang $[0\ 0\ 1]$ (c) und $[1\ 0\ 0]$ (d)). $[MO_6]$ dunkelgrau, $[Si_2O_7]$ mittelgrau, $[PO_4]$ bzw. $[P_2O_7]$ hellgrau.

3.7.4 $M_4P_6Si_2O_{25}$ ($M^{3+} = \text{Ti, V, Cr, Mo, Fe}$)

Bei Versuchen zur Kristallisation von Orthophosphaten oder Diphosphaten dreiwertiger Übergangsmetalle mittels chemischer Transportreaktionen traten die Silicophosphate $M_4P_6Si_2O_{25}$ gelegentlich als Nebenprodukte auf (Glaum, 1990; Gruß, 1998). Bei den Experimenten wurde gefunden, daß die Verwendung von Chlor enthaltenden Transportmitteln genau wie bei den anderen, bereits genannten Silicophosphaten zur Bildung der $M_4P_6Si_2O_{25}$ vorteilhaft ist. Im Falle von $Fe_4P_6Si_2O_{25}$ konnte gezeigt werden, daß eine Umsetzung von $Fe_4(P_2O_7)_3$ mit 2 SiO_2 (Quarzglasampulle, 1000°C, 1 mmol Cl_2 + 0,25 mmol NH_4Cl als Mineralisator) zur quantitativen Bildung des Silicophosphats gemäß Gl.3.3 führt (Glaum, 1998). Die Verflüchtigung von SiO_2 wird dabei durch HCl aus der thermischen Zersetzung von NH_4Cl erreicht. Der Zusatz von Cl_2 bewirkt die Stabilisierung von Eisen in der Oxidationsstufe III. Für die weiteren Vertreter dieses Formeltyps wurden noch keine entsprechenden systematischen Untersuchungen angestellt.



Die Kristallstruktur der $M_4P_6Si_2O_{25}$ ist aus Dimeren $[M_2O_9]$, $[PO_4]$ und $[Si_2O_7]$ aufgebaut (Abb. 3.37). Die $[PO_4]$ und $[Si_2O_7]$ bilden kein ausgedehntes Netzwerk, sondern isolierte Polyanionen $[Si_2P_6O_{25}]^{12-}$. Für $Ti_4P_6Si_2O_{25}$ (Reinauer, 1998) und $Mo_4P_6Si_2O_{25}$ (Glaum, 1990; Leclaire, Lamire & Raveau, 1988; Wang, Wang & Lii, 1988) deuten die vergleichsweise kurzen Abstände $d(Ti-Ti) = 2,79 \text{ \AA}$ bzw. $d(Mo-Mo) = 2,60 \text{ \AA}$ innerhalb der Doppeloktaeder $[M_2O_9]$ auf eine direkte Metall-Metall-Wechselwirkung hin. Ein Vergleich der Achsverhältnisse c/a der inzwischen charakterisierten Silicophosphate $M_4P_6Si_2O_{25}$ spricht dafür, daß in $V_4P_6Si_2O_{25}$ ($c/a = 0,516$), $Cr_4P_6Si_2O_{25}$ ($0,516$) und $Fe_4P_6Si_2O_{25}$ ($0,512$) im Unterschied zu $Ti_4P_6Si_2O_{25}$ ($0,500$) und $Mo_4P_6Si_2O_{25}$ ($0,503$) keine direkte Wechselwirkung zwischen den Kationen vorliegt, die zu einer leichten Kontraktion der kristallographischen c -Achse relativ zur a -Achse führen sollte.

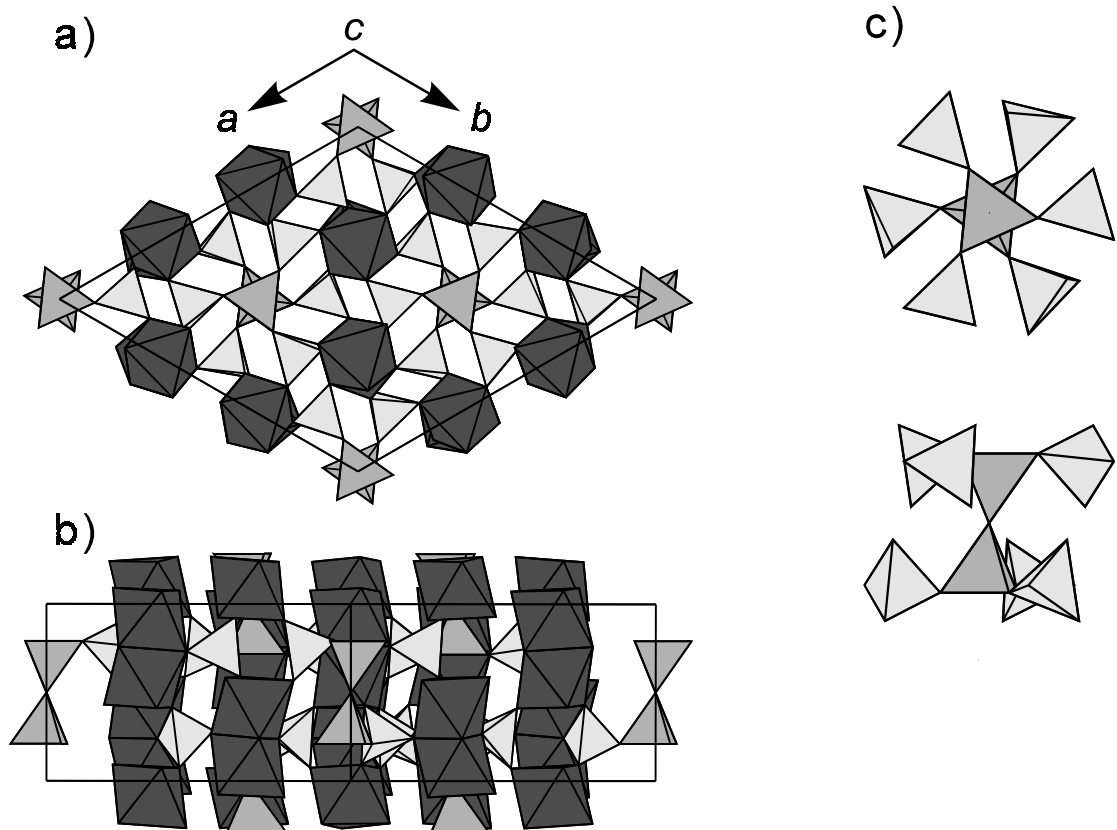


Abbildung 3.37 Projektion der Kristallstruktur der Verbindungen $M_4P_6Si_2O_{25}$ entlang $[0\ 0\ 1]$ (a) und $[1\ 0\ 0]$ (b). $[M_2O_9]$ dunkelgrau, $[Si_2O_7]$ mittelgrau, $[PO_4]$ hellgrau. c) Polyanion $[Si_2P_6O_{25}]^{12-}$.

Neben den $M_4P_6Si_2O_{25}$, für die sich bei $Z = 3$ der Inhalt der Elementarzelle zu $M_{12}P_{18}Si_6O_{75}$ ergibt, werden in der Literatur auch zwei isotype, strukturell eng verwandte Verbindungen $V_3P_5SiO_{19}$ (Leclaire et al., 1986) und $Mo_3P_5SiO_{19}$ (Wang, Wang & Lii, 1988) beschrieben. Für letztere folgt mit $Z = 4$ der Zellinhalt $M_{12}P_{20}Si_4O_{76}$. Strukturell unterscheiden sich die beiden Formeltypen durch den Austausch der Polyanionen $[Si_2P_6O_{25}]^{12-}$ die in den $M_4P_6Si_2O_{25}$ entlang $[0, 0, z]$ sitzen gegen zwei sternförmige Polyphosphatgruppen $[P_4O_{13}]^{6-}$. Entlang $[1/3, 2/3, z]$ und $[2/3, 1/3, z]$ sind in beiden Strukturen die Silicophosphatanionen $[Si_2P_6O_{25}]^{12-}$ aufgereiht. Die Beziehung zwischen den beiden Strukturmodellen ist in Abb. 3.38 veranschaulicht.

Eigene Untersuchungen sprechen gegen die Existenz des Formeltyps $M_3P_5SiO_{19}$ (Glaum, 1990; Reinauer, 1998). So ist das Auftreten von Reflexen $(0\ 0\ 1)$ mit $l = 2n + 1$, unverträglich

mit der Raumgruppe $P6_3$ des in der Literatur vorgeschlagenen Strukturmodells. EDX Untersuchungen liefern für Kristalle aus verschiedenen Syntheseversuchen immer Verhältnisse P:Si, die deutlich näher bei 3:1 als bei 5:1 liegen. Auch erscheint das Auftreten der sternförmigen Polyphosphatanionen $[P_4O_{13}]^{6-}$ mit einer tertiären Phosphatgruppe aus kristallchemischen Gründen sehr ungewöhnlich. Vielmehr sprechen einige Besonderheiten des $M_4P_6Si_2O_{25}$ Strukturtyps dafür, daß die in der Literatur berichtete Zusammensetzung $M_3P_5SiO_{19}$ ($M = V, Mo$) das Ergebnis von Fehlern bei den Kristallstrukturverfeinerungen ist.

In Abb. 3.39 ist gezeigt, daß ohne eine nennenswerte Verzerrung der benachbarten Phosphatgruppen eine Fehlordnung der Disilicateinheiten möglich ist. Bei der Verfeinerung der Kristallstrukturen von $V_4P_6Si_2O_{25}$ und $Mo_4P_6Si_2O_{25}$ (Glaum, 1990) sowie $Ti_4P_6Si_2O_{25}$ (Reinauer, 1998) zeigte sich, daß tatsächlich signifikante Elektronendichte an den entsprechenden Positionen (mittelgraue Tetraeder in Abb. 3.39) zu finden ist. Ohne deren Berücksichtigung ist keine zufriedenstellende Strukturverfeinerung möglich. Im Falle von $V_4P_6Si_2O_{25}$ und $Mo_4P_6Si_2O_{25}$ wurde schließlich ein Fehlordnungsmodell der Disilicatgruppen, wie in Abb. 3.39 dargestellt, zur Verfeinerung herangezogen. Im Falle von $Ti_4P_6Si_2O_{25}$ konnte gezeigt werden (Reinauer, 1998), daß die Kombination von zwei Zwillingsgesetzen, die bei natürlich vorkommendem Quarz als Dauphineer- und Brasilianer-Gesetz bekannt sind, eine sehr gute Beschreibung der beobachteten Elektronendichte gestattet. Die Verfeinerung der Kristallstruktur unter Berücksichtigung der meroedrischen Viellingsbildung ist dem Fehlordnungsmodell vorzuziehen, da sie mit wesentlich weniger Parametern auskommt. Verständlich wird die Neigung zur Fehlordnung/Zwillingsbildung durch das Vorliegen von Pseudospiegeleben in der Struktur der $M_4P_6Si_2O_{25}$ (vgl. Abb. 3.39). Offenbar wurde in den Arbeiten über $V_3P_5SiO_{19}$ (Leclaire et al., 1986) und $Mo_3P_5SiO_{19}$ (Wang, Wang & Lii, 1988) diese Möglichkeit nicht erkannt. Stattdessen wurde die an zusätzlichen Positionen auftretende Elektronendichte entweder ignoriert oder als Fehlordnung der $[P_4O_{13}]^{6-}$ interpretiert.

Auch in der Kristallstruktur der $MP_3Si_2O_{13}$ (Abschn. 3.7.3) liegen $[Si_2P_6O_{25}]$ -Polyanionen vor. Zwar sind diese nicht isoliert wie in den $M_4P_6Si_2O_{25}$ sondern zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft, trotzdem ergeben sich die gleichen Möglichkeiten zur Viellingsbildung. Hierdurch erklären sich die Probleme bei der Strukturverfeinerung.

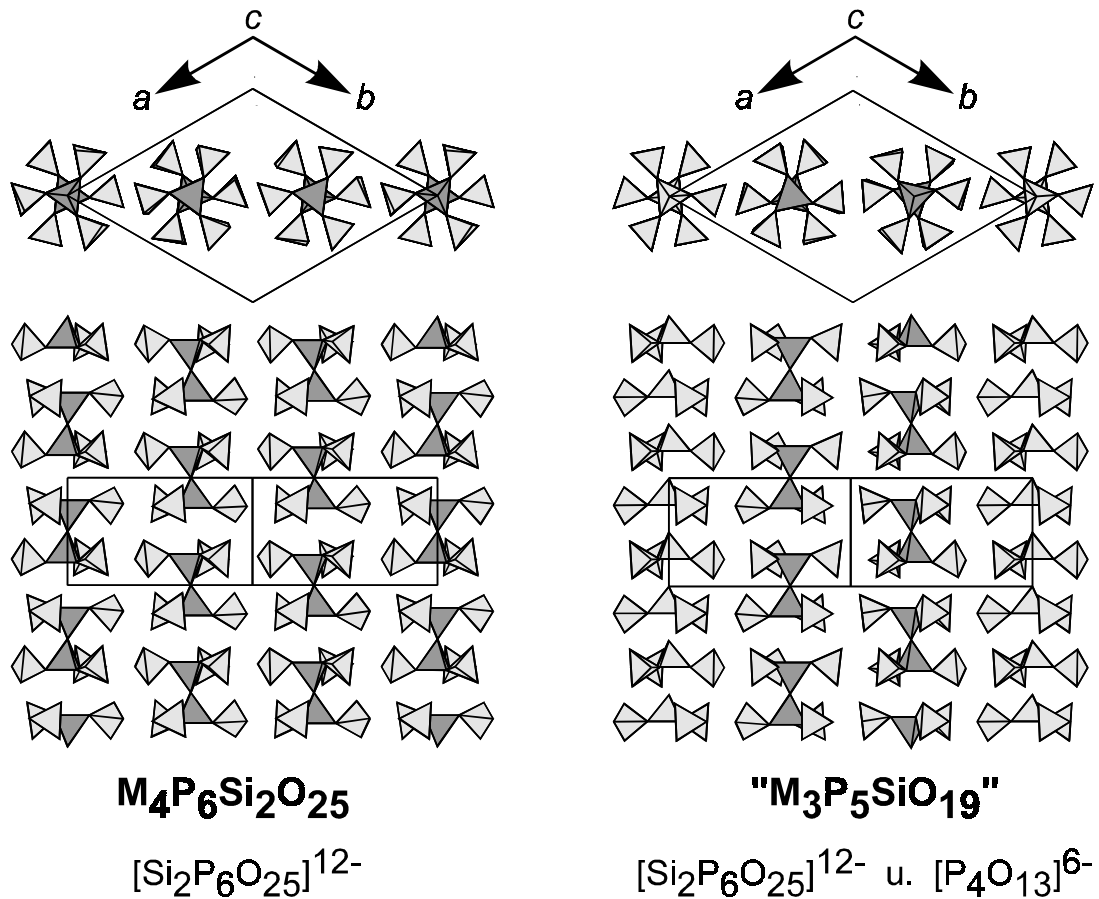


Abbildung 3.38 Anordnung von Polyanionen $[Si_2P_6O_{25}]^{12-}$ und $[P_4O_{13}]^{6-}$ in den Verbindungen $M_4P_6Si_2O_{25}$ und $M_3P_5SiO_{19}$. $[Si_2O_7]$ mittelgrau, $[PO_4]$ hellgrau.

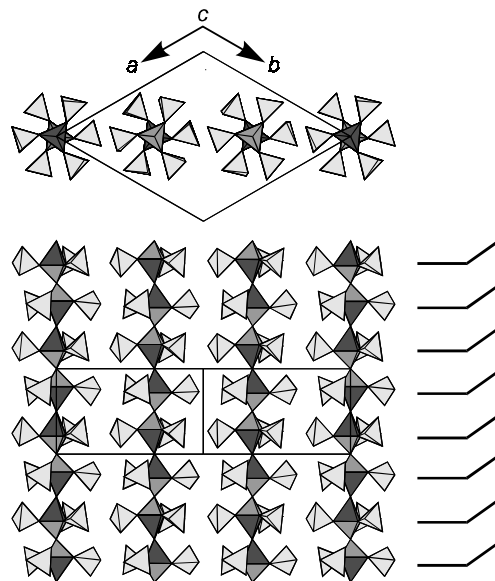


Abbildung 3.39 Fehlordnung der Polyanionen $[Si_2P_6O_{25}]^{12-}$ in $M_4P_6Si_2O_{25}$. Dunkelgrau: $[Si_2O_7]$ -Gruppen der Idealstruktur; mittelgrau: alternative Positionen für die $[Si_2O_7]$ -Gruppen; hellgrau: $[PO_4]$. Die Positionen der Pseudospiegelebenen sind rechts markiert.

3.7.5 $M^0_3M^t_2O(PO_4)_6$ ($M^0 = \text{Si, Ge, Ir}$; $M^t = \text{Si, Ge}$)

Auch die Kristallstrukturen der isotypen $\text{Si}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$ (Mayer, 1974) und $\text{Ge}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$ (Mayer & Völlenkle, 1972) enthalten das Polyanion $[\text{Si}_2\text{P}_6\text{O}_{25}]^{12-}$. Kristallchemisch ungewöhnlich ist die Verknüpfung der Polyanionen durch Si^{4+} bzw. Ge^{4+} in oktaedrischer Koordination (Abb. 3.40). Kürzlich konnte gezeigt werden, daß die Oktaederlücken des Strukturtyps auch durch Ir^{4+} besetzt werden können, unter Bildung von $\text{Ir}_3\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6$ (Anissimova & Glaum, 1998). Die $[\text{M}^{4+}\text{O}_6]$ sind isoliert voneinander, im Unterschied zu den $\text{M}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$, in denen Dimere $[\text{M}_2\text{O}_9]$ vorliegen.

Verschiedene Beobachtungen bei der Synthese von $\text{M}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (vgl. Abschn. 3.7.1) deuten auch auf eine partielle Substituierbarkeit der oktaedrisch koordinierten M^{4+} durch M^{2+} . Unklar ist allerdings wie in diesem Fall die Ladungsbilanz der $\text{M}^0_3\text{M}^t_2\text{O}(\text{PO}_4)_6$ gewährleistet wird. Denkbar erscheint als Ausgleich für den Einbau von M^{2+} anstatt der M^{4+} in oktaedrischer Koordination, der gleichzeitige Austausch von Si^{4+} in tetraedrischer Koordination gegen P^{5+} . Der Sachverhalt könnte dann durch die Formel $\text{M}^{4+}_{3-x}\text{M}^{2+}_x[\text{Si}_{2-2x}\text{P}_{6+2x}\text{O}_{25}]$ beschrieben werden. Interessant erscheint dabei die Frage, ob eine weitgehende Substitution der Si^{4+} unter Bildung der $[\text{P}_8\text{O}_{25}]^{10-}$ erreicht werden kann.

3.7.6 Zusammenfassende Betrachtungen

Die in den vorstehenden Abschnitten beschriebene Serie der Silicophosphate erlaubt einige zusammenfassende Betrachtungen zur Kristallchemie dieser Substanzklasse. SiO_2 wie auch P_4O_{10} gehören zu den netzwerkbildenden Oxiden (Liebau, 1985; Durif, 1995). Wie die genannten Beispiele zeigen, werden in Netzwerken, die von beiden Oxiden gemeinsam aufgebaut werden, Verzweigungen mit höherem Verknüpfungsgrad bevorzugt von $[\text{SiO}_4]$ -Einheiten gebildet. Das steht in Einklang mit der Beobachtung, daß dreidimensionale Silicatnetzwerke mit Verknüpfungsgraden Q^3 und/oder Q^4 der einzelnen Tetraeder sehr weit verbreitet sind. In der Kristallchemie wasserfreier Phosphate sind dagegen quartäre $[\text{PO}_4]$ -Gruppen gänzlich unbekannt. Tertiären $[\text{PO}_4]$ begegnet man zwar in den Ultraphosphaten, trotzdem erscheint dieses Verknüpfungsmuster, bedingt durch die hierdurch erzwungene starke radiale und angulare Verzerrung des $[\text{PO}_4]$ -Anions, kristallchemisch sehr ungünstig.

Konkret manifestiert sich das unterschiedliche Verknüpfungsverhalten von $[\text{PO}_4]$ und $[\text{SiO}_4]$ in der offenbar ausgezeichneten Stabilität des $[\text{Si}_2\text{P}_6\text{O}_{25}]^{12-}$ -Anions, das isoliert oder auch als Baueinheit in dreidimensionalen Netzen sehr häufig anzutreffen ist (vgl. Abschn. 3.7.3. - 3.7.5 dieser Arbeit und Rao & Raveau, 1998).

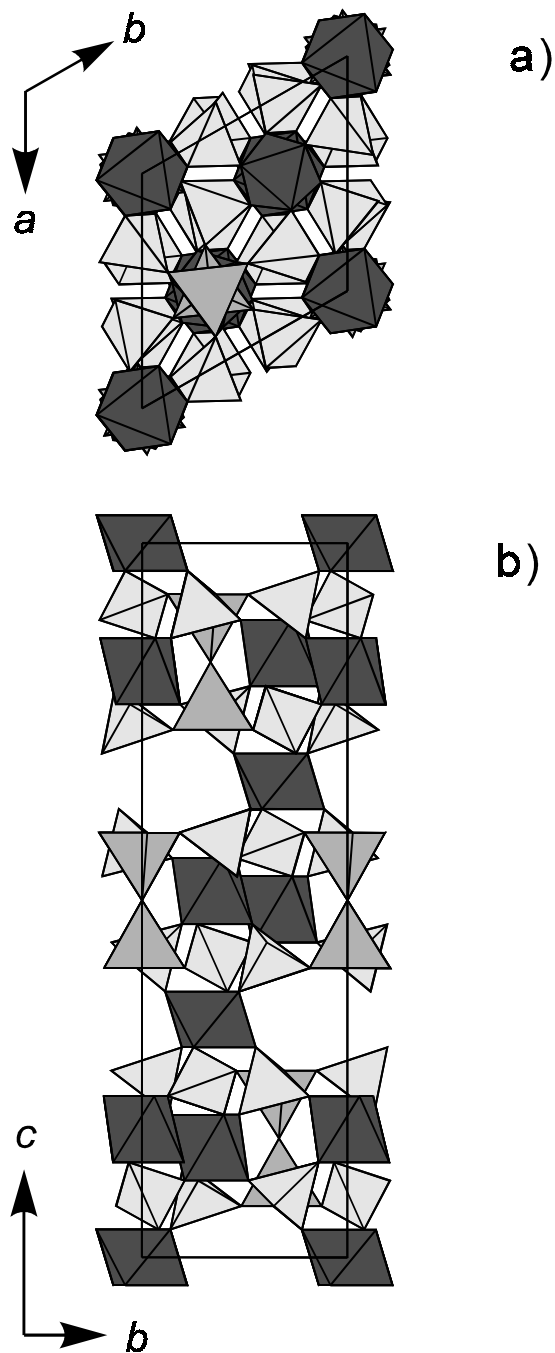


Abbildung 3.40 $\text{M}^3\text{M}^2\text{O}(\text{PO}_4)_6$. Projektionen der Kristallstruktur entlang $[0\ 0\ 1]$ (a) und $[1\ 0\ 0]$ (b). .
 Dunkelgrau: $[\text{M}^3\text{O}_6]$; mittelgrau: $[\text{M}^2\text{O}_7]$ -Gruppen; hellgrau: $[\text{PO}_4]$.

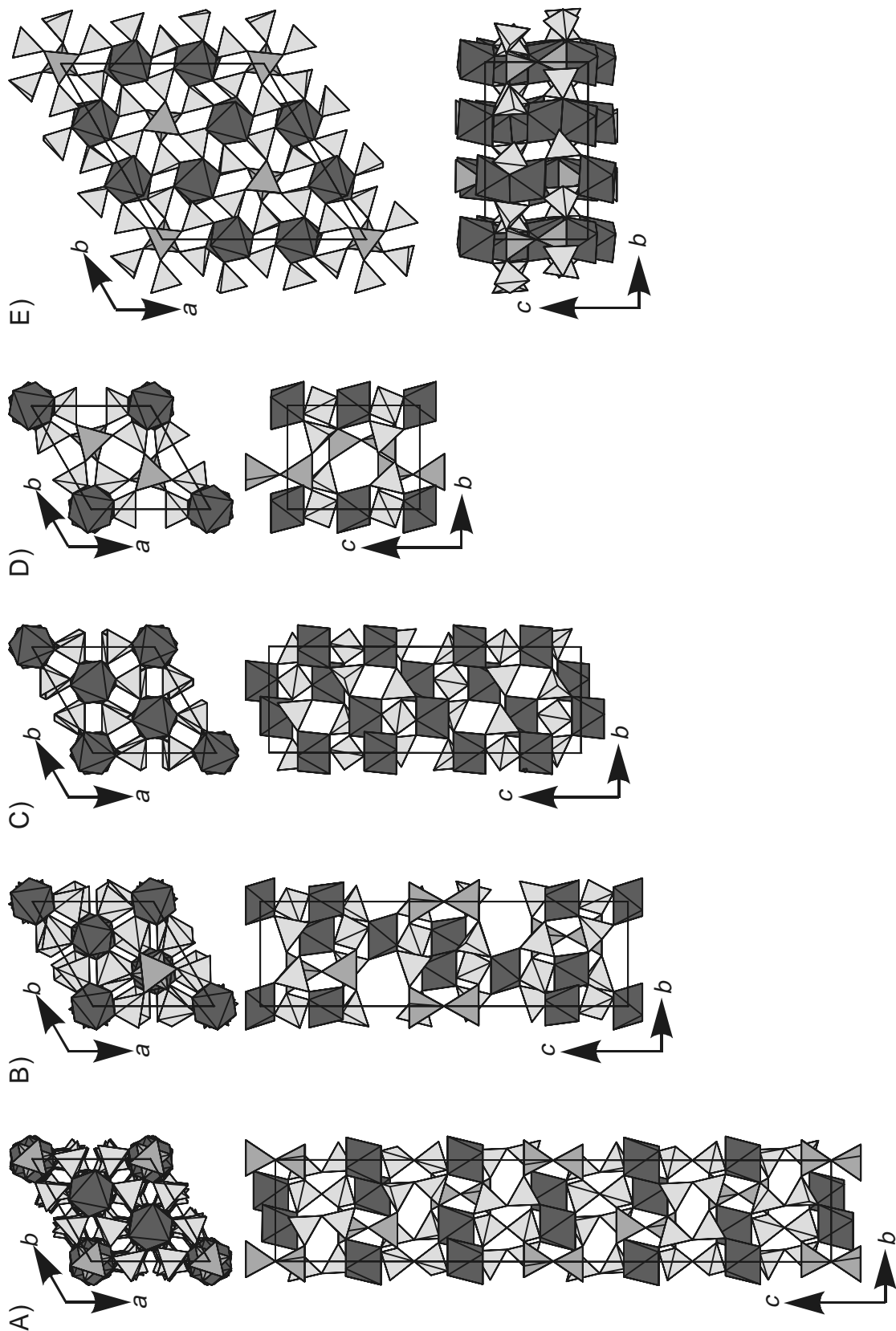


Abbildung 3.41 Strukturelle Verwandtschaft verschiedener Silicophosphate zur Struktur von $\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_3$. Projektionen der Kristallstrukturen entlang $[0\ 0\ 1]$ (jeweils oben) und senkrecht dazu. Dunkelgrau: $[\text{MO}_6]$; mittelgrau: $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ -Gruppen; hellgrau: $[\text{PO}_4]$.

Eine Möglichkeit zur Abstrahierung bei der Beschreibung der Kristallchemie von sehr vielen Silicophosphaten bietet die offensichtliche Verwandtschaft der entsprechenden Strukturen zu der von $\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_3$ (Leclaire, Borel, Grandin & Raveau, 1989; vgl. Abb. 3.41).

Dieser Strukturtyp wird auch von vielen wasserfreien Sulfaten $\text{M}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Cr}, \text{Fe}$) angenommen (vgl. z. B. Dahmen & Gruehn, 1993; Krause & Gruehn, 1995) und bildet die Grundlage der Struktur von $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (Hagman & Kierkegaard, 1968), die bei entsprechender Modifizierung [z.B.: $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{PO}_4)(\text{SiO}_4)_2$ (Goodenough, Hong & Kafalas, 1976)] zum Natirumionenleiter "NASICON" wird. Die Strukturen in Abb. 3.41 lassen sich offensichtlich in Schichten aus $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern zerlegen, wobei die Phosphoratome innerhalb dieser Schichten die Positionen einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung einnehmen. Eine Besonderheit stellt der $\text{MP}_3\text{SiPO}_{11}$ -Strukturtyp dar, in dem nicht $[\text{PO}_4]$ sondern $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Gruppen die "dichteste Packung" bilden. In den hier beschriebenen Silicophosphaten liegt immer eine Stapelfolge ABABABAB... entsprechend einer hexagonal-dichtesten Packung der Phosphateinheiten ($[\text{PO}_4]$ oder $[\text{P}_2\text{O}_7]$) vor. Durch unterschiedliche Besetzung der Oktaederlücken mit Übergangsmetallkationen und (Si_2O) -Einheiten entstehen die verschiedenen Strukturen. Dabei fällt auf, daß in den Strukturtypen $\text{MP}_3\text{SiO}_{11}$, $\text{M}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$, $\text{M}_3\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6$ und $\text{MP}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ausschließlich lineare Disilicatgruppen ($\angle(\text{Si},\text{O},\text{Si}) = 180^\circ$) vorliegen.

Es bleibt noch zu klären, wie weit sich auch komplizierter zusammengesetzte Silicophosphate, die neben Übergangsmetallen auch noch Alkali- und/oder Erdalkalimetalle enthalten, dem beschriebenen Aufbauschema folgen.

3.8 Bindungsverhältnisse innerhalb des Phosphatanions

Während der Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit wurde eine Reihe von Phosphaten mit unterschiedlichen Gegenkationen und variierendem Kondensationsgrad der $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder zweifelsfrei charakterisiert (Tabelle 3.5). Die tabellarische Zusammenstellung ist zwar nicht vollständig, erlaubt aber trotzdem einige verallgemeinernde Aussagen zu den Bindungsverhältnissen und deren Variabilität innerhalb des Phosphatanions.

In den Strukturen der verschiedenen **Orthophosphate** wird die große Variabilität der $[\text{PO}_4]$ -Gruppe bezüglich radialer und angularer Verzerrung deutlich. Es werden Bindungslängen $d(\text{P}-\text{O})$ zwischen 1,46 und 1,61 beobachtet. Die Winkel $\angle(\text{O}, \text{P}, \text{O})$ variieren ebenfalls in einem vergleichsweise weiten Bereich ($94,5^\circ - 116,7^\circ$). Die extremen Werte für $d(\text{P}-\text{O})$ und $\angle(\text{O}, \text{P}, \text{O})$ sind das Ergebnis der ungewöhnlichen Kantenverknüpfung eines $[\text{PO}_4]$ -Tetraeders mit einem $[\text{MO}_x]$ -Polyeder in $\text{Cu}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_4$ bzw. im Strukturtyp von $\alpha\text{-CrPO}_4$ (vgl. Abschn. 3.4.1). In den Oxidphosphaten und weiteren Orthophosphaten dieser Arbeit sind die Abweichungen vom mittleren Abstand $d_{\text{av}}(\text{P}-\text{O}) = 1,52 \text{ \AA}$ (van Wazer, 1958) und vom Tetraederwinkel ($109,47^\circ$) meist geringer. Eine Verlängerung von $d(\text{P}-\text{O})$ folgt im allgemeinen bei Koordination des Sauerstoffatoms durch hochgeladene Gegenkationen (M^{4+} , M^{5+}) oder durch mehr als einen weiteren Bindungspartner neben P^{5+} . So kann in $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ zwischen Abständen $d(\text{P}-\text{O}) > 1,54 \text{ \AA}$ und solchen mit $d(\text{P}-\text{O}) < 1,54 \text{ \AA}$ unterschieden werden. Für die an den kürzeren Bindungen beteiligten Sauerstoffatome werden effektive Koordinationszahlen (ECoN) kleiner als 2,5 berechnet, während sich für die Sauerstoffatome mit längerer Bindung zum Phosphor $\text{ECoN}(\text{O}^{2-}) > 2,5$ ergibt. Im Sinne von Bindungslänge-Bindungsstärke Betrachtungen (O'Keeffe, 1992) gleicht eine starke (kurze) P–O Bindung geringe Wechselwirkungen des betreffenden Sauerstoffatoms zu den Gegenkationen aus. Entsprechendes gilt für den umgekehrten Fall einer schwachen P–O Bindung, die durch starke Wechselwirkungen mit den Gegenkationen kompensiert wird. Die Interpretation, das "Verständnis", der radialen Verzerrung von Phosphatgruppen kann halb-quantitativ mittels ECoN wie auch anhand von Bindungslänge-Bindungsstärke Betrachtungen erfolgen. Allerdings sollten beide Konzepte nicht überstrapaziert werden.

Die Zusammenstellung in Tabelle 3.5 zeigt, daß eine starke radiale Verzerrung der Phosphatgruppen immer von starker angularer Deformation begleitet ist. $[\text{PO}_4]$ -Gruppen mit

vier ähnlich langen Abständen P–O können allerdings ebenfalls von 109,47° abweichende Winkel aufweisen als Resultat von Gitterspannungen [vgl. β -V₂O(PO₄)]. Eine Korrelation der Bindungswinkel $\angle(\text{O}, \text{P}, \text{O})$ in kristallinen Phosphaten mit der Länge der beteiligten Bindungen [VSEPR-Modell, Gillespie-Nyholm-Regeln (Gillespie & Hargittai, 1991)] ist aber nur mit Einschränkungen möglich.

Tabelle 3.5 Übersicht der Bindungsabstände $d(\text{P}-\text{O})$ und Winkel $\angle(\text{O}, \text{P}, \text{O})$ in Phosphaten mit unterschiedlichem Kondensationsgrad der [PO₄]-Gruppen. Aufgeführt sind nur Daten aus eigenen Strukturverfeinerungen. O_T terminale Sauerstoffatome; O_B Brückensauerstoffatome zwischen zwei Phosphoratomen. Bei einer Reihe isotyper Verbindungen beziehen sich die Abstände auf das fett gedruckte Element.

Verbindung	$d(\text{P}-\text{O})$ [Å]	$\angle(\text{O}, \text{P}, \text{O})$ [°]
Oxid- u. Orthophosphate		
β -V ₂ O(PO ₄) ¹⁾	1,518 (4x)	107,7 bis 113,1
Ti ₅ O ₄ (PO ₄) ₄ ²⁾	1,505 bis 1,566	107,0 bis 111,2
NbPO _{5,8} ³⁾	1,46 bis 1,57	100,4 bis 116,3
NbOPO ₄ ³⁾	1,523 bis 1,525	109,3 bis 110,0
Mn ₃ (PO ₄) ₂ ⁴⁾	1,491 bis 1,578	103,9 bis 115,2
Cr ₃ (PO ₄) ₂ ⁵⁾	1,509 bis 1,571	107,1 bis 114,4
Cr ₇ (PO ₄) ₆ ⁶⁾	1,474 bis 1,566	105,1 bis 113,0
Cu ₃ In ₂ (PO ₄) ₄ ⁷⁾	1,508 bis 1,579	98,3 bis 116,5
M ₃ Cr ₄ (PO ₄) ₆ ⁷⁾	1,485 bis 1,564	104,7 bis 114,4
(M = Mg, Cr, Co, Ni, Cu, Zn)		
M ₃ In ₄ (PO ₄) ₆ ⁷⁾	1,499 bis 1,579	105,7 bis 115,3
(M = Mg, Co, Ni, Zn)		
TiPO ₄ ⁸⁾	1,522 u. 1,557 (je 2x)	108,6 bis 112,3
VPO ₄ ⁸⁾	1,508 u. 1,566 (je 2x)	108,5 bis 113,7
α -CrPO ₄ ⁹⁾	1,495 bis 1,594	95,2 bis 116,7
RhPO ₄ ¹⁰⁾	1,490 bis 1,611	94,5 bis 114,3
Diphosphate		
α -Cr ₂ P ₂ O ₇ ⁴⁾	1,457 bis 1,560 für O _T 1,568 bis 1,619 für O _B	100,0 bis 115,9
σ -Ni ₂ P ₂ O ₇ ⁴⁾	1,523 bis 1,532 für O _T 1,559 für O _B	105,3 bis 113,9

Fortsetzung von Tabelle 3.5

$(\text{Hg}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$ ¹¹⁾	1,497 u. 1,546 für O_T 1,623 für O_B	102,2 bis 115,8
$\text{Hg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ¹¹⁾	1,504 bis 1,566 für O_T 1,611 u. 1,596 für O_B	101,0 bis 114,3
$\text{Cr}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ ¹²⁾	1,470 bis 1,560 für O_T 1,586 bis 1,593 für O_B	102,3 bis 115,1
$\text{M}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ¹³⁾	1,483 bis 1,568 für O_T	98,5 bis 118,1
(M = Mn, Co, Ni, Cu)	1,591 u. 1,593 für O_B	
GeP_2O_7 ¹⁴⁾	1,505 bis 1,521 für O_T 1,588 u. 1,601 für O_B	102,6 bis 115,1

Metaphosphate

$\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ¹⁵⁾	1,458 bis 1,514 für O_T 1,586 bis 1,596 für O_B	101,5 bis 119,8
$\text{Fe}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ A-Typ ¹⁶⁾	1,472 u. 1,487 für O_T 1,586 bis 1,597 für O_B	104,0 bis 119,8
$\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$ C-Typ ¹⁶⁾	1,466 bis 1,495 für O_T 1,565 bis 1,597 für O_B	98,5 bis 119,7
$\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ C-Typ ¹⁰⁾	1,471 bis 1,488 für O_T 1,563 bis 1,595 für O_B	100,1 bis 120,6
$\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ C-Typ ⁷⁾	1,475 bis 1,497 für O_T 1,571 bis 1,602 für O_B	99,2 bis 119,3

Ultraposphate

$\text{CuP}_4\text{O}_{11}$ ¹⁷⁾	sekundäre $[\text{PO}_4]$: 1,460 bis 1,472 für O_T ; 1,596 bis 1,622 für O_B	$\angle(\text{O}_\text{B}, \text{P}, \text{O}_\text{B}) \approx 100^\circ$ $\angle(\text{O}_\text{T}, \text{P}, \text{O}_\text{T}) \approx 121^\circ$
	tertiäre $[\text{PO}_4]$: 1,438 bis 1,444 für O_T ; 1,541 bis 1,587 für O_B	$\angle(\text{O}_\text{B}, \text{P}, \text{O}_\text{B}) \approx 103^\circ$ $\angle(\text{O}_\text{B}, \text{P}, \text{O}_\text{T}) \approx 114^\circ$
$\text{FeP}_4\text{O}_{11}$ ¹¹⁾	sekundäre $[\text{PO}_4]$: 1,454 bis 1,481 für O_T ; 1,600 bis 1,634 für O_B	$\angle(\text{O}_\text{B}, \text{P}, \text{O}_\text{B}) \approx 100^\circ$ $\angle(\text{O}_\text{T}, \text{P}, \text{O}_\text{T}) \approx 123^\circ$
	tertiäre $[\text{PO}_4]$: 1,432 bis 1,451 für O_T ; 1,534 bis 1,582 für O_B	$\angle(\text{O}_\text{B}, \text{P}, \text{O}_\text{B}) \approx 104^\circ$ $\angle(\text{O}_\text{B}, \text{P}, \text{O}_\text{T}) \approx 115^\circ$

¹ (Glaum & Gruehn, 1989), ² (Reinauer & Glaum, 1998; Reinauer, 1998), ³ (Kaiser et al., 1994), ⁴ (Gerk, 1996), ⁵ (Glaum & Schmidt, 1997; Schmidt, 1998), ⁶ (Glaum, 1993), ⁷ (Gruß, 1998), ⁸ (Glaum & Gruehn, 1992), ⁹ (Glaum, Gruehn & Möller, 1986), ¹⁰ (Rittner & Glaum, 1994), ¹¹ (Weil, 1998), ¹² (Glaum, 1992), ¹³ (Glaum & Schmidt, 1995; Glaum, 1996), ¹⁴ (Kaiser & Glaum, 1994), ¹⁵ (Blum, 1998), ¹⁶ (Anissimova & Glaum, 1998), ¹⁷ (Glaum, Weil & Özalp, 1996).

Die Geometrie der $[\text{PO}_4]$ -Gruppen, besser der $[\text{PO}_{3/1}\text{O}_{1/2}]$ -Einheiten, in **Diphosphaten** ist weniger flexibel als die in Orthophosphaten. Neben den drei Bindungen zu den terminalen Sauerstoffatomen wird immer eine vergleichsweise lange Bindung mit $d(\text{P}-\text{O}_\text{B})$ zwischen 1,58 und 1,61 Å zum verbrückenden Sauerstoffatom O_B beobachtet. Es fällt auf, daß mit steigender Oxidationsstufe und sinkender Koordinationszahl des Gegenkations der Unterschied zwischen den Abständen zu terminalen und verbrückenden Sauerstoffatomen innerhalb einer Diphosphatgruppe geringer wird. Der Winkel $\angle(\text{O}_\text{B}, \text{P}, \text{O}_\text{T})$ ist etwas gegenüber dem Tetraederwinkel verringert, während die Winkel $\angle(\text{O}_\text{T}, \text{P}, \text{O}_\text{T})$ zwischen den terminalen Sauerstoffatomen etwas aufgeweitet sind. Diese Beobachtung entspricht den Erwartungen nach dem VSEPR-Modell. Es muß aber auch hier betont werden, daß häufig Abweichungen der Bindungswinkel von den Gillespie-Nyholm-Regeln, bedingt durch Gittereffekte auftreten.

Bei den **Metaphosphaten** wird eine ganz klare Differenzierung zwischen den Abständen zu terminalen (ca. 1,485 Å) bzw. verbrückenden (1,59 Å) Sauerstoffatomen gefunden. Die Bindungslängen innerhalb der beiden Gruppen streuen nur in einem sehr kleinen Bereich. Eine ähnliche Situation wird auch für die Abstände innerhalb der sekundären Phosphatgruppen in den **Ultraposphaten** MP_4O_{11} gefunden. Im Mittel sind die Abstände zu terminalen Sauerstoffatomen aber noch 0,02 Å kürzer und zu den verbrückenden Sauerstoffatomen ca. 0,02 Å länger als in den Metaphosphaten. Die kürzesten Abstände $d(\text{P}-\text{O})$ überhaupt, werden in den tertiären Phosphatgruppen der Ultraposphate gefunden. Hier beträgt $d(\text{P}-\text{O}_\text{T}) \approx 1,44$ Å. Gleichzeitig sind die Abstände zwischen Phosphor und den verbrückenden Sauerstoffatomen der tertiären Phosphatgruppen vergleichsweise kurz mit 1,54 bis 1,59 Å. Die Bindungswinkel innerhalb der sekundären und tertiären Phosphatgruppen der Ultraposphate folgen dem VSEPR-Modell. Die stereochemische Situation innerhalb der sekundären $[\text{PO}_4]$ -Gruppen ist somit der in SO_2F_2 bzw. im PO_2F_2^- vergleichbar. Tertiäre $[\text{PO}_4]$ -Gruppen verhalten sich ähnlich wie POF_3 .

Es ist erstaunlich, daß der in der Literatur beschriebene, für molekulare Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen abgeleitete, empirische Zusammenhang (Robinson, 1963) zwischen der Frequenz der asymmetrischen Valenzschwingung $\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O})$ und $d(\text{P}-\text{O})$ auch in guter Näherung für Phosphatanionen im Festkörper gilt [vgl. (Anita Schmidt, 1998; Gruß, 1998; Weil, 1999)].

$$\log k(\text{P}-\text{O}) = -8,0 \log d(\text{P}-\text{O}) + 7,30 \quad (3.4)$$

$$k(\text{P}-\text{O}) = 4 \cdot \pi^2 \cdot \mu(\text{P}-\text{O}) \cdot c^2 \cdot \nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O})^2 = 0,6216 \cdot \nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O})^2 \quad (3.5)$$

Zur Farbe von Phosphaten der Übergangsmetalle

4.1 Vorbemerkungen - Das Problem

Die grundlegenden Arbeiten von Bethe zur Kristallfeldtheorie liegen inzwischen 70 Jahre zurück (Bethe, 1929). Betrachtungen im Rahmen der Ligandenfeldtheorie werden ebenfalls schon seit vielen Jahren benutzt zum Verständnis der auf d-d-Elektronenübergängen beruhenden Farbe von Verbindungen der Übergangsmetalle. Häufig beschränkt sich aber dabei die Korrelation zwischen der Geometrie der behandelten Koordinationspolyeder und den beobachteten Spektren auf die Annahme einer möglichst hohen Symmetrie (O_h , T_d) des Koordinationspolyeders.

Die prinzipielle Stärke der Kristall/Ligandenfeldtheorie, nämlich die Beschreibung des Einflusses der Liganden auf die Elektronenzustände des Zentralteilchens mit nur einem einzigen Parameter, $10Dq$ oder Δ , erweist sich bei Versuchen einer detaillierten Korrelation der Energiezustände mit der experimentell genau bestimmten Koordinationsgeometrie als große Schwäche. Chemisch direkt einsichtige Einflüsse auf das Koordinationsverhalten, wie unterschiedliche Bindungslängen zu gleichartigen Liganden, chemisch unterschiedliche Liganden sowie der Einfluß der weiteren Koordinationssphäre der Liganden auf deren Komplexierungsverhalten können nicht beschrieben werden. Zwar gab es schon vor vielen Jahren verschiedene Erweiterungen der klassischen Betrachtungsweisen, ein allgemein anwendbares, noch dazu vergleichsweise einfaches Modell zur Parametrisierung beobachteter Spektren mit chemisch plausiblen Größen auf der Basis der genau bekannten Koordinationsgeometrie wurde aber erst mit dem Angular Overlap Model (AOM) eingeführt (Jørgensen, Pappalardo & Schmidtke, 1963).

Für eine detaillierte Korrelation zwischen Struktur und Absorptionsspektrum sind auch die Untersuchungen an Gläsern oder Ionen, die in Wirtsgitter dotiert wurden nur von beschränktem Wert. Tatsächlich erscheint der umgekehrte Weg, die Ableitung der **realen** Koordinationsgeometrie des Übergangsmetalls für solche Verbindungen aus den Spektren eher angebracht. Übergangsmetallionen können in diesem Sinn als kristallchemische Sonden verwendet werden.

Von wenigen Ausnahmen abgesehen beschränkt sich in der Literatur die Korrelation von Spektren und Koordinationsgeometrien, insbesondere bei niedriger Symmetrie aus verschiedenen Gründen auf "molekulare" Komplexverbindungen. Entsprechend liegen, abgesehen von einer erst kürzlich erschienenen Arbeit (Reinen & Atanasov, 1998) keine Informationen zum Einfluß weiterer Bindungspartner auf das Koordinationsverhalten eines Liganden im Kollektiv des Festkörpers vor.

Die Vielzahl der kristallographisch gut charakterisierten Oxoverbindungen (z. B. wasserfreie Sulfate, Phosphate, Silicate, Germanate, Borate) bietet hier Gelegenheit zur Erweiterung des Verständnisses für den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution einer Verbindung. Ein besonderer Vorteil wasserfreier Phosphate für diese Untersuchungen ist deren Vermögen zur Stabilisierung von Übergangsmetallen in ungewöhnlichen Oxidationsstufen (Cr^{2+} , Ti^{3+} , Mo^{3+} , vgl. Kap. 3). Auch die weite Variabilität des Verhältnisses $\text{M} : \text{P}$ und damit des Kondensationsgrades der $[\text{MO}_x]$ Polyeder ist für die Untersuchungen hilfreich. Nicht zuletzt der vergleichsweise bequeme Zugang zu wohlkristallisierten, ungewöhnlich stabilen Proben nach einem einheitlichen Syntheseverfahren (vgl. Kap. 2) macht die Phosphate zu einer reizvollen Substanzklasse für Untersuchungen des Zusammenhangs zwischen Farbe und Konstitution.

Ziel der hier vorgelegten Studien war es, nach der spektroskopischen (UV/vis und teilweise auch ESR) und magnetischen Charakterisierung (paramagnetische Suszeptibilität) einer ganzen Reihe von wasserfreien Phosphaten der Übergangsmetalle, einfache, chemisch plausible Bindungsparameter für die Wechselwirkung zwischen Metallen und Sauerstoff abzuleiten. Diese sollten bei einer entsprechend breit gewählten experimentellen Basis mit guter Sicherheit die Vorhersage von Farbe und paramagnetischer Suszeptibilität bei bekannter Kristallstruktur gestatten. Als Hilfsmittel zum Erreichen des angestrebten Ziels erscheint das AOM besonders günstig.

4.2 Das Angular Overlap Modell (AOM)

Die Brauchbarkeit des AOM zur Modellierung von Absorptionsspektren von Verbindungen der Seltenenerdmetalle wurde bereits vor über 35 Jahren gezeigt (Jørgensen, Pappalardo & Schmidtke, 1963). In der Folgezeit wurden die Betrachtungen auch auf Ionen der Übergangsmetalle ausgeweitet. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind in einigen Übersichtsartikeln und Monographien zusammengefaßt. An dieser Stelle sei besonders auf zwei einführende, leicht verständliche Aufsätze zum AOM hingewiesen (Larsen & LaMar, 1974; Richardson, 1993). Der grundlegende Gedanke des AOM besteht in der, für Chemiker sehr plausiblen, Zerlegung des Gesamtligandenfeldes (i. a. ausgedrückt durch die Parameter $10Dq$ oder Δ_0) in die Beiträge der einzelnen Liganden. Entsprechend den Überlegungen der MO-Theorie setzen sich diese Beiträge aus Größen zur Parametrisierung der σ -, π - und δ -Wechselwirkung zwischen Ligand und Zentralteilchen zusammen. Die entsprechenden Wechselwirkungsparameter (Wechselwirkungsenergien) werden mit e_σ , e_π und e_δ abgekürzt. Es kann gezeigt werden, daß für homoleptische Komplexe mit oktaedrischer Geometrie der Zusammenhang zwischen Δ_0 und e_σ sowie e_π durch Gl. 4.1 gegeben ist. Der Term $3 \cdot e_\sigma$ entspricht der Anhebung der Energie der e_g -Orbitale durch die Summe der σ -Wechselwirkungen dieser Orbitale mit den σ -Orbitalen der sechs Liganden.

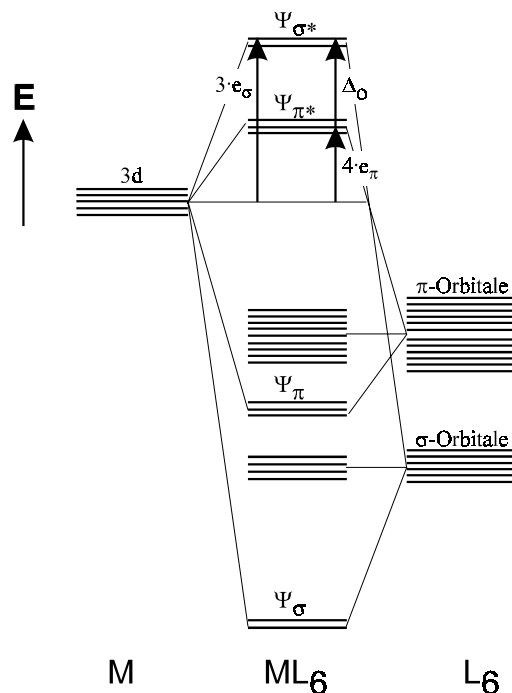


Abbildung 4.1 Schema zur Veranschaulichung von σ - und π -Wechselwirkungen zwischen Orbitalen am Zentralteilchen M und an den sechs Liganden.

Im Falle von sechs O^{2-} als Liganden führt die π -Wechselwirkung zwischen den Ligandenorbitalen mit π -Symmetrie (12 p-Orbitale an den O^{2-}) und den t_{2g} -Orbitalen des Zentralteilchens zur Destabilisierung der letzteren um den Betrag $4 \cdot e_{\pi}$. Der Sachverhalt ist in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt.

$$\Delta_o = 3 \cdot e_{\sigma} - 4 \cdot e_{\pi} \quad (4.1)$$

Die Größe der Energien (angegeben in cm^{-1}) nimmt in der Reihenfolge $e_{\sigma} > e_{\pi} > e_{\delta}$ ab. Auf e_{δ} wird im Rahmen dieser Arbeit ganz verzichtet. Die e_i ($i = \sigma, \pi, \delta$) sind proportional zum Überlappungsintegral zwischen dem jeweiligen Orbital des Zentralteilchens und des Liganden und nehmen für jede Kombination aus Zentralteilchen M^{n+} und Ligand X in Abhängigkeit vom Abstand $d(M-X)$ ganz bestimmte Werte an.

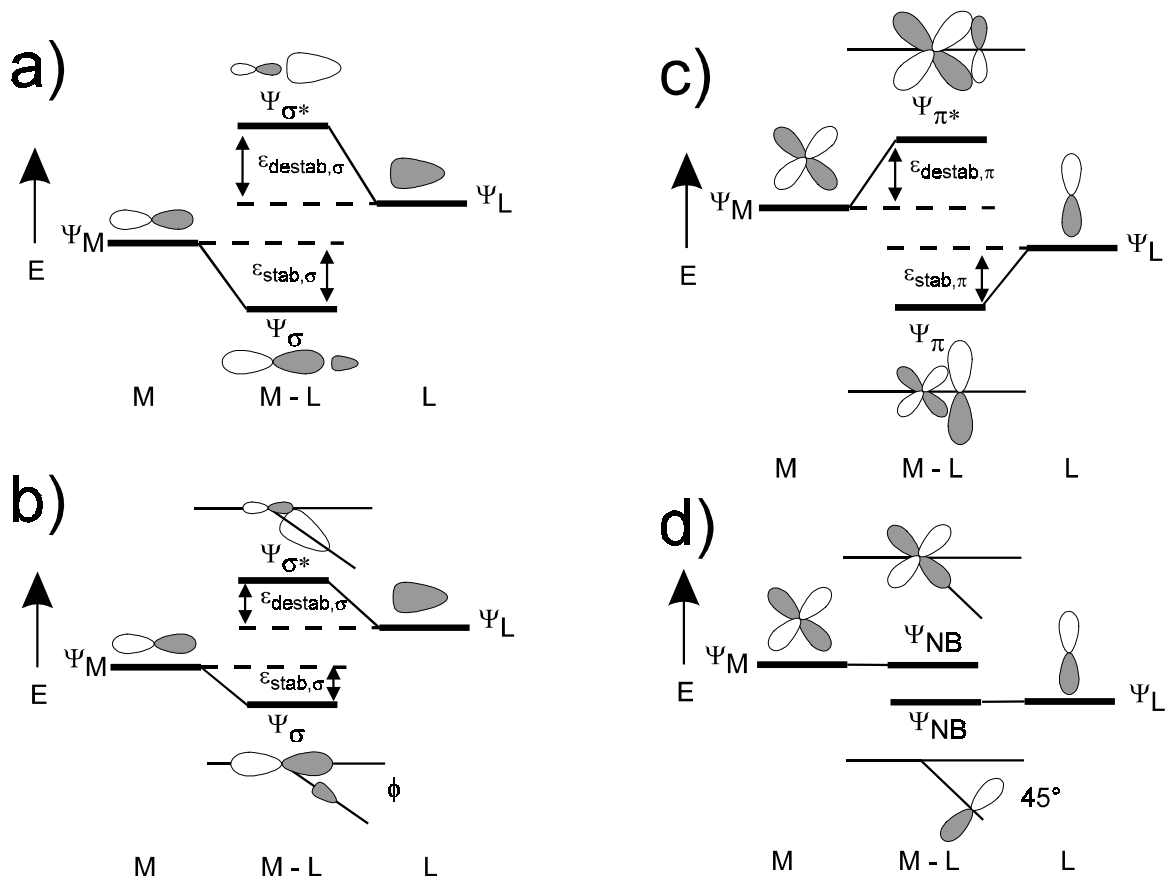


Abbildung 4.2 Schema zur Veranschaulichung der Richtungsabhängigkeit von σ - und π -Wechselwirkungen (WW). a) WW zwischen Metall-p-Orbital und Ligand- σ -Orbital bei $\phi = 0^\circ$; b) WW zwischen Metall-p-Orbital und Ligand- σ -Orbital bei $\phi = 45^\circ$; c) WW zwischen Metall-3d-Orbital und Ligand-p-Orbital bei $\phi = 0^\circ$; d) WW zwischen Metall-3d-Orbital und Ligand-p-Orbital bei $\phi = 45^\circ$

Zumindest in erster Näherung folgen die e_{σ} für vorgegebene Kombinationen M–X der spektrochemischen und der nephelauxetischen Reihe (Gerloch & Slade, 1973). Durch die Abhängigkeit der Überlappungsintegrale von der räumlichen Anordnung der Liganden (vgl. Abb. 4.2) um das Zentralteilchen ergibt sich der Einfluß der (niedersymmetrischen) Koordinationsgeometrie auf die Energieniveaus der M^{n+} . In Abb. 4.2 sind je zwei Beispiele für die unterschiedliche räumliche Anordnung von Ligand und Zentralteilchen bei der σ -Wechselwirkung zwischen einem p-Orbital und einem σ -Orbital (z. B.: sp-Hybridorbital) und der π -Wechselwirkung zwischen einem 3d-Orbital und einem p-Orbital dargestellt. In Abhängigkeit vom Winkel ϕ nimmt das Überlappungsintegral für die σ -Wechselwirkung Werte zwischen 1 ($\phi = 0^{\circ}$) und 0 ($\phi = 90^{\circ}$) an. Für die in Abb. 4.2 dargestellte π -Wechselwirkung nimmt das Überlappungsintegral Werte zwischen 1 ($\phi = 0^{\circ}$) und -1 ($\phi = 90^{\circ}$) an. Für den speziellen Fall $\phi = 45^{\circ}$ heben sich bei der π -Bindung bindende und antibindende Wechselwirkungen gerade auf.

4.3 AOM Parameter

Für die vorliegende Arbeit wurden Modellrechnungen im Rahmen des Angular Overlap Modells mit dem Computerprogramm CAMMAG (PC-Version 4.0) (Gerloch, 1983; Gerloch & McMeeking, 1975) durchgeführt. Zur Parametrisierung wurden dabei neben den bereits genannten Energien e_{σ} und e_{π} zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Zentralteilchen und den einzelnen Liganden auch noch die Racah-Parameter B und C, die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ζ sowie der Stevens-Orbital-Reduktionsparameter k verwendet. Zur Verringerung der großen Zahl von AOM Parametern wurden den Modellrechnungen verschiedene Annahmen zugrundegelegt. Diese sollen hier kurz zusammengefaßt werden.

Das AOM Modell setzt, wie in der Ligandenfeldtheorie üblich, eine schwache Wechselwirkung zwischen Liganden und Zentralteilchen voraus. Das heißt, die Elektronenzustände eines Kations in einer bestimmten Koordinationssphäre ergeben sich aus den Zuständen des freien gasförmigen Ions unter Berücksichtigung eines Störpotentials, das sich aus den Bindungseigenschaften der Liganden ergibt. Die Differenzen zwischen dem

Grundzustand und den angeregten Elektronenzustände der freien gasförmigen Ionen sind experimentell zugänglich und können im Rahmen der Condon - Shortley - Theorie näherungsweise durch die Parameter F_2 und F_4 beschrieben werden (Condon & Shortley, 1967). Mathematisch übersichtlicher aber ansonsten gleichwertig sind die sog. Racah-Parameter B und C (Gade, 1998). Der Zusammenhang zwischen Condon-Shortley und Racah-Parametern ist durch die Gl. 4.2 und 4.3 gegeben.

$$B = F_2 - 5F_4 \quad (4.2)$$

$$C = 35F_4 \quad (4.3)$$

Für eine vollständige Beschreibung der elektronischen Zustände (Terme) in Abhängigkeit von den interelektronischen Abstossungsparametern (F_2 , F_4 oder B, C) sei auf Lehrbücher der Atomspektroskopie bzw. Koordinationschemie verwiesen (Figgis, 1986; Gade, 1998) In Tabelle 4.1 sind alle Terme zusammengestellt, die sich aus einer bestimmten d-Elektronenkonfiguration ergeben. In den Modellrechnungen mit CAMMAG wurden immer die vollständigen Basissätze für die Elektronenkonfigurationen d^1 bis d^9 verwendet.

Tabelle 4.1 Basissätze der freien Ionen in der "Schwachfeldnäherung" für die Elektronenkonfigurationen d^1 bis d^9 .

d^1, d^9	2D
d^2, d^8	$^1S, ^1D, ^1G, ^3P, ^3F$
d^3, d^7	$^2P, ^2D_1, ^2D_2, ^2F, ^2G, ^2H, ^4P, ^4F$
d^4, d^6	$^1S_1, ^1S_2, ^1D_1, ^1D_2, ^1F, ^1G_1, ^1G_2, ^1I, ^3P_1, ^3P_2, ^3D, ^3F_1, ^3F_2, ^3G, ^3H, ^5D$
d^5	$^2S, ^2P, ^2D_1, ^2D_2, ^2D_3, ^2F_1, ^2F_2, ^2G_1, ^2G_2, ^2H, ^2I, ^4P, ^4D, ^4F, ^4G, ^6S$

Sofern nicht anders vermerkt, wurden in den Modellrechnungen der vorliegenden Arbeit **Racah-Parameter** verwendet, die nur noch 80% der Werte der freien gasförmigen Ionen (Figgis, 1986; Lever, 1984) betragen. Auch für Aquokomplexe der Übergangsmetalle werden Werte für B und C gefunden, die ca. 80% jener der freien gasförmigen Ionen betragen. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird gezeigt werden, daß für wasserfreie Phosphate eine ähnliche Reduktion von B und C angenommen werden kann. Diese Verringerung von B und C wird in den meisten Komplexen gefunden und als nephelauxetischer Effekt bezeichnet (Gade, 1998). Qualitativ zeigen "ionische" Komplexe interelektronische

Abstoßungsparameter, die nahe bei jenen der freien gasförmigen Ionen liegen, kovalente Bindungsanteile führen hingegen zu einer Verkleinerung von B und C.

In einigen speziellen Fällen (vgl. z. B. die Anpassung des Spektrums von $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$) könnte die Berücksichtigung der sog. Trees-Korrektur (Lee & Freed, 1982) in der Anpassung der Terme der freien Ionen bei den beobachteten Spektren der wasserfreien Phosphate zu einer weiter verbesserten Übereinstimmung führen.

In den Modellrechnungen wurde in allen Fällen angenommen, daß die **Spin-Bahn-Kopplungskonstanten** ζ genau wie die interelektronischen Abstoßungsparameter gegenüber den Werten der freien gasförmigen Ionen verringert sind. Für ζ wurde dabei der gleiche, sog. Stevens - Orbitalreduktionsfaktor (Stevens, 1954) $k = 0,80$ verwendet wie für B und C. Für die Anpassung der UV/vis-Spektren von wasserfreien Phosphaten ist die Berücksichtigung von ζ allerdings von untergeordneter Bedeutung, da entsprechende Feinheiten in den beobachteten Spektren kaum aufgelöst sind.

Die **Wechselwirkungsenergien** e_σ und e_π sind zusammen mit den interelektronischen Abstoßungsparametern B und C und den jeweiligen Komplex(Koordinations)-Geometrien die grundlegenden Größen zur Parametrisierung der beobachteten Spektren. Im allgemeinen Fall eines verzerrt-oktaedrischen Komplexes ohne Symmetrie sind für jeden Liganden drei Wechselwirkungsparameter, nämlich e_σ , $e_{\pi,x}$ und $e_{\pi,y}$, also insgesamt 18 Parameter zu bestimmen. Selbst bei sehr gut aufgelösten, bandenreichen Spektren sind niemals so viele elektronische Übergänge zu beobachten, damit ist die Anpassung der Spektren überparametrisiert. Um trotzdem eine sinnvolle Modellierung der d-Elektronenniveaus für eine vorgegebene Verbindung zu erreichen, ist es üblich, die Zahl der unabhängig wählbaren Wechselwirkungsenergien anhand verschiedener Zusatzbeobachtungen und Überlegungen einzuschränken.

Experimentelle Untersuchungen zur Druckabhängigkeit von UV/vis-Spektren (Minomura & Drickamer, 1961; Drickamer & Frank, 1973) sowie theoretische Betrachtungen (Smith, 1969; Bermejo & Pueyo, 1983) ergaben den Zusammenhang $\Delta \sim d(\text{M-L})^{-n}$ mit $4 \leq n \leq 6$. Dementsprechend wurde, bis auf die Betrachtungen zu den Spektren der Titan(III)-phosphate, in den hier durchgeführten Modellrechnungen der Zusammenhang $e_\sigma \sim d(\text{M-O})^{-5,00}$ benutzt. Mit dieser Beziehung lassen sich in homoleptischen Komplexen alle e_σ über einen einzigen Wert, z. B. $e_{\sigma,\text{max}}$ für $d(\text{M-L})_{\text{min}}$, ausdrücken.

In vielen Fällen ist es auch möglich, auf die Verwendung von $e_{\pi,x}$ und $e_{\pi,y}$ zu verzichten und stattdessen eine isotrope π -Wechselwirkung zwischen Metall und Ligand, beschrieben durch $e_{\pi,iso}$ anzunehmen. Berücksichtigt man weiterhin, daß eine Berechnung verschiedener Überlappungsintegrale einen Zusammenhang $e_{\sigma} \approx 4 \cdot e_{\pi}$ erwarten läßt, dann hat man für homoleptische Komplexe eine drastische Verringerung der Wechselwirkungsparameter erreicht. Als Beispiel sei auf die Modellierung der UV/vis-Spektren der Tris(metaphosphate) $M(PO_3)_3$ mit "isolierten" Oktaedern $[MO_6]$ hingewiesen (vgl. Abschn. 4.5). Dort wurde neben den Racah-Parametern nur noch $e_{\sigma,max}$ zur Anpassung von beobachteten und berechneten Elektronenübergängen variiert. Letzlich führen die Einschränkungen bei den Wechselwirkungsparametern dazu, daß eine Anpassung der Spektren im Rahmen des AOM ebenso durch nur zwei Parameter (B und $e_{\sigma,max}$) möglich ist, wie im einfachen "Zwei-Parameter-Modell" (B und $10D_q$) auf der Grundlage der Ligandenfeldtheorie (Figgis, 1986). Allerdings gilt diese Äquivalenz nur, solange die Bindungsverhältnisse zwischen Metall und Liganden durch isotrope π -Wechselwirkungen hinreichend beschrieben werden. Es sei schon jetzt darauf hingewiesen, daß gerade diese Einschränkung bei den hier behandelten wasserfreien Phosphaten nur teilweise zulässig ist. Die genannten Tris(metaphosphate) $M(PO_3)_3$ stellen eine Spezialfall dar, da für alle Sauerstoffatome in der Koordination der M^{3+} K.Z. = 2 ($1 \times M^{3+} + 1 \times P^{5+}$) beträgt. Für die Sauerstoffatome kann damit in brauchbarer Näherung sp -Hybridisierung angenommen werden. Die σ -Wechselwirkung mit M^{3+} erfolgt dann über ein sp -Orbital. Die zwei am Sauerstoff verbliebenen p -Orbitale sind in diesem Fall gleichwertig an den (isotropen) π -Wechselwirkungen beteiligt. Diese einfache Bindungssituation tritt allerdings nur dann auf, wenn die Koordinationszahl aller Sauerstoffatome in der Ligandensphäre eines Metallzentrums zwei beträgt. Die meisten oxidischen Verbindungen zeigen dagegen für Sauerstoff Koordinationszahlen K.Z.(O^{2-}) > 2.. Gleichbedeutend damit ist eine Kondensation der Metall-Sauerstoff-Polyeder in den Strukturen. Ein Sauerstoffatom verbrückt dann zwei, oder unter Umständen noch mehr Metallzentren. Die im folgenden vorgestellten Untersuchungen werden zeigen, daß in solchen Fällen mit einem weit komplizierteren Ligandenverhalten von Sauerstoff gerechnet werden muß.

4.4 UV/vis- und EPR-Spektren von TiPO_4 , $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ und $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$

4.4.1 Experimentelle Ergebnisse

Die Einkristallspektren von TiPO_4 zeigen eine Bande bei 15200 cm^{-1} und eine gut erkennbare Schulter bei 22000 cm^{-1} , mit einem Minimum in der Absorptionskurve bei ca. 18100 cm^{-1} (550 nm) in Übereinstimmung mit der grünen Farbe der Verbindung (Abb. 4.3). In der großen Aufspaltung des E_g Zustandes spiegelt sich die stark gestaucht-oktaedrische Koordination von Ti^{3+} im Orthophosphat wieder. Die unterschiedlichen Einkristallspektren von $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ (Abb. 4.4) mit drei kristallographisch unabhängigen $[\text{TiO}_6]$ zeigen mindestens fünf, sich überlappende Absorptionsbanden bei 17830 , 16920 , 16720 , 15800 und 14500 cm^{-1} , die für die blaue Farbe der Verbindung verantwortlich sind. Das Absorptionsspektrum von weinrotem $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_6\text{O}_{25}$ (Abb. 4.5) zeigt eine leicht asymmetrische Bande bei $\sim 19000\text{ cm}^{-1}$, die durch zwei Gauss-Kurven mit Maxima bei 17400 und 19670 cm^{-1} beschrieben werden kann.

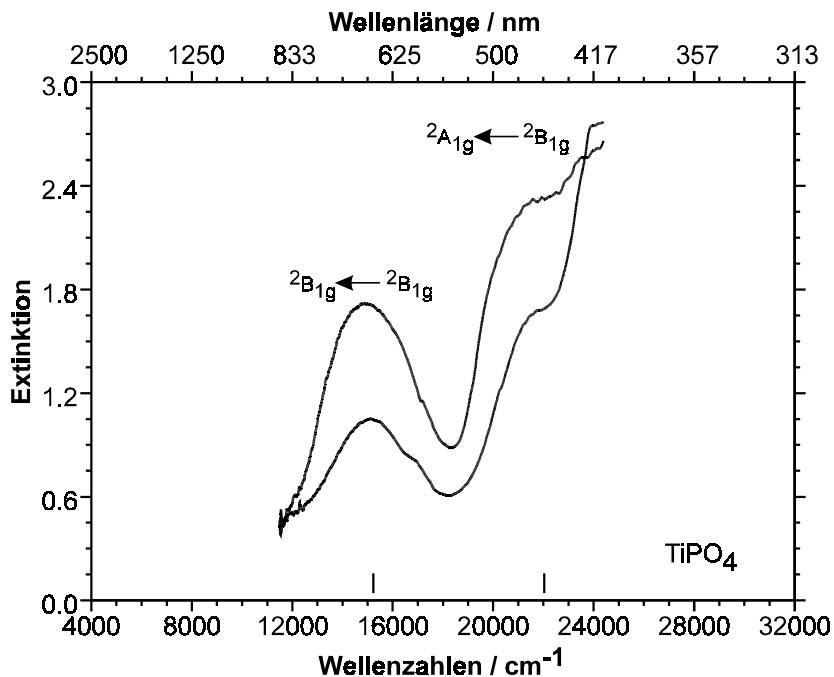


Abbildung 4.3 Elektronenspektrum von TiPO_4 . Einkristallspektrum bei 295 K und zwei unterschiedlichen Polarisationsrichtungen. Termsymbole für D_{2h} -Symmetrie der $[\text{TiO}_6]$.

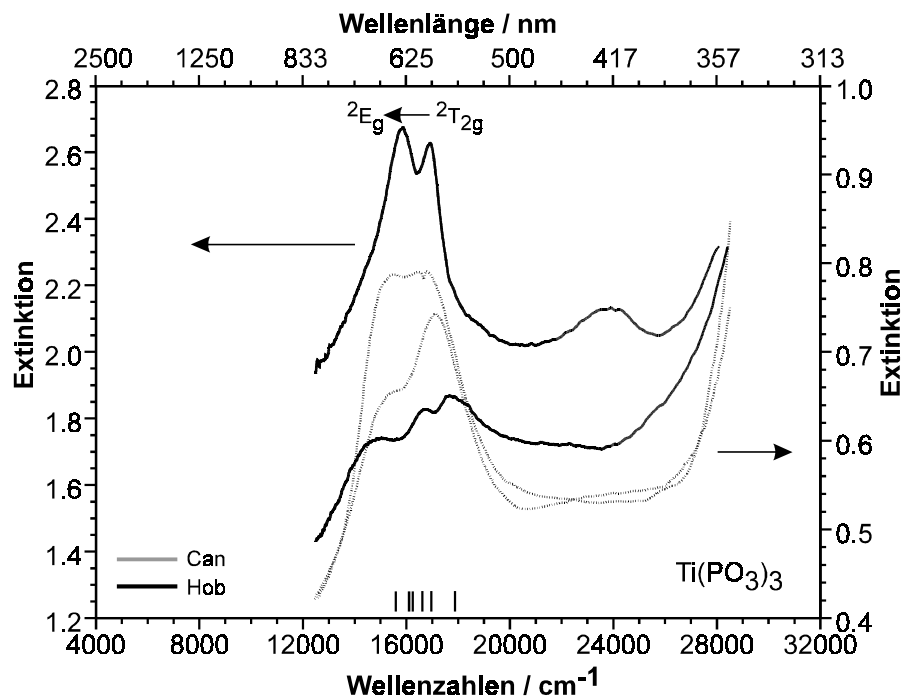


Abbildung 4.4 Elektronenspektren von $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$. Einkristallspektren bei 295 K aus der Messung zweier unterschiedlicher Kristalle bei zwei unterschiedlichen Polarisationsrichtungen. Termsymbole für O_h -Symmetrie der $[\text{TiO}_6]$.

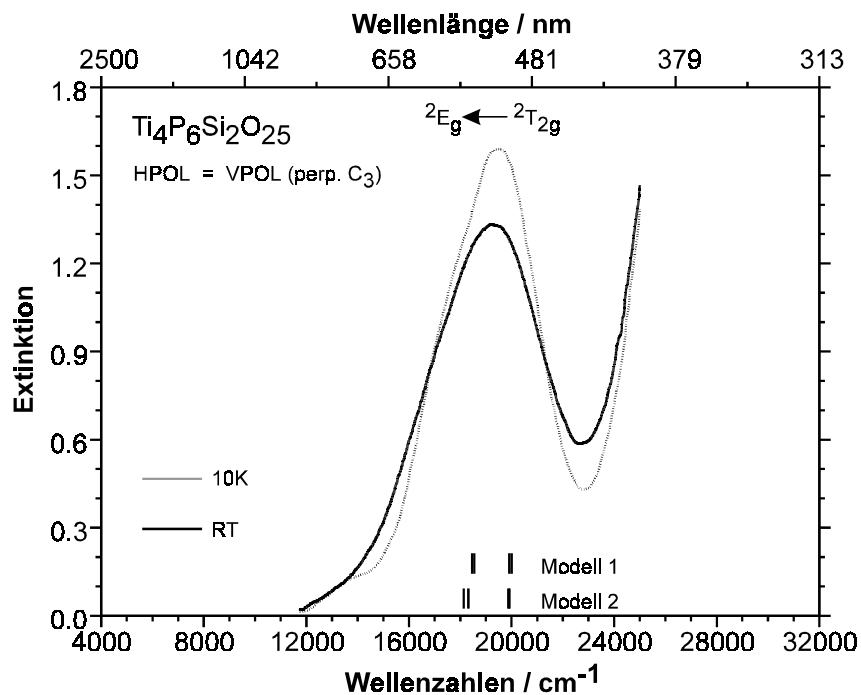


Abbildung 4.5 Elektronenspektren von $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$. Einkristallspektrum (Polarisationsrichtung \perp zur kristallographischen c-Achse) bei 295 K und 10 K. Termsymbole für O_h -Symmetrie der $[\text{TiO}_6]$.

Tabelle 4.2 Beobachtete und berechnete d-d Übergänge für TiPO_4 (eine $[\text{TiO}_6]$ in der asymmetrischen Einheit), $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ (drei $[\text{TiO}_6]$) und $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ (zwei $[\text{TiO}_6]$).

Verbindung	beobachtete d-d Übergänge (cm^{-1})	berechnete d-d Übergänge (cm^{-1})
TiPO_4 (grün)	22000, 15200	22034, 15270, 4103, 3004
$\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ (helblau)	17830, 16920, 16720, 15800, 14500	16919, 16116, 540,395 (Ti1) 17897, 15763, 784, 325 (Ti2) 16773,16268, 627, 334 (Ti3)
$\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ (weinrot)	19700; 17400 ³⁾	20002, 18601, 2879, 2695 (Ti1) ¹⁾ 19991, 18445, 2865, 2586 (Ti2) ¹⁾ 19893, 18354, 1388, 1184 (Ti1) ²⁾ 19812, 18101, 1281, 1026 (Ti(2)) ²⁾

¹⁾ Übergänge für das erste Modell mit $e_{\pi, x} = 0$. ²⁾ Übergänge für das zweite Modell mit $e_{\pi, x} = 0,09 \cdot e_{\sigma}$. ³⁾ Gauss-Fit an die Kurve in Abb. 4.4.

Tabelle 4.3 Beobachtete und berechnete g-Werte für TiPO_4 (eine $[\text{TiO}_6]$ in der asymmetrischen Einheit), $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ (drei $[\text{TiO}_6]$) und $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ (zwei $[\text{TiO}_6]$). g_a, b, c beschreiben g-Tensoren eines Kristalls, während $g_{1, 2, 3}$ "molekulare" g-Werte eines $[\text{TiO}_6]$ bezeichnen.

Verbindung	beobachteter g-Wert	berechneter g-Wert	
TiPO_4	$g_{\text{mittel}} \approx 1,94$ ¹⁾ $g_a = 1,9506(10)$ ²⁾ $g_b = 1,9422(8)$ $g_c = 1,9356(9)$	$g_1 = 1,914$ $g_2 = 1,947$ $g_3 = 1,966$	
$\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$	$g_{\text{mittel}} \approx 1,73$ ³⁾	$g_1 = 1,41$ ⁴⁾ $g_2 = 1,66$ $g_3 = 1,78$	
		Modell 1 ⁶⁾	Modell 2 ⁷⁾
$\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$	$g_a = 1,820(5)$ ⁵⁾ $g_b = 1,850(5)$ $g_c = 1,970(5)$	$g_1 = 1,906, 1,909$ ⁸⁾ $g_2 = 1,920, 1,915$ $g_3 = 1,998, 1,997$	$g_1 = 1,810, 1,800$ ⁸⁾ $g_2 = 1,850, 1,830$ $g_3 = 1,980, 1,970$

¹⁾ Mittlerer g-Wert von TiPO_4 aus Messungen an einem Pulver bei Raumtemperatur ²⁾ Werte aus Einkristallmessungen bei Raumtemperatur ³⁾ Mittlerer g-Wert von $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ aus ESR-Messungen (X-Band) an einem Pulver bei $T \sim 4 \text{ K}$ ⁴⁾ Molekularer g-Wert für $[\text{Ti}(2)\text{O}_6]$ in $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ ⁵⁾ g-Tensor von $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ aus ESR-Messungen an einem Pulver bei $T \sim 90 \text{ K}$ ⁶⁾ Übergänge für Modell 1 berechnet mit $e_{\pi, x} = 0$. ⁷⁾ Übergänge für Modell 2 berechnet mit $e_{\pi, x} = 0,09 \cdot e_{\sigma}$. ⁸⁾ Molekulare g-Werte für $[\text{Ti}(1)\text{O}_6]$ und $[\text{Ti}(2)\text{O}_6]$ in $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$.

Die Temperaturabhängigkeit der ESR-Spektren von TiPO_4 , $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ und $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ ist in grober Übereinstimmung mit der in den optischen Spektren beobachteten Aufspaltung der angeregten Zustände und der danach zu erwartenden Aufspaltung der jeweiligen Grundzustände. Merkbare Besetzung höherer Niveaus des Grundzustandes durch thermische Anregung führt zur Verbreiterung der beobachteten ESR-Signale. Bei einem oktaedrischen Komplex $[\text{TiO}_6]$ (d^1 Elektronenkonfiguration) besetzt das einzige Elektron ein Orbital des t_{2g} Orbitalsatzes. In einem Ligandenfeld von kubischer oder pseudo-kubischer Symmetrie besitzen diese Orbitale nahezu die gleiche Energie. Die geringe Aufspaltung des Grundzustandes führt dazu, daß ESR-Signale nur bei sehr tiefen Temperaturen beobachtet werden. Für $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ legt die durch Aufhebung der Entartung der e_g -Orbitale bedingte, vergleichsweise geringe Aufspaltung der Absorptionsbanden eine noch wesentlich kleinere Aufspaltung des t_{2g} -Orbitalsatzes nahe. Das könnte erklären, warum erst bei 10 K ein ESR-Signal beobachtet wird.

Die für $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ aufgrund einer Aufspaltung der e_g -Orbitale beobachtete, leicht asymmetrische Absorptionsbande legt ebenfalls eine, wenn auch deutlich geringere Aufspaltung des t_{2g} -Satzes nahe. Damit in Einklang steht die Beobachtung, daß für das Silicophosphat nur bei Temperaturen unterhalb von ca. 90 K ein ESR-Signal beobachtet wird und nicht schon bei Raumtemperatur. Die große Aufspaltung des e_g -Satzes in TiPO_4 hingegen sollte mit einer deutlichen Aufspaltung der t_{2g} -Orbitalenergien einhergehen.. Das würde erklären, warum beim Orthophosphat schon bei 295 K und nicht nur bei tieferen Temperaturen ein ESR-Signal gemessen wird.

Für ein d^1 -System in tetragonal verzerrter oktaedrischer Umgebung erwartet man:

$$g_{//} = 2 - \frac{8 \cdot \lambda \cdot k_z^2}{\Delta E(xy)} \quad (4.3)$$

$$g_{\perp} = 2 - \frac{2 \cdot \lambda \cdot k_{xy}^2}{\Delta E(xz, yz)} \quad 1) \quad (4.4)$$

Unter der Annahme einer Spin-Bahn-Kopplungskonstanten $\lambda(\text{Ti}^{3+}) = 125 \text{ cm}^{-1}$ (80% des Wertes des freien Ions) und des Orbital-Reduktionsfaktors $k_z = 0,8$ erhält man $\Delta E(xy) = 10240 \text{ cm}^{-1}$ mit $g_{//} = 1,94$. Bessere Übereinstimmung mit der beobachteten Übergangsenergie

¹⁾ Die Benennung gilt wenn das "molekulare" Koordinatensystem des $[\text{TiO}_6]$ -Komplexes so gewählt wird, daß die x- und y-Achse in Richtung der Halbierenden der Winkel $\angle(\text{O}, \text{Ti}, \text{O})$ liegen.

von 15200 cm^{-1} wird mit $k_z = 0,975$ erreicht. Benutzt man $k_z = 0,975$ und $g_{\perp} = 1,94$ ergibt sich eine Aufspaltung des Grundzustandes von 3800 cm^{-1} für das Orthophosphat. Das ist etwas geringer als die Aufspaltung des angeregten Zustandes.

4.4.2 AOM Berechnungen

Koordinationsgeometrien. In TiPO_4 , $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ und $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ ist Ti^{3+} jeweils durch sechs O^{2-} verzerrt-oktaedrisch koordiniert. Die Abstände reichen dabei von $d_{\max}(\text{Ti}-\text{O}) = 2,12\text{ \AA}$ in TiPO_4 bis $d_{\min}(\text{Ti}-\text{O}) = 1,93\text{ \AA}$ in $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ (vgl. Abb. 4.6 -4.8 u. Tab. 4.4).

In $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ liegen drei kristallographisch unabhängige, isolierte $[\text{TiO}_6]$ vor. Das bedeutet, daß zwischen zwei Ti^{3+} kein gemeinsames, verbrückendes O^{2-} gefunden wird. Alle O^{2-} -Liganden besitzen die Koordinationszahl 2; ein Ti^{3+} und ein P^{5+} . Die angulare Verzerrung der $[\text{TiO}_6]$ ist gering, weniger als 8° . Die radiale Verzerrung, das bedeutet der Unterschied zwischen dem kürzesten und längsten Abstand $d(\text{Ti}-\text{O})$ innerhalb eines Polyeders nimmt zu in der Reihenfolge $[\text{Ti}_3\text{O}_6]$ ($2,021; 2,039\text{ \AA}$) < $[\text{Ti}_1\text{O}_6]$ ($2,008; 2,052\text{ \AA}$) < $[\text{Ti}_2\text{O}_6]$ ($1,993; 2,078\text{ \AA}$).

In $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ teilen zwei kristallographisch unabhängige, chemisch jedoch sehr ähnliche $[\text{TiO}_6]$ eine gemeinsame Oktaederfläche und bilden so $[\text{Ti}_2\text{O}_9]$ -Einheiten. Der Brückenwinkel $\angle(\text{Ti}_1, \text{O}, \text{Ti}_2) = 83,8^\circ$ ist bemerkenswert klein. Die verbrückenden O^{2-} sind durch zwei Ti^{3+} und ein P^{5+} koordiniert, während die terminalen O^{2-} -Liganden die Koordinationszahl 2 ($\text{Ti}^{3+} + \text{P}^{5+}$) besitzen. Die beiden $[\text{TiO}_6]$ zeigen in erster Näherung die Punktsymmetrie C_3 , auch wenn als tatsächliche Lagesymmetrie C_1 gefunden wird.

In TiPO_4 liegt nur eine Art von $[\text{TiO}_6]$ vor. Diese zeigen gestaucht-oktaedrische Geometrie mit vier äquatorialen O^{2-} in einem Abstand von $2,119\text{ \AA}$. Die Entfernung $d(\text{Ti}-\text{O})$ zu den axialen O^{2-} -Liganden beträgt $1,939\text{ \AA}$, bei vernachlässigbarer angularer Verzerrung der $[\text{TiO}_6]$. Die äquatorialen Sauerstoffionen verknüpfen benachbarte $[\text{TiO}_6]$ zu unendlichen Ketten entlang der kristallographischen c-Achse. Der Brückenwinkel $\angle(\text{Ti}, \text{O}, \text{Ti}) = 97,0^\circ$ ist deutlich kleiner als man für sp^2 -hybridisierten Sauerstoff mit der Koordinationszahl 3 ($2\text{ Ti}^{3+} + 1\text{ P}^{5+}$) erwarten könnte. Die axialen O^{2-} besitzen nur die Koordinationszahl 2 ($\text{Ti}^{3+}, \text{P}^{5+}$). In der Äquatorebene der $[\text{TiO}_6]$ wechseln die Winkel $\angle(\text{O}, \text{Ti}, \text{O})$ zwischen $99,3^\circ$ und $80,8^\circ$. Dabei befindet sich der kleinere Winkel zwischen zwei Sauerstoffionen die eine gemeinsame Kante innerhalb der Ketten bilden (vgl. Abb. 4.6).

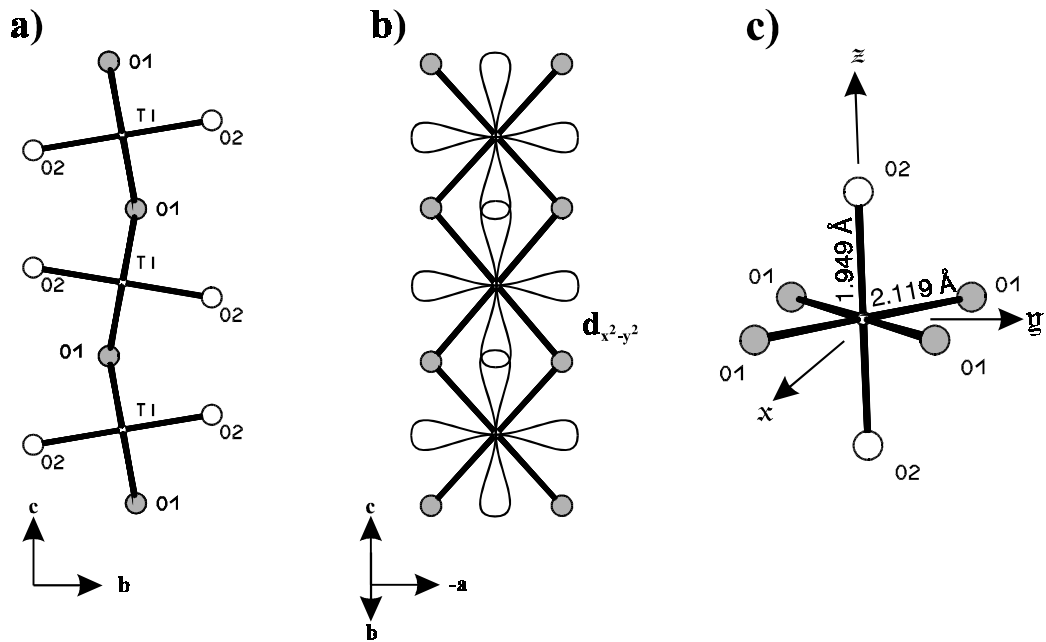


Abbildung 4.6 Geometrie und Verknüpfungsmuster der $[\text{TiO}_6]$ in TiPO_4 . Grau: Sauerstoffatome die zwei Ti^{3+} verknüpfen. a) Projektion // zur Äquatorebene der $[\text{TiO}_6]$; b) Projektion \perp zur Äquatorebene der $[\text{TiO}_6]$ mit Darstellung der $d_{x^2-y^2}$ Orbitale; c) $[\text{TiO}_6]$ -Oktaeder mit "molekularem" Koordinatensystem. Alle Angaben entsprechend den Kristallstrukturdaten (Glaum & Gruhn, 1992).

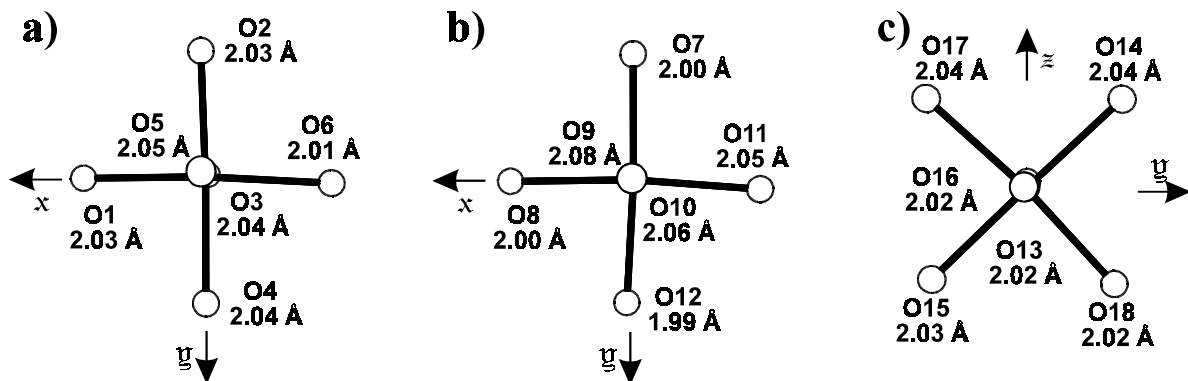


Abbildung 4.7 Geometrie der $[\text{TiO}_6]$ in $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$. a) $[\text{Ti}_1\text{O}_6]$; b) $[\text{Ti}_2\text{O}_6]$; c) $[\text{Ti}_3\text{O}_6]$. Jeweils mit Darstellung der "molekularen" Koordinatensysteme. Alle Angaben entsprechend den Kristallstrukturdaten (Harrison, Gier & Stucky, 1994).

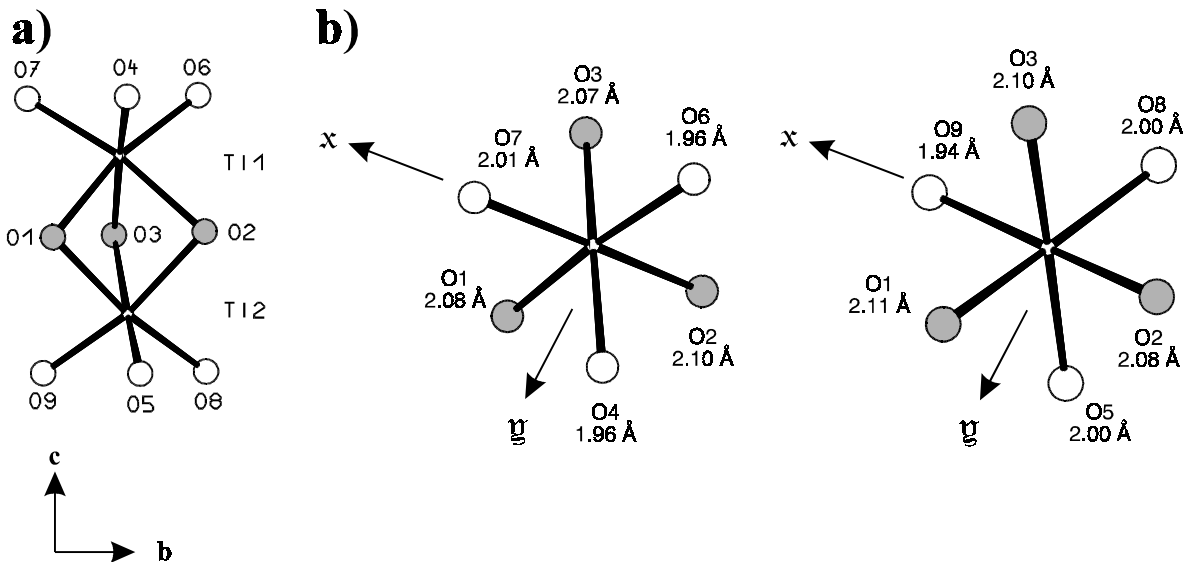


Abbildung 4.8 Geometrie und Verknüpfungsmuster der $[\text{TiO}_6]$ in $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$. Grau: Sauerstoffatome die zwei Ti^{3+} verknüpfen. a) Perspektivische Darstellung der $[\text{Ti}_2\text{O}_9]$ -Gruppen; b) Oktaeder $[\text{Ti}_1\text{O}_6]$ und $[\text{Ti}_2\text{O}_6]$ im "molekularem" Koordinatensystem. Alle Angaben entsprechend den Kristallstrukturdaten (Reinauer, 1998).

Der verwendete AOM Parametersatz. Am Beispiel der Titan(III)-phosphate soll exemplarisch die Vorgehensweise bei der Modellierung der beobachteten Spektren (und g -Werte) unter Verwendung des Computerprogramms *CAMMAG* ausführlich vorgestellt werden.

(i) Zuerst wurde das Spektrum von TiPO_4 unter Berücksichtigung isotroper π -Wechselwirkungen ($e_\pi = 1/4 \cdot e_\sigma$) und zwei unabhängiger e_σ für die Bindungen $\text{Ti}-\text{O}_1$ ($4x$) und $\text{Ti}-\text{O}_2$ ($2x$) berechnet. Mit $e_\sigma(\text{Ti}-\text{O}_2) = 11000 \text{ cm}^{-1}$ und $e_\sigma(\text{Ti}-\text{O}_1) = 7900 \text{ cm}^{-1}$ liesen sich dabei die beiden beobachteten Übergänge im sichtbaren Bereich reproduzieren. In erster Näherung beeinflusst die Variation von $e_\sigma(\text{Ti}-\text{O}_2)$ nur den Übergang bei höherer Energie, während $e_\sigma(\text{Ti}-\text{O}_1)$ die Energie der Bande bei niedrigerer Wellenzahl verändert. Dieses erste Modell liefert allerdings einen sehr stark anisotropen g -Tensor ($g_x = 1,66$, $g_y = 1,91$, $g_z = 1,91$), ein Resultat, das nicht mit dem experimentell beobachteten, nahezu isotropen g -Tensor für TiPO_4 übereinstimmt.

(ii) Im zweiten Schritt wurde dann eine anisotrope π -Wechselwirkung für die $(\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti})$ verbrückenden O^{2-} in die Modellrechnungen eingeführt, durch Verwendung von $e_{\pi,x} < e_{\pi,y} = 1/4 \cdot e_\sigma$. $e_{\pi,x}$ beschreibt dabei die π -Wechselwirkung innerhalb der Ebene die durch das zentrale

Ti^{3+} , das verbrückende O^{2-} und das benachbarte Ti^{3+} definiert ist. $e_{\pi,y}$ gibt die π -Wechselwirkung senkrecht zu dieser Ebene wieder.

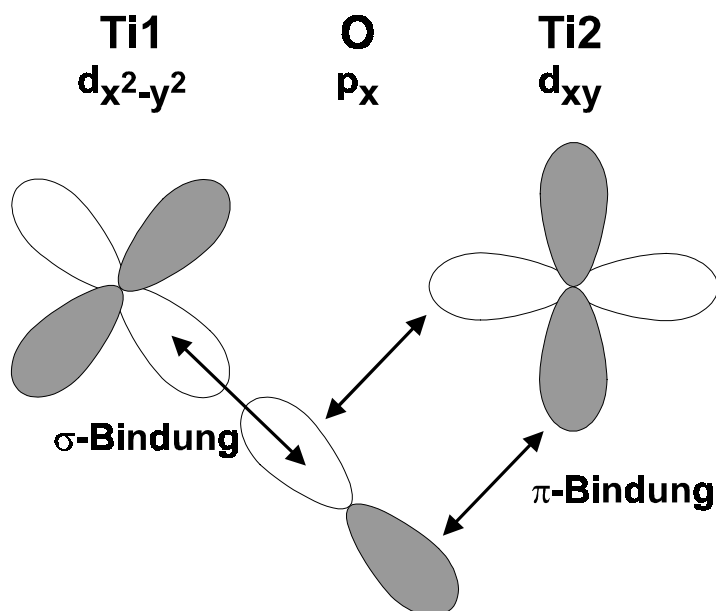


Abbildung 4.9 Schema zur Veranschaulichung der Konkurrenz zwischen d_{xy} und $d_{x^2-y^2}$ Orbitalen an benachbarten Ti^{3+} bei der Ausbildung einer σ - bzw. π -Bindung zu einem p-Orbital am Brückensauerstoff.

Für jeden gewählten Wert eines Faktors f ($e_{\pi,x} = f e_{\sigma}$; $0,01 < f < 0,25$) läßt sich ein Paar $e_{\sigma}(\text{Ti-O}2)$ und $e_{\sigma}(\text{Ti-O}1)$ finden, das die Modellierung der beobachteten Übergänge im sichtbaren Bereich in guter Übereinstimmung mit dem Experiment gestattet. Allerdings ergaben sich nur für $f \leq 0,17$ genügend hohe Aufspaltungen des T_{2g} -Grundzustandes um die experimentell beobachteten g-Werte richtig wiederzugeben. In den Rechnungen wurde weiterhin gefunden, daß die Verringerung von f eine Erniedrigung des Verhältnisses $e_{\sigma}(\text{Ti-O}1) / e_{\sigma}(\text{Ti-O}2)$ von 0,718 ($f = 0,25$) nach 0,643 ($f = 0,04$) bewirkt. Das hat zur Folge, daß der Exponent x zur Beschreibung der Proportionalität zwischen e_{σ} und $d(\text{Ti-O})$ an den jeweils verwendeten Wert von f angepaßt werden muß, um die beobachteten Übergänge bestmöglich zu modellieren. Die Differenz $e_{\sigma}(\text{Ti-O}1) - e_{\sigma}(\text{Ti-O}2) = 3120 \text{ cm}^{-1}$ ist dagegen nahezu unabhängig von f .

(iii) Im dritten Näherungsschritt wurden neben TiPO_4 auch die Spektren von $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ berücksichtigt, die sich aus einer Überlagerung von je zwei Übergängen in die E_g -Zustände der drei kristallographisch unabhängigen Ti^{3+} ergeben. Dabei kann man erwarten, daß die

Aufspaltung der E_g -Zustände in der Reihenfolge der radialen Verzerrung der $[\text{TiO}_6]$ zunimmt ($[\text{Ti}_3\text{O}_6] < [\text{Ti}_1\text{O}_6] < [\text{Ti}_2\text{O}_6]$). Die höchste beobachtete Übergangsenergie bei $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ sollte deshalb einem d-d Übergang am Ti2 zuzuordnen sein, da dieses die größte radiale Verzerrung aufweist ($d_{\min}(\text{Ti}_2\text{-O}) = 1,99 \text{ \AA}$; $d_{\max}(\text{Ti}_2\text{-O}) = 2,08 \text{ \AA}$). Um die beobachteten Absorptionsbanden von $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ in den Modellrechnungen reproduzieren zu können, mußte $e_\sigma = 8960 \text{ cm}^{-1}$ für den kürzesten Abstand $d_{\min}(\text{Ti}_2\text{-O})$ im Koordinationspolyeder $[\text{Ti}_2\text{O}_6]$ gesetzt werden. Um Konsistenz zwischen den e_σ und den Bindungslängen in TiPO_4 und $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ herzustellen, wurden der Exponent x anhand der Gleichungen 4.5 - 4.7 bestimmt. Es ergibt sich damit $x = 4,54$. Wegen der verschiedenen Unsicherheiten in dieser Vorgehensweise, besonders auch der Annahme von $e_\pi = 1/4 \cdot e_\sigma$ muß aber darauf hingewiesen werden, daß es sich bei dieser Eingrenzung der Proportionalität zwischen e_σ und $d(\text{Ti-O})$ nur um eine Abschätzung handelt. Es ist allerdings zufriedenstellend, daß der für die Anpassung am besten geeignete Wert von $x = 4,5$ nahe bei der Abhängigkeit d^{-5} liegt, die allgemein benutzt wird um e_σ als Funktion von $d(\text{Ti-O})$ darzustellen.

$$e_\sigma(\text{Ti-O}_2, \text{TiPO}_4) - e_\sigma(\text{Ti-O}_1, \text{TiPO}_4) = 3120 \text{ cm}^{-1} \quad (4.5)$$

$$e_\sigma(\text{Ti-O}_2, \text{TiPO}_4) : e_\sigma(\text{Ti-O}_1, \text{TiPO}_4) = d^x(\text{Ti-O}_2, \text{TiPO}_4) : d^x(\text{Ti-O}_1, \text{TiPO}_4) \quad (4.6)$$

$$e_\sigma(\text{Ti-O}_2, \text{TiPO}_4) : e_\sigma(\text{Ti}_2\text{-O}_{13}, \text{Ti}(\text{PO}_3)_3) = d^x(\text{Ti-O}_2, \text{TiPO}_4) : d^x(\text{Ti}_2\text{-O}_{12}, \text{Ti}(\text{PO}_3)_3) \quad (4.7)$$

Mit $e_\sigma(\text{Ti-O}_2, \text{TiPO}_4) = 9900 \text{ cm}^{-1}$ und $e_\sigma(\text{Ti-O}_1, \text{TiPO}_4) = 6800 \text{ cm}^{-1}$, $f = 0,164$ und $e_\sigma(\text{Ti}_2\text{-O}_{13}, \text{Ti}(\text{PO}_3)_3) = 8960 \text{ cm}^{-1}$ lassen sich die beobachteten Übergänge für TiPO_4 und $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ im sichtbaren Bereich des Lichtes sowie der g-Tensor von TiPO_4 gut reproduzieren.

(iv) Schließlich ist es möglich, das entwickelte Modell, das auf a) $e_\sigma \approx d(\text{Ti-O})^{-4,54}$, b) $e_\pi(\text{O, terminal}) = 1/4 \cdot e_\sigma$, c) $e_\pi(\text{O, verbrückend}) < 1/4 \cdot e_\sigma$ und d) $e_\sigma(\text{Ti-O}; 2,00 \text{ \AA}) = 8757 \text{ cm}^{-1}$ beruht, zu überprüfen. Hierzu werden die Energieniveaus für die Ti^{3+} in $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ berechnet, wobei einzig die Anisotropie der π -Wechselwirkung (Koeffizient f) zwischen Ti^{3+} und den verbrückenden Sauerstoffatomen als Variable zugelassen wird. Auf diesem Weg (Modell 1) erhält man mit $e_{\pi,x} = 0$ ($f = 0$) eine akzeptable Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten d-d Übergängen und g-Werten (Tabelle 4.2 und 4.3). Eine etwas bessere Anpassung (Modell 2) der g-Werte erhält man mit $e_{\pi,x} = 0,09 \cdot e_\sigma$ ($f = 0,09$). Um

in diesem Modell auch die Lage der d-d Übergänge anzupassen mußten die e_{σ} von Ti₄P₆Si₂O₂₅ 10% größer gewählt werden, als es nach der Beziehung $e_{\sigma} \approx d(\text{Ti-O})^{-4,54}$ zu erwarten gewesen wäre ($e_{\sigma}(\text{Ti2-O9, Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}) = 11200 \text{ cm}^{-1}$ anstatt 10185 cm^{-1})

Tabelle 4.4 AOM Parameter und Bindungsverhältnisse in TiPO₄ (ein [TiO₆]-Polyeder in der asymmetrischen Einheit), Ti(PO₃)₃ (drei [TiO₆]) und Ti₄P₆Si₂O₂₅ (zwei [TiO₆]).

Verbindung	Liganden ¹⁾	d(Ti-O) [Å]	e_{σ} [cm ⁻¹]	$e_{\pi,y}$ [cm ⁻¹]	$e_{\pi,x}$ [cm ⁻¹]
TiPO ₄	4 O ²⁻ (verbrückend)	2,12	6800	1700	1088 ²⁾
[TiO ₆]	2 O ²⁻ (terminal)	1,95	9900	2475	2475
Ti(PO ₃) ₃	6 O ²⁻ (terminal)	1,99 bis 2,08	8960 ³⁾	2240	2240
[TiO ₆]					
Ti ₄ P ₆ Si ₂ O ₂₅	3 O ²⁻ (verbrückend)	2,07 bis 2,11	7530 bis 6903 ⁴⁾	1883 bis 1726 ⁴⁾	0 ⁴⁾
[TiO ₆]			8265 bis 7578 ⁵⁾	2066 bis 1895 ⁵⁾	744 bis 682 ⁵⁾
	3 O ²⁻ (terminal)	1,94 bis 2,01	10203 bis 8605 ⁴⁾	2551 bis 2151 ⁴⁾	2551 bis 2151 ⁴⁾
			11200 bis 9446 ⁵⁾	2800 bis 2362 ⁵⁾	2800 bis 2362 ⁵⁾

¹⁾ Nur O²⁻ die zwei Ti³⁺ verknüpfen, werden als "verbrückend" angesehen, während solche mit einer Koordinationszahl von 2 (Ti + P) "terminal" sind in Bezug auf die Verknüpfung von [TiO₆]. ²⁾ $e_{\pi,x} = 0,16 \cdot e_{\sigma}$
³⁾ Die e_{σ} für Ti(PO₃)₃ sind mit denen von TiPO₄ über die empirisch abgeleitete Beziehung $e_{\sigma} \sim d(\text{Ti-O})^{-4,54}$ verknüpft. ⁴⁾ Modell 1: Die e_{σ} für Ti₄P₆Si₂O₂₅ sind mit denen von TiPO₄ und Ti(PO₃)₃ über die empirisch abgeleitete Beziehung $e_{\sigma} \sim d(\text{Ti-O})^{-4,54}$ verknüpft; $e_{\pi,x}(\text{verbrück.}) = 0$, $e_{\pi,y}(\text{verbrück.}) = 0,25 \cdot e_{\sigma}$, $e_{\pi,x}(\text{term.}) = 0,25 \cdot e_{\sigma}$, $e_{\pi,y} = 0,25 \cdot e_{\sigma}$. ⁵⁾ Modell 2: Die e_{σ} für Ti₄P₆Si₂O₂₅ sind proportional zu $d(\text{Ti-O})^{-4,54}$ aber nicht mit denen von TiPO₄ und Ti(PO₃)₃ verknüpft; $e_{\pi,x}(\text{verbrück.}) = 0,09 \cdot e_{\sigma}$, $e_{\pi,y}(\text{verbrück.}) = 0,25 \cdot e_{\sigma}$, $e_{\pi,x}(\text{term.}) = 0,25 \cdot e_{\sigma}$, $e_{\pi,y} = 0,25 \cdot e_{\sigma}$.

Zusammenfassung. Wie die vorstehenden Abschnitte zeigen, ist im Rahmen des AOM eine Berechnung der d-Elektronenniveaus für Ti³⁺ in TiPO₄, Ti(PO₃)₃ und Ti₄P₆Si₂O₂₅ in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten möglich. Bei diesen chemisch eng verwandten Titan(III)-phosphaten ist offenbar eine Übertragung der AOM Parameter von einer Verbindung auf die nächste möglich. Die Aufspaltung des E_g-Zustandes ist direkt mit der radialen Verzerrung der [TiO₆] korreliert. Der Zusammenhang wird durch die Beziehung $e_{\sigma} \approx d(\text{Ti-O})^{-4,54}$ zwischen der Stärke der σ -Wechselwirkung und dem Abstand d(Ti-O) gut wiedergegeben. Für weniger detaillierte Betrachtungen, auch bei anderen d-Elektronenkonfigurationen, sollte allerdings weiterhin die üblicherweise verwendete d⁵ Abhängigkeit benutzt werden.

Aus einem Vergleich der beobachteten Aufspaltung des Grundzustandes mit den entsprechenden Werten aus den Modellrechnungen kann auf die Anisotropie der π -Wechselwirkung zwischen Ti^{3+} und verbrückenden O^{2-} geschlossen werden. Diese Anisotropie erscheint verständlich aufgrund der Konkurrenz zwischen einer σ -Wechselwirkung des Orbitals d_{xy} an Ti1 mit $p_{x(y)}$ am verbrückenden O^{2-} und einer π -Wechselwirkung von $d_{x^2-y^2}$ an Ti2 mit demselben p-Orbital (vgl. Abb. 4.9). Qualitativ kann die geschwächte π -Bindung zwischen einem (zwei Metallionen) verbrückenden O^{2-} und den Metallzentren auch verstanden werden, wenn man dem O^{2-} eine sp^2 -Hybridisierung (Koordinationszahl 3: 2 Ti^{3+} + 1 P^{5+}) zuordnet. Hierdurch verbleibt nur noch senkrecht zur Ebene (Ti1, O, Ti2) ein p-Orbital für die π -Wechselwirkung zwischen Ti^{3+} und O^{2-} . Im Falle der $[\text{Ti}^{3+}\text{O}_6]$ in TiPO_4 , $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ und $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ führt die Stärkung der π -Wechselwirkung (Übergang von TiPO_4 und $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ mit 4 bzw. 3 verbrückenden O^{2-} nach $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ mit isolierten $[\text{Ti}^{3+}\text{O}_6]$) zu einem deutlichen Absinken des Ligandenfeldparameters $10Dq$.

Ein ähnlicher Effekt ist aus dem Ligandenverhalten von Pyridin schon lange bekannt (Gade, 1998).

In diesem Zusammenhang erscheint auch erwähnenswert, daß schon vor einigen Jahren (Reinen, 1965) die Konkurrenz zwischen Ni^{2+} und benachbarten fünf- bzw. sechswertigen Kationen um die p-Orbitale von verbrückenden O^{2-} in geordneten Perowskiten $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/2}\text{A}_{1/2})\text{O}_3$ oder $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{B}_{2/3})\text{O}_3$ (A^{6+} : W, U, Te; B^{5+} : Nb, Ta, Sb) zur Erklärung der unerwarteten Variabilität der Farbe dieser Verbindungen herangezogen wurde.

In den folgenden Abschnitten soll gezeigt werden, daß im Rahmen des AOM unter Berücksichtigung der realen Kristallstruktur (im Unterschied zu Koordinationspolyedern mit idealisierter Geometrie und Symmetrie) und der Verknüpfungsverhältnisse der $[\text{MO}_x]$ im Kristall tatsächlich eine Modellierung der sehr unterschiedlichen Absorptionsspektren von verschiedenen wasserfreien Phosphaten dreiwertiger Kationen möglich ist.

4.5 UV/vis-Spektren der Tris(metaphosphate) $M(\text{PO}_3)_3$ ($M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Mo}$)

Am Beispiel der Titan(III)-phosphate konnte die Anisotropie im Koordinationsverhalten von verbrückenden O^{2-} nachgewiesen werden. Es erscheint daher angebracht, im Rahmen einer systematischen Untersuchung zuerst einmal die Absorptionsspektren von Metall(III)-tris(metaphosphaten) $M(\text{PO}_3)_3$ ($M^{3+} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Mo}$) zu behandeln. In diesen liegen, wie für $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ bereits beschrieben, nur isolierte $[\text{MO}_6]$ vor. Sauerstoffionen in der Koordinationssphäre der M^{3+} besitzen die Koordinationszahl 2 (ein M^{3+} und ein P^{5+}). Gemäß den Modellvorstellungen ergeben sich einfache Bindungsverhältnisse (vgl. Abschn. 4.3). Die Wechselwirkung zwischen M^{3+} und den sechs umgebenden O^{2-} werden durch sechs e_σ und sechsmal zwei e_π ($e_{\pi,x}$, $e_{\pi,y}$) beschrieben. Zur Verkleinerung der Anzahl von Variablen wird angenommen, daß die e_σ proportional zu $d(\text{M}-\text{O})^{-5,00}$ sind und daß für jeden Liganden gilt $e_{\pi,x} = e_{\pi,y} = 1/4 \cdot e_\sigma$. Für die interelektronischen Abstoßungsparameter (B, C) und den Spin-Bahn-Kopplungsparameter ζ in den Modellrechnungen werden Werte verwendet, die 80% derjenigen der freien gasförmigen Ionen betragen. Zur Anpassung der beobachteten Spektren in den Modellrechnungen bleibt dann nur noch die Variation von $e_{\sigma,\text{max}}$, der zum kürzesten Abstand $d(\text{M}-\text{O})$ gehörenden σ -Wechselwirkungsenergie.

Für $\text{V}(\text{PO}_3)_3$ ergibt sich gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Übergängen (vgl. Abb. 4.10 u. Tab. 4.5). Das Fehlen von spin-verbotenen Übergängen in den Spektren¹ gestattet keine weitergehende Verfeinerung des Modells, wie z. B. eine experimentelle Überprüfung von B und C. Ungewöhnlich ist, daß auch der Übergang ${}^3\text{A}_{2g} \leftarrow {}^3\text{T}_{1g}$ beobachtbar ist und nicht durch Charge-Transfer-Übergänge verdeckt ist.

Auch für $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ (vgl. Abb. 4.11 u. Tab. 4.5) liefert die Modellierung eine gute Beschreibung des beobachteten Spektrums. Ordnet man die ganz schwache Unregelmäßigkeit bei ca. 15000 cm^{-1} im Bandenmaximum des Überganges ${}^4\text{T}_{1g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$ einer Wechselwirkung zwischen dem spinerlaubten ${}^4\text{T}_{1g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$ und dem spinverbotenen ${}^2\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$ Übergang zu (Fano-Antiresonanz), dann kann die Lage des letzteren mit einer Trees-Korrektur (Lee & Freed, 1982) von 140 cm^{-1} angepaßt werden.

1) Die Spektren dieser Arbeit sind entsprechend ihrer Herkunft mit Gi (Remissionsmessungen in Gießen, Gerät: Zeiss PMQ-2), Mr (Remissionsmessungen in Marburg, Zeiss DMR-21), Ho (Einkristallmessungen in Hobart, Gerät: Cary-5) bzw. Can (Einkristallmessung in Canberra mit einem Mikrospektrometer (Krausz, 1993)) gekennzeichnet.

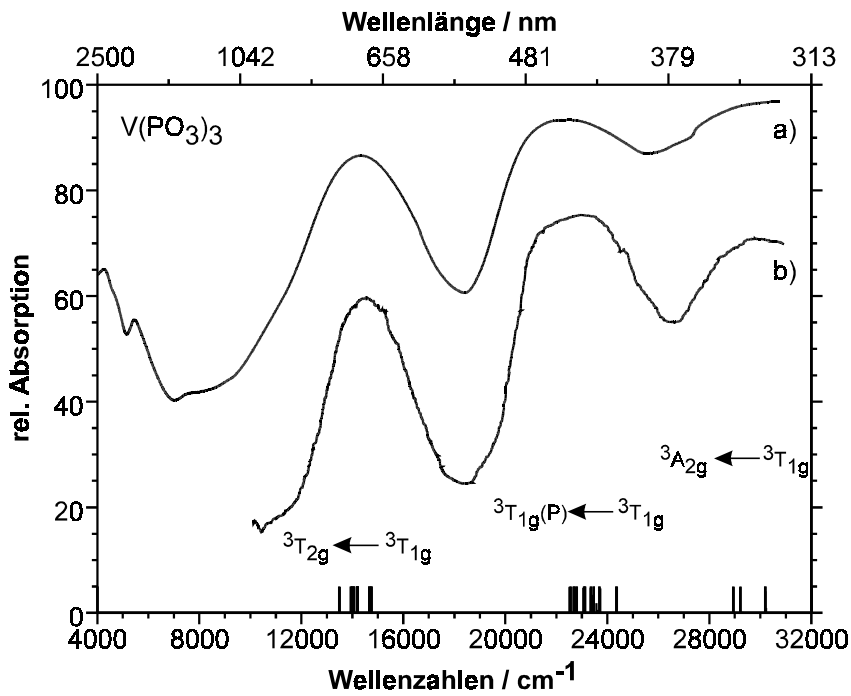


Abbildung 4.10 Elektronenspektren von $V(PO_3)_3$. a) eigene Messung (Gi) am Pulver bei 295 K, b) Spektrum aus der Literatur (Tofield et al., 1975). Die Striche am unteren Rand markieren die berechneten Übergänge. Termsymbole für O_h -Symmetrie der $[VO_6]$.

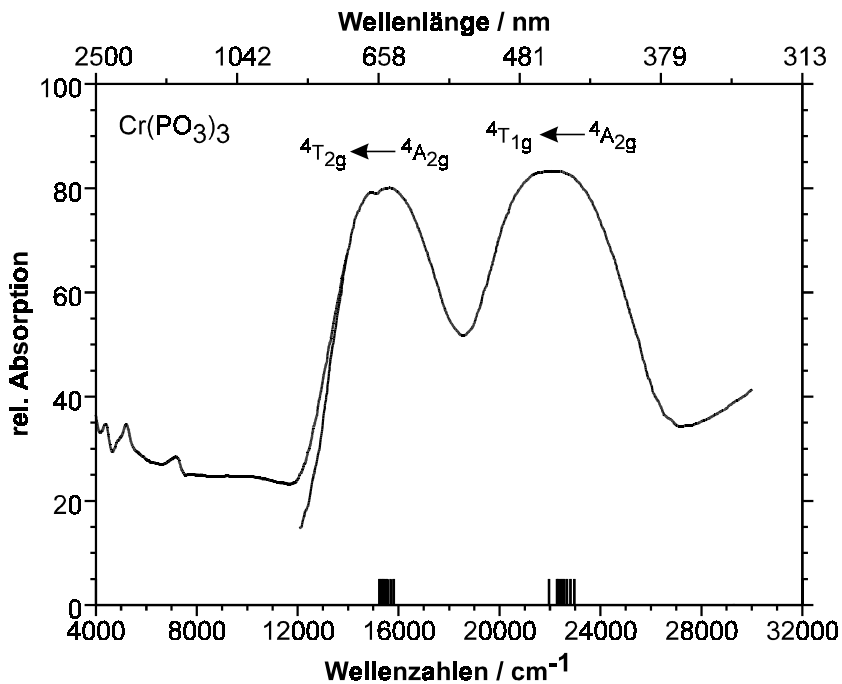


Abbildung 4.11 Elektronenspektrum von $Cr(PO_3)_3$. Messung (Mr) am Pulver 295 K. Die Striche am unteren Rand markieren die berechneten Übergänge. Termsymbole für O_h -Symmetrie der $[CrO_6]$.

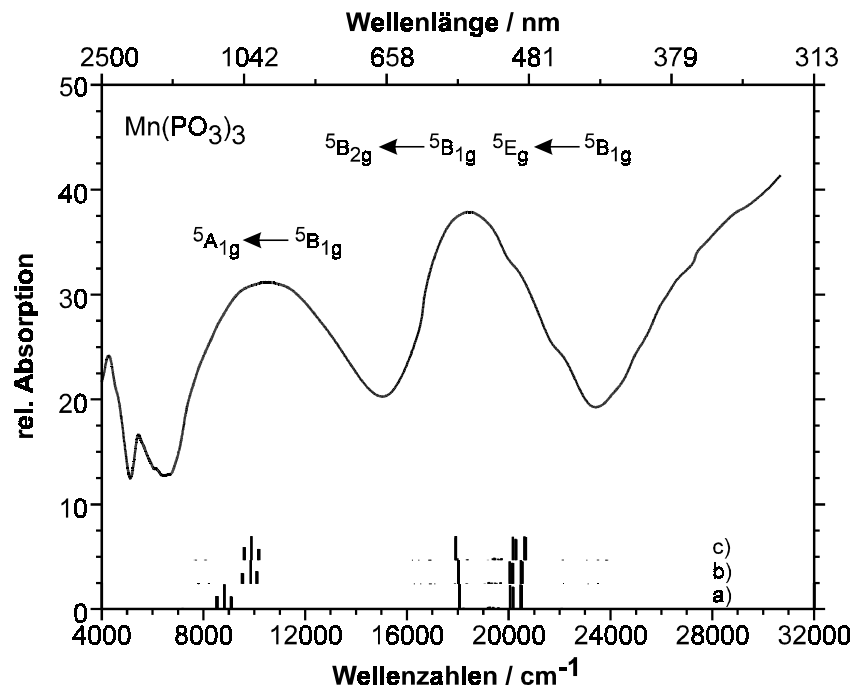


Abbildung 4.12 Elektronenspektrum von $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$. Messung (Gi) am Pulver bei 295 K. Die Striche am unteren Rand markieren die berechneten Übergänge. a) Modellierung mit $e_\sigma \sim d(\text{M}-\text{O})^{-5,0}$, ohne e_{ds} b) Modellierung mit $e_\sigma \sim d(\text{M}-\text{O})^{-5,0}$ und $e_{ds} = 0,40 \cdot e_\sigma$ c) Modellierung mit $e_\sigma \sim d(\text{M}-\text{O})^{-6,0}$, ohne e_{ds} . Termsymbole für D_{4h} -Symmetrie der $[\text{MnO}_6]$.

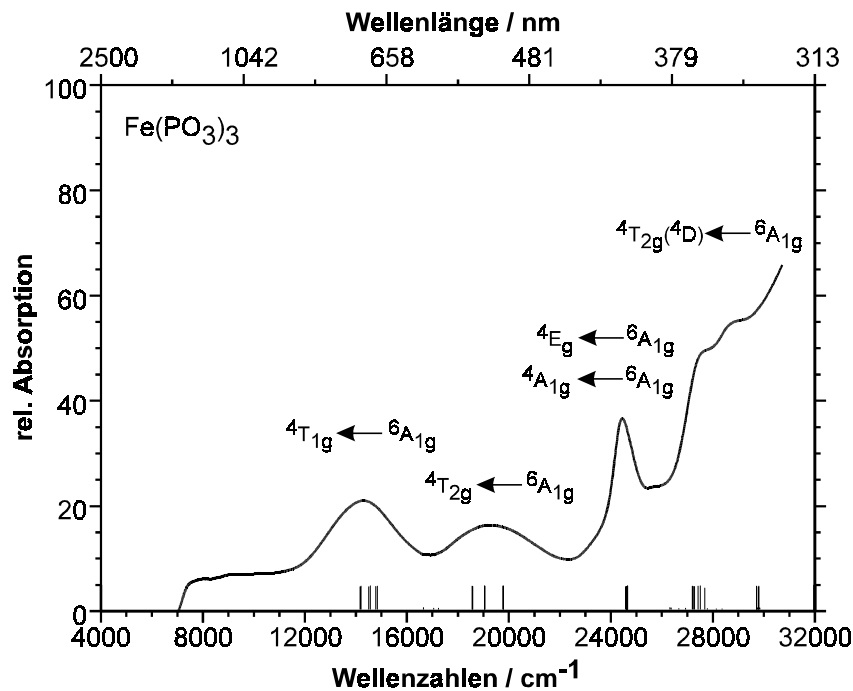


Abbildung 4.13 Elektronenspektrum von $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$. Messung (Gi) am Pulver 295 K. Die Striche am unteren Rand markieren die berechneten Übergänge. Termsymbole für O_h -Symmetrie der $[\text{FeO}_6]$.

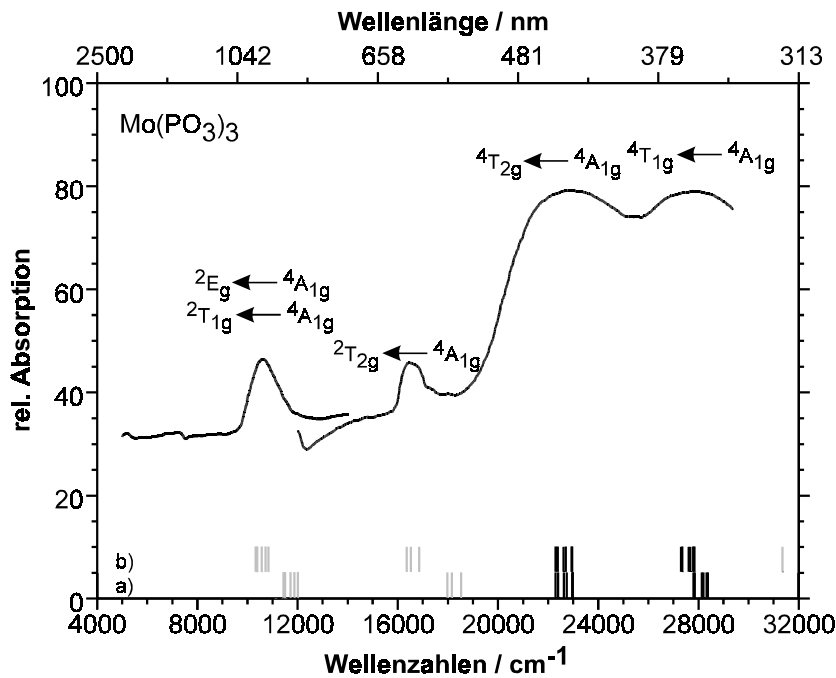


Abbildung 4.14 Elektronenspektrum von $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$. Messung (Mr) am Pulver 295 K. Die Striche am unteren Rand markieren die berechneten Übergänge a) Modellrechnung mit $\beta = 0,80$; b) Modellrechnung mit $\beta = 0,70$. Termsymbole für O_h Symmetrie der $[\text{MoO}_6]$.

Das Auftreten von zwei deutlich getrennten Banden, sowie die Strukturierung der Bande bei ca. 19000 cm^{-1} im Absorptionsspektrum von $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ reflektieren die verzerrt-oktaedrische Koordination von Mn^{3+} durch sechs O^{2-} . Die Modellrechnungen sprechen dabei eindeutig für die in Abb. 4.12 und Tab. 4.5 gegebene Zuordnung der Banden. Eine sinnvolle Anpassung des Spektrums unter der Annahme, daß die beiden Banden den Übergängen ${}^5\text{B}_{2g} \leftarrow {}^5\text{B}_{1g}$ und ${}^5\text{E}_g \leftarrow {}^5\text{B}_{1g}$ (Spaltterme von ${}^5\text{T}_{2g}$) zuzuordnen sind, ist nicht möglich. Im übrigen deckt sich die hier gegebene Interpretation mit den Angaben (Köhler, 1978) für verschiedene Fluoromanganate(III). Bei der Modellierung der Übergänge in Rechnungen mit *CAMMAG* fällt auf, daß die korrekte Wiedergabe des Abstandes zwischen den beiden Banden bei 11100 cm^{-1} und 20000 cm^{-1} nur unter Verwendung modifizierter Parameter möglich ist. Die Energie des Übergangs ${}^5\text{A}_{1g} \leftarrow {}^5\text{B}_{1g}$, bestimmt durch die energetische Lage des d_{z^2} -Orbitals, kann durch Verwendung von $e_\sigma \sim d(\text{Mn-O})^{-6,0}$ oder durch Berücksichtigung einer Konfigurationswechselwirkung ("d-s mixing") (Riley, 1998) unter Beibehaltung von $e_\sigma \sim d(\text{Mn-O})^{-5,0}$ angepaßt werden. Die Stabilisierung des d_{z^2} -Orbitals durch "d-s mixing" mit $e_{ds} = 0,80 \cdot e_\sigma$ beträgt dann ca. 2000 cm^{-1} . Es kann nicht entschieden werden, ob es sich bei der

Strukturierung der Bande bei 20000 cm^{-1} um niedersymmetrische Komponenten handelt, oder ob sich hier spinverbotene Übergänge andeuten.

Tabelle 4.5 Beobachtete und mit CAMMAG berechnete d-d Übergänge für $M(\text{PO}_3)_3$, $M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Mo}$, (drei $[\text{MO}_6]$ -Polyeder in der asymmetrischen Einheit). Vgl. zur Parametrisierung Tabelle 4.6.

Verbindung	Farbe	beobachtete d-d Übergänge [cm^{-1}]	berechnete d-d Übergänge [cm^{-1}]
$\text{V}(\text{PO}_3)_3$ ¹⁾	hellgrün	14450 ${}^3\text{T}_{2g} \leftarrow {}^3\text{T}_{1g}$	13480 - 14400
		22850 ${}^3\text{T}_{2g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{T}_{1g}$	22510 - 24020
		29850 ${}^3\text{A}_{2g} \leftarrow {}^3\text{T}_{1g}$	28940 - 29490
$\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ ¹⁾	hellgrün	15350 ${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$	15220 - 15790
		22850 ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$	21940 - 22950
$\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ ²⁾	rotviolett	11100 ${}^5\text{A}_{1g} \leftarrow {}^5\text{B}_{1g}$	8850 ³⁾ , 10500 - 11200 ⁴⁾
		18800 ${}^5\text{B}_{2g} \leftarrow {}^5\text{B}_{1g}$	18100 ³⁾ , 18000 - 18060 ⁴⁾
		21000 ${}^5\text{E}_g \leftarrow {}^5\text{B}_{1g}$	20300 ³⁾ , 20100 - 20600 ⁴⁾
$\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ ¹⁾	farblos	14300 ${}^4\text{T}_{1g} \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}$	14090 - 14767
		19400 ${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}$	18485 - 19693
		24500 ${}^4\text{A}_{1g}, {}^4\text{E}_g \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}$	24483 - 24564
		27600, 28800 ${}^4\text{T}_{2g}(\text{D}) \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}$	27088 - 29687
$\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$ ¹⁾	gelb	10600 ${}^2\text{T}_{1g}, {}^2\text{E}_g \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$	11425 - 11996 ⁵⁾ , 10319 - 10823 ⁶⁾
		16500 ${}^2\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$	17972 - 18520 ⁵⁾ , 16351 - 16848 ⁶⁾
		23000 ${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$	22291 - 23333 ⁵⁾ , 22297 - 23318 ⁶⁾
		28000 ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$	27808 - 28992 ⁵⁾ , 27312 - 28482 ⁶⁾

¹⁾ Termsymbole für O_h Symmetrie der $[\text{MO}_6]$; ²⁾ Termsymbole für D_{4h} Symmetrie der $[\text{MnO}_6]$ ³⁾ Rechnung ohne ds-Mixing ⁴⁾ Rechnung mit $e_{ds} = 0,80 \cdot e_{\sigma}$ ⁵⁾ Berechnung mit B, C und ξ 80% der Werte des freien Ions; ⁶⁾ Berechnung mit experimentell bestimmtem $B = 0,70 \cdot B_0$; C und ξ sind entsprechend gewählt.

Im Remissionsspektrum von $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ (farblos) sind in Übereinstimmung mit der visuellen Wahrnehmung nur schwache, allerdings trotzdem gut erkennbare Absorptionsbanden zu beobachten (Abb. 4.13). Diese Beobachtung steht in Einklang mit dem "Spin-Verbot" für Übergänge aus dem ${}^6\text{A}_{1g}$ Grundzustand in angeregte Quartett- bzw. Dublett-Zustände. Aufgrund der Zahl der beobachteten Banden erscheint für $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ eine Anpassung des Spektrums durch gleichzeitige Variation von $e_{\sigma, \max}$ (unter Verwendung der bereits mehrfach genannten zusätzlichen Annahmen für die weiteren e_{σ} sowie die e_{π}) und B möglich. Das in

den Berechnungen verwendete Verhältnis $C/B = 4,73$ entspricht dem des freien gasförmigen Fe^{3+} (Sutton, 1965). Der so erhaltene Wert $B = 730 \text{ cm}^{-1}$ beträgt 72% von B_0 (Sutton, 1965).

Die Zuordnung der Banden ist in Abb. 4.13 und Tabelle 4.5 gegeben und stimmt mit den Angaben für $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ und $[\text{FeF}_6]^{3-}$ überein (Jørgensen, 1962). Die Strukturierung des Spektrums bei $27600/28800 \text{ cm}^{-1}$, im steilen Anstieg zum UV hin, sollte anhand der Modellrechnungen zum Übergang ${}^4\text{T}_{2g}({}^4\text{D}) \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}$ gehören.

Im Falle von $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$ liefert die Anpassung des Spektrums mit interelektronischen Abstoßungsparametern, die 80% der Werte des freien Mo^{3+} betragen, kein befriedigendes Ergebnis. Zwar können die spinerlaubten Banden nachvollzogen werden (Abb. 4.14), die sehr schön erkennbaren spinverbotenen Übergänge bei 10600 und 16500 cm^{-1} stehen aber nicht in Einklang mit den Modellrechnungen. Vollständige Übereinstimmung von beobachteten und berechneten Übergängen ergibt sich bei Verwendung von $B = 0,70 \cdot B_0$, wie aus einer graphischen Auswertung des Spektrums erhalten wird sowie entsprechender Wahl von C ($C/B = 5,25$ und $\xi = 560 \text{ cm}^{-1}$).

Tabelle 4.6 AOM Parameter zur Modellierung der d-d Übergänge in den Metaphosphaten $\text{M}(\text{PO}_3)_3$, $\text{M} = \text{V}$, Cr , Mn , Fe , Mo , mit CAMMAG.

Verbindung	$d(\text{M}-\text{O}) [\text{Å}]^1$	$B, C [\text{cm}^{-1}]^2$	$e_\sigma [\text{cm}^{-1}]^3$	$e_{\pi,\text{iso}} [\text{cm}^{-1}]^4$
$\text{V}(\text{PO}_3)_3$	1,93 bis 2,01 ⁵⁾	690, 3300	8500 bis 6981	2125 bis 1741
$\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$	1,93 bis 1,98 ⁶⁾	736, 2723	8500 bis 7420	2125 bis 1853
$\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ ¹⁰⁾	1,88, 1,91, 2,16 je $2x$ ⁷⁾	912, 2918	9400, 8666, 4690	2350, 2162, 1175
$\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$	1,92 bis 2,05 ⁸⁾	835 ¹¹⁾ , 3265	7450 bis 5421	1863 bis 1355
$\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$	2,05 bis 2,11 ⁹⁾	490, 2562 ¹²⁾	12500 bis 10932 ¹²⁾	3000 bis 2736 ¹²⁾
		440, 2310 ¹³⁾	12500 bis 10932 ¹³⁾	3000 bis 2736 ¹³⁾

¹⁾ Die M^{3+} sind jeweils durch sechs terminale O^{2-} koordiniert. ²⁾ In allen Fällen wurde $\beta = B/B_0 = 0,8$ angenommen. Das Verhältnis C/B entspricht dem des freien Ions (Figgis, 1986). ³⁾ Die e_σ sind proportional $d(\text{M}-\text{O})^{-5}$. ⁴⁾ Es wurde angenommen $e_{\pi,\text{iso}} = e_{\pi,x} = e_{\pi,y} = 0,25 \cdot e_\sigma$. ⁵⁾ (Middlemiss, Hawthorne & Calvo, 1977) ⁶⁾ (Gruß & Glaum, 1996) ⁷⁾ (Bagieu-Beucher, 1978) ⁸⁾ (Malaman, 1998) ⁹⁾ (Watson et al., 1994) ¹⁰⁾ verbesserte Anpassung bei Berücksichtigung von ds-Mixing mit $e_{\text{ds}} = 0,80 \cdot e_\sigma$; ¹¹⁾ B durch Anpassung an das Spektrum, $C/B = 3,9$. ¹²⁾ Berechnung mit B, C und ξ 80% der Werte des freien Ions ¹³⁾ Berechnung mit experimentell bestimmtem $B = 0,70 \cdot B_0$; C und ξ sind entsprechend gewählt.

4.6 UV/vis-Spektren der Orthophosphate MPO_4 ($M = V, Cr, Fe$)

Die Orthophosphate VPO_4 (Glaum & Gruehn, 1992) und β - $CrPO_4$ (Attfield, Battle & Cheetham, 1985) sind isotyp zu $TiPO_4$. Sie bieten sich deshalb besonders an zur Überprüfung des entwickelten Bindungsmodells, wonach verbrückende Sauerstoffionen ein deutlich anderes Koordinationsverhalten zeigen sollten als terminale O^{2-} . α - $CrPO_4$, das im eigenen Strukturtyp kristallisiert, sowie $FePO_4$, mit tetraedrischer Koordination von Fe^{3+} durch O^{2-} werden als weitere Vertreter von Orthophosphaten der 3d-Metalle behandelt.

Die für zwei Polarisationsrichtungen und Temperaturen (298 K, 10 K) am Einkristall aufgenommenen Absorptionsspektren von VPO_4 (Abb. 4.15 u. 4.16) zeigen eine Vielzahl unterschiedlicher Elektronenübergänge. Die deutlich veränderte Intensität der breiten Banden in den beiden Polarisationsrichtungen stimmt mit der Beobachtung von dichroitischem Verhalten (rot-braun / grau-grün) überein. Neben den breiten, offensichtlich zu spin-erlaubten Elektronenübergängen gehörenden Absorptionsbanden treten insbesondere in den Tieftemperaturspektren zahlreiche scharfe Signale auf. Eine Zusammenfassung aller Übergänge gibt Tab. 4.7. Bemerkenswert ist auch, daß bei VPO_4 , anders als beim $V(PO_3)_3$, bereits bei ca. 22500 cm^{-1} der durch charge-transfer Übergänge bedingte, steile Anstieg in der Absorptionskurve beobachtet wird.

Die Modellierung der breiten, spin-erlaubten Absorptionsbanden von VPO_4 ist mit B , C und ζ die jeweils 80% der Werte des freien Ions betragen, unter gleichzeitiger Berücksichtigung der anisotropen π -Wechselwirkung der verbrückenden Sauerstoffatome möglich. Bei Verwendung von $e_{\sigma, \max} = 9300\text{ cm}^{-1}$ und $e_{\sigma} \sim d^{-5,0}$ wird eine gute Anpassung der berechneten an die beobachteten Übergänge erreicht. Die Aufspaltung des ${}^3T_{2g}$ -Zustandes (in 3E_g und ${}^3B_{2g}$) hängt direkt von der Anisotropie der π -Wechselwirkung der zwei V^{3+} verbrückenden Sauerstoffionen ab. Mit $e_{\pi, x} < 0.16 \cdot e_{\sigma}$ wird die berechnete Aufspaltung kleiner, mit $e_{\pi, x} > 0.16 \cdot e_{\sigma}$ größer als beobachtet. Schon mit $e_{\pi, x} = 0.12 \cdot e_{\sigma}$ bzw. $e_{\pi, x} = 0.20 \cdot e_{\sigma}$ ergeben sich deutliche Abweichungen zwischen Experiment und Modellrechnung. Eine verbesserte Anpassung der verbotenen Übergänge bei 12250 cm^{-1} und 12750 cm^{-1} ist unter Verwendung

von etwas höheren Werten für B, C und ζ ($\beta = 0,90$) möglich. Allerdings wird dann der Übergang ${}^3B_{2g} \leftarrow {}^3E_g$ etwa 1000 cm^{-1} zu hoch berechnet.

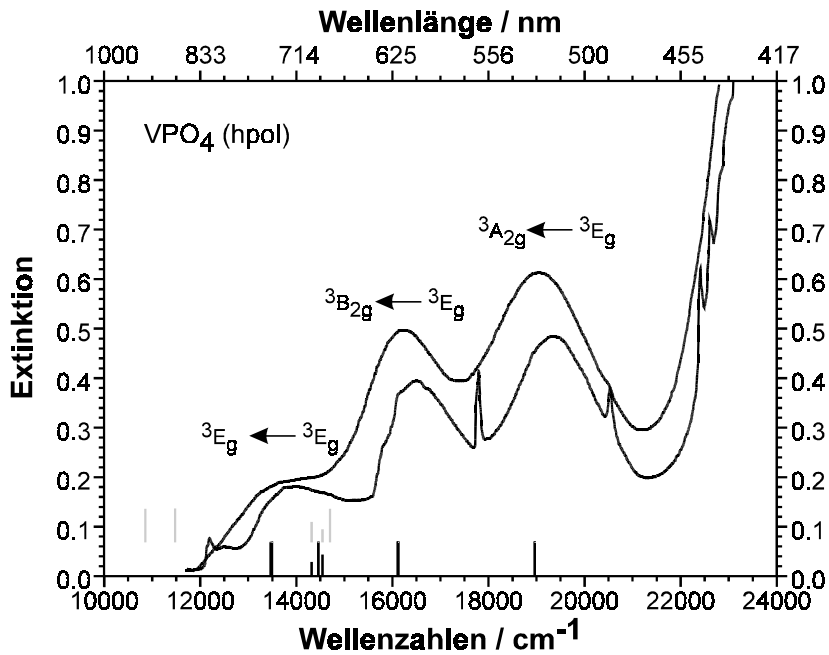


Abbildung 4.15 Elektronenspektren von VPO_4 . Messung (Can) am Einkristall, 1. Polarisationsrichtung ("hpol") bei 295 K und 10 K. Die Striche am unteren Rand markieren die berechneten Übergänge (grau: spin-verboden, schwarz: spin-erlaubt). Termsymbole beziehen sich auf $[VO_6]$ mit D_{4h} Symmetrie.

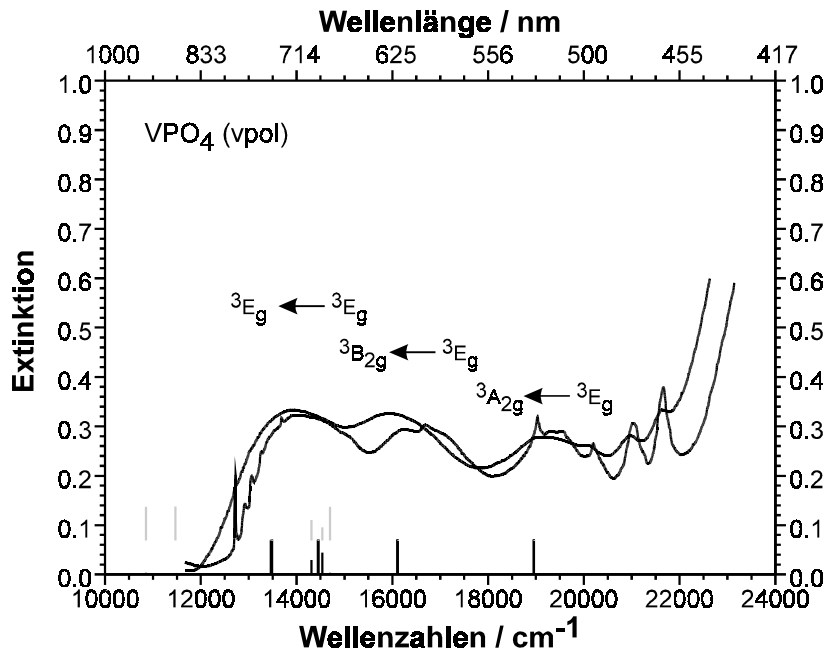


Abbildung 4.16 Elektronenspektren von VPO_4 . Messung (Can) am Einkristall, 2. Polarisationsrichtung ("vpol") bei 295 K und 10 K. Die Striche am unteren Rand markieren die berechneten Übergänge (grau: spin-verboden, schwarz: spin-erlaubt). Termsymbole beziehen sich auf $[VO_6]$ mit D_{4h} Symmetrie.

Außer den bereits beschriebenen Übergängen findet man besonders in den Tieftemperaturspektren von VPO_4 zwischen 17900 cm^{-1} und 22800 cm^{-1} eine ganze Reihe von weiteren, scharfen Signalen. Es ist nicht möglich, diese weiteren spin-verbotenen Übergängen vom 3E_g -Grundzustand in Singlett-Zustände zuzuordnen. Aus Untersuchungen zum magnetischen Verhalten von VPO_4 [vgl. Abschn. 5.2 (Glaum et al., 1996)] ist allerdings bekannt, daß benachbarte V^{3+} sehr starke antiferromagnetische Kopplung zeigen. Diese ist selbst bei Raumtemperatur noch wirksam und könnte die Möglichkeit zur simultanen Anregung von zwei V^{3+} geben. Zur endgültigen und vollständigen Klärung der beobachteten Effekte sind aber noch weitere Untersuchungen notwendig.

Die Modellierung des Elektronenspektrums von $\beta\text{-CrPO}_4$ gelingt im Rahmen des AOM mit den bereits für die isotypen $TiPO_4$ und VPO_4 verwendeten Parametern ($\beta = 0,80$; anisotrope π -Wechselwirkung der verbrückenden Sauerstoffatome) bei Verwendung von $e_{\sigma, \max} = 8800\text{ cm}^{-1}$ ($e_{\sigma} \sim d^{-5}$).

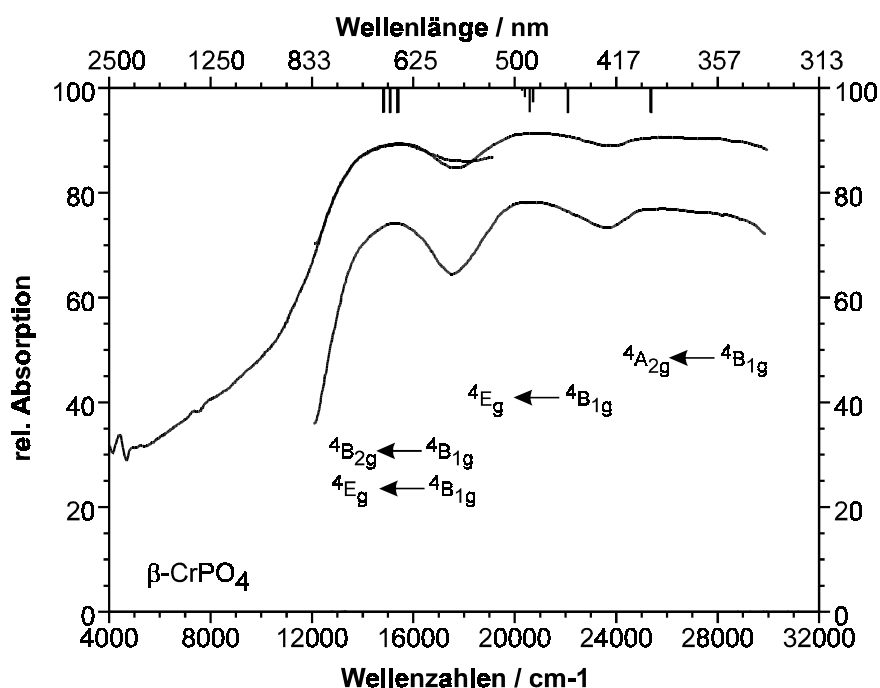


Abbildung 4.17 Elektronenspektren von $\beta\text{-CrPO}_4$. Messungen (Gi, Mr) bei 295 K. Die Striche am oberen Rand markieren die berechneten Übergänge. Termsymbole beziehen sich auf $[CrO_6]$ mit D_{4h} Symmetrie.

Modellrechnungen im Rahmen des AOM für Cr^{3+} in verschiedenen oktaedrischen Sauerstoffkoordinationen zeigen (vgl. Anhang A), daß sich die Aufspaltungen durch die Stauchung des Oktaeders auf der einen Seite und durch die anisotrope π -Wechselwirkung der

äquatorialen Liganden andererseits, für die beiden Triplett-Zustände (${}^4T_{2g}$, ${}^4T_{1g}$) unterschiedlich auswirken. Für den bei höherer Energie liegenden ${}^4T_{1g}$ -Zustand führen beide Effekte zur Aufspaltung in der gleichen Richtung [$E({}^4E_g) < E({}^4A_{2g})$]. Der ${}^4T_{2g}$ -Zustand hingegen wird den Berechnungen zufolge durch eine Stauchung nach dem Schema $E({}^4B_{2g}) < E({}^4E_g)$ aufgespalten, während die anisotrope π -Wechselwirkung der equatorialen O^{2-} zu einer Aufspaltung mit $E({}^4B_{2g}) > E({}^4E_g)$ führt. Für den ${}^4T_{2g}$ -Zustand werden sich also die beiden Effekte bis zu einem gewissen Grad kompensieren. Hiermit wird auch die für β -CrPO₄ beobachtete große Aufspaltung des ${}^4T_{1g}$ -Zustandes (in ${}^4A_{2g}$ und 4E_g) verständlich, während die Abweichungen der [CrO₆] von der O_h-Symmetrie beim ${}^4T_{2g}$ -Zustand scheinbar keinen Einfluß auf die Bandenbreite haben (vgl. Tab. 4.7 u. Abb. 4.18).

Pulver von β -CrPO₄ besitzen eine grau-braune Farbe, solche von α -CrPO₄ sind dagegen intensiv grün. Die Farbe ist dunkler als bei Cr₂O₃. Einkristalle von α -CrPO₄ sind transparent und zeigen ausgeprägten Dichroismus. Die häufig tafelförmigen Einkristalle mit gut ausgebildeten Flächen (0 1 0) und (0 -1 0) erscheinen grün bei Polarisation des einfallenden Lichts entlang der c-Achse und blau bei Polarisation entlang der a-Achse.

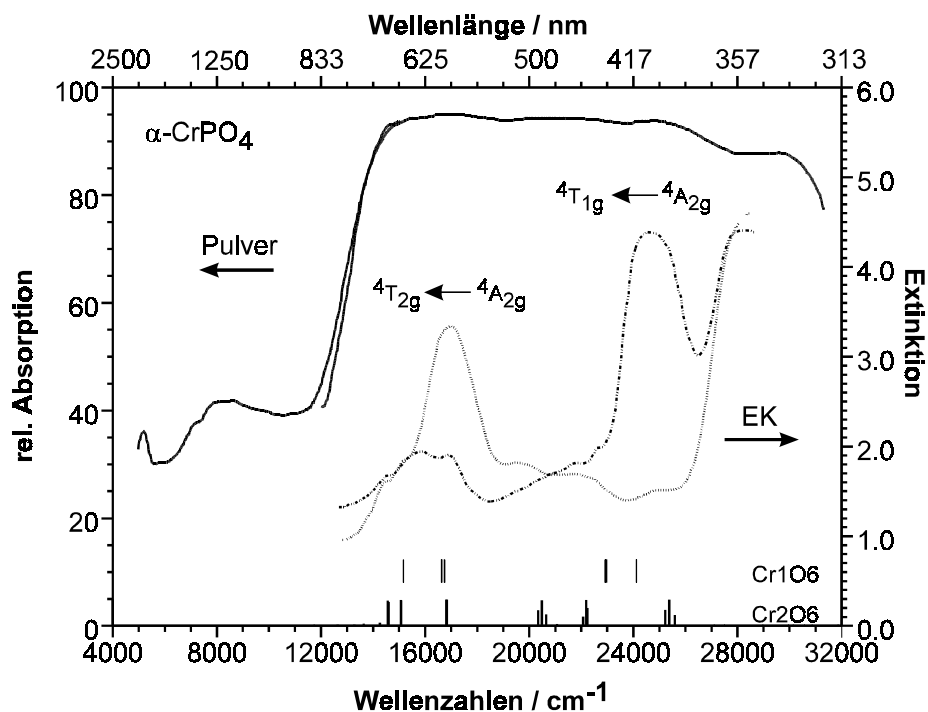


Abbildung 4.18 Elektronenspektren von α -CrPO₄ gemessen am Pulver (Gi) und am Einkristall (Ho) bei 295 K. Die Striche am unteren Rand markieren die berechneten Übergänge für die Polyeder [Cr1O₆] und [Cr2O₆]. Termsymbole beziehen sich auf die [CrO₆] mit O_h Symmetrie.

Das dichroitische Verhalten wird auch in den Einkristallspektren (Abb. 4.18) mit stark unterschiedlicher Bandenintensität in zwei Polarisationsrichtungen wiedergespiegelt. Neben je einer sehr starken Bande in jeder Polarisationsrichtung treten noch eine ganze Reihe schwacher Absorptionen auf (Abb. 4.18; Tab. 4.7). Das Remissionsspektrum von pulverförmigem α - $CrPO_4$ zeigt dagegen kaum eine Strukturierung der starken Absorption zwischen 15000 cm^{-1} und dem Ultravioletten; nur beim Vergleich mit den Einkristallspektren lassen sich schwache Maxima in der Absorptionskurve erahnen.

Zum Verständnis der Elektronenspektren von α - $CrPO_4$, hilft ein Blick auf dessen Kristallstruktur, die isotyp zu $RhPO_4$ ist (vgl. Abschn. 3.4). Die Cr^{3+} befinden sich auf zwei kristallographischen Lagen (Cr1 auf (4a), Cr2 auf (8e), Raumgruppe $Imma$). Für das Koordinationspolyeder $[Cr1O_6]$ folgt die Punktsymmetrie C_{2h} , für die $[Cr2O_6]$ ergibt sich C_2 , wobei die Abweichung der $[Cr2O_6]$ von der Punktsymmetrie C_{2v} nur gering ist. Die Annahme, daß die azentrisch koordinierten Cr^{3+} deutlich intensivere Absorptionsbanden hervorrufen und das Aussehen des Spektrums bestimmen, erscheint gerechtfertigt. Unter Zuhilfenahme von gruppentheoretischen Korrelationstabellen (Nakamoto, 1997)) ergeben sich ausgehend von den Elektronenzuständen für Cr^{3+} in einem Ligandenfeld der Symmetrie O_h

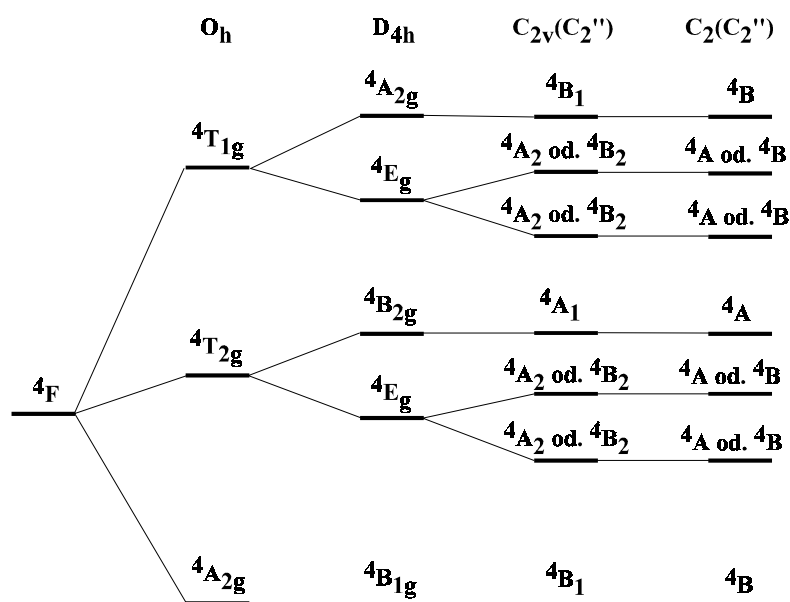


Abbildung 4.19 Korrelationsdiagramm für die Elektronenzustände von Cr^{3+} in Koordinationspolyedern $[CrO_6]$ unterschiedlicher Symmetrie. Soweit möglich, ist die energetische Abfolge der Zustände dargestellt, wie sie aus AOM Rechnungen für die $[Cr2O_6]$ in α - $CrPO_4$ abgeleitet werden kann. Die Abstände zwischen den Zuständen sind nicht maßstäblich.

(${}^4A_{2g}$, ${}^4T_{2g}$, ${}^4T_{1g}$) in der Punktgruppe C_2 Zustände der Symmetrien 4A und 4B . Der Zusammenhang wird durch das Korrelationsdiagramm in Abb. 4.19 veranschaulicht.

Zur Anpassung der für die $[Cr_2O_6]$ in Modellrechnungen erhaltenen Energieniveaus an die experimentell beobachteten Übergänge wurde $e_{\sigma, \max}$ sowie die Anisotropie im π -Bindungsverhalten der Chrom-Chrom verbrückenden O^{2-} variiert. Mit $\beta = 0,80$ ($B = 736 \text{ cm}^{-1}$, $C = 2723 \text{ cm}^{-1}$), $e_{\sigma, \max} = 7800 \text{ cm}^{-1}$ ($e_{\sigma} \sim d(\text{Cr-O})^{-5,0}$) und $e_{\pi, x} = 0,03 \cdot e_{\sigma}$ für die verbrückenden Sauerstoffatome ergibt sich eine akzeptable Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Energieniveaus (vgl. Abb. 4.18). Abgesehen von der stärkeren Anisotropie im π -Bindungsverhalten der äquatorialen O^{2-} entsprechen die Bindungsparameter denjenigen für die $[CrO_6]$ in β - $CrPO_4$. Anhand des Korrelationsdiagramms und der AOM Rechnungen, besonders den bei β - $CrPO_4$ beschriebenen Modellrechnungen für verschiedene Verzerrungen und Bindungsverhältnisse in den $[CrO_6]$ (Anhang A), können die intensivsten Banden in den Polarisationspektren von α - $CrPO_4$ den Übergängen ${}^4B_1 \leftarrow {}^4B_1$ und ${}^4A_1 \leftarrow {}^4B_1$ (Termsymbole für C_{2v} -Symmetrie der $[Cr_2O_6]$) zugeordnet werden. Weder die Modellrechnungen, noch gruppentheoretische Betrachtungen erlauben eine Zuordnung der aus den 4E_g -Zuständen (D_{4h} -Symmetrie) folgenden Spaltterme.

Die mit entsprechenden Bindungsparametern berechneten Energieniveaus für die $[Cr_2O_6]$ liegen ebenfalls im Rahmen der beobachteten Werte (Abb. 4.18). Sowohl für die $[Cr_2O_6]$ wie auch für die $[Cr_2O_6]$ in α - $CrPO_4$ liegt eine $2 + 4$ Koordination vor, ähnlich wie im β - $CrPO_4$. Wie dort sind die 4 äquatorialen Sauerstoffatome dreifach koordiniert ($2Cr + P$), während die axialen nur an ein Chromatom und an Phosphor gebunden sind. Die Unterschiede in den Abständen zu axialen und äquatorialen Sauerstoffatomen (Cr1: $2 \times 1,959$, $4 \times 1,983$, Cr2: $2 \times 1,942$, $2 \times 1,987$, $2 \times 2,005 \text{ \AA}$) in den $[Cr_2O_6]$ von α - $CrPO_4$ sind allerdings nicht so groß wie bei $TiPO_4$, VPO_4 und β - $CrPO_4$. In Einklang mit der Abstandsverteilung um die beiden Cr^{3+} und der höheren Anisotropie der π -Bindung steht die etwas größere Aufspaltung des ${}^4T_{1g}$ -Zustandes der $[Cr_2O_6]$.

FePO₄ unterscheidet sich von den bislang in diesem Kapitel beschriebenen Phosphaten in zweierlei Hinsicht. Zum einen ist Fe^{3+} tetraedrisch koordiniert und zum anderen wird die Farbe des Phosphats offensichtlich durch charge-transfer Übergänge bestimmt. Die spinverbotenen Übergänge vom Sextett-Grundzustand in die angeregten Quartett-Zustände sind aber noch deutlich erkennbar. Wir nehmen an, daß die beige Farbe von mikrokristallinem $FePO_4$ -Pulver, das bei 1100°C an Luft geglüht wurde, intrinsisch ist und nicht durch Charge-Transfer Übergänge zwischen Fe^{3+} und möglicherweise in Spuren vorhandenen Hydroxogruppen verursacht wird.

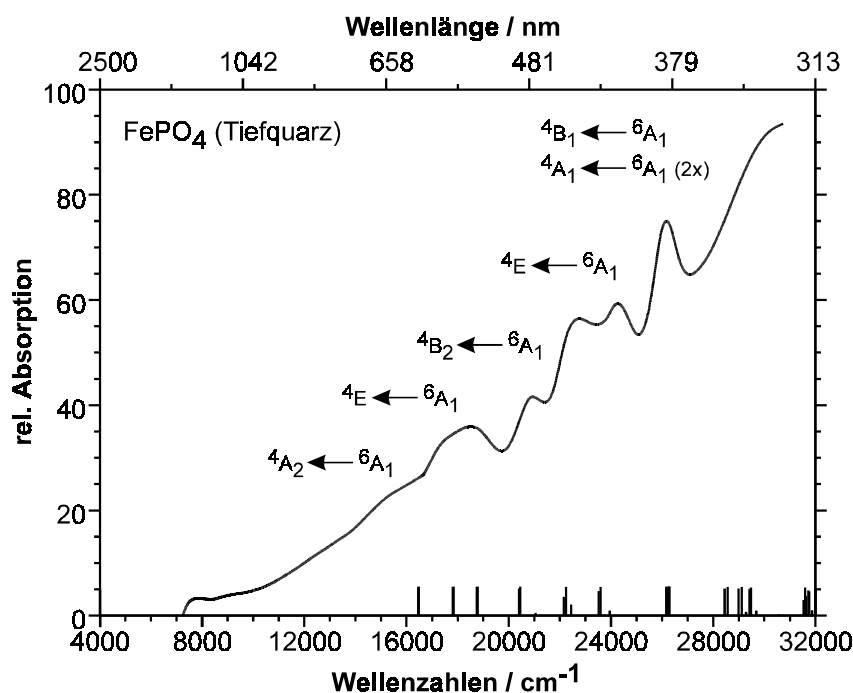


Abbildung 4.20 Elektronenspektrum von FePO₄. Messung (Gi) bei 295 K. Die Striche am unteren Rand markieren die berechneten Übergänge. Termsymbole beziehen sich auf [FeO₄] mit D_{2d} Symmetrie.

Tabelle 4.7 Beobachtete und mit CAMMAG berechnete d-d Übergänge für VPO₄ (ein [VO₆] in der asymmetrischen Einheit), β-CrPO₄ (ein [CrO₆]), α-CrPO₄ (zwei [CrO₆]) und FePO₄ (ein [FeO₄]). Vgl. zur Parametrisierung Tabelle 4.8.

Verbindung	beobachtete d-d Übergänge [cm ⁻¹]	berechnete d-d Übergänge [cm ⁻¹]
VPO ₄ ¹⁾ (Pulver: braun)	13650, 13850 ³ E _g ← ³ E _g 15850, 16100 ³ B _{2g} ← ³ E _g 19000, 19100 ³ A _{2g} (P) ← ³ E _g	13460 - 14540 ³ E _g ← ³ E _g 16120 ³ B _{2g} ← ³ E _g 18960 ³ A _{2g} (P) ← ³ E _g
β-CrPO ₄ ¹⁾ (Pulver: grau-braun)	15100, ⁴ B _{2g} ← ⁴ B _{1g} , ⁴ E _g ← ⁴ B _{1g} 20800, ⁴ E _g ← ⁴ B _{1g} 25000, ⁴ A _{2g} ← ⁴ B _{1g}	14770 - 15360 ⁴ B _{2g} ← ⁴ B _{1g} , ⁴ E _g ← ⁴ B _{1g} 20550 - 22060 ⁴ E _g ← ⁴ B _{1g} 25330 ⁴ A _{2g} ← ⁴ B _{1g}
α-CrPO ₄ ²⁾ (Pulver: grün)	14500, 15800, 16800 ⁴ T _{2g} ← ⁴ A _{2g} 19900, 22000, 24500 ⁴ T _{1g} (F) ← ⁴ A _{2g}	Cr2: 14573 bis 16827, ⁴ T _{2g} ← ⁴ A _{2g} 20353 bis 25387, ⁴ T _{1g} (F) ← ⁴ A _{2g} Cr1: 15075 bis 16675, ⁴ T _{2g} ← ⁴ A _{2g} 22818 bis 24037, ⁴ T _{1g} (F) ← ⁴ A _{2g}
FePO ₄ ³⁾ (Pulver: beige)	15400 ⁴ A ₁ ← ⁶ A ₁ 17400, 18700 ⁴ E ← ⁶ A ₁ 20800 ⁴ B ₂ ← ⁶ A ₁ 22600, 24300 ⁴ E ← ⁶ A ₁ 26200 ⁴ A ₁ (G) 2x, ⁴ B(G) ← ⁶ A ₁ (30000 ⁴ A ₁ (D) 2x, ⁴ B ₁ (D) ← ⁶ A ₁)	16460 ⁴ A ₁ ← ⁶ A ₁ 17820, 18770 ⁴ E ← ⁶ A ₁ 20435 ⁴ B ₂ ← ⁶ A ₁ 22200, 23570 ⁴ E ← ⁶ A ₁ 26250 ⁴ A ₁ (G) 2x, ⁴ B(G) ← ⁶ A ₁ 28500 - 29500 ⁴ A ₁ (D) 2x, ⁴ B ₁ (D) ← ⁶ A ₁

¹⁾ Termsymbole für D_{4h} Symmetrie der [MO₆]; ²⁾ Termsymbole für O_h Symmetrie der [CrO₆]. ³⁾ Termsymbole für D_{2d} Symmetrie der [FeO₄].

Selbst Kristalle des Eisen(III)-orthophosphats aus chemischen Transportexperimenten (1100 → 1000°C; 1 atm Cl₂ bei RT als Transportmittel) sind gelb. Die Modellierung des Elektronenspektrums von Fe³⁺ in FePO₄ gelingt im Rahmen des AOM durch Variation von e_σ und B bei Annahme von C/B = 4,73. Dieser Wert entspricht dem von gasförmigem Fe³⁺ (Sutton, 1965) und ist nur geringfügig kleiner als C/B = 5,0, dem Verhältnis das bei der Auswertung von Ligandenfeld-Spektren von Granaten mit Fe³⁺ in tetraedrischer Koordination erhalten wurde (Köhler & Amthauer, 1979). Eine Zusammenstellung der verwendeten Parameter gibt Tabelle 4.8.

Tabelle 4.8 AOM Parameter zur Modellierung der d-d Übergänge in den Orthophosphaten MPO₄, M = V, Cr, Fe, mit CAMMAG.

Verbindung	d(M–O) [Å]	B, C [cm ⁻¹] ¹⁾	e _σ [cm ⁻¹] ²⁾	e _π [cm ⁻¹] ³⁾
VPO ₄ ⁴⁾	1,93 (2x), 2,08 (4x) ⁵⁾	690, 3300	9300, 6361	2325, 1590 (e _{π,y}) 2325, 1018 (e _{π,x})
α-CrPO ₄ ⁶⁾	Cr1O ₆ : 1,96 (2x), 1,98 (4x); Cr2O ₆ : 1,94 (2x), 1,99 (2x), 2,00 2x) ⁷⁾	736, 2723	Cr1O ₆ : 7943, 7474 Cr2O ₆ : 7800, 6957, 6653	Cr1O ₆ : 1985, 1866 (e _{π,y}), 1985, 1199 (e _{π,x}) Cr2O ₆ : 1950, 1739, 1661 (e _{π,y}), 1950, 174, 166 (e _{π,x})
β-CrPO ₄ ⁴⁾	1,93 (2x), 2,03 (4x) ⁸⁾	736, 2723	8800, 6781	2200, 1695 (e _{π,y}) 2200, 1085 (e _{π,x})
FePO ₄ ⁹⁾	1,85 (2x); 1,86 (2x) ⁹⁾	782, 3697 ¹⁰⁾	13500, 12150	3375, 3038

¹⁾ Bis auf FePO₄ wurde β = B/B₀ = 0,8 angenommen. Das Verhältnis C/B entspricht dem des freien Ions (Figgis, 1986). ²⁾ Die e_σ sind proportional d(M–O)^{-5,0}. ³⁾ Es wurde verwendet e_{π,y} = 0,25·e_σ. Für Sauerstoff mit C.N. = 2 wurde e_{π,x} = e_{π,y} verwendet. Bei höheren Koordinationszahlen wurde e_{π,x} < e_{π,y} verwendet. ⁴⁾ Die Koordination der M³⁺ in den isotypen VPO₄ und β-CrPO₄ kann als [MO₂O_{4/2}] beschrieben werden, mit C.N. = 2 für die beiden terminalen O²⁻ und C.N. = 3 für die verbrückenden. ⁵⁾ (Glaum & Gruehn, 1992) ⁶⁾ Zwei kristallographisch unterschiedliche Cr³⁺, Symmetrie von [Cr1O₆]: D_{2h}, [Cr2O₆] nahe C_{2v}, ⁷⁾ (Glaum, Gruehn & Möller, 1986). ⁸⁾ (Attfield, Battle & Cheetham, 1985) ⁹⁾ (Ng & Clavo, 1975), ¹⁰⁾ B durch Anpassung an das Spektrum, C/B = 4,73.

4.7 UV/vis-Spektren der Diphosphate $M_4(P_2O_7)_3$ ($M = V, Cr, Fe$) und der Silicophosphate $M_4P_6Si_2O_{25}$ ($M = V, Cr$)

Die Diphosphate $M_4(P_2O_7)_3$ mit $M = V, Cr, Fe$ sowie die Silicophosphate $M_4P_6Si_2O_{25}$ mit $M = V, Cr$ enthalten $[MO_6]$ -Oktaeder, die über eine Oktaederfläche zu Dimeren $[M_2O_9]$ verknüpft sind (vgl. $Ti_4P_6Si_2O_{25}$, Abschn. 4.4). Dieses Verknüpfungsmuster der $[MO_6]$ führt zu deutlich unterschiedlichen Farben der Verbindungen mit V^{3+} und Cr^{3+} als bei den entsprechenden Tris(metaphosphaten) und den Orthophosphaten. Andererseits gleichen sich die Farben der jeweiligen Diphosphate und Silicophosphate nahezu vollständig. Der starke Einfluß der Verknüpfung der $[MO_6]$ (der Koordination der Oxidionen) auf die Farbe der Verbindungen ist auch hier offensichtlich. In den Abb. 4.21 bis 4.23 sind die Elektronenspektren dargestellt.

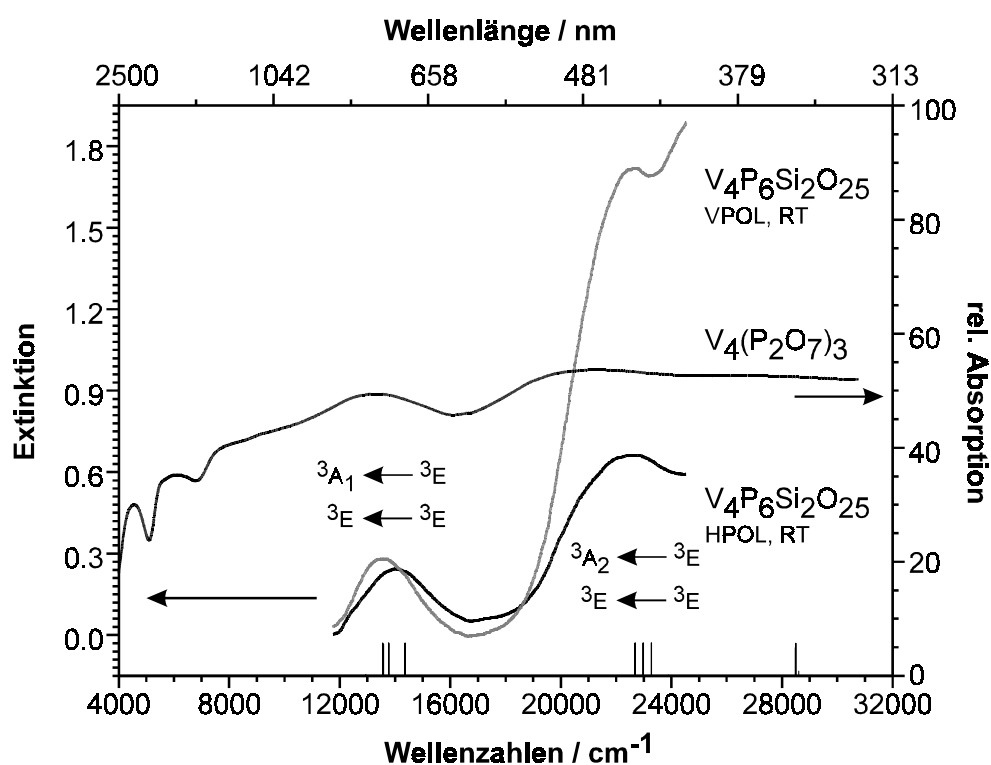


Abbildung 4.21 Elektronenspektren von $V_4(P_2O_7)_3$ (Remissionsmessung, Gi) und $V_4P_6Si_2O_{25}$ (Einkristallmessung, Can) bei 295 K. VPOL: Polarisation entlang der kristallographischen c-Achse ($\sim //$ Verbindungslinie M–M in den Dimeren), HPOL: Polarisation senkrecht zur kristallographischen c-Achse. Die Striche am unteren Rand markieren die berechneten Übergänge. Termsymbole beziehen sich auf $[MO_6]$ mit C_{3v} Symmetrie.

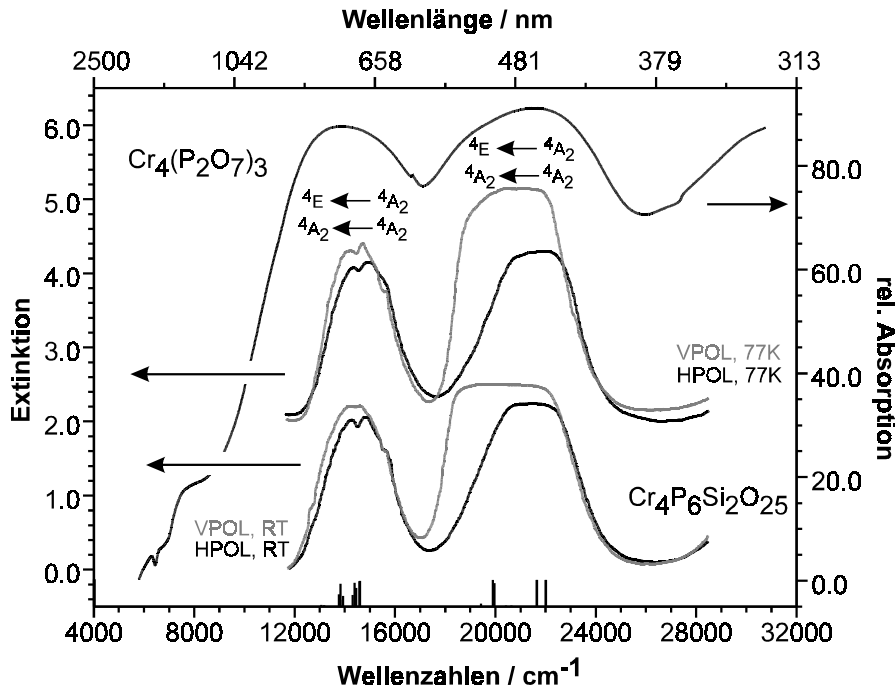


Abbildung 4.22 Elektronenspektren von $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ (Remissionsmessung, 295K, Gi) und $\text{Cr}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ (Einkristallmessung, 295 K und 77 K, Can). VPOL: Polarisation entlang der kristallographischen c-Achse (~ // Verbindungslinie M–M in den Dimeren), HPOL: Polarisation senkrecht zur kristallographischen c-Achse. Die Striche am unteren Rand markieren die berechneten Übergänge. Termsymbole beziehen sich auf $[\text{MO}_6]$ mit C_{3v} Symmetrie.

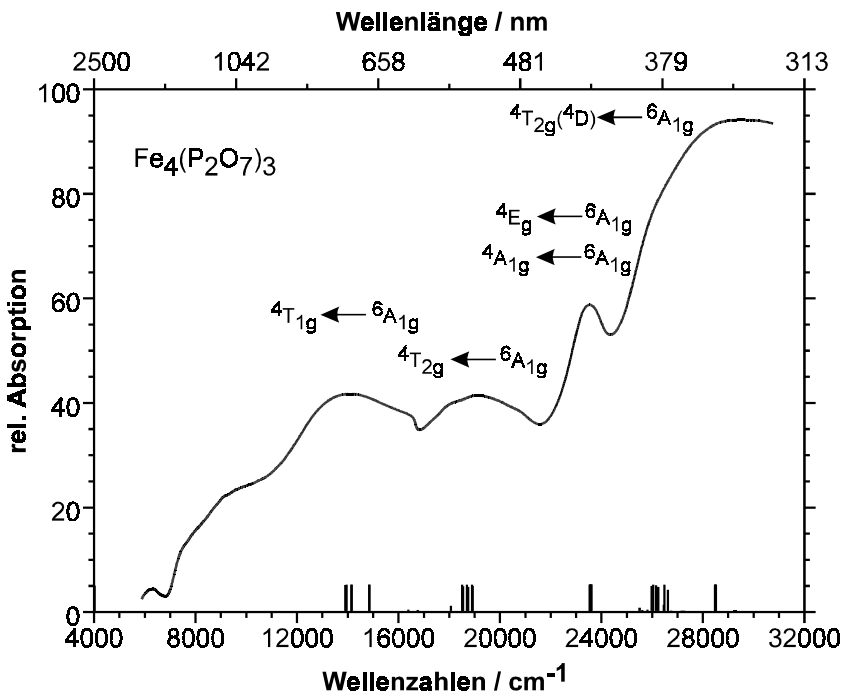


Abbildung 4.23 Elektronenspektrum von $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ (Remissionsmessung, 295K, Gi). Die Striche am unteren Rand markieren die berechneten Übergänge. Termsymbole beziehen sich auf $[\text{MO}_6]$ mit O_h Symmetrie.

Bei der Modellierung der beobachteten Absorptionsspektren ergibt sich für die fünf Verbindungen allerdings ein Problem aus den unbefriedigenden, bzw. überhaupt noch nicht durchgeführten Kristallstrukturverfeinerungen. Angaben liegen vor für $V_4(P_2O_7)_3$ (Palkina et al., 1985), $Fe_4(P_2O_7)_3$ (Ijjaali, 1990) und $V_4P_6Si_2O_{25}$ (vgl. Abschn. 3.7.4). Die bisherigen Arbeiten zu den $M_4(P_2O_7)_3$ erscheinen aber sehr unsicher bezüglich der Aussagen zur Geometrie der $[M_2O_9]$ -Dimere. Kristalle von $Cr_4(P_2O_7)_3$ zeigen lamellares Wachstum, das eigenen strukturellen Untersuchungen zufolge unvermeidbar zu einer Viellingsbildung führt. Für die Modellierung der Elektronenspektren von $V_4(P_2O_7)_3$, $V_4P_6Si_2O_{25}$, $Cr_4(P_2O_7)_3$, $Cr_4P_6Si_2O_{25}$ und $Fe_4(P_2O_7)_3$ wurde deshalb die Koordinationsgeometrie des Oktaeders $[VO_6]$ aus $V_4P_6Si_2O_{25}$ zugrundegelegt. Die beiden Oktaeder $[VO_6]$ und $[V_2O_6]$ der $[V_2O_9]$ -Gruppe im Silicophosphat sind zwar nicht symmetrieäquivalent, unterscheiden sich in ihrer Geometrie jedoch kaum. Ebenso zeigen die Dimere $[M_2O_9]$ in den $M_4P_6Si_2O_{25}$ und $M_4(P_2O_7)_3$ sehr ähnliche Abstände und Bindungswinkel, soweit die unsicheren Strukturverfeinerungen zum gegenwärtigen Zeitpunkt überhaupt eine Aussage zulassen.

$V_4P_6Si_2O_{25}$ und $V_4(P_2O_7)_3$. Die Ähnlichkeit des visuellen Farbeindrucks wird durch die Elektronenspektren des Silicophosphats und des Diphosphats bestätigt. Das Remissionsspektrum von pulverförmigem $V_4(P_2O_7)_3$ ist zwar schlecht aufgelöst, die Bandenlage gleicht aber der in den Einkristallspektren $V_4P_6Si_2O_{25}$. Letztere zeigen für die unterschiedlichen Polarisationsrichtungen sogar eine leichte Aufspaltung ($\sim 1000\text{cm}^{-1}$) des ${}^3T_{2g}$ -Zustandes ($\rightarrow {}^3A_1$ u. 3E) durch die trigonale Verzerrung der $[VO_6]$ -Oktaeder. Mit Werten für B, C und ξ , die jeweils 80% des Wertes des freien Ions betragen und Berücksichtigung der anisotropen π -Wechselwirkung der verbrückenden Sauerstoffatome ($e_{\pi,x} = 0,05 \cdot e_{\sigma}$) gelingt bei Wahl von $e_{\sigma,\text{max}} = 8570\text{ cm}^{-1}$ ($d(V-O)_{\text{min}} = 1,93\text{ \AA}$, $e_{\sigma} \sim d^{-5}$) die Modellierung der beobachteten Spektren (vgl. Abb. 4.21). Dabei zeigt sich, daß die Aufspaltung des ${}^3T_{2g}$ -Zustandes in den Modellrechnungen direkt mit der Anisotropie der π -Wechselwirkung zwischen V^{3+} und den verbrückenden O^{2-} zusammenhängt. Bei $e_{\pi,x} = 0$ ($e_{\pi,y} = 0,25 \cdot e_{\sigma}$) beträgt die Aufspaltung 1500 cm^{-1} ; bei $e_{\pi,x} = e_{\pi,y} = 0,25 \cdot e_{\sigma}$ (isotrope π -Wechselwirkung) verringert sich die Aufspaltung auf 500 cm^{-1} .

$Cr_4P_6Si_2O_{25}$ und $Cr_4(P_2O_7)_3$. Wie bei den Vanadiumverbindungen ähneln sich auch die Spektren von Diphosphat und Silicophosphat des dreiwertigen Chroms sehr. Obwohl die Dynamik des verwendeten Einkristallspektrometers nicht ausreichte, um die zum Übergang

${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ gehörende Absorptionsbande korrekt und ohne Abflachung des Maximums wiederzugeben, zeigen die Spektren in den beiden Polarisationsrichtungen eine deutliche Aufspaltung dieser Bande von ca. 2000 cm^{-1} . Demgegenüber beträgt die Aufspaltung des Übergangs ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ nur ca. 500 cm^{-1} . Auch für die Chrom(III)-verbindungen ist eine Modellierung der beobachteten Spektren im Rahmen des AOM mit guter Übereinstimmung möglich. Die verwendeten Parameter sind Tab. 4.10 zusammengestellt. Wie bei $Ti_4P_6Si_2O_{25}$ und den Vanadinphosphaten mit $[M_2O_9]$ -Baugruppen ist die Berücksichtigung der anisotropen π -Wechselwirkung bei verbrückenden Sauerstoffatomen offenbar entscheidend für die Anpassung der Spektren.

Tabelle 4.9 Beobachtete und mit CAMMAG berechnete d-d Übergänge in Diphosphaten $M_4(P_2O_7)_3$, $M = V, Cr, Fe$, und Silicophosphaten $M_4P_6Si_2O_{25}$, $M = V, Cr, Fe, Mo$, (jeweils zwei $[MO_6]$ -Polyeder in der asymmetrischen Einheit). Vgl. zur Parametrisierung Tabelle 4.10.

Verbindung	beobachtete d-d Übergänge [cm^{-1}] ¹⁾	berechnete d-d Übergänge [cm^{-1}] ²⁾
$V_4(P_2O_7)_3$ Pulver: braun	13400, ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$ 21500, ${}^3T_{2g}(P) \leftarrow {}^3T_{1g}$	13522 - 14332, ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$ 22610 - 23230, ${}^3T_{2g}(P) \leftarrow {}^3T_{1g}$ 28432, ${}^3A_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$
$V_4P_6Si_2O_{25}$ Pulver: braun	13600, 14200 ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$ 22600, ${}^3T_{2g}(P) \leftarrow {}^3T_{1g}$	siehe $V_4(P_2O_7)_3$
$Cr_4(P_2O_7)_3$ Pulver: rötlich-braun	14000, ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ 21500, ${}^4T_{1g}(F) \leftarrow {}^4A_{2g}$	13757 - 14592, ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ 19888 - 22000, ${}^4T_{1g}(F) \leftarrow {}^4A_{2g}$
$Cr_4P_6Si_2O_{25}$ Pulver: rötlich-braun	14300, ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ 19500, 22000 ${}^4T_{1g}(F) \leftarrow {}^4A_{2g}$	siehe $Cr_4(P_2O_7)_3$
$Fe_4(P_2O_7)_3$ ³⁾ Pulver: farblos	13800, ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^6A_{1g}$ 19000, ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^6A_{1g}$ 23500, ${}^4A_{1g}, {}^4E_g \leftarrow {}^6A_{1g}$ (27000, ${}^4T_{2g}({}^4D) \leftarrow {}^6A_{1g}$)	13851 - 14808, ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^6A_{1g}$ 18458 - 18869, ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^6A_{1g}$ 23480 - 23552, ${}^4A_{1g}, {}^4E_g \leftarrow {}^6A_{1g}$ 25900 - 28411, ${}^4T_{2g}({}^4D) \leftarrow {}^6A_{1g}$

¹⁾ Termsymbole für O_h Symmetrie der $[MO_6]$, die tatsächliche Symmetrie der $[MO_6]$ liegt nahe C_{3v} .

²⁾ In den Modellrechnungen wurde die Koordinationsgeometrie des Polyeders $[V_2O_6]$ aus $V_4P_6Si_2O_{25}$ zugrundegelegt (Glaum, 1990). Für die Verbindungen mit Vanadium und Chrom wurden die Racah-Parameter und ζ von den jeweiligen Tris(metaphosphaten) (vgl. Tab. 4.6) übernommen. Für $Fe_4(P_2O_7)_3$ führte die Verwendung von leicht verringerten Werten für B, C und ζ ($\beta = 0,78$ statt $0,814$ für $Fe(PO_3)_3$) zu einer besseren Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment.

$Fe_4(P_2O_7)_3$. Mikrokristalline Pulver des Diphosphats sind nahezu farblos mit einem leichten Graustich. Erwartungsgemäß zeigt das Remissionspektrum (Abb. 4.23) große Ähnlichkeit zu dem von $Fe(PO_3)_3$ (Abb. 4.13). Der Graustich äußert sich offenbar in einem etwas stärkeren Untergrund. Im Unterschied zum Tris(metaphosphat) bei dem die scharfen Übergänge ${}^4A_{1g} \leftarrow {}^6A_{1g}$ und ${}^4E_g \leftarrow {}^6A_{1g}$ bei 24500 cm^{-1} beobachtet werden, sind diese bei $Fe_4(P_2O_7)_3$ um 1000 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Gleiches gilt für den im Anstieg zum Ultravioletten hin kaum noch aufgelösten Übergang ${}^4T_{2g}(D) \leftarrow {}^6A_{1g}$. Für die beiden Übergänge ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^6A_{1g}$ und ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^6A_{1g}$ ist kein signifikanter Unterschied in den Bandenlagen von Tris(metaphosphat) und Diphosphat feststellbar.

Tabelle 4.10 AOM Parameter zur Modellierung der d-d Übergänge in Diphosphaten $M_4(P_2O_7)_3$, $M = V, Cr, Fe$, und Silicophosphaten $M_4P_6Si_2O_{25}$, $M = V, Cr, Fe, Mo$, mit CAMMAG.

Verbindung	$d(M-O)$ [\AA] ¹⁾	B, C [cm^{-1}] ²⁾	e_σ [cm^{-1}] ³⁾	e_π [cm^{-1}] ⁴⁾
$V_4P_6Si_2O_{25}$	1,93; 1,93; 1,95, 2,07; 2,08, 2,08	690, 3300	8570 bis 5879	2142 bis 1466 (y) 2142 bis 291 (x)
$V_4(P_2O_7)_3$				
$Cr_4P_6Si_2O_{25}$		736, 2723	8500 bis 5831	2125 bis 1453 (y) 2125 bis 289 (x)
$Cr_4(P_2O_7)_3$				
$Fe_4(P_2O_7)_3$		700, 3311	7000 bis 4802	1750 bis 1197 (y) 1750 bis 238

¹⁾ Die M^{3+} sind jeweils durch drei terminale und 3 verbrückende O^{2-} koordiniert. Die Punktsymmetrie liegt nahe C_{3v} . Bis auf $V_4P_6Si_2O_{25}$ liegen von den hier untersuchten Verbindungen keine befriedigenden Strukturverfeinerungen vor. In den Modellrechnungen wurde die Koordinationsgeometrie des Polyeders $[V_2O_6]$ aus $V_4P_6Si_2O_{25}$ zugrundegelegt (Glaum, 1990). ²⁾ Für die Verbindungen mit Vanadium und Chrom wurden die Racah-Parameter und ζ von den jeweiligen Tris(metaphosphaten (vgl. Tab. 4.6) übernommen. Für $Fe_4(P_2O_7)_3$ führte die Verwendung von leicht verringerten Werten für B, C und ζ ($\beta = 0,78$ statt $0,814$ für $Fe(PO_3)_3$) zu einer besseren Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment. ³⁾ Die e_σ sind proportional $d(M-O)^{-5}$.

⁴⁾ Weiterhin wurde gesetzt $e_{\pi,y} = 0,25 \cdot e_\sigma$; $e_{\pi,x} = 0,05 \cdot e_\sigma$, wobei der Wert zur Anpassung variiert wurde.

Modellrechnungen im Rahmen des AOM erlauben eine gute Anpassung von beobachteten und berechneten Bandenlagen. Allerdings ist eine geringfügige Reduzierung der Racah-Parameter B und C im Vergleich zu den für $Fe(PO_3)_3$ verwendeten Werten notwendig ($Fe(PO_3)_3$: $B = 835\text{ cm}^{-1}$, $C = 3265\text{ cm}^{-1}$; $Fe_4(P_2O_7)_3$: $B = 800\text{ cm}^{-1}$, $C = 3128\text{ cm}^{-1}$), um die

scharfe Bande bei 23500 cm^{-1} in den Rechnungen korrekt wiederzugeben. In den Modellrechnungen führt die Vergrößerung von e_{σ} für die Wechselwirkung Fe–O ebenso zu einer Rotverschiebung der Übergänge ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^6A_{1g}$ und ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^6A_{1g}$, wie die Verringerung von $e_{\pi,x}$ (Erhöhung der π -Anisotropie) der verbrückenden Sauerstoffatome. Mit der Wahl von $e_{\pi,x} = 0.05 \cdot e_{\sigma}$ analog den bereits beschriebenen Diphosphaten und Silicophosphaten und $e_{\sigma,\max}(\text{Fe–O}) = 7000\text{ cm}^{-1}$ ergibt sich die in Abb. 4.23 gezeigte gute Anpassung.

4.8 Diskussion

Wie die vorstehenden Abschnitte zeigen, können die Elektronenspektren von verschiedenen wasserfreien Phosphaten dreiwertiger Übergangsmetalle im Rahmen des Angular Overlap Modells rationalisiert werden. Es ist möglich bei Berücksichtigung eines einfachen Bindungsmodells die unterschiedlichen Farben von Phosphaten eines Übergangsmetalls auf Unterschiede in der Koordinationsgeometrie der $[\text{MO}_x]$ sowie im Koordinationsverhalten von O^{2-} zurückzuführen. Bei den in diesem Abschnitt behandelten Phosphaten äußert sich die Variabilität in den Eigenschaften von O^{2-} als Ligand in einer unterschiedlich stark ausgeprägten Anisotropie im π -Bindungsverhalten. Für Sauerstoff mit K.Z. = 2 ist nach unseren Betrachtungen mit isotropem π -Bindungsverhalten zu rechnen. Verbrückt ein O^{2-} (einer Phosphatgruppe) zwei Übergangsmetalle, so konkurrieren in der Ebene die Orbitale $d_{x^2-y^2}(\text{M1})$ mit einer σ -Bindung und $d_{xy}(\text{M2})$ mit einer π -Bindung um das in der Ebene liegende p-Orbital (p_x). In Abb. 4.9 (S. 129) ist die Vorstellung veranschaulicht. Den Modellvorstellungen folgend wird die π -Bindung in der Ebene (M1, O, M2) durch die Konkurrenz geschwächt. Für die π -Bindung zwischen Metall und Sauerstoff senkrecht zur Ebene (M1, O, M2) wird unverändert $e_{\pi,y} = 0,25 \cdot e_{\sigma}$ angenommen. Die Anisotropie im π -Bindungsverhalten von verbrückenden O^{2-} konnte für die Titan(III)-phosphate durch ESR-Messungen, die direkt die Aufspaltung des ${}^2T_{2g}$ -Grundzustandes wiedergeben, belegt werden. Insbesondere bei α - und β - CrPO_4 , aber auch bei den Diphosphaten und Silicophosphaten mit $[\text{M}_2\text{O}_9]$ -Baugruppen zeigt sich die anisotrope π -Wechselwirkung auch in ungewöhnlich großen Aufspaltungen einiger Absorptionsbanden verglichen mit den jeweiligen Banden in

den Tris(metaphosphaten). Eine Erklärung dieser Beobachtung alleine durch die radiale und angulare Verzerrung der Koordinationspolyeder weg von der Geometrie des idealen Oktaeders ist mit chemisch plausiblen Bindungsparametern nicht möglich. Bemerkenswert ist der unterschiedliche Einfluß der anisotropen π -Wechselwirkung auf die Aufspaltung einzelner Terme, wie er am Beispiel von β -CrPO₄ ausführlich behandelt wurde (vgl. Anhang A).

Offenbar ist das anhand der Titan(III)-phosphate entwickelte Bindungsmodell zum Verständnis der Absorptionsspektren und der paramagnetischen Suszeptibilitäten auch auf Phosphate anderer dreiwertiger Übergangsmetalle übertragbar. Interessant ist in diesem Zusammenhang auch, daß die e_{σ} zur Beschreibung der M–O Wechselwirkung mit den Werten Δ_{oct} , wie sie für die Serie der Hexaquo-Komplexe bestimmt wurden, gut korrelieren (Tabelle 4.11). Die Auswertung der Elektronenspektren der wasserfreien Phosphate im Zwei-Parameter-Modell (Δ_{oct} , B) liefert, sofern überhaupt wegen der niedrigen Symmetrie der [MO₆] eine Betrachtung sinnvoll ist, etwas niedrigere Werte für Δ_{oct} als bei den Aquokomplexen.

Tabelle 4.11 Vergleich von e_{σ} der M(PO₃)₃ und Δ_{oct} der entsprechenden [M(H₂O)₆]³⁺.

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Mo
e_{σ} [cm ⁻¹] ¹⁾	8700	7100	7100	7200	6100	14100
Δ_{oct} [cm ⁻¹] ²⁾	20300	18600	17000	20000	14000	26800

¹⁾ Angegeben sind jeweils die e_{σ} bei $d(\text{M–O}) = 2,00 \text{ \AA}$. ²⁾ Δ_{oct} entsprechend den Angaben in der Literatur (Lever, 1984; Figgis, 1986).

Das vorliegende Datenmaterial spricht auch für eine Übertragbarkeit der Bindungsparameter für ein Übergangsmetallion in den verschiedenen Phosphaten, sofern die Abhängigkeit $e_{\sigma} \sim d(\text{M–O})^{-5,0}$ berücksichtigt wird. Für V³⁺ und Cr³⁺ gilt das sicher auch für die Racah-Parameter B und C, für die in den Phosphaten in guter Übereinstimmung mit den beobachteten Elektronenübergängen jeweils 80% der Werte der freien gasförmigen Ionen angenommen wurde. Signifikant ist hier die Abweichung bei der Anpassung des Spektrums von Mo(PO₃)₃, die $\beta = B/B_0 = 0,70$ lieferte, was auf eine höhere Kovalenz der Wechselwirkung des 4d-Metalls mit Sauerstoff im Vergleich zu den frühen 3d-Metallen hindeutet. Auch für die verschiedenen Eisen(III)-phosphate wurden vergleichsweise kleine Racah-Parameter gefunden ($\beta(\text{Fe}(\text{PO}_3)_3) = 0,72$; $\beta(\text{Fe}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}) = 0,69$; $\beta(\text{FePO}_4) = 0,77$). Diese hängen jedoch sehr stark

von der Wahl des Verhältnisses C/B ab. Mit dem Wert $C/B = 4,73$ (Sutton, 1965; Köhler & Amthauer, 1979), der für das gasförmige Fe^{3+} abgeleitet worden ist, ergeben sich bei einer Anpassung der Spektren die genannten Werte. Wählt man jedoch ein Verhältnis $C/B = 4,00$, wie es häufig allgemein angenommen wird, dann ist eine gleich gute Anpassung der Spektren mit nahezu gleichen e_{σ} , bei $\beta \approx 0,80$ möglich. Ungewöhnlich ist bei der hier durchgeführten Auswertung, daß für Fe^{3+} in tetraedrischer Koordination (FePO_4 mit Tiefquarz-Struktur) ein deutlich höherer Wert für β gefunden wird, als für Fe^{3+} in oktaedrischer Koordination.

Für Mn^{3+} in $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ ist eine Anpassung des Spektrums in Modellrechnungen mit den bisher genannten Parametern nur eingeschränkt möglich. Eine deutlich verbesserte Übereinstimmung wird bei Berücksichtigung von ds-Mixing (Smith, 1977; Mackey, McMeeking & Hitchman, 1979; Riley, 1998) erhalten. Die beobachtete Stabilisierung des $d(z^2)$ -Orbitals um ca. 2000 cm^{-1} (vgl. Abschn. 4.5) liegt im Rahmen der Beobachtungen für Cu^{2+} , Fe^{2+} (Mackey, McMeeking & Hitchman, 1979) und Cr^{2+} (Schmidt & Glaum, 1997) und erscheint für die d^4 -Elektronenkonfiguration nicht ungewöhnlich (vgl. auch Abschn. 3.2.5).

Betont werden muß an dieser Stelle auch, daß die verwendeten Modellbetrachtungen nicht in der Lage sind, die Kopplung zwischen Schwingungs- und Elektronenzuständen, sog. "vibronic coupling", zu erfassen. Aufspaltungen von spektralen Banden, sog. niedersymmetrische Komponenten in den Spektren, können also mit diesem Ansatz prinzipiell nur auf die statische Verzerrung der Koordinationsgeometrie bzw. der π -Wechselwirkung zurückgeführt werden.

Trotz verschiedener Einschränkungen sind die Betrachtungen im Rahmen des AOM mit einer begrenzten Parameterzahl offenbar gut geeignet zum Verständnis der Farbe von Phosphaten der Übergangsmetalle. Obwohl die hier untersuchten Phosphate ein einheitliches Bild bezüglich der Parametrisierung liefern sollten die Befunde in zukünftigen Untersuchungen noch auf eine weiter verbreiterte experimentelle Basis gestellt werden. Wünschenswert sind vor allem polarisationsspektroskopische Messungen bei tiefen Temperaturen an kristallographisch gut charakterisierten Phosphaten die nur eine Sorte Metallionen in der asymmetrischen Einheit enthalten. Mit solchen Untersuchungen sollte geklärt werden, ob ähnliche Aussagen wie sie für die M^{3+} getroffen wurden auch für Phosphate zweiwertiger Übergangsmetalle zutreffen. Auch sollte anhand von Tieftemperaturspektren, die häufig auch einige spin-verbotene Übergänge aufweisen die Zahl der beobachteten Übergänge gesteigert werden. Hiermit wäre dann eine unabhängige Überprüfung der Racah-Parameter möglich. Die

ähnlichen Farben von vielen wasserfreien Boraten, Silicaten, Phosphaten und Sulfaten spricht zwar für eine Übertragbarkeit des Bindungsmodells auf andere wasserfreie Oxoverbindungen, bislang liegen aber in dieser Richtung kaum quantitative Experimente vor. Für eine detailliertere Betrachtung wäre es natürlich auch wichtig, die kristallchemischen Gegebenheiten noch genauer zu erfassen, die für die Anisotropie im π -Bindungsverhalten der O^{2-} verantwortlich sind. Hierzu gehören die Abhängigkeit der Anisotropie vom Brückenwinkel $\angle(M1, O, M2)$ sowie die spektroskopische Charakterisierung von Phosphaten und anderen Oxoverbindungen der Übergangsmetalle, die Sauerstoff mit der Koordinationszahl 4 enthalten. Letztere sollten nach den hier angestellten Betrachtungen nur noch sehr schwache π -Bindungen zu den Metallzentren zeigen.

Es sei zum Abschluß dieses Kapitels nochmals betont, daß trotz der vielen noch ausstehenden Untersuchungen das bislang vorliegende experimentelle Material zusammen mit den Modellrechnungen ein konsistentes Bild von der Koordination der M^{3+} in wasserfreien Phosphaten ergeben. Im Rahmen eines einfachen Bindungsmodells ist es bei Kenntnis der Kristallstruktur (Koordinationsgeometrie) und einer begrenzten Zahl von Parametern zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen einem Übergangsmetallzentrum und den O^{2-} möglich, Absorptionsspektren (Farben) zu verstehen. Zumindest für Phosphate sollte bei Kenntnis der Kristallstruktur auch eine präzise Vorhersage der zu erwartenden d-Elektronenniveaus möglich sein.

Magnetisches Verhalten

5.1 Vorbemerkungen

Nach den grundlegenden Arbeiten (van Vleck, 1965), die sich mit dem magnetischen Verhalten "freier" Ionen beschäftigten sind in der Folgezeit systematisch Verbindungen untersucht worden, in denen magnetische Zentren miteinander wechselwirken. Insbesondere für Paare solcher Zentren liegen inzwischen vollständige Beschreibungen des magnetischen Verhaltens in Abhängigkeit von der Temperatur vor (O'Connor, 1982). Als Untersuchungsobjekte dienten im wesentlichen Komplexverbindungen. Anorganische Feststoffe sind untersucht und verstanden, sofern die dreidimensionale magnetische Ordnung einfach ist oder niederdimensionale Ordnung (Carlin, 1986) vorliegt.

Detailliertes Verständnis ist nur anhand von entsprechenden experimentellen Daten möglich. Hierzu sind Untersuchungen notwendig, die über die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität von pulverförmigen Proben hinausgehen. Zu nennen sind die richtungsabhängige magnetische Messung von Einkristallen sowie in ganz besonderem Masse Neutronenbeugungsexperimente.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit in Form wohlausgebildeter Kristalle von hoher Reinheit dargestellten wasserfreien Phosphate sind hervorragend für solche Untersuchungen geeignet. Neben ihrer prinzipiellen Eignung bieten viele dieser Phosphate noch einige weitere Aspekte, die eine Untersuchung ihres magnetischen Verhaltens lohnenswert machen. Zu nennen ist hier einmal die Stabilisierung von Übergangsmetallionen in zum Teil ungewöhnlichen Oxidationsstufen. Gerade das Vorliegen von Serien strukturell eng verwandter, zum Teil isotyper Verbindungen, wie die MPO_4 ($M = Ti, V, Cr, Fe$) oder $M_2P_2O_7$ ($M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) erlaubt das Studium des Einflusses der Elektronenkonfiguration

der Metallkationen auf das magnetische Ordnungsverhalten. Ein weiterer interessanter Punkt bei der Untersuchung von wasserfreien Phosphaten ist der Einfluß des Kondensationsgrades der Metall-Sauerstoff-Polyeder auf das magnetische Verhalten der Verbindung. In den Kapiteln 3 und 4 wurde bereits ausführlich dargestellt, daß dieser Kondensationsgrad und damit auch die Dimensionalität der magnetischen Ordnung "gezielt" eingestellt werden kann, durch Vorgabe unterschiedlicher Verhältnisse Metalloxid : P_4O_{10} .

5.2 Magnetisches Verhalten von Orthophosphaten MPO_4

Die Orthophosphate $TiPO_4$ und VPO_4 (Glaum & Gruehn, 1992), β - $CrPO_4$ (Attfield, Battle & Cheetham, 1985) und $FePO_4$ -II (Battle et al., 1986; Kinomura et al., 1976) kristallisieren im $CrVO_4$ -Strukturtyp. Die Struktur ist charakterisiert durch Ketten aus trans-kantenverknüpften $[MO_6]$ -Oktaedern mit dazwischenliegenden $[PO_4]$ -Gruppen (vgl. Abb. 5.1). Die Beziehung zum Rutil-Typ veranschaulicht Abb. 5.2. Neben der dominierenden magnetischen Wechselwirkung zwischen benachbarten Metallionen innerhalb einer Kette sind für die dreidimensionale Ordnung noch weitere Austauschpfade zu berücksichtigen, wie Untersuchungen an den strukturell eng verwandten wasserfreien Sulfaten MSO_4 ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) zeigen (Hautecler & Wegner, 1981; Wegner, Hautecler & Will, 1981 und dort zitierte Referenzen).

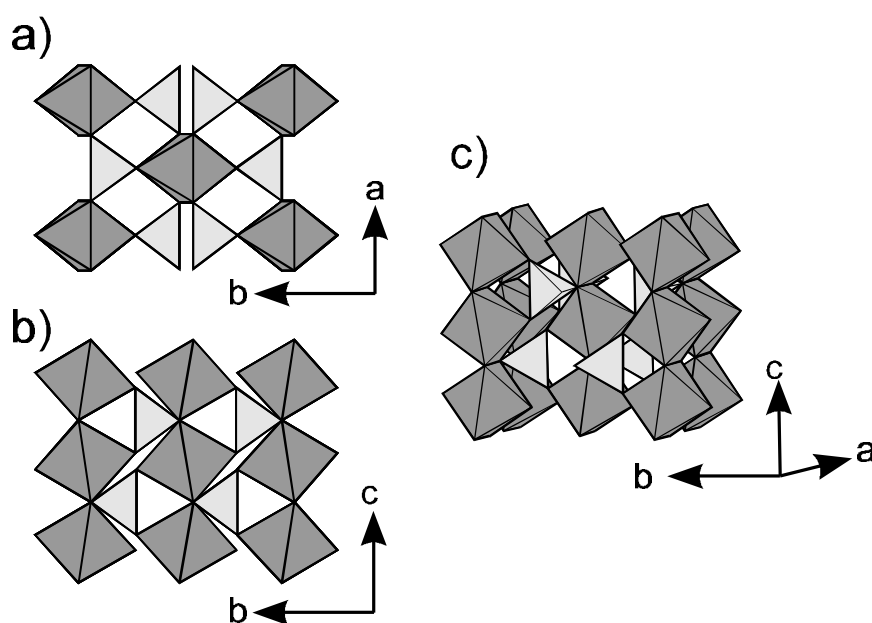


Abb. 5.1 Polyederdarstellung der Struktur von TiPO_4 , VPO_4 , $\beta\text{-CrPO}_4$ und $\text{FePO}_4\text{-II}$ (CrVO_4 -Strukturtyp; Cmcm , $Z = 4$, $a \approx 5,2 \text{ \AA}$, $b \approx 7,8 \text{ \AA}$, $c \approx 6,2 \text{ \AA}$). MO_6 -Oktaeder: dunkelgrau, PO_4 -Tetraeder: hellgrau, a) Projektion auf die ab -Ebene, b) Projektion auf die bc -Ebene, c) Perspektivische Darstellung.

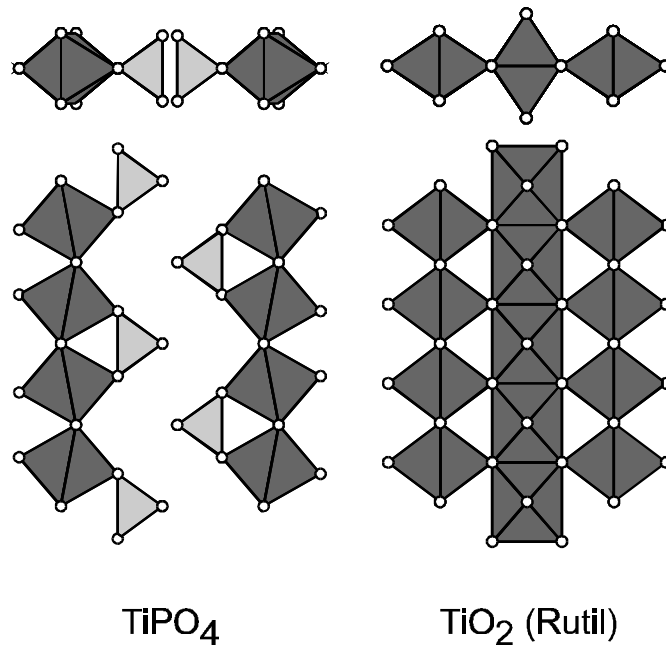


Abb. 5.2 Veranschaulichung der Verwandtschaft zwischen den Strukturen von Rutil und CrVO_4 . Ketten aus $[\text{MO}_6]$ -Oktaedern der Rutil-Struktur gehen durch Verschiebung der Zentralteilchen und geringfügige Anpassung der Sauerstoffpositionen in Reihen von $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern über.

Messungen der magnetischen Suszeptibilität von TiPO_4 und VPO_4 an pulverförmigen Proben (Kinomura, Muto & Koizumi, 1982) und an verriebenen Kristallen (Glaum, 1990) sind in grober Übereinstimmung (Abb. 5.3). Die etwas weniger ausgeprägten Extrema in den Messungen der Pulverproben deuten auf geringfügige Verunreinigungen hin, ohne jedoch zu prinzipiell anderen Aussagen zu führen.

Das breite Minimum in $1/\chi(\text{VPO}_4)$ gegen T steht in Einklang mit der vorherrschenden antiferromagnetischen Ordnung der V^{3+} entlang der Oktaederketten. Bemerkenswert ist der weite Temperaturbereich, in dem diese Ordnung besteht. Ungewöhnlich ist der Verlauf von $1/\chi(\text{TiPO}_4)$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Die in der Literatur (Kinomura, Muto & Koizumi, 1982) gegebene Begründung durch eine Phasenbreite des Titan(III)-orthophosphats gemäß der Formulierung $\square_x\text{Ti}^{3+}_{1-4x}\text{Ti}^{4+}_{3x}(\text{PO}_4)$ läßt sich nicht mit eigenen Untersuchungen an TiPO_4 in Einklang bringen. Die in Kapitel 2 und 3 zusammengefaßten Ergebnisse zum Phasenbestand im Dreistoffsystem $\text{TiO}_2 / \text{TiPO}_4 / \text{TiP}_2\text{O}_7$ mit den schwarzen Verbindungen R1,

R2 und R3 sowie die Erklärung des Elektronenspektrums des grün-transparenten TiPO_4 durch d-d Übergänge (vgl. Kapitel 4) schließen eine Nichtstöchiometrie von TiPO_4 aus.

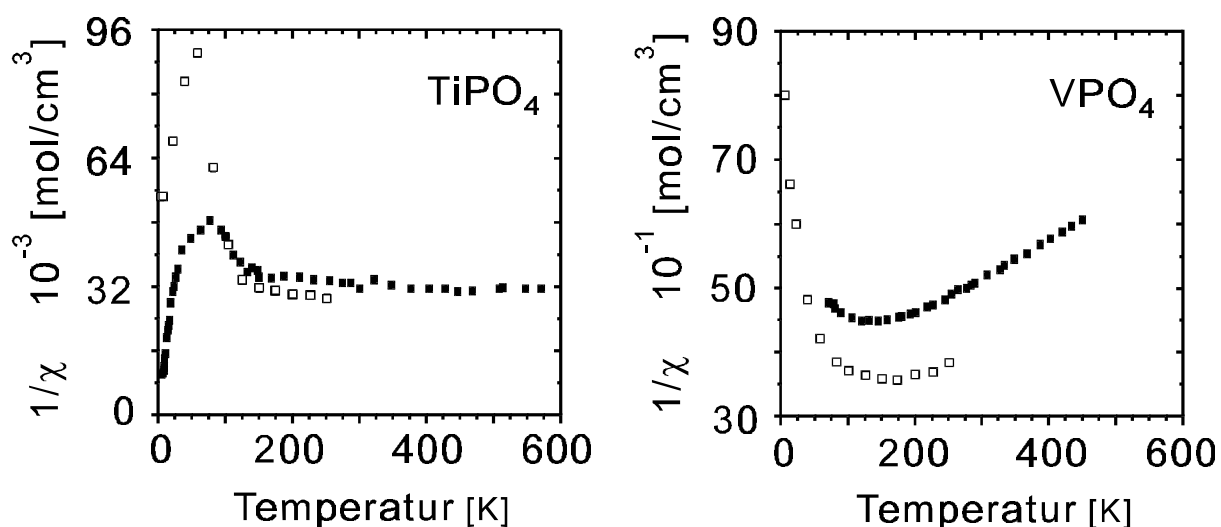


Abb. 5.3 Reziproke magnetische Molsuszeptibilität von TiPO_4 und VPO_4 . Offene Quadrate: Messung an an Pulvern ausgesuchter Kristalle (Glaum, 1990); Gefüllte Quadrate: Messung von Pulverproben (Kinomura, Muto & Koizumi, 1982).

Zur Klärung des magnetischen Verhaltens von TiPO_4 und VPO_4 wurden Neutronenbeugungsexperimente durchgeführt am Diffraktometer E6 des BER II Reaktors (Hahn-Meitner-Institut, Berlin). Das Gerät war mit einem vertikal und horizontal fokussierenden Graphit-Monochromator ausgestattet [(0 0 2) Reflex, $\lambda = 2,42 \text{ \AA}$]. Pulverdaten von TiPO_4 wurden bei 2 K und 298 K im Winkelbereich $20^\circ \leq 2q \leq 80^\circ$ (Schrittweite: $0,1^\circ$) mit einem 20° Multidetektor aufgenommen. Derselbe experimentelle Aufbau wurde auch zur Messung der Pulverbeugungsdiagramme von VPO_4 bei verschiedenen Temperaturen zwischen 2 K und 78 K verwendet ($20^\circ \leq 2q \leq 60^\circ$; Schrittweite: $0,1^\circ$).

Ein Einkristall von VPO_4 ($5 \cdot 0,5 \cdot 0,5 \text{ mm}^3$) aus einem chemischen Transportexperiment wurde zusätzlich am Vierkreisdiffraktometer E5 (BER II Reaktor, HMI Berlin; Graphit-Monochromator, (0 0 2) Reflex, $\lambda = 2,42 \text{ \AA}$) bei mehreren Temperaturen zwischen 10 K und 30 K untersucht.

Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der Kernstrukturen [Programm FULLPROF (Rodriguez-Carvajal, 1990)] von TiPO_4 (Datensätze bei 2 K und 298 K) und VPO_4 (26,5 K,

78 K) stimmen vollständig mit denjenigen aus Röntgen-Einkristalluntersuchungen der beiden Orthophosphate (Glaum & Gruehn, 1992) überein. Das ist besonders für die Kernstruktur von TiPO_4 bemerkenswert, da für diese Verbindung in der Literatur über eine Verfeinerung in einer viermal größeren monoklinen Elementarzelle berichtet wurde (Leclaire et al., 1991). Anhand der Neutronenbeugungsexperimente kann dieses Strukturmodell, dessen Verfeinerung bereits aufgrund eines ungewöhnlich schlechten Verhältnisses zwischen der Anzahl von beobachteten und prinzipiell möglichen Reflexen zweifelhaft erschien, sicher ausgeschlossen werden. Während bei TiPO_4 die Beugungsdiagramme bei 2 K und 298 K übereinstimmen und keine Hinweise auf zusätzliche "magnetische" Reflexe in der Tieftemperaturmessung gefunden werden konnten, ergaben sich solche in den Pulverdiagrammen von VPO_4 bei Temperaturen unterhalb 25,5(5) K. Abb. 5.4 gibt einen vergrößerten Ausschnitt aus den Neutronenpulverbeugungsdiagrammen (NPD) von VPO_4 zwischen 26,4 K und 2,0 K.

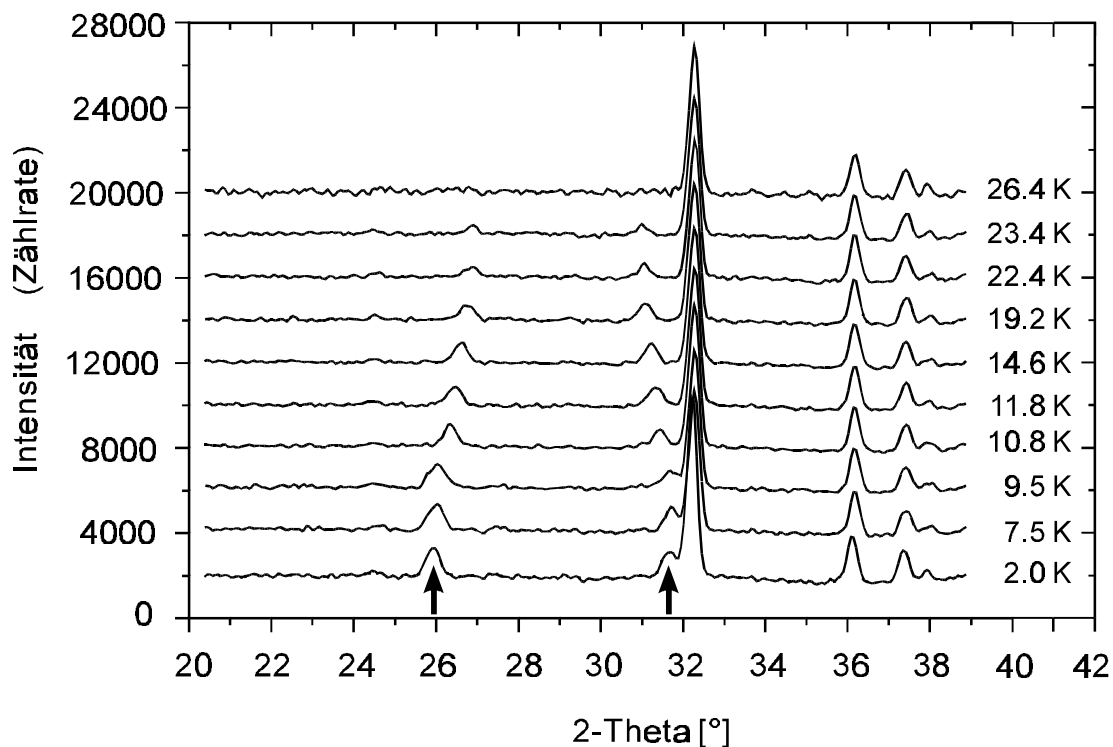


Abb. 5.4 NPD von VPO_4 zwischen 2,0 K und 26,4 K. Die "magnetischen" Reflexe $(1/2\ 0\ 1)$ bei $2q \approx 26^\circ$ und $(1/2\ 1\ 1)$ bei $2q \approx 32^\circ$ sind durch einen Pfeil gekennzeichnet.

Man erkennt, daß sich unterhalb von 10 K die Intensität kaum und die Lage der "magnetischen" Reflexe gar nicht ändert. Im Temperaturbereich von 10 K bis 25 K wird eine Abnahme der Intensität bei gleichzeitiger Verschiebung der "magnetischen" Reflexe

beobachtet. Die ebenfalls dargestellten Reflexe der Kernstruktur ändern im dargestellten Temperaturbereich weder Lage noch Intensität. Mit Hilfe der Neutronenbeugungsexperimente an einem Einkristall von VPO_4 gelang schließlich die zweifelsfreie Indizierung der magnetischen Reflexe. Für die Experimente unterhalb 10 K steht diese in Einklang mit einer kommensurablen, gegenüber der Kernstruktur verdoppelten Elementarzelle [$a_{\text{mag}} = 2a_{\text{nucl}}$, $\mathbf{k} = (1/2 \ 0 \ 0)$]. Für die "magnetischen" Reflexe im Pulverdiagramm ergibt sich damit die Indizierung $(1/2 \ 0 \ 1)$ und $(1/2 \ 1 \ 1)$ auf der Basis einer, der C -zentrierten Zelle der Kernstruktur entsprechenden primitiven Zelle. Zwischen 10 K und 25 K liegt eine zweite, inkommensurable magnetische Phase von VPO_4 vor. Der Zusammenhang mit der Elementarzelle der Kernstruktur wird durch den Propagationsvektor $\mathbf{k} = (k_x \ 0 \ 0)$ beschrieben, wobei k_x nach Auswertung der Pulverdiagramme Werte zwischen 0,50 (10 K) und 0,56 (25 K) annimmt. In Abb. 5.5 ist k_x als Funktion der Temperatur graphisch dargestellt. Abb. 5.6 gibt den aus Einkristallmessungen erhaltenen Intensitätsverlauf des "magnetischen" Reflexes $(k_x \ 0 \ 1)$ mit der Temperatur wieder.

Allgemein lassen sich die "magnetischen" Reflexe anhand der Beziehung $(h \ k \ l)_{\text{mag}}^{\pm} = (h \ k \ l)_{\text{nucl}} \pm \mathbf{k}$ indizieren, wobei in der kommensurablen Phase I für den Propagationsvektor gilt $\mathbf{k} = (1/2 \ 0 \ 0)$. Die vier magnetischen Ionen in der orthorhombisch C -zentrierten Zelle der Kernstruktur besetzen die Positionen $(0 \ 0 \ 0)$, $(0 \ 0 \ 1/2)$, $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ und $(1/2 \ 1/2 \ 0)$ (Wyckoff Position 4a).

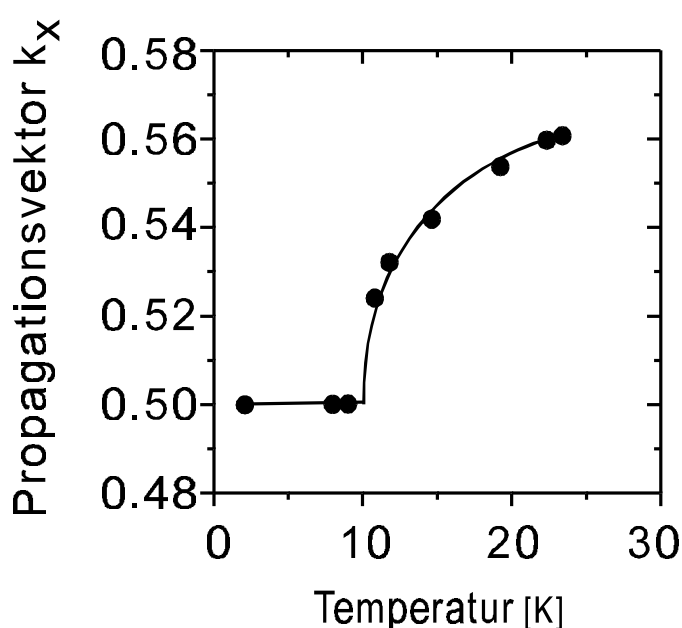


Abb. 5.5 Temperaturabhängigkeit der Komponente k_x des Propagationsvektors $\mathbf{k} = (k_x \ 0 \ 0)$ aus Pulveruntersuchungen an VPO_4 . Die unterhalb von 11 K sprunghaft ansteigende Intensität zeigt den Übergang von der inkommensurablen Phase II in die kommensurable Phase I an. Die Linien dienen zur Verdeutlichung.

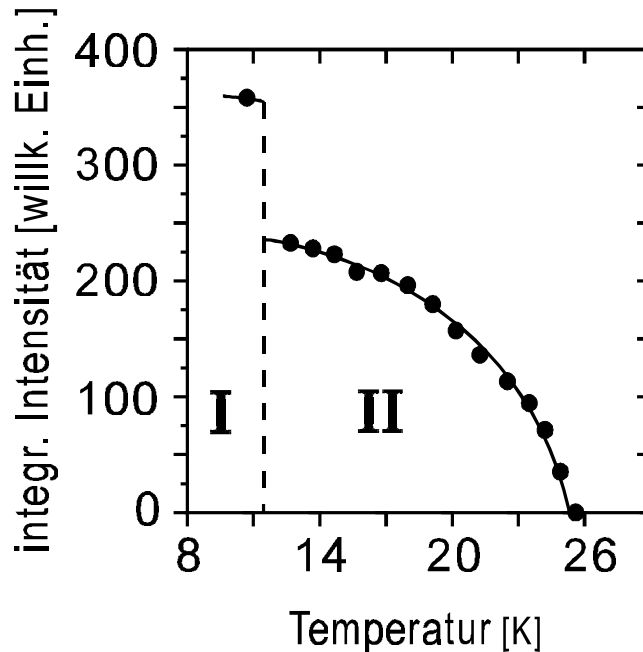


Abb. 5.6 Temperaturabhängigkeit der Intensität des "magnetischen" Reflexes $(k_x \ 0 \ 1)$ von VPO_4 aus Einkristalluntersuchungen. Oberhalb von 10 K wandelt die kommensurable magnetische Phase I in die inkommensurable magnetische Phase II um.

Die Spins der einzelnen Ionen können durch die Vektoren \mathbf{S}_1 , \mathbf{S}_2 , \mathbf{S}_3 und \mathbf{S}_4 dargestellt werden. Für den Fall collinearer magnetischer Momente ergeben sich die Modelle M_1 bis M_3 für die antiferromagnetische Ordnung.

$$\begin{aligned}
 M_1: \quad \mathbf{S}_1 &= -\mathbf{S}_2 = -\mathbf{S}_3 = \mathbf{S}_4 \\
 M_2: \quad \mathbf{S}_1 &= \mathbf{S}_2 = -\mathbf{S}_3 = -\mathbf{S}_4 \\
 M_3: \quad \mathbf{S}_1 &= -\mathbf{S}_2 = \mathbf{S}_3 = -\mathbf{S}_4
 \end{aligned}$$

Aus der Verdoppelung der a-Achse in der kommensurablen magnetischen Phase I folgt, daß sich für die Spins in entlang der a-Achse benachbarten Elementarzellen der Kernstruktur umgekehrte Vorzeichen ergeben ($\mathbf{S}'_i = -\mathbf{S}_i$ mit $i = 1, 2, 3, 4$). In diesem Fall sind Modell M_1 und M_3 identisch. Modell M_2 ist identisch zu einem Modell M_4 in dem alle Spins parallel angeordnet sind ($M_4: \mathbf{S}_1 = \mathbf{S}_2 = \mathbf{S}_3 = \mathbf{S}_4$). Im vorliegenden Fall deutet die Anwesenheit des magnetischen Reflexes $(1/2 \ 0 \ 1)$ bei gleichzeitiger Abwesenheit von $(1/2 \ 1 \ 0)$ und $(3/2 \ 1 \ 0)$ auf antiferromagnetische Ordnung gemäß Modell M_1 (M_3). Verfeinerungsrechnungen anhand von

Einkristall- und Pulverdaten führten schließlich zur magnetischen Struktur von VPO_4 (Phase I) in der alle Momente entlang der b-Achse ausgerichtet sind. Einzelheiten zur Verfeinerung sind publiziert (Glaum et al., 1996).

Oberhalb von 10,3(5) K wandelt die kommensurable Phase I in die inkommensurable Phase II um. Dabei rücken die "magnetischen" Reflexe $(1/2\ 0\ 1)$ und $(1/2\ 1\ 1)$ der Phase I aufeinander zu (vgl. Abb. 5.3). Die Einkristalluntersuchungen ergaben einen Propagationsvektor der Form $\mathbf{k} = (k_x\ 0\ 0)$. Die Veränderung von \mathbf{k} mit der Temperatur wurde NPD Untersuchungen entnommen und ist in Abb. 5.5 dargestellt. Der magnetische Reflex $(k_x\ 0\ 1)$ kann in der konventionellen Notation mit $(0\ 0\ 1)^+$ indiziert werden und entsteht aus dem Reflex $(0\ 0\ 1)$ der kommensurablen Phase durch Aufspaltung in zwei überlappende Satelliten. Die Beobachtung nur eines Peaks anstelle der beiden Satelliten kann nur erklärt werden, wenn der reziproke Gittervektor \mathbf{d} für $(0\ 0\ 1)^+$ und $(0\ 0\ 1)^-$ gleich ist. Dies wiederum ist in Übereinstimmung mit den Neutronen-Einkristalluntersuchungen, die zu $\mathbf{k} = (k_x\ 0\ 0)$ führten, nur gegeben, wenn der Propagationsvektor in der Ebene $(0\ 0\ 1)$ liegt. In Abb. 5.7 sind die magnetischen Strukturen der Phasen I und II graphisch veranschaulicht. Letztere ist dargestellt für den Propagationsvektor $\mathbf{k} = (0,561\ 0\ 0)$ wie er bei 23,4 K beobachtet wird. Der Propagationsvektor der inkommensurablen magnetischen Struktur entspricht annähernd einer Versiebenfachung der a-Achse der Kernstruktur.

Wie bereits aus den Suszeptibilitätsmessungen für VPO_4 (Abb. 5.3) abgeleitet werden konnte, zeigt die Verbindung bereits bei Raumtemperatur sehr starke antiferromagnetische Kopplung entlang der Ketten aus kantenverknüpften $[\text{VO}_6]$ Oktaedern. Das Einsetzen der dreidimensionalen Ordnung wird erst unterhalb 25,5 K beobachtet und deutet auf erheblich schwächere Wechselwirkungen zwischen benachbarten Ketten hin.

Auf das prinzipiell mögliche Auftreten inkommensurabler magnetischer Strukturen beim Übergang vom paramagnetischen in den dreidimensional geordneten Zustand ist bereits hingewiesen worden (Sólyom, 1966). VPO_4 und MnWO_4 (Lautenschläger, 1993) sind allerdings die ersten Beispiele von CrVO_4 verwandten Strukturen, bei denen sowohl eine kommensurable wie auch eine inkommensurable magnetische Struktur nachgewiesen werden konnte. Für alle anderen untersuchten ABO_4 Verbindungen konnte bislang nur eine magnetische Überstruktur, kommensurabel oder inkommensurabel gefunden werden. Die magnetische Struktur von $\beta\text{-CrPO}_4$ ist der von VPO_4 sehr ähnlich (Attfield, Battle & Cheetham, 1985). Innerhalb der Ketten aus kantenverknüpften $[\text{CrO}_6]$ wird starke

antiferromagnetische Kopplung beobachtet. Die magnetischen Momente der Cr^{3+} liegen dabei in der kristallographischen ab-Ebene. Die Wechselwirkung zwischen benachbarten Ketten führt schließlich zu einer inkommensurablen magnetischen Überstruktur mit $a_{\text{mag}} \approx 3a_{\text{nucl}}$, $b_{\text{mag}} = b_{\text{nucl}}$, $c_{\text{mag}} = c_{\text{nucl}}$ (vgl. Abb. 5.7).

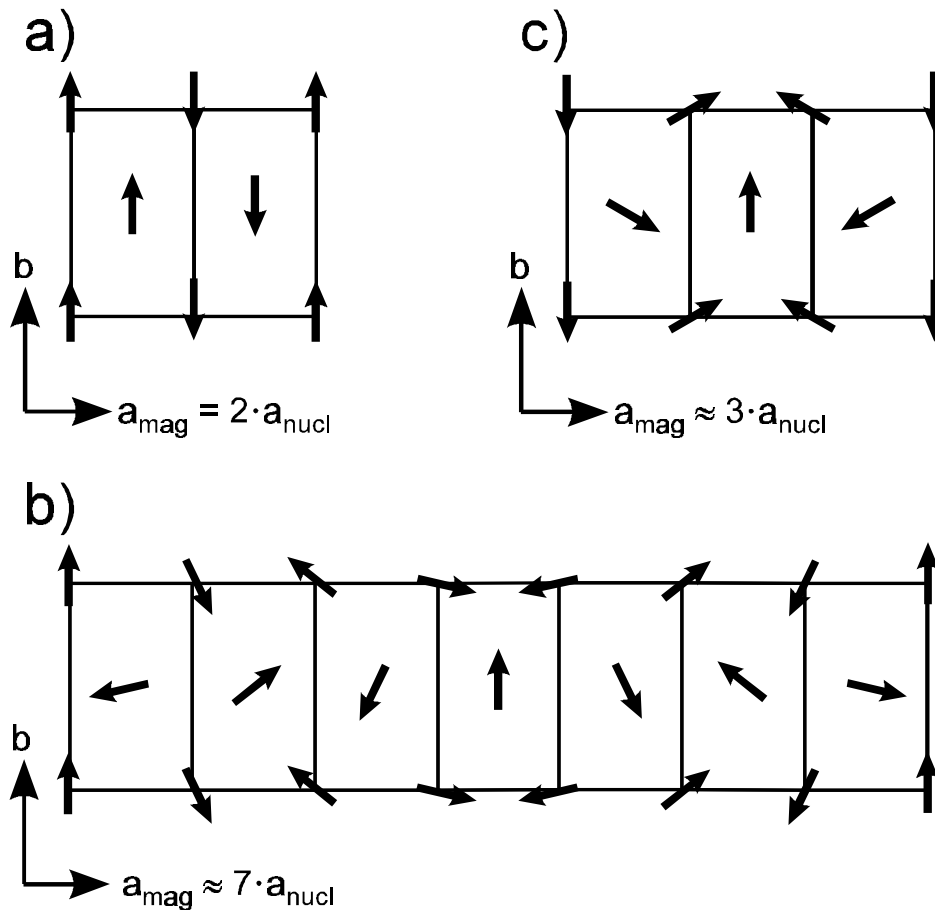


Abb. 5.7 a) Kommensurable magnetische Struktur von VPO_4 (Phase I bei $T < 11,7 \text{ K}$; $a_{\text{mag}} = 2a_{\text{nucl}}$, $b_{\text{mag}} = b_{\text{nucl}}$, $c_{\text{mag}} = c_{\text{nucl}}$). b) Inkommensurable magnetische Struktur (Phase II bei $11,7 \leq T \leq 25,5 \text{ K}$; $a_{\text{mag}} \approx 7a_{\text{nucl}}$, $b_{\text{mag}} = b_{\text{nucl}}$, $c_{\text{mag}} = c_{\text{nucl}}$). Die magnetische Struktur der Phase II ist idealisiert dargestellt unter Verwendung des Propagationsvektors $\mathbf{k} = (0,571 \ 0 \ 0)$ anstatt des bei $23,4 \text{ K}$ beobachteten Vektors $\mathbf{k} = (0,561 \ 0 \ 0)$. Durch die Näherung ergibt sich eine Periodizität von $1,75 a_{\text{nucl}}$, die als Versiebenfachung der a-Achse dargestellt werden kann. c) Inkommensurable magnetische Struktur von $\beta\text{-CrPO}_4$ nach (Attfield, Battle & Cheetham, 1985) ($T \leq 37 \text{ K}$; $a_{\text{mag}} \approx 3a_{\text{nucl}}$, $b_{\text{mag}} = b_{\text{nucl}}$, $c_{\text{mag}} = c_{\text{nucl}}$). Die magnetischen Momente der M^{3+} innerhalb der $(0 \ 0 \ 1)$ Ebene werden durch Pfeile repräsentiert.

Für die ebenfalls im CrVO_4 -Strukturtyp kristallisierende Hochdruckmodifikation von FePO_4 ist bislang nur ein Modell der magnetischen Struktur publiziert worden. Magnetische Messungen und Untersuchungen mittels Mößbauer-Spektroskopie deuten auch für dieses Phosphat auf eine starke magnetische Kopplung innerhalb der Ketten aus $[\text{FeO}_6]$ Oktaedern. Durch eine

leichte Kantung der Momente aus der ab-Ebene heraus könnte jedoch für jede Kette ein Nettomoment entlang der Kettenrichtung existieren (Battle et al., 1986).

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt der Untersuchungen sind nur Spekulationen über die Gründe für das unterschiedliche magnetische Verhalten von TiPO₄, VPO₄, β-CrPO₄ und FePO₄-II möglich. Die offenbar vorherrschende antiferromagnetische Kopplung der magnetischen Momente innerhalb der Ketten aus kantenverknüpften [M³⁺O₆] mit M³⁺: Ti (d¹), V (d²), Cr (d³) und Fe (d⁵) steht sowohl mit einer direkten Wechselwirkung zwischen den ungepaarten Elektronen des t_{2g}-Orbitalsatzes von benachbarten Übergangsmetallionen in Einklang wie auch mit einem Superaustauschmechanismus über die verbrückenden O²⁻. Für die Wechselwirkung zwischen benachbarten Ketten bleibt nur ein "Super-Superaustausch", der von einem M³⁺ über eine [PO₄]-Gruppe zum nächsten M³⁺ führt (Austauschpfad: M³⁺-O²⁻-P⁵⁺-O²⁻-M³⁺). In einem einfachen Bild wird das eine ungepaarte Elektron von Ti³⁺ vollständig für die Kopplung innerhalb der Ketten benötigt. Für die Wechselwirkung mit benachbarten Ketten stünde dann nur noch bei V³⁺, Cr³⁺ und Fe³⁺ ausreichend Spindichte zur Verfügung. Die Messung der magnetischen Suszeptibilität von TiPO₄ in Abhängigkeit von der Temperatur (Abb. 5.3) deutet aber an, daß das magnetische Verhalten der Verbindung nicht nur durch starke eindimensionale magnetische Ordnung entlang der Ketten bestimmt wird. Auch ESR-Messungen an TiPO₄ bei Raumtemperatur zeigen das Vorliegen von freien Spins an, trotz der zu erwartenden starken Kopplung der Momente entlang der Ketten. Möglicherweise bietet die enge Verwandtschaft von TiPO₄ zur Rutilstruktur mit der daraus folgenden Möglichkeit zur Ausbildung von Baufehlern eine Erklärung (vgl. Abb. 5.2). Ketten aus kantenverknüpften Oktaedern könnten ohne allzu starke Verzerrung der Struktur durch Stapel aus [PO₄]-Tetraedern unterbrochen sein. Das magnetische Verhalten von TiPO₄ sollte dann durch die mittlere Kettenlänge bestimmt sein.

5.3 Die magnetische Struktur von α -Cr₂P₂O₇

Suszeptibilitätsmessungen. Messungen der magnetischen Suszeptibilität von Diphosphaten M₂P₂O₇ (M²⁺ = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) wurden in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt (Gerk, 1996). Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den Abb. 5.8 - 5.14 zusammengestellt. In Tab. 5.1 sind die magnetischen Suszeptibilitäten, paramagnetische Curie-Temperaturen und Néel-Temperaturen für die M₂P₂O₇ zusammengefaßt. In den Diagrammen $1/\chi(M_2P_2O_7) = f(T)$ fallen die breiten Minima bei α -Cr₂P₂O₇ und α -Cu₂P₂O₇ auf. Im Unterschied dazu sind die Übergänge bei den anderen Diphosphaten vergleichsweise scharf. Das Aussehen der Kurven $\chi(M_2P_2O_7) = f(T)$ für Mn₂P₂O₇, α -Co₂P₂O₇ und α -Ni₂P₂O₇ entspricht dem für Ordnungs/Unordnungs-Übergänge typischen Verlauf einer Phasenumwandlung zweiter Ordnung (Franzen, 1986). Für α -Fe₂P₂O₇ und σ -Ni₂P₂O₇ werden ebenfalls Abweichungen von diesem Verlauf beobachtet, allerdings ohne daß ähnlich breite Minima wie bei α -Cr₂P₂O₇ und α -Cu₂P₂O₇ zu erkennen sind.

Offenbar treten bei α -Cr₂P₂O₇ und α -Cu₂P₂O₇, den Diphosphaten der Jahn-Teller aktiven Ionen Cr²⁺ (d⁴) und Cu²⁺ (d⁹), schon bei vergleichsweise hohen Temperaturen um 50 - 60 K niederdimensionale magnetische Ordnungseffekte auf. Zur Klärung des unterschiedlichen magnetischen Verhaltens wurden an den verschiedenen Diphosphaten Neutronenbeugungsexperimente an pulverförmigen Proben durchgeführt.

Tabelle 5.1 Magnetisches Verhalten von Diphosphaten M₂P₂O₇ nach [Gerk, 1996].

Diphosphat	μ_{exp}	$\mu_{\text{exp}}(\text{spin only})$	θ_P [K]	T_N [K]	Referenz
α -Cr ₂ P ₂ O ₇	4,90	4,90	-74,9	17,3 ¹⁾	(Gerk, 1996)
Mn ₂ P ₂ O ₇	5,76	5,92	-7,3	12,8 ¹⁾	(Gerk, 1996)
α -Fe ₂ P ₂ O ₇	5,33	4,90	4,8	13,0	(Gerk, 1996)
α -Co ₂ P ₂ O ₇	5,28	3,87	-12,4	10,8 ¹⁾	(Gerk, 1996)
α -Ni ₂ P ₂ O ₇	3,28	2,83	-9,2	4,5 ¹⁾	diese Arbeit
σ -Ni ₂ P ₂ O ₇	3,30	2,83	-19,1	9,2 ¹⁾ (1) 12,8 ¹⁾ (2)	(Gerk, 1996)
α -Cu ₂ P ₂ O ₇	1,91	1,73	-103,4	22,0	(Gerk, 1996)

¹⁾ Bestimmt aus der Temperaturabhängigkeit der "magnetischen" Reflexe in Neutronenbeugungsexperimenten (Glaum, 1996).

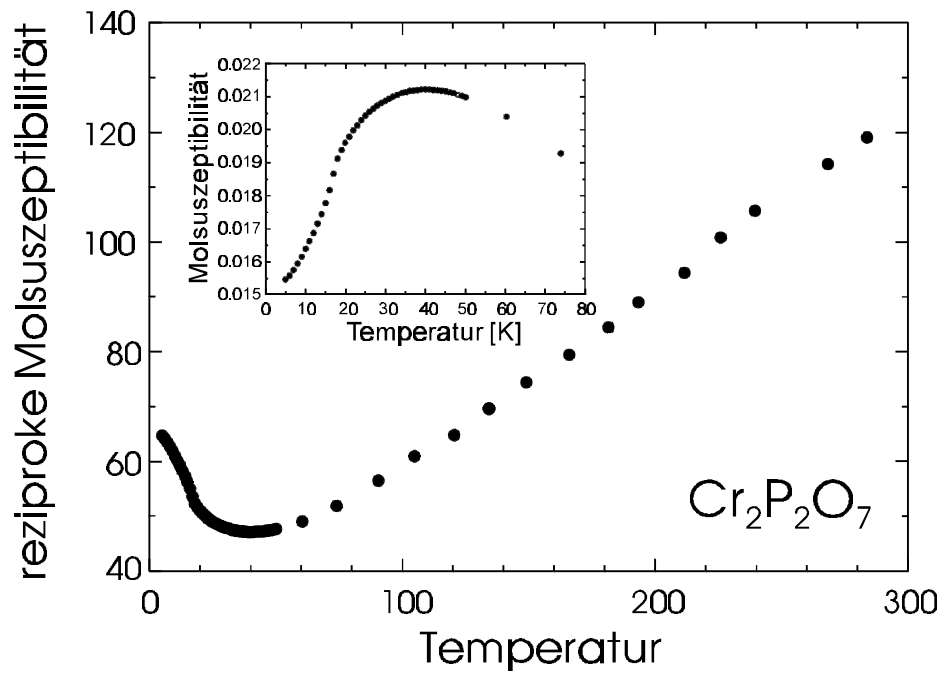


Abb. 5.8 Magnetisches Verhalten von α -Cr₂P₂O₇ als Funktion der Temperatur (Gerk, 1996).

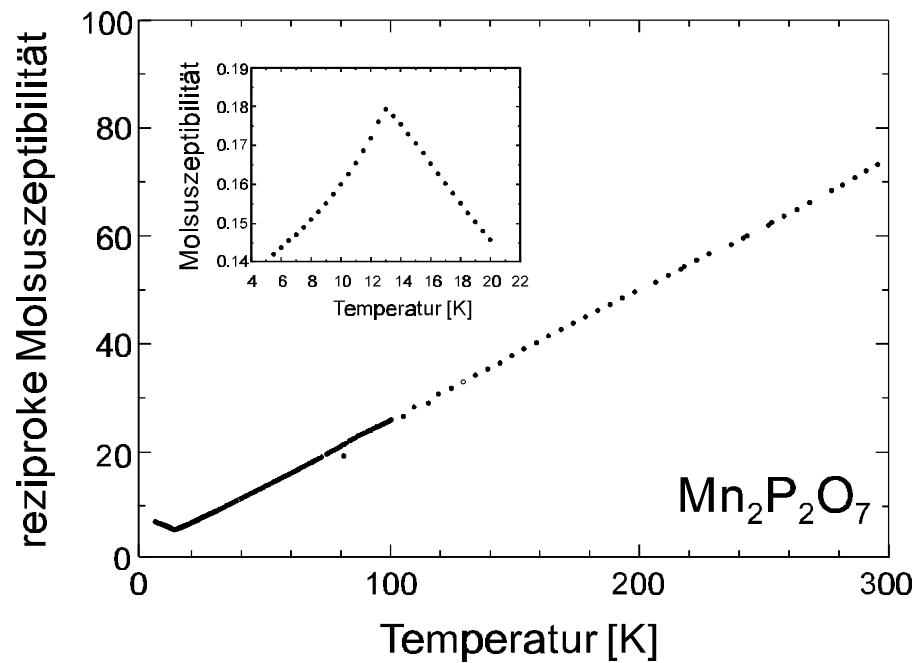


Abb. 5.9 Magnetisches Verhalten von Mn₂P₂O₇ als Funktion der Temperatur (Gerk, 1996).

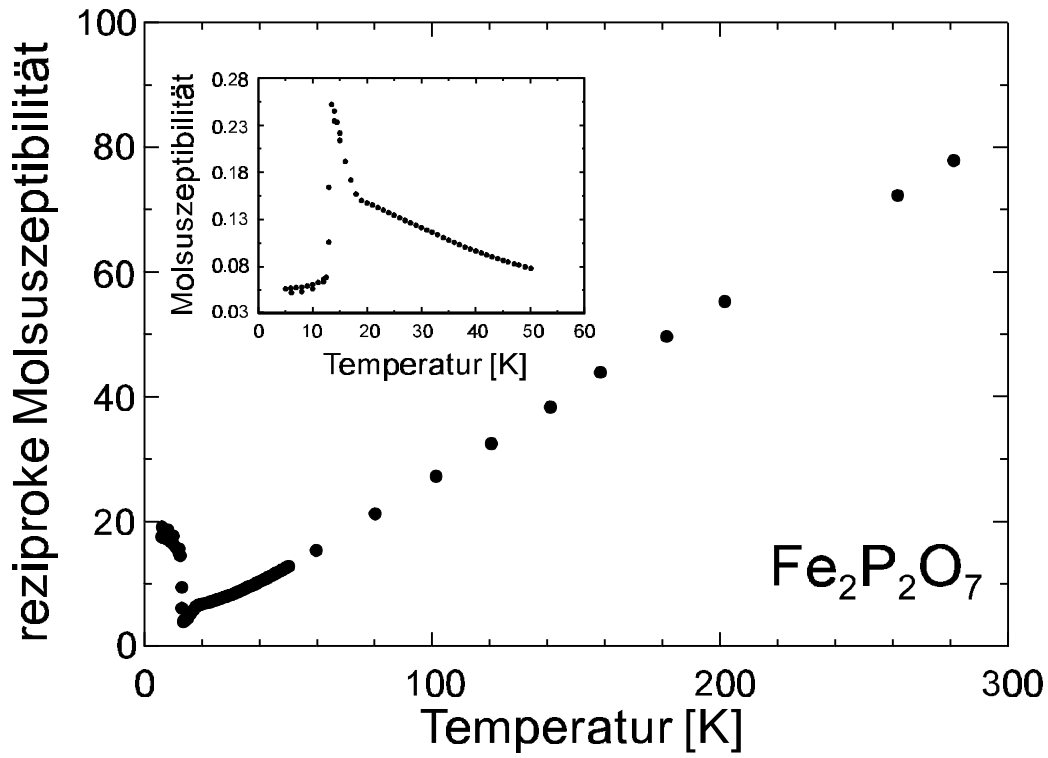


Abb. 5.10 Magnetisches Verhalten von $\alpha\text{-Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ als Funktion der Temperatur (Gerk, 1996).

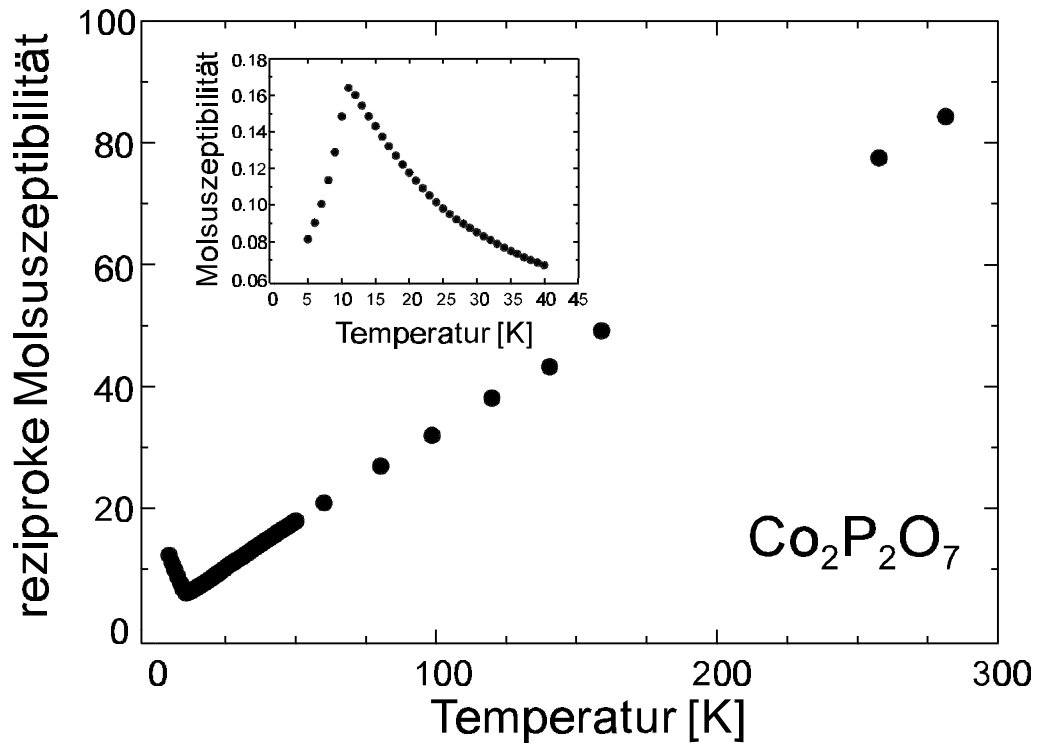


Abb. 5.11 Magnetisches Verhalten von $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ als Funktion der Temperatur (Gerk, 1996).

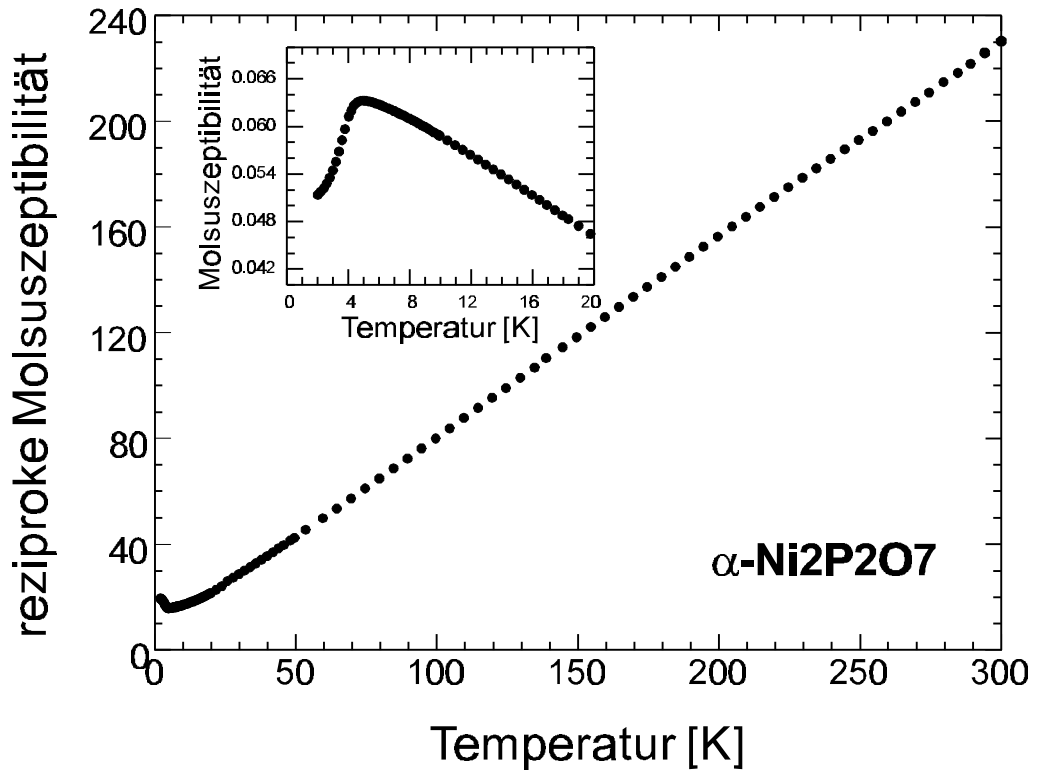


Abb. 5.12 Magnetisches Verhalten von α -Ni₂P₂O₇ als Funktion der Temperatur.

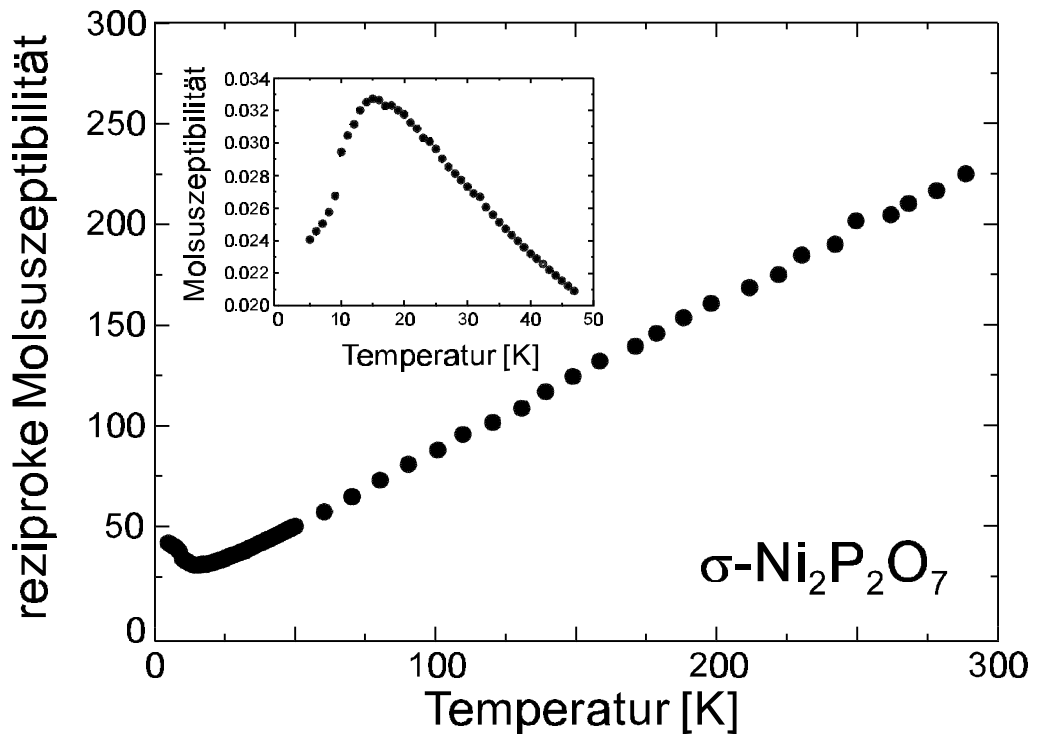


Abb. 5.13 Magnetisches Verhalten von σ -Ni₂P₂O₇ als Funktion der Temperatur (Gerk, 1996).

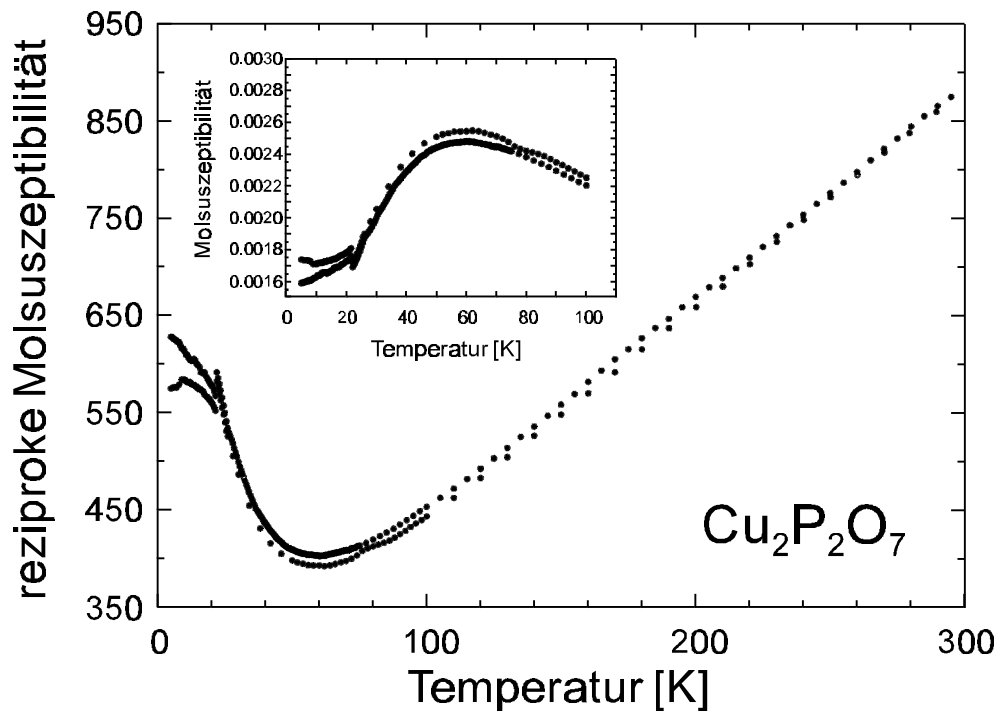


Abb. 5.14 Magnetisches Verhalten von $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ als Funktion der Temperatur (Gerk, 1996).

Neutronenbeugungsexperimente. In den Abb. 5.15 und 5.16 sind die Neutronenbeugungsdiagramme von $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bei 30 K und bei 2 K dargestellt (Diffraktometer E6 am BER II Reaktor, HMI Berlin; vertikal und horizontal fokussierender Graphit-Monochromator, (0 0 2) Reflex ($\lambda = 2,405 \text{ \AA}$); Winkelbereich $13,5^\circ \leq 2\mathbf{q} \leq 89,4^\circ$ (Schrittweite: $0,1^\circ$); 20° Multidetektor). Im Tieftemperaturdiagramm sind die aus der dreidimensionalen magnetischen Ordnung resultierenden zusätzlichen Reflexe deutlich zu erkennen. Die Indizierung der "magnetischen" Reflexe (vgl. Anhang II, Tab. 1) gelingt mit einer primitiven monoklinen Elementarzelle im Unterschied zur C-zentrierten Zelle gleicher Metrik der Kernstruktur (vgl. Abschn. 3.2.2). In Abb. 5.17 ist die Temperaturabhängigkeit des stärksten "magnetischen" Reflexes ($4 \bar{1} \bar{1}$) dargestellt. Aus der Auftragung ergibt sich die Néel-Temperatur, bei der die dreidimensionale Ordnung von $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ einsetzt, zu $17,3(3) \text{ K}$. Die Kristallstruktur des zur Thortveitit-Strukturfamilie gehörenden $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ist bereits in Abschn. 3.2.2 beschrieben worden.

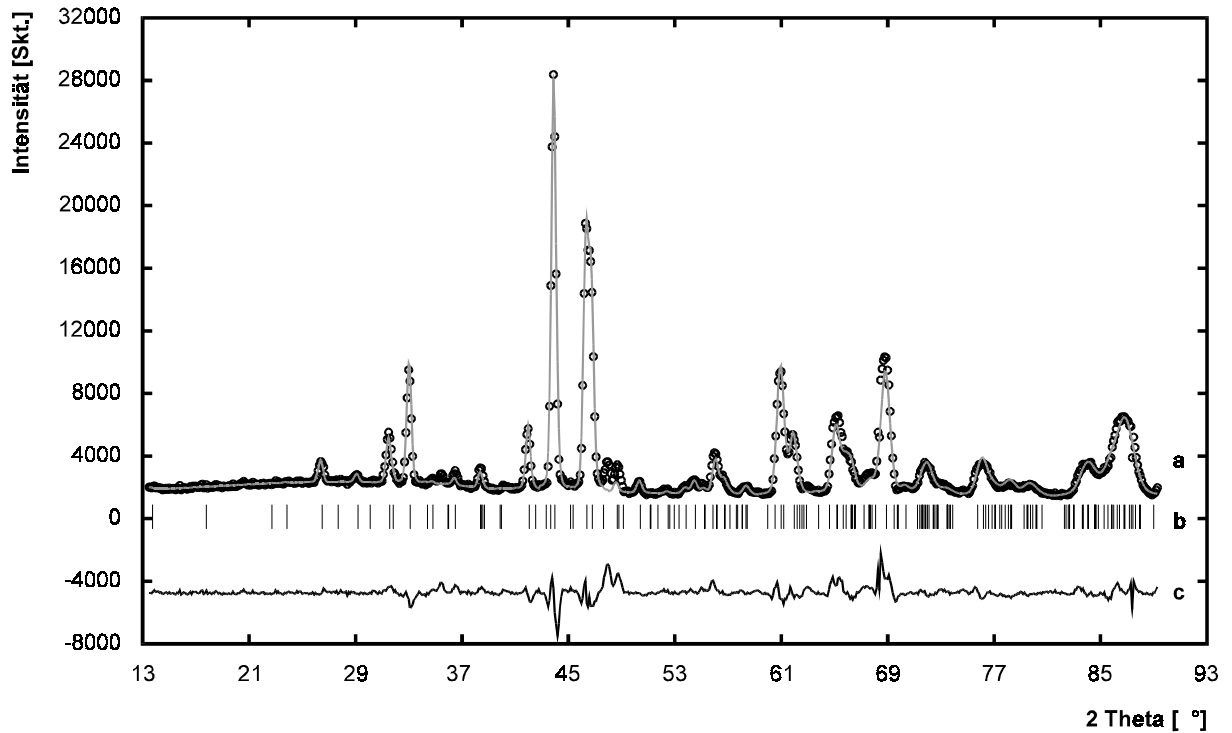


Abb. 5.15 Neutronenbeugungsdiagramm von α -Cr₂P₂O₇ bei 30 K. a) "o" beobachtete Messpunkte, graue Linie: berechnetes Diagramm; b) Bragg-Positionen der Reflexe; c) Differenzprofil $I_0 - I_c$.

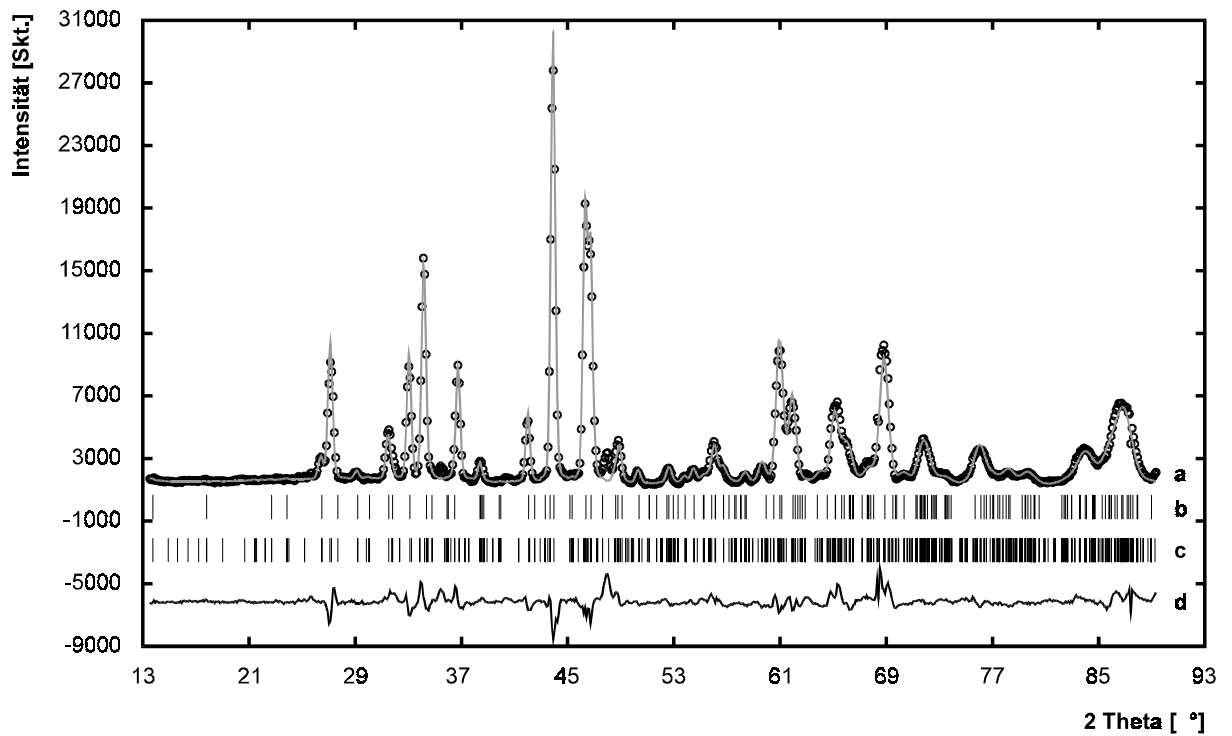


Abb. 5.16 Neutronenbeugungsdiagramm von α -Cr₂P₂O₇ bei 2 K. a) "o" beobachtete Messpunkte, graue Linie: berechnetes Diagramm; b) Bragg-Positionen der Reflexe der Kernstruktur; c) Bragg-Positionen der Reflexe der magnetischen Struktur; d) Differenzprofil $I_0 - I_c$.

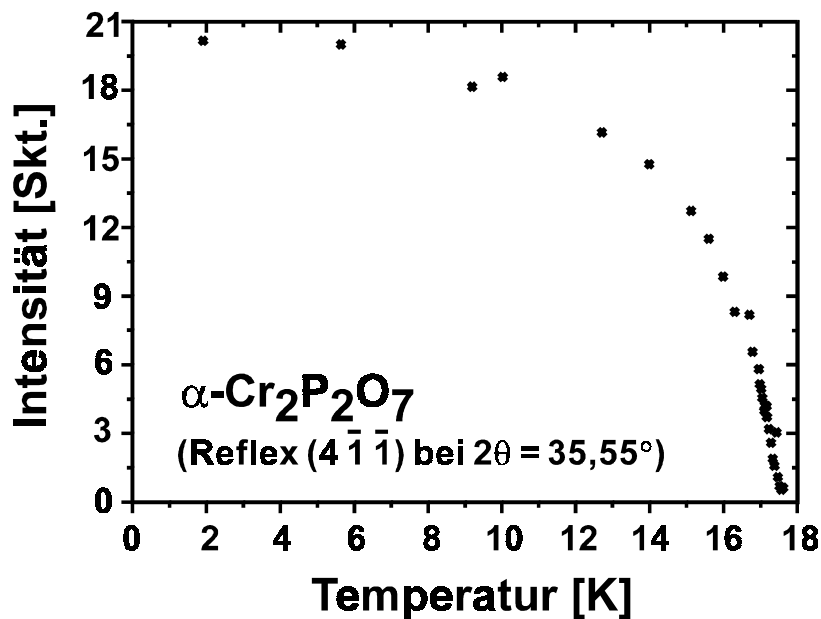


Abb. 5.17 Intensität des "magnetischen" Reflexes $(4 \bar{1} \bar{1})$ bei $2\theta = 35,55^\circ$ im Neutronenbeugungsdiagramm von $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bei 2 K.

Charakteristisch für den Strukturtyp sind Schichten aus $[\text{MO}_x]$ -Polyedern senkrecht zur monoklinen Ebene. Diphosphatgruppen verknüpfen die Schichten. In der Struktur von $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (ideale Thortveitstruktur; Stefanidis & Nord, 1984) sind $[\text{MnO}_6]$ -Oktaeder innerhalb der Schichten über drei Kanten mit drei benachbarten $[\text{MnO}_6]$ zu einem Bienenwabenmuster verknüpft. Der leichten Verzerrung der $[\text{MnO}_6]$ mit $d(\text{Mn}-\text{O}) = 2,14 \text{ \AA}$ (2x); $2,18 \text{ \AA}$ (2x); $2,33 \text{ \AA}$ (2x) und $d(\text{Mn}-\text{Mn}) = 3,28 \text{ \AA}$; $3,47 \text{ \AA}$ (2x) stehen erheblich stärker verzerrte Koordinationspolyeder um Cr^{2+} in $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ gegenüber (vgl. Abschn 3.2.2). Diese Verzerrung führt zum Aufbrechen des Bienenwabenmusters und nur zu einem Nachbaroktaeder erfolgt noch eine Kantenverknüpfung ("kurze Kante"), bei der alle vier an der Verknüpfung beteiligten Abstände $d(\text{Cr}-\text{O})$ vergleichsweise kurz sind ($d(\text{Cr}-\text{O}) < 2,15 \text{ \AA}$; "äquatoriale" Sauerstoffatome). Das Netzwerk zerfällt in "Dimere" $[\text{Cr}(1)\text{Cr}(3)\text{O}_9]$ und $[\text{Cr}(2)_2\text{O}_8]$.

Das Beugungsdiagramm bei 30 K läßt sich befriedigend mit den Lageparametern der Kernstruktur aus der Einkristallstrukturverfeinerung bei Raumtemperatur (Gerk, 1997) beschreiben (vgl. Abb. 5.15). Wegen der komplizierten Struktur und der vergleichsweise geringen Anzahl von Beobachtungsparametern ($13,5^\circ \leq 2\theta \leq 89,4^\circ$; Schrittweite: $0,1^\circ$; 760 Datenpunkte) wurde auf eine Verfeinerung der Lageparameter aus den Pulverdaten verzichtet.

Bei Anpassung von insgesamt elf Parametern (vier Gitterkonstanten, Skalenfaktor, Nullpunkt in 2θ , 5 Profilparameter) konvergierte die Verfeinerung schließlich bei $R_{wp} = 9,7\%$ ($R_{Bragg} = 9,5\%$; $R_f = 6,8\%$).

Die Elementarzelle von α -Cr₂P₂O₇ enthält 24 Cr²⁺. Zur Einschränkung der möglichen Modelle für die Orientierung von deren magnetischen Momenten wurden verschiedene, sinnvoll erscheinende und grob mit den beobachteten "magnetischen" Reflexen in Einklang stehende Annahmen gemacht.

1. Die magnetische Struktur soll zentrosymmetrisch sein.
2. Kristallographisch äquivalente Cr²⁺ der Kernstruktur sollen das gleiche magnetische Moment besitzen. Mit dieser Annahme ergeben sich drei Sätze zu jeweils 8, also insgesamt 24 Cr²⁺ in der Elementarzelle.
3. Die magnetischen Momente sollen in der ac-Ebene liegen.

Begünstigt wurde das Auffinden eines magnetischen Strukturmodells durch die Tatsache, daß zur Indizierung der "magnetischen" Reflexe von α -Cr₂P₂O₇ bereits eine kleinere monokline Elementarzelle, mit einer gegenüber der Elementarzelle der idealen Thortveititstruktur verdoppelten c-Achse ausreicht.¹⁾ In dieser Zelle, die der Kernstruktur von α -Cu₂P₂O₇ (Effenberger, 1990) entspricht, befinden sich nur acht, chemisch identische Cr²⁺. Eine erste akzeptable Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten "magnetischen" Intensitäten konnte auf der Basis dieser kleineren Elementarzelle gefunden werden. Dazu wurde angenommen, daß alle magnetischen Momente kolinear entlang [1 0 0] (" α -Cu₂P₂O₇ Zelle") ausgerichtet sind und daß die Momente in Oktaedern, die über eine "kurze" Kante (vgl. vorstehende Seite) verknüpft sind, antiparallel zueinander stehen. Beim Übergang vom vereinfachten Modell der magnetischen Struktur für α -Cr₂P₂O₇ zur magnetischen Struktur auf der Grundlage der tatsächlichen Kernstruktur wurde die Äquivalenz der Momente aller 24 Cr²⁺ wie auch die Kolinearität der Momente aufgegeben. Tatsächlich wurde so unter Berücksichtigung der weiter oben genannten Einschränkungen ein detailliertes Modell für die magnetische Struktur von α -Cr₂P₂O₇ gefunden. Die Rietveldverfeinerung mit dem Programm FULLPROF lieferte schließlich die in Abb. 5.18 dargestellte Orientierung der magnetischen Momente.

¹⁾ Die Elementarzelle der idealen Thortveititstruktur (Mn₂P₂O₇) enthält 4 Mn²⁺. In der Elementarzelle von α -Cu₂P₂O₇ sind 8 Cu²⁺, in der von α -Cr₂P₂O₇ 24 Cr²⁺ enthalten. Der metrische Zusammenhang von α -Cu₂P₂O₇ zu Mn₂P₂O₇ ist gegeben durch $\mathbf{a}(\text{Cu}) = \mathbf{a}(\text{Mn})$, $\mathbf{b}(\text{Cu}) = \mathbf{b}(\text{Mn})$, $\mathbf{c}(\text{Cu}) = 2 \cdot \mathbf{c}(\text{Mn})$. Der Zusammenhang zwischen α -Cr₂P₂O₇ und Mn₂P₂O₇ ist gegeben durch $\mathbf{a}(\text{Cr}) = 3 \cdot \mathbf{a}(\text{Mn}) + 2 \cdot \mathbf{c}(\text{Mn})$, $\mathbf{b}(\text{Cr}) = -\mathbf{b}(\text{Mn})$, $\mathbf{c}(\text{Cr}) = -2 \cdot \mathbf{c}(\text{Mn})$.

Tabelle 5.2 Relative Vorzeichen der Komponenten M_x und M_z der magnetischen Momente der 24 Cr^{2+} in der Elementarzelle der magnetischen Struktur von $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$.¹⁾

	Position	Cr(1) M_x, M_z	Cr(2) M_x, M_z	Cr(3) M_x, M_z
(1)	x, y, z	+ +	- -	- -
(2)	x + 1/2, y, z + 1/2	- -	+ +	+ +
(3)	x + 1/2, y, z + 1/2	- -	+ +	+ +
(4)	x + 1/2, y, z + 1/2	+ +	- -	- -
(5)	-x, -y, -z	- -	+ +	+ +
(6)	x + 1/2, y, z + 1/2	+ +	- -	- -
(7)	x + 1/2, y, z + 1/2	+ +	- -	- -
(8)	x + 1/2, y, z + 1/2	- -	+ +	+ +

¹⁾ Für die Beträge der Komponenten (jeweils in μ_B) ergab die Verfeinerung $|M_x(\text{Cr1})| = 2,3(5)$; $|M_z(\text{Cr1})| = 2,8(4)$; $|M_x(\text{Cr2})| = 2,8(7)$; $|M_z(\text{Cr2})| = 2,8(6)$; $|M_x(\text{Cr3})| = 2,4(5)$; $|M_z(\text{Cr3})| = 2,3(4)$.

In Tabelle 5.2 sind die relativen Vorzeichen der Komponenten M_x und M_z der magnetischen Momente der 24 Cr^{2+} je Elementarzelle aufgeführt. Tabelle 5.3 gibt eine Zusammenstellung von Parametern und Ergebnissen der Verfeinerung der magnetischen Struktur von $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Diskussion. $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ist nach $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Collins, Gill & Stager, 1971) und $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Forsyth et al., 1989) das dritte Diphosphat aus der Thortveitit-Strukturfamilie dessen magnetische Struktur gelöst werden konnte. Trotz der komplizierten Kernstruktur mit 24 Cr^{2+} in der Elementarzelle ergibt das entwickelte Modell für die antiferromagnetische Ordnung der magnetischen Momente eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten der "magnetischen" Reflexe. Die vergleichsweise hohen Standardabweichungen in den ermittelten magnetischen Momenten sowie deren Komponenten M_x und M_z sind auf den begrenzten Informationsgehalt des Pulverdiffraktogramms zurückzuführen. Die Werte von $\mu(\text{Cr1})$, $\mu(\text{Cr2})$ und $\mu(\text{Cr3})$ stimmen im Rahmen der Genauigkeit der Bestimmung überein und liegen auch in der Nähe des Erwartungswertes $\mu(\text{Cr}) = 4,0 \mu_B$. Offenbar wird die Orientierung der magnetischen Momente durch die elektronische Anisotropie der Cr^{2+} bestimmt. Ähnlich wie bei den Hydrogentriphosphaten des dreiwertigen Mangans, $\text{RbMnHP}_3\text{O}_{10}$ (Wright & Attfield, 1998a) und $\text{CsMnHP}_3\text{O}_{10}$ (Wright & Attfield, 1998b), sind die magnetischen Momente ziemlich genau senkrecht zur leicht verzerrten tetragonalen Basisfläche der

Koordinationspolyeder ausgerichtet. Weitere Untersuchungen der magnetischen Strukturen von Verbindungen mit Cr²⁺ und Mn³⁺ müssen zeigen, inwiefern die durch den Jahn-Teller-Effekt bedingte elektronische Anisotropie dieser Ionen die magnetische Ordnung bestimmt.

Tabelle 5.3 Parameter und Ergebnisse der Verfeinerung der magnetischen Struktur von α -Cr₂P₂O₇.

Probe	5 g α -Cr ₂ P ₂ O ₇	Komponenten der Magnetische Momente	$ M_x(\text{Cr1}) = 2,3(5)$ $ M_y(\text{Cr1}) = 2,8(4)$
Meßtemperatur	2 K		$ M_x(\text{Cr2}) = 2,8(7)$
Diffraktometer	E6 am HMI (Berlin)		$ M_y(\text{Cr2}) = 2,8(6)$
Wellenlänge	2,405 Å (Graphitmonochromator)		$ M_x(\text{Cr3}) = 2,4(5)$ $ M_y(\text{Cr3}) = 2,3(4)$
Winkelbereich	$13,5^\circ \leq 2\theta \leq 89,4^\circ$		
Schrittweite	0,1°		
Meßpunkte	760		
Bestimmung der magnet. Struktur	"trial and error"	Magnetische Momente	$\mu(\text{Cr1}) = 3,4(3)\mu_B$
Programm zur Verfeinerung	FULLPROF (Rodriguez-Carvajal, 1996)		$\mu(\text{Cr2}) = 3,7(2)\mu_B$
Anzahl der Phasen	2 (chemische und magnetische Struktur von α -Cr ₂ P ₂ O ₇)		$\mu(\text{Cr3}) = 3,1(3)\mu_B$
Anzahl der Parameter	16 ¹⁾		
Gitterparameter	a = 20,268(3) Å b = 8,439(1) Å c = 9,346(2) Å b = 97,195(8)°	Güte der Anpassung (Kernstruktur)	$R_{\text{Bragg}} = 0,095$ $R_f = 0,073$
Profilfunktion	pseudo-Voigt		
Profilparameter	$\eta = 0,17(3)$ U = 4,7(2) V = -3,5(2) W = 0,83(5) AS = 0,211(8) ²⁾	Güte der Anpassung (Magnet. Struktur)	$R_{\text{mag}} = 0,092$

¹⁾ Skalenfaktor, 5 Profilparameter, 4 Gitterparameter, 6 Komponenten der magnetischen Momente.

²⁾ Asymmetrie Parameter

Die magnetische Struktur von α -Cr₂P₂O₇ bei 2 K steht auch in Einklang mit der Annahme von antiferromagnetisch gekoppelten Dimeren bei Temperaturen erheblich oberhalb der Néel-Temperatur. Bedingt durch die leicht unterschiedlichen $\mu(\text{Cr1})$ und $\mu(\text{Cr3})$ und die nicht vollständige Kolinearität der beiden Momente (s Abb. 5.18) führt die antiferromagnetische Kopplung innerhalb der Dimere [Cr(1)Cr(3)O₉] nicht zu einer vollständigen gegenseitigen Absättigung der Spins. Vermutlich wird hierdurch erst die dreidimensionale Ausordnung unter Vermeidung eines antiferromagnetischen Spin-Glasses ermöglicht.

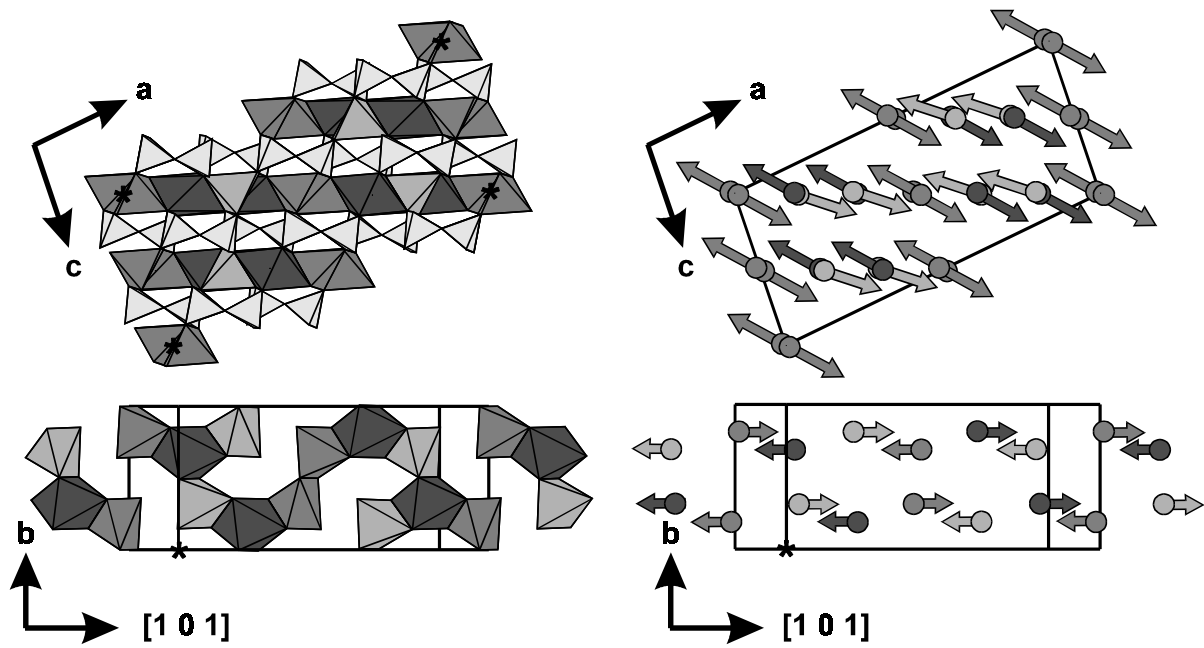


Abb. 5.18 Magnetische Struktur und Kernstruktur von $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bei 2 K. In den beiden Projektionen auf die Ebene $(1\ 0\ \bar{1})$ (jeweils unten) sind nur die $[\text{CrO}_x]$ -Polyeder bzw. magnetischen Momente in der Ebene $(1\ 0\ \bar{1})$ dargestellt, die durch den Ursprung der Elementarzelle geht. $[\text{Cr1O}_6]$: dunkelgrau, $[\text{Cr2O}_5]$: mittelgrau, $[\text{Cr3O}_6]$: hellgrau.

Kapitel 6

Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß bei Berücksichtigung einiger einfacher thermochemischer Überlegungen und der daraus folgenden, geschickten Auswahl der experimentellen Bedingungen die Methode des **Chemischen Transports** in vielen Fällen eine Kristallisation und Reinigung wasserfreier Phosphate erlaubt, die über andere Methoden nicht in Form wohlausgebildeter Kristalle zugänglich sind. Insgesamt sind inzwischen etwa 60 wasserfreie Phosphate "transportiert" oder zumindest unter Beteiligung der Gasphase rekristallisiert worden. Besondere Erwähnung verdienen hier die thermisch vergleichsweise labilen Phosphate der Platinmetalle wie RhPO_4 , $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$, $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$ und $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Auch einige Ultraphosphate MP_4O_{11} mit sehr hohem Gehalt an P_4O_{10} können unter Umgehung der zur Verglasung neigenden Schmelze mittels chemischer Transportexperimente kristallisiert werden. Zukünftige Untersuchungen zum chemischen Transport von wasserfreien Phosphaten sind aus verschiedenen Gründen interessant. Zum einen stellt sich natürlich die Frage, welche ansonsten schlecht zugänglichen Vertreter dieser Substanzklasse noch über die Gasphase erhalten werden können. Zu denken ist hier an weitere Phosphate der Platinmetalle, aber auch die katalytisch interessanten Phosphate des sechswertigen Molybdäns.

Daneben drängt sich aber auch immer mehr die Frage nach den beim Transport der Phosphate in der Gasphase vorliegenden Gasteilchen auf. Das qualitative Verständnis für die transportbestimmenden Gleichgewichte reicht nicht aus für eine detaillierte und vollständige Beschreibung der Vorgänge beim Transport. Hier sollte in Zukunft intensiv versucht werden, experimentelle Befunde mittels massenspektroskopischer Messungen zu erhalten. Im Zusammenhang mit diesen Experimenten sind auch Untersuchungen zur quantitativen **thermodynamischen Auswertung der Phasenverhältnisse** in Dreistoffsystemen Metall / Phosphor / Sauerstoff zu nennen. Hierfür bieten sich besonders elektrochemische Methoden an, wie die potentiometrische Messung von Sauerstoffkoexistenzdrücken. Mit Hilfe solcher

Untersuchungen sollten gezielt quantitative Informationen zur thermodynamischen Stabilität, zum Redoxverhalten und zur Reaktivität von Phosphaten und Phosphiden der Übergangsmetalle angestrebt werden. Auf der Basis solcher Ergebnisse konnten schon in der vorliegenden Arbeit zum Teil gezielte Experimente zur Präparation neuer Phosphate durchgeführt werden. Die erstmalige Synthese und Charakterisierung einer ganzen Reihe von Phosphaten, die Übergangsmetalle in vergleichsweise niedrigen Oxidationsstufen enthalten, folgte daraus. Besonders genannt seien in diesem Zusammenhang die Phosphate des zweiwertigen Chroms, aber auch jene mit Titan(III), Vanadium(II), Vanadium(III) und Molybdän(III). Gerade hinsichtlich der möglichen katalytischen Aktivität von wasserfreien Phosphaten zur Oxidation/Reduktion aber auch zur Dehydrierung und Dehydratisierung von organischen Molekülen sollten die Gleichgewichtsuntersuchungen wichtige Hinweise liefern.

Die Anwendung **alternativer Synthesewege** wie Hydrothermalsynthesen, elektrochemische Syntheseverfahren, oder auch die Verwendung von Mikrowellenexperimenten zur Synthese von Phosphaten erscheint sehr erfolgversprechend. Die genannten Methoden sollten gerade für Phosphate, die unter den Bedingungen chemischer Transportexperimente nicht stabil sind, gute Ergebnisse liefern. Besonders Phosphate mit Übergangsmetallen in vergleichsweise hohen Oxidationsstufen (Ti^{4+} , Mo^{6+} , V^{5+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Re^{5+} , Re^{6+}) bieten sich hier für Untersuchungen an.

Wie die Beispiele zur Kristallchemie von wasserfreien Phosphaten in Kapitel 3 zeigen, sind trotz der inzwischen bekannten Fülle von Kristallstrukturen immer wieder neue reizvolle Verbindungen zu finden. Dabei liegt der Reiz nicht nur in der bloßen Synthese neuer Phosphate, obwohl auch das natürlich für einen Chemiker schon häufig eine ausreichende Motivation darstellt. Gerade die mit den neuen Verbindungen verbundenen ungewöhnlichen kristallchemischen und physikalischen Eigenschaften sind der Lohn für den oft mühsamen Weg bis zur optimierten Synthese.

Die **Chrom(II)-phosphate** $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ sowie die gemischtvalenten Chrom(II, III)-phosphate $\text{Cr}_7(\text{PO}_4)_6$ und $\text{Cr}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ erlaubten die Untersuchung der Kristallchemie, sowie der magnetischen Eigenschaften von Cr^{2+} in reiner Sauerstoffkoordination. Weitere Versuche zur Synthese von Chrom(II)-phosphaten, aber auch anderen Oxoverbindungen des zweiwertigen Chroms, sollten eine breite Basis liefern zur weiteren magnetischen und spektroskopischen Charakterisierung des wegen seiner d^4 Elektronenkonfiguration ungewöhnlichen Cr^{2+} . Während beim Chrom(II) an quaternäre oder noch komplizierter

zusammengesetzte Phosphate oder auch einfache Borate zu denken ist, stellt sich beim Mn^{3+} , das ebenfalls d^4 Elektronenkonfiguration besitzt, die Frage nach der Existenz einfacher Phosphate wie MnPO_4 oder $\text{Mn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$.

Mit der Klärung der Ideal- und Realstruktur von $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ liegt der Schlüssel bereit zum kristallchemischen Verständnis einer ganzen Familie neuer Verbindungen, die sich alle von der Struktur des $\beta\text{-Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ ableiten. Nachdem inzwischen die gemischtvalenten Titan(III, IV)-phosphate R1 und R2 strukturell zumindest grob verstanden sind, stellt sich die Frage nach der Kristallstruktur von R3. Hier sollten in Zukunft eingehende HRTEM Untersuchungen in Kombination mit Röntgenbeugungsmethoden weiterführen. Die Grenzen des kristallchemischen Existenzbereichs des $\beta\text{-Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ Strukturtyps, mit Vertretern wie $\text{NiCrO}(\text{PO}_4)$, $\text{V}_2\text{O}(\text{PO}_4)$, $\text{NiTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ oder auch $\text{Fe}_{1,75}(\text{OH})(\text{PO}_4)$ sind bislang ebensowenig geklärt, wie die physikalischen Eigenschaften einiger Mitglieder der Strukturfamilie. Dabei ist die offenbar ferromagnetische Kopplung der magnetischen Momente in $\alpha\text{-V}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ an erster Stelle zu nennen. Auch die Beziehung zur Struktur NASICON mit den Möglichkeiten zur Synthese von neuen Ionenleitern sollte weiter untersucht werden.

Die farbliche Vielfalt ist vermutlich die faszinierendste Eigenschaft von Verbindungen der Übergangsmetalle. Obwohl die grundlegenden Zusammenhänge zwischen der Koordination eines Übergangsmetalls und der von ihm hervorgerufenen Farbe schon lange bekannt sind, ist es nach wie vor problematisch, bei der Kenntnis einer Kristallstruktur, Vorhersagen über die Farbe einer Verbindung zu machen. Die Verbindung zwischen **Kristallstruktur und Farbe** einer Übergangsmetallverbindung wird durch das Angular Overlap Model (AOM) hergestellt. Für eine Gruppe von wasserfreien Phosphaten und Silicophosphaten dreiwertiger Übergangsmetalle konnte in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, daß deren Elektronenspektren auf der Grundlage der Kristallstruktur im Rahmen des AOM verstanden werden können. Die spektroskopischen Untersuchungen zeigen zusammen mit den Rechnungen zur Modellierung der Spektren, daß neben der Geometrie der $[\text{MO}_x]$ auch deren Verknüpfungsgrad maßgeblich für die Spektren ist. Mit dem Verknüpfungsgrad der $[\text{MO}_x]$ variiert die Koordinationszahl von Sauerstoff in der Ligandensphäre und davon sollte, den hier entwickelten Modellvorstellungen entsprechend, das π -Bindungsverhalten zwischen Metall und O^{2-} abhängen. Zur weiteren Absicherung und Verfeinerung des Modells sollte in Zukunft die Zahl der spektroskopisch untersuchten Übergangsmetallphosphate ausgeweitet werden. Dabei sollte besonderes Augenmerk auf solche Verbindungen gelegt werden, die nur

ein Übergangsmetall in der asymmetrischen Einheit enthalten und möglichst niedersymmetrische Koordinationspolyeder aufweisen, um eine vollständige Auswertung der Spektren zu gestatten.

Literaturverzeichnis

Kapitel 1

- Durif, A., Crystal Chemistry of Condensed Phosphates, Plenum Press, New York and London (1995).
- FIZ Karlsruhe & Max-Planck-Gesellschaft, Inorganic Crystal Structure Database (1998)
- Gleitner, C., Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **28** (1991) 77 - 91.
- Gruehn, R., Schweizer, H.-J., Angew. Chem. **95** (1983) 80.
- Jander, G., Blasius, E., Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, S. Hirzel Verlag, Stuttgart (1989).
- Lenz, M., Gruehn, R., Chem. Rev. **97** (1997) 2967.
- Masse, R., Grenier, J. C., Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. **94** (1971) 437.
- Nguyen, P. T., Sleight, A. W., Roberts, N., Warren, W. W., J. Solid State Chem. **122** (1996) 259 - 265.
- Plies, V., Kohlmann, T., Gruehn, R., Z. anorg. allg. Chem. **568** (1989) 62.
- Rao, C. N. R., Gopalakrishnan, J., "New directions in solid state chemistry", Cambridge University Press, Cambridge (U. K.) (1986).
- Rao, C. N. R., Raveau, B., "Transition Metal Oxides - Structure, Properties, and Synthesis of Ceramic Oxides", Wiley-VCH, New York (1998).
- Stucky, G. D., Eddy, M. M., Gier, T. E., Keder, N. L., Cox, D. E., Bierlein, J., D., Glover, J., Inorg. Chem. (1988) 1856 - 1858.
- Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Hrsg. W. Foerst; Verlag Urban & Schwarzenberg, München, Band 10 (1958) 669 - 672.
- West, A. R., Grundlagen der Festkörperchemie, Verlag Chemie, Weinheim (1992).

Wilke, K.-Th., Bohm, J., Kristallzüchtung, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1988).

Kapitel 2

Ahlzen, P. J., Rundqvist, S., *J. Less-Common Met.* **167** (1990) 21 - 30.

Albering, J. H., Jeitschko, W., *Z. Kristallogr.* **210** (1995) 878.

Anderson, J. B., Kostiner, E., Miller, M. C., Rea, J. R., *J. Solid State Chem.* **14** (1975) 372 - 377.

Andersson, S., Collen, B., Kuylenstierna, U., Magnéli, A., *Acta Chem. Scand.* **11** (1957) 1541.

Anissimova, N. Y., Glaum, R., unveröffentlichte Ergebnisse, JLU Gießen (1998).

Antsyshkina, A. S., Porai-Koshits, M. A., Minacheva, L. K., Ivanova, V. C.,
Koordinatsionnaya Khimiya **5** (1979) 268 - 275.

Attfield, J. P., Battle, P. D., Cheetham, A. K., *J. Solid State Chem.* **57** (1985) 357 - 361.

Attfield, J. P., Sleight, A. W., Cheetham, A. K., *Nature* **322** (1986) 620 - 622.

Averbuch-Pouchot, M. T., Durif, A., Bagieu-Beucher, M., *Acta Cryst.* **C39** (1983) 25 - 26.

Aurivillius, K., Nilsson, B. A., *Z. Kristallogr.* **141** (1975) 1 - 10.

Baez-Doelle, C., Stachel, D., Svoboda, I. Fuess, H., *Z. Kristallogr.* **203** (1993) 282 - 283.

Bagieu-Beucher, M., Guitel, J. C., Tordjman, I., Durif, A., *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.* **97** (1974)
481 - 484.

Bagieu-Beucher, M., Gondrand, M., Rerroux, M., *J. Solid State Chem.* **19** (1976) 353 - 357.

Bagieu-Beucher, M., Guitel, J. C., *Acta Cryst.* **B33** (1977) 2529 - 2533.

Bagieu-Beucher, M., *Acta Cryst.* **B34** (1978) 1443 - 1446.

Bagieu-Beucher, M., Brunel-Laügt, M., Guitel, J. C., *Acta Cryst.* **B35** (1979) 292 - 295.

Bamberger, C. E., MacDougall, Begun, G. M., Hatmaker, T. L., *J. Amer. Ceramic Soc.* **74**
(1991) 837 - 841.

Banks, E., Sacks, R., *Mater. Res. Bull.* **17(8)** (1982) 1053 - 1055.

Barin, I., Knacke, O., *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag,
Berlin (1973).

Benabbas, A., Borel, M. M., Grandin, A., Leclaire, A., Raveau, B., *Acta Cryst.* **C47** (1991)
849 - 850.

Benard, P., Louer, D., Dacheux, N., Brandel, V., Genet, M., *Chem. Mater.* **6** (1994) 1049 - 1058.

- Bender, R., Diplomarbeit JLU Gießen (1997).
- Benmoussa, A., Labbé, Ph., Groult, D., Raveau, B., *J. Solid State Chem.* **44** (1982) 318.
- Berthet, G., Joubert, J. C., Bertaut, E. F., *Z. Kristallogr.* **136** (1972) 98 - 105.
- Beucher, M., Grenier, J.-C., *Mat. Res. Bull.* **3** (1968) 643 - 648.
- Bigi, A., Foresti, E., Gazzano, M., Ripamonti, A., Roveri, N., *J. Chem. Res.* (1986) 1471 - 1495.
- Binnewies, M., *Z. anorg. allg. Chem.* **507** (1983) 77 - 80.
- Bjoerling, C. O., Westgren, A., *Geologiska Foereningens i Stockholm Foerhandlingar* **60** (1938) 67 - 72.
- Blum, M., Diplomarbeit, JLU Gießen (1997).
- Bouchdoug, M., Courtois, A., Gerardin, R., Steinmetz, J., Gleitzer, C., *J. Solid State Chem.* **42** (1982) 149 - 157.
- Brauer, G., *Handbuch der der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferd. Enke Verlag, Stuttgart, Bd. 3 (1981) 1508.
- Brunel-Laügt, M., Guitel, J.-C., *Acta Cryst.* **B33** (1977) 3465 - 3468.
- Brunel-Laügt, M., Durif, A., Guitel, J.-C., *J. Solid State Chem.* **25** (1978) 39 - 47.
- Calvo, C., *J. Phys. Chem. Solids* **24** (1963) 141 - 149.
- Calvo, C., *Canad. J. Chem.* **43** (1965) 1147 - 1153.
- Calvo, C., *Canad. J. Chem.* **43** (1965) 436 - 445.
- Calvo, C., Au, P. K. L., *Canad. J. Chem.* **47** (1969) 3409 - 3416.
- Calvo, C., Faggiani, R., *Canad. J. Chem.* **53** (1975) 1516 - 1520.
- Chaboun, H., Groult, D., Hervieu, M., Raveau, B., *J. Solid State Chem.* **65** (1986) 331 - 342.
- Contentin, G., Leclaire, A., Borel, M. M., Grandin, A., Raveau, B., *Z. Kristallogr.* **201** (1992) 53 - 58.
- Dittmer, G., Niemann, U., *Philips Journal of Research* **37** (1982) 1 - 30.
- Domengés, B., Goreaud, M., Labbé, Ph., Raveau, B., *Acta Cryst.* **B38** (1982) 1724 - 1728.
- Durif, A., "Crystal Chemistry of Condensed Phosphates", Plenum Publ. Corp., New York (1995).
- D'Yvoire, F., *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1962) 1237 - 1243.
- D'Yvoire, F., *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1962) 1224 - 1236.
- El Belghitti, A., Boukhari, A., *Acta Cryst.* **C50** (1994) 482 - 484.
- El Kaïm, E., Berar, J. F., Gleitzer, C., Malaman, B., Ijjaali, M., Lecomte, C., *Acta Cryst.* **B52** (1996) 428 - 431.
- Effenberger, H., *Acta Cryst.* **C46** (1990) 691 - 692.
- Emmenegger, F., *J. Cryst. Growth* **3, 4** (1968) 135 - 140.
- Etheredge, K. M. S., Hwu, S.-J., *Inorg. Chem.* **34** (1995) 5013 - 5016.

- Feltz, A., Unger, B., Z. Chem. **24** (1984) 100 - 101. Forsyth, J. B., Wilkinson, C., Paster, S., Wanklyn, B. M., J. Physics **C1** (1989) 169 - 178.
- Forsyth, J. B., Wilkinson, C., Paster, S., Effenberger, H., J. Physics **C2** (1990) 1609 - 1617.
- Fukuoka, H., Imoto, H., Saito, T., J. Solid State Chem. **119** (1995) 98 - 106.
- Fukuoka, H., Imoto, H., Saito, T., J. Solid State Chem. **119** (1995) 107 - 114.
- Finch, A., Gardner, P. J., Wood, I. H., J. Chem. Soc. (1965) 746 - 751.
- Finch, A., Gardner, P. J., Hameed, A., J. Inorg. Nucl. Chem. **32** (1970) 2869 - 2874.
- Finch, A., Gardner, P. J., SenGupta, K. K., J. Chem. Soc. (A) (1969) 2958 - 2960.
- Gebert, W., Tillmanns, E., Acta Cryst. **B31** (1975) 1768 - 1770.
- Gerk, M., Dissertation, JLU Gießen (1996).
- Genkina, E. A., Maksimov, B. A., Mel'nikov, O. K., Kristallografiya **30** (1985) 885 - 889.
- Giroult, J. P., Goreaud, M., Labbé, Ph., Raveau, B., Acta Cryst. **B37** (1981) 2139 - 2142.
- Glaum, R., Gruehn, R., Möller, M., Z. anorg. allg. Chem. **543** (1986) 111 - 116.
- Glaum, R., Gruehn, R., Z. Kristallogr. **186** (1989) 91 - 93.
- Glaum, R., Dissertation, JLU Gießen (1990).
- Glaum, R., Gruehn, R., Z. anorg. allg. Chem. **580** (1990) 78 - 94.
- Glaum, R., Walter-Peter, M., Özalp, D., Gruehn, R., Z. anorg. allg. Chem. **601** (1991) 145 - 162.
- Glaum, R., JLU Gießen (1991) unveröffentlicht.
- Glaum, R., Z. anorg. allg. Chem. **616** (1992) 46 - 52.
- Glaum, R., Gruehn, R., Z. Kristallogr. **198** (1992) 41 - 47.
- Glaum, R., Z. Kristallogr. **205** (1993) 69 - 83.
- Glaum, R., Schmidt, A., Acta Crystallogr. **C52** (1995) 762 - 764.
- Glaum, R., Weil, M., Özalp, D., Z. anorg. allg. Chem. **622** (1996) 1839 - 1846.
- Glaum, R., Schmidt, Anita, Z. anorg. allg. Chem. **623** (1997) 1672 - 1678.
- Glaum, R., Görzel, H., unveröffentlichte Ergebnisse, JLU Gießen (1997).
- Gleitzer, C., Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **28** (1991) 77 - 91.
- Glushko, V. P. et al., Thermodynamic Properties of Individual Substances, Vol. 1/1, Hemisphere Publishing Corporation (1989).
- Görzel, H., Diplomarbeit, JLU Gießen (1991).
- Görzel, H., Dissertation, JLU Gießen (1997).
- Görzel, H., Glaum, R., Z. anorg. allg. Chem. **622** (1996) 1773 - 1780.
- Gopal, R., Calvo, C., J. Solid State Chem. **5** (1972) 432 - 435.

- Gorbunova, Y. E., Ilyukhin, V. V., Kuznetsova, V. G., Lavrov, A. V., Linde, S. A., Dok. Akad. Nauk. SSSR, **228** (1976) 1329 - 1331.
- Gorbunova, Y. E., Ilyukhin, V. V., Kuznetsova, V. G., Lavrov, A. V., Linde, S. A., Dok. Akad. Nauk. SSSR, **234** (1977) 628 - 631.
- Gorbunova, Y. E., Linde, S. A., Doklady Akademii Nauk SSSR **245** (1979) 584 - 588.
- Gorbunov, Yu. A., Maksimov, B. A., Kabalov, Yu. K., Ivashchenko, A. N., Melnikov, O. K., Belov, N. V., Dokl. Akad. Nauk. SSSR **254** (1980) 873 - 877.
- Gruehn, R., NBS Special Publication 364 (1972) 63 - 86.
- Gruß, M., Glaum, R., Acta Cryst. **C52** (1996) 2647 - 2650.
- Gruß, M., Glaum, R., Z. Kristallogr. **212** (1997) 510 - 518.
- Gruß, M., geplante Dissertation, JLU Gießen (1998).
- Hadenfeld, C., Vollert, H. O., J. Less-Common Met. **144** (1988) 141 - 183.
- Harrison, W.T.A., Gier, T.E., Stucky, G. D., Acta Cryst. **C50** (1994) 1643 - 1646.
- Hartmann, H., Conrad, U., Z. anorg. allg. Chem. **233** (1937) 313 - 320.
- Hartmann, H., Mässing, W., Z. anorg. allg. Chem. **266** (1951) 98 - 104.
- Hesse, K. F., Acta Crystallogr. **B35** (1979) 724 - 725.
- Hillel, R., Letoffe, J.-M., Bouix, J., J. Chim. Phys. **73** (1976) 845 - 848.
- Hoggins, J. T., Swinnea, J. S., Steinfink, H., J. Solid State Chem. **47** (1983) 278 - 283.
- Hoppe, R., Z. anorg. allg. Chem. **296** (1958) 104 - 116.
- Hyde, B. G., Andersson, S., Inorganic Crystal Structures, John Wiley & Sons, New York (1989).
- Ijjaali, M., Venturini, G., Gerardin, R., Malaman, B., Gleitzer, C., J. Solid State Chem. **47** (1983) 245 - 255.
- Jander, G., Blasisus, Lehrbuch der analytischen und anorganischen Chemie, S. Hirzel Verlag, Stuttgart (1979).
- Johnson, J. W., Johnston, D. C., King, H. E., Halbert, T. R., Brody, J. F., Goshorn, D. P., Inorg. Chem. **27** (1988) 1646 - 1648.
- Jost, K. H., Acta Cryst. **14** (1961) 779 - 784.
- Kaiser, U., Diplomarbeit, JLU Gießen (1989).
- Kaiser, U., Schmidt, G., Glaum, R., Gruehn, R., Z. anorg. allg. Chem. **607** (1992) 113 - 120.
- Kaiser, U., Glaum, R., Z. anorg. allg. Chem. **620** (1994) 1755 - 1759.
- Kaiser, U., Dissertation, JLU Gießen (1996).
- Khosrovani, N., Korhuis, V., Sleight, A. W., Vogt, T., Inorg. Chem. **35** (1996) 485 - 489.
- Kierkegaard, P., Acta Chem. Scand. **12** (1958) 1715 - 1729.

- Kierkegaard, P., Arkiv Kemi **18** (1962) 521 - 532.
- Kierkegaard, P., Arkiv Kemi **19** (1962) 1 - 14.
- Kierkegaard, P., Asbrink, S., Acta Chem. Scand. **18** (1964) 2329 - 2339.
- Kierkegaard, P., Longo, J. M., Acta Chem. Scand. **24** (1970) 427 - 432.
- Kinomura, N., Shimada, M., Koizumi, M., Kume, S., Mat. Res. Bull. **11** (1976) 457 - 460.
- Kinomura, N., Muto, F., Koizumi, M., J. Solid State Chem. **45** (1982) 252 - 258.
- Kirchner, H. P., Merz, K. M., Brown, W. R., J. Amer. Ceram. Soc. **46(3)** (1963) 137 - 141.
- Kobashi, D., Kohara, S., Yamakawa, J., Kawahara, A., Acta Cryst. **C53** (1997) 1523 - 1525.
- Konstant, Z. A., Dimante, A. I., Inorg. Mater. [USSR] **13** (1977) 83 - 87.
- Kostencki, A., Dissertation, JLU Gießen (1997).
- Krasnikov, V. V., Konstant, Z. A., Isv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. **15** (1979) 2164 - 2167.
- Krishnamachari, N., Calvo, C., Acta Cryst. **B28** (1972) 2883 - 2885.
- Kubaschewski, O., Evans, E. L., Alcock, C. B., "Metallurgical Thermochemistry", 4th ed. Pergamon Press, Oxford (1967).
- Labbé, Ph., Goreaud, M., Raveau, B., J. Solid State Chem. **61** (1986) 324 - 331.
- Laiigt, M., Guitel, J. C., Tordjman, I., Bassi, G., Acta Cryst. **B28** (1972) 201 - 208.
- Lavrov, A. V., Voitenko, M. Ya., Tezikova, L. A., Isv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. **14** (1978) 2073 - 2077.
- Leclaire, A., Chaboun, H., Groult, D., Raveau, B., Z. Kristallogr. **177** (1986) 275 - 286.
- Leclaire, A., Borel, M. M., Grandin, A., Raveau, B., Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **25** (1988) 323 - 327.
- Leclaire, A., Borel, M. M., Grandin, A., Raveau, B., Acta Cryst. **C45** (1989) 699 - 701.
- Lenz, M., Dissertation, JLU Gießen (1995).
- Levin, E. M., Roth, R. S., J. Solid State Chem. **2** (1970) 250 - 261.
- Li, K. H., Chen, Y. B., Su, C. C., Wang, S. L., J. Solid State Chem. **82** (1989) 156 - 160.
- Liebau, F., Bissert, G., Köppen, N., Z. anorg. allg. Chem. **359** (1968) 113 - 224.
- Lightfoot, P., Cheetham, A. K., Sleight, A. W., Inorg. Chem. **26** (1987) 3544 - 3547.
- Linde, S. A., Gorbunova, Y. E., Ilyukhin, V. V., Lavrov, A. V., Kuznetsov, V. G., Zhu. Neorg. Khimii **24** (1979) 1786 - 1789.
- Linde, S. A., Gorbunova, Y. E., Lavrov, A. V., Zhu. Neorg. Khimii **28** (1983) 1391 - 1395.
- Longo, J. M., Kierkegaard, P., Acta Chem. Scand. **20** (1966) 72 - 78.
- Longo, J. M., Pierce, J. W., Kafalas, J. A., Mater. Res. Bull. **6** (1971) 1157 - .

- Long, G. J., Cheetham, A. K., Battle, P. D., *Inorg. Chem.* **22** (1983) 3012 - 3016.
- Lukaszewicz, K., *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Chim.*, **15** (1967) 47 - 51.
- Malaman, B., Ijjaali, M., Gerardin, R., Venturini, G., Gleitzer, C., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **29** (1992) 1269 - 1284.
- Malaman, B., persönliche Mitteilung (1997)
- Masse, R., Guitel, J. C., Durif, A., *Mater. Res. Bull.* **14** (1979) 337 - 341.
- Mathis, H., Diplomarbeit, JLU Gießen (1990).
- Mathis, H., Glaum, R., Gruehn, R., *Acta Chem. Scand.* **45** (1991) 781 - 784.
- Mathis, H., Glaum, R., Posterbeitrag zur Jahrestagung 1994 der Fachgruppe Festkörperchemie der GDCh in Bonn.
- Mayer, H., *Monatsh. Chem.* **105** (1974) 46 - 54.
- Middlemiss, N., Hawthorne, F. C., Calvo, C., *Canad. J. Chem.* **55** (1977) 1673 - 1679.
- Minacheva, L. K., Porai-Koshits, M. A., Antsyshkina, A. S., Ivanova, V. G., Lavrov, A. V., *Koordinatsionnaya Khimiya* **1** (1975) 421 - 428.
- Minacheva, L. K., Antsykina, A. S., Lavrov, A. V., Sakharova, V. G., Nikolaev, V. P., Porai-Koshits, V. P., *Rus. J. Inorg. Chem.* **24** (1979) 51.
- Murashova, E. V., Chudinova, N. N., *Kristallografiya* **39** (1994) 145 - 146.
- Murashova, E. V., Chudinova, N. N., *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **39** (1994) 1424 - 1429.
- Modaressi, A., Courtois, A., Steinmetz, J., Gerardin, R., Gleitzer, C., *J. Solid State Chem.* **40** (1981) 301 - 311.
- Modaressi, A., Courtois, A., Gerardin, R., Malaman, B., Gleitzer, C., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **28** (1991) 983 - 998.
- Müller, G.-O., *Quantitativ-Anorganisches Praktikum, Bd. III*, S. Hirzel Verlag, Leipzig (1978).
- Myers, C. E., *High Temp. Sci.* **6** (1974) 309.
- Newsam, J. M., Cheetham, A. K., Tofield, B. C., *Solid State Ionics* **1** (1980) 377 - 393.
- Ng, H. N., Calvo, C., *Canad. J. Chem.* **53** (1975) 2064 - 2067.
- Ng, H. N., Calvo, C., Faggiani, R., *Acta Cryst.* **B34** (1978) 898 - 899.
- Nguyen, P. T., Hoffman, R. D., Sleight, A. W., *Mater. Res. Bull.* **30** (1995) 1055 - 1063.
- Nikolaev, V. P., Sadikov, G. G., Lavrov, A. V., Porai-Koshits, M. A., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **22** (1986) 1364 - 1368.
- Nord, A. G., *Cryst. Struct. Comm.* **11** (1982) 1467 - 1474.
- Nord, A. G., *Acta Chem. Scand.* **A37** (1983) 539 - 543.
- Nord, A. G., Stefanidis, T., *Acta Chem. Scand.* **A37** (1983) 715 - 721.

- Nord, A. G., Ericsson, T., Werner, P. E., *Z. Kristallogr.* **192** (1990) 83 - 90.
- Özalp, D., Dissertation, JLU Gießen (1993).
- Olbertz, A., Stachel, D., Svoboda, I., Fuess, H., *Z. Kristallogr.* **208** (1993) 374 - 375.
- Olbertz, A., Stachel, D., Svoboda, I., Fuess, H., *Acta Cryst.* **C51** (1995) 1047 - 1049.
- Olbertz, A., Stachel, D., Svoboda, I., Fuess, H., *Z. Kristallogr.* **209** (1994) 899.
- Olbertz, A., Stachel, D., Svoboda, I., Fuess, H., *Z. Kristallogr.* **210** (1995) 220.
- Olbertz, A., Stachel, D., Svoboda, I., Fuess, H., *Z. Kristallogr.* **211** (1996) 551 - 552.
- Oyetola, S., Verbaere, A., Guyomard, D., Crosnier, M. P., Piffard, Y., Tournoux, M., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **28** (1991) 23 - 36.
- Palkina, K. K., Maksimova, S. I., Lavrov, A. V., Chalisova, N. A., *Doklady Akad. Nauk SSSR* **242** (1978) 829 - 831.
- Palkina, K. K., Maksimova, S. I., Chibiskova, N. T., Schlesinger, K., Ladwig, G., *Z. anorg. allg. Chem.* **529** (1985) 89 - 96.
- Peyronel, G., *Z. Kristallogr.* **94** (1936) 311 - 312.
- Pietraszko, A., Lukaszewicz, K., *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Chim.*, **16** (1968) 183 - 187.
- Rémy, P., Boullé, A., *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1972) 2213 - 2221.
- Rémy, P., Boullé, A., *C. R. Acad. Sci.* **258** (1964) 927 - 929.
- Reinauer, F., Glaum, R., Gruehn, R., *Eur. J. Inorg. Solid State Chem.* **31** (1994) 779 - 791.
- Reinauer, F., Glaum, R., *Acta Cryst.* **B54** (1998) zum Druck angenommen.
- Reinauer, F., geplante Dissertation, JLU Gießen (1998).
- Rittner, P., Glaum, R., *Z. Kristallogr.* **209** (1994) 162 - 169.
- Repko, V. P., Orlovskii, V. P., Safronov, G. M., Kurbanov, Kh. M., Tseitlin, M. N., Pakhomov, V. I., Tananaev, I. V., Volodina, A. N., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **7** (1971) 251 - 254.
- Robertson, B. E., Calvo, C., *J. Solid State Chem.* **1** (1970) 120 - 133.
- Robertson, B. E., Calvo, C., *Canad. J. Chem.* **46** (1968) 605.
- Roth, R. S., Wadsley, A. D., Andersen, S., *Acta Cryst.* **18** (1965) 643 - 647.
- Roussel, P., Labbé, Ph., Groult, D., Domengés, B., Leligny, H., Grebille, D., *J. Solid State Chem.* **122** (1996) 281 - 290.
- Rühl, H., Glaum, R., JLU Gießen (1994) unveröffentlicht. Robertson, B. E., Calvo, C., *Acta Cryst.* **22** (1967) 665 - 672.
- Schäfer, H., *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim (1962).
- Schäfer, H., Bergner, D., Gruehn, R., *Z. anorg. allg. Chem.* **365** (1969) 31 - 50.

- Schäfer, H., Orlovskii, V. P., Z. anorg. allg. Chem. **390** (1972) 13 - 24.
- Schlesinger, K., Ziemer, B., Hanke, W., Ladwig, G., Z. anorg. allg. Chem. **500** (1983) 104 - 116.
- Schmidt, Anita, Teil der geplanten Dissertation, JLU Gießen (1998a).
- Schmidt, Anette, Teil der geplanten Dissertation, JLU Gießen (1998b).
- Schornstein, H., Dissertation, JLU Gießen (1991).
- Seiwert, F.-J., Gruehn, R., Z. anorg. allg. Chem. **510** (1984) 93 - 103.
- Shafer, E. C., Shafer, M. W., Roy, R., Z. Kristallogr. **108** (1957) 263 - 275.
- Shoemaker, G. L., Anderson, J. B., Kostiner, E., Acta Cryst. **B33** (1977) 2969 - 2972.
- Schulz, I., Z. anorg. allg. Chem. **281** (1955) 99.
- Stefanidis, T., Nord, A. G., Acta Cryst. **C40** (1984) 1995 - 1999.
- Stefanidis, T., Nord, A. G., a) Z. Kristallogr. **159** (1982) 255 - 264. b) Acta Cryst. **B42** (1986) 95 - 111.
- Stephens, J. S., Calvo, C., Canad. J. Chem. **45** (1967) 2303 - 2312.
- Stephens, J. S., Calvo, C., Canad. J. Chem. **47** (1969) 2215 - 2225.
- Stull, D. R., Prophet, H., JANAF Thermochemical Tables, 2nd Ed., National Standard Reference Data System, NSRDS-NBS 37 (1971)
- Tananaev, I. V., Safronov, G. M., Orlovskii, V. P., Repko, V. P., Pakhomov, V. I., Volodina, A. N., Ionkina, E. A., Dokl. Akad. Nauk. SSSR **183** (1968) 1357.
- Trappe, O., Diplomarbeit, JLU Gießen (1994)
- Trojan, M., Brandová, D., Fábry, J., Hybler, J., Jurek, K., Petricek, V., Acta Cryst. **C43** (1987) 2038 - 2040.
- Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Hrsg. W. Foerst; Verlag Urban & Schwarzenberg, München, Band 10 (1958) 669 - 672.
- Venturini, G., Courtois, A., Gerardin, R., Malaman, B., Gleitzer, C., J. Solid State Chem. **53** (1984) 1 - 12.
- Völlenkle, H., Wittmann, A., Nowotny, H., Mh. Chem. **94** (1963) 956 - 963.
- Wang, S. L., Wang, C. C., Lii, K. H., J. Solid State Chem. **82** (1989) 298 - 302
- Warner, J. K., Cheetham, A. K., Nord, A. G., VonDreele, R. B., Yethiraj, M., J. Mater. Chem. **2** (1992) 191 - 196.
- Watson, I. M., Borel, M. M., Chardon, J., Leclaire, A., J. Solid State Chem. **111** (1994) 253 - 256.
- Weil, M., Diplomarbeit, JLU Gießen (1996).
- Weil, M., Glaum, R., Acta Cryst. **C53** (1997) 1000 - 1003.
- Weil, M., Teil der geplanten Dissertation, JLU Gießen (1998).

- Wellmann, B., Liebau, F., *J. Less-Common Met.* **77** (1981) P31 - P39.
- Wilke, K-Th., Bohm, J., *Kristallzüchtung*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1988).
- Winkler, A., Thilo, E., *Z. anorg. allg. Chem.* **346** (1966) 92.
- Yamada, T., Koizumi, H., *J. Cryst. Growth* **64** (1983) 558 - 562.
- Zah-Lehto, J. J., Jouanneaux, A., Fitch, A. N., Verbaere, A., Tournoux, M., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **29** (1992) 1309 - 1320.
- Zah-Lehto, J. J., Oyetola, S., Verbaere, A., Taulelle, F., Piffard, Y., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **31** (1994) 1009 - 1020.

Kapitel 3

- Ammeter, J. H., Bürgi, H. B., Gamp, E., Meyer-Sandrin, V., Jensen, W. P., *Inorg. Chem.* **18** (1979) 733.
- Anderson, J. B., Kostiner, E., Miller, M. C., Rea, J. R., *J. Solid State Chem.* **14** (1975) 372.
- Anissimova, N., Glaum, R., unveröffentlichte Ergebnisse, JLU Gießen (1998).
- Atanasov, M., Hitchman, M. A., Hoppe, R., Murray, K. S., Moubaraki, B., Reinen, D., Stratemeier, H., *Inorg. Chem.* **32** (1993) 3397.
- Averbuch-Pouchot, M. T., Durif, A., *Z. Kristallogr.* **201** (1992) 69 - 92.
- Bärnighausen, H., *MATCH* **9** (1980) 139 - 175.
- Baez-Doelle, C., Stachel, D., Svoboda, I., Fuess, H., *Z. Kristallogr.* **203** (1993) 282 - 283.
- Bagieux-Beucher, M., Guitel, J. C., *Acta Cryst.* **B33** (1977) 2529 - 2433.
- Bagieux-Beucher, M., Guitel, J. C., *Acta Cryst.* **B34** (1978) 1439 - 1442.
- Belsky, H. L., Rossman, G. R., Prewitt, C. T., Gasparik, T., *Amer. Mineral.* **69** (1984) 771.
- Benmoussa, A., Borel, M. M., Grandin, A., Leclaire, A., Raveau, B., *J. Solid State Chem.* **84** (1990) 299.
- Bentama, J., Durand, J., Cot, L., *Z. anorg. allg. Chem.* 556 (1988) 227 - 232. "C-InP3O9"
- Berset, G., Depmeier, W., Boutellier, R., Schmid, H., *Acta Cryst.* **C41** (1985) 1694 - 1696.
- Biesterbos, J. W. M., Hornstra, J., *J. Less-Common Met.* **30** (1970) 121 - 125.
- Blum, M., Teil der geplanten Dissertation, JLU Gießen (1999).
- Boudin, S., Grandin, A., Leclaire, A., Borel, M. M., Raveau, B., *J. Solid State Chem.* **115** (1995) 140.

- Brown, I. D., Calvo, C., J. Solid State Chem. **1** (1970) 173.
- Calvo, C., J. Phys. Chem. Solids **24** (1963) 141 - 149.
- Calvo, C., Canad. J. Chem. **43** (1965) 436 - 445.
- Calvo, C., Canad. J. Chem. **43** (1965) 1147 - 1153.
- Calvo, C., Amer. Min. **53** (1968) 742.
- Calvo, C., Faggiani, R., Canad. J. Chem. **53** (1975) 1516.
- Chakoumakos, B. C., Fernandez-Baca, J. A., Boatner, L. A., J. Solid State Chem. **103** (1993) 105 - 113.
- Clark, G. M., Morley, R., Chem. Soc. Revs. **5** (1976) 268 - 295.
- Coey, J. M. D., Acta Cryst. **B26** (1970) 1876 - 1877.
- Cruikshank, D. W. J., Lynton, H., Barclay, G. A., Acta Cryst. **15** (1962) 491.
- Cruse, D. A., Davies, J. E., Harding, J. H., Gerloch, M., Mackey, D. J., McMeeking, R. F., "CAMMAG" ein Fortran-Programm, Univ. Cambridge.
- Cuno, E., Müller-Buschbaum, Hk., Z. anorg. allg. Chem. **572** (1989) 89.
- Dahmen, T., Gruehn, R., Z. Kristallogr. **204** (1993) 57 - 65.
- DeGuire, M. R., Prasanna, T. R. S., Kalonji, G., O'Handley, R. C., J. Amer. Ceram. Soc. **70** (1987) 831.
- Dickens, B., Schroeder, L. W., Brown, W. E., J. Solid State Chem. **10** (1974) 232.
- Dollase, W. A., Seiffert, F., O'Neill, H. St. C., Phys. Chem. Minerals **21** (1994) 104.
- Domanskii, A. I., Shepelev, Y. F., Smolin, Y. I., Litvin, B. N., Kristallografiya **27** (1982) 229 - 232.
- Dowty, E., ATOMS for Windows V3.1, Shape Software (1995).
- Durif, A., Crystal Chemistry of Condensed Phosphates, Plenum Press, New York and London (1995) p. 252.
- Ech-Chahed, B., Jeannot, F., Malaman, B., Gleitzer, C., J. Solid State Chem. **74** (1988) 47 - 59.
- Effenberger, H., Acta Cryst. **C46** (1990) 691 - 692.
- El Kaïm, E., Berar, J. F., Gleitzer, C., Malaman, B., Ijjali, M., Lecomte, C., Acta Cryst. **B52** (1996) 428 - 431.
- El Kira, A., Gerardin, B., Malaman, B., Gleitzer, C., Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **29** (1992) 1119.
- Ford, R., Hitchman, M. A., Inorg. Chim. Acta **33** (1979) L167 - L170.
- Forsyth, J. B., Wilkinson, C., Paster, S., Wanklyn, B. M., J. Phys. Cond. Matt. **1** (1989) 169 - 178.
- Fukuoka, H., Imoto, H., Saito, T., J. Solid State Chem. **119** (1995) 107 - 114.
- Fukuoka, H., Imoto, H., Saito, T., J. Solid State Chem. **121** (1996) 247 - 250.

- Gatehouse, B. M., Platts, S. N., Williams, T. B., *Acta Cryst.* **B49** (1993) 428 - 435.
- Gerk, M., Dissertation JLU Gießen (1996).
- Gillespie, R. J., Hargittai, I., "The VSEPR Model of Molecular Geometry", Allyn & Bacon, Needham Heights, Mas. (1991).
- Glaum, R., Gruehn, R., Möller, M., *Z. anorg. allg. Chem.* **543** (1986) 111 - 116.
- Glaum, R., Gruehn, R., *Z. Kristallogr.* **186** (1989) 91 - 93.
- Glaum, R., Walter-Peter, M., Özalp, D., Gruehn, R., *Z. anorg. allg. Chem.* **601** (1991) 145 - 162.
- Glaum, R., Gruehn, R., *Z. anorg. allg. Chem.* **580** (1990) 78 - 94.
- Glaum, R., Gruehn, R., *Z. Kristallogr.* **198** (1992) 41 - 47.
- Glaum, R., *Z. anorg. allg. Chem.* **616** (1992) 46.
- Glaum, R., unveröffentlichte Ergebnisse, JLU (1992).
- Glaum, R., Rittner, P., unveröffentlichte Ergebnisse, JLU (1992).
- Glaum, R., *Z. Kristallogr.* **205** (1993) 69.
- Glaum, R., Borrman, H., β -Cr₂P₂O₇ unveröffentlicht (1993)
- Glaum, R., Hitchman, M. A., *Aus. J. Chem.* **49** (1996) 1221 - 1228.
- Glaum, R., Schmidt, A., *Acta Cryst.* **C52** (1996) 762 - 764.
- Glaum, R., Schmidt, A., unveröffentlicht (1996).
- Glaum, R., Weil, M., Özalp, D., *Z. anorg. allg. Chem.* **622** (1996) 1839 - 1846.
- Glaum, R., Schmidt, A., *Z. anorg. allg. Chem.* **623** (1997) 1672 - 1678.
- Gleiter, C., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **28** (1991) 77 - 91.
- Goodenough, J. B., Hong, H. Y.-P., Kafalas, J. A., *Mater. Res. Bull.* **11** (1976) 203.
- Gorbunov, Yu. A., Maksimov, B. A., Kabalov, Yu. K., Ivaschenko, A. N., Mel'nikov, O. K., Belov, N. V., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **254** (1980) 873.
- Gruß, M., Glaum, R., *Z. Kristallogr.* **212** (1997) 510 - 518.
- Gruß, M., Dissertation, JLU Gießen (1998).
- Hagman, L.-O., Kierkegaard, P., *Acta Chem. Scand.* **22** (1968) 1822 - 1832.
- Hagman, L.-O., Kierkegaard, P., *Acta Chem. Scand.* **23** (1969) 327.
- Harrison, W. T. A., Gier, T. E., Stucky, G. D., *Acta Cryst.* **C50** (1994) 1643 - 1646.
- Hathaway, B., *Struct. a. Bonding* **57** (1984) 55.
- Hitchman, M. A., pers. Mitteilung, Gießen (1991).
- Hoggins, J. T., Swinnea, J. S., Steinfink, H., *Acta Cryst.* **B42** (1986) 95 - 111.
- Hoppe, R., *Z. Naturforsch.* **50a** (1995) 555.
- Hyde, B., O'Keeffe, M., *Struct. a. Bonding* **61** (1985) 77 - 145.

- Ijjaali, M., Malaman, B., Venturini, G., Gleitzer, C., Long, G. J., Grandjean, F., *J. Phys.: Cond. Matter* **3** (1991) 9597 - 9612.
- Jahn, H. A., Teller, E., *Proc. R. Soc. (London)*, **Ser. A161** (1937) 220 - 235.
- Jeitschko, W., Flörke, U., Möller, M. H., Rühl, R., *Ann. Chim. Fr.* (1982) 525 - 537.
- Jørgensen, C. K., Pappalardo, R., Schmidtke, H. H., *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 1422 - 1430.
- Johnson, C. K., Oak Ridge National Laboratory ORNL-3794 (1965).
- Kaiser, U., Schmidt, G., Glaum, R., Gruehn, R., *Z. anorg. allg. Chem.* **607** (1992) 113 - 120.
- Kaiser, U., Glaum, R., *Z. anorg. allg. Chem.* **620** (1994) 1755 - 1759.
- Kinomura, N., Matsui, N., Kumada, N., Muto, F., *J. Solid State Chem.* **79** (1989) 232 - 237.
- Kostencki, A., Dissertation, JLU Gießen (1997).
- Kostiner, E., Rea, J. R., *Inorg. Chem.* **13** (1974) 2876.
- Krause, M., Gruehn, R., *Z. Kristallogr.* **210** (1995) 427 - 431.
- Krebs, H., Müller, K.-H., Zürn, G., *Z. anorg. allg. Chemie* **285** (1956) 15 - 28.
- Krishnamachari, N., Calvo, C., *Acta Cryst.* **B28** (1972) 2883 - 2885.
- Kunz, M., Brown, I. D., *J. Solid State Chem.* **115** (1995) 395 - 406.
- Leclaire, A., Raveau, B., *J. Solid State Chem.* **71** (1987) 283 - 290.
- Leclaire, A., Borel, M., Grandin, A., Raveau, B., *J. Solid State Chem.* **80** (1989) 250 - 255.
- Leclaire, A., Borel, M., Grandin, A., Raveau, B., *Acta Cryst.* **C45** (1989) 699 - 701.
- Leclaire, A., Chaboun, H., Groult, D., Raveau, B., *J. Solid State Chem.* **65** (1986) 168 - 177.
- Leclaire, A., Lamire, M., Raveau, B., *Acta Cryst.* **C44** (1988) 1181 - 1185.
- Lenz, M., Dissertation, JLU Gießen (1995).
- Levi, G. R., Peyronnel, G., *Z. Kristallogr.* **92** (1935) 190 - 209.
- Liebau, F., *Acta Cryst.* **14** (1961) 1103.
- Liebau, F., *Structural Chemistry of Silicates*, Springer-Verlag, Berlin (1985).
- Lightfoot, P., Cheetham, A. K., Abstracts 3rd European Conf. Solid State Chemistry, Regensburg (1986).
- Lightfoot, P., Cheetham, A. K., *Acta Cryst.* **C44** (1988) 1331.
- Lightfoot, P., Cheetham, A. K., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1989) 1765.
- Lukaszewicz, K., *Roczniki Chemii* **35** (1961) 31 - 35.
- Lukaszewicz, K., *Bull. Acad. Polon. Sci.*, **15** (1967) 47 - 51.
- Mackey, D. J., McMeeking, R. F., Hitchman, M. A., *J. Chem. Soc. Dalton* (1979) 299 - 305.
- Malaman, B., Ijjaali, M., Venturini, G., Cleitzer, C., Soubeyroux, J. L., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **28** (1991) 519 - 531.

- Malaman, B., pers. Mitteilung (1998).
- Massard, P., Bernier, J. C., Michel, A., *J. Solid State Chem.* **4** (1972) 269.
- Masse, R., Guitel, J. C., Durif, A., *Mater. Res. Bull.* **14** (1979) 337 - 341.
- Mathew, M., Schroeder, L. W., Dickens, B., Brown, W. E., *Acta Cryst.* **B33** (1977) 1325.
- Mayer, H., Völlenknecht, H., *Monatsh. f. Chem.* **103** (1972) 1560 - 71.
- Mayer, H., *Monatsh. f. Chem.* **105** (1974) 46 - 54.
- Meier, W. M., Villiger, H., *Z. Kristallogr.* **129** (1969) 411.
- Middlemiss, N., Hawthorne, F., Calvo, C., *Canad. J. Chem.* **55** (1977) 1673 - 1679.
- Miletich, R., Allan, D. R., Angel, R. A., *Amer. Min.* (1997) zur Veröffentlichung angen.
- Minacheva, L. Kh., Porai-Koshits, M. A., Antsyshkina, A. S., Ivanova, V. G., Lavrov, A. V.,
Koord. Khim. **1** (1975) 421 - 428.
- Modaressi, A., Courtois, A., Gerardin, R., Malaman, B., Gleitzer, C., *J. Solid State Chem.* **40**
(1981) 301 - 311.
- Möller, M. H., Jeitschko, W., *Z. anorg. allg. Chem.* **491** (1982) 225 - 236.
- Molinier, M., Massa, W., *Z. Naturforsch.* **47b** (1992) 783 - 788.
- Monnier, A., Berset, G., Schmid, H., Yvon, K., *Acta Cryst.* **C43** (1987) 1243.
- Murashova, E. V., Chudinova, N. N., *Russ. J. Inorg Chem.* **39** (1994) 1358 - 1363.
- Nelmes, R. J., Hay, W. J., *J. Phys. C: Solid State Phys.* **14** (1981) 5247 - 5257.
- Nelmes, R. J., Thornley, F. R., *J. Phys. C: Solid State Phys.* **7** (1974) 3855.
- O'Keeffe, M., in "Modern Perspectives in Inorganic Crystal Chemistry", NATO ASI Series C
382, Ed. E. Parthé, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1992).
- Olbertz, A., Stachel, D., Svoboda, I., Fuess, H., *Z. Kristallogr.* **210** (1995) 220.
- Olbertz, A., Stachel, D., Svoboda, I., Fuess, H., *Z. Kristallogr.* **209** (1994) 899.
- Olbertz, A., Stachel, D., Svoboda, I., Fuess, H., *Z. Kristallogr.* **298** (1993) 374 - 375.
- Olbertz, A., Stachel, D., Svoboda, I., Fuess, H., *Acta Cryst.* **C51** (1995) 1047 - 1049.
- Pauling, L., Sherman, J., *Z. Kristallogr.* **96** (1937) 481 - 487.
- Pietraszko, A., Lukaszewicz, K., *Bull. Acad. Polon. Sci.*, **16** (1968) 183 - 187.
- Rao, C. N. R., Raveau, B., "Transition Metal Oxides - Structure, Properties, and Synthesis of
Ceramic Oxides", John Wiley & Sons, 2nd ed., New York (1998).
- Reinen, D., Friebel, C., *Struct. a. Bonding* **37** (1979) 1.
- Reinen, D., Krause, S., *Inorg. Chem.* **20** (1981) 2750.
- Reinen, D., Atanasov, M., *Magnet. Res. Rev.* **15** (1991) 167 - 239.
- Rémy, P., Boullé, A., *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1972) 2213 - 2221.

- Riley, M. J., *Inorg. Chim. Acta* **268** (1998) 55 - 62. d-s Mixing"
- Rittner, P., Glaum, R., *Z. Kristallogr.* **209** (1994) 162 - 169.
- Robertson, B. E., Calvo, C., *Canad. J. Chem.* **46** (1968) 605 - 612.
- Robertson, B. E., Calvo, C., *Acta Cryst.* **22** (1967) 665 - 672.
- Robertson, B. E., Calvo, C., *J. Solid State Chem.* **1** (1970) 120 - 133.
- Robin, M. B., Day, P., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **10** (1967) 247.
- Robinson, E. A., *Canad. J. Chem.* **41** (1963) 3021 - 3033.
- Sanz, J., Iglesias, J. E., Soria, J., Losilla, E. R., Aranda, M. A. G., Bruque, S., *Chem. Mater.* **9** (1997) 996 - 1003.
- Sebald, A., Schaller, T., unveröffentlichte Ergebnisse (1995)
- Schäfer, H., "Chemische Transportreaktionen", Verlag Chemie, Weinheim (1962).
- Schmidt, Anita, Diplomarbeit, JLU Gießen (1995).
- Schmidt, Anita, Dissertation, JLU Gießen (1998).
- v. Schnering, H. G., Menge, G., *Z. anorg. allg. Chemie* **422** (1976) 219 - 225.
- Shannon, R. D., Prewitt, C. T., *J. Solid State Chem.* **2** (1970) 134 - 136.
- Shoemaker, G. L., Anderson, J. B., Kostiner, E., *Acta Cryst.* **B33** (1977) 2969.
- Sleight, A. et al., *Inorg. Chem.* **35** (1996) 485 - 489.
- Smith, D. W., *Inorg. Chim. Acta* **22** (1977) 107.
- Stachel, D., Paulus, H., Guenter, C., Fuess, H., *Z. Kristallogr.* **199** (1992) 275 - 276.
- Stefanidis, T., Nord, A., *Acta Cryst.* **C40** (1984) 1995 - 1999.
- Stefanidis, T., Nord, A., *Z. Kristallogr.* **159** (1982) 255 - 264.
- Stephens, J. S., Calvo, C., *Canad. J. Chem.* **45** (1967) 2303 - 2312.
- Stephens, J. S., Calvo, C., *Canad. J. Chem.* **47** (1969) 2215.
- Thornley, F. R., Nelmes, R. J., Kennedy, N. S. J., *Ferroelectrics* **13** (1976) 357 - 359.
- Tillmanns, E., Gebert, W., Baur, W. H., *J. Solid State Chem.* **7** (1973) 69 - 84.
- Trojan, M., Brandova, D., Fabry, J., Hybler, J., Jurek, K., Petricek, V., *Acta Cryst.* **C39** (1987) 2037 - 2039.
- van der Meer, H., *Acta Cryst.* **B32** (1976) 2423 - 2426.
- van Wazer, J. R., "Phosphorus and its Compounds", Vol.1, Wiley & Sons, New York (1958).
- Völlenknecht, H., Wittmann, A., Nowotny, H., *Monatsh. Chem.* **94** (1963) 956 - 963.
- Wang, S. L., Wang, C. C., Lii, K. H., *J. Solid State Chem.* **74** (1988) 409 - 413.
- Watson, I. M., Borel, M. M., Chardon, J., Leclaire, A., *J. Solid State Chem.*, **111** (1994) 253 - 256.
- Wells, A. F., "Structural Inorganic Chemistry" 5th Ed., Clarendon Press, Oxford (1984).

- Yakubovich, O. V., Dimitrova, O. V., Vidrevich, A. I., *Kristallografiya* **38** (1993) 77 - 85.
Zah-Letho, J. J., Oyetola, S., Verbaere, A., Taulelle, F., Piffard, Y., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **31** (1994) 1009 - 1020.

Kapitel 4

- Atanasov, M. A., Schmidtke, H.-H., *J. Chem. Phys.* **124** (1988) 205 - 222.
Atanasov, M. A., Angelov, S., *J. Chem. Phys.* **150** (1991) 383 - 393.
Attfield, J. P., Battle, P. D., Cheetham, A. K., *J. Solid State Chem.* **57** (1985) 357 - 361.
Bagieu-Beucher, M., *Acta Cryst.* **B34** (1978) 1443 - 1446.
Bethe, H., *Ann. Physik* **3** (1929) 133 - 208.
Bermejo, M., Pueyo, L., *J. Chem. Phys.* **78** (1983) 854 - 857.
Condon, E. U., Shortley, G. H., "The Theory of Atomic Spectra", Cambridge Univ. Press (1967).
Cruse, D. A., Davies, J. E., Harding, J. H., Gerloch, M., Mackey, D. J., McMeeking, R. F., CAMMAG, a Fortran Program (1980), Cambridge.
Drickamer, H. G., Frank, C. W., *Electronic transitions and the High Pressure Chemistry and Physics of Solids*, Chapman and Hall, London (1973).
Figgis, B. N., *Introduction to Ligand Fields* (1986), Krieger Publishing Company: Malabar (Florida).
Gade, L. H., "Koordinationschemie", Wiley-VCH (1998). π -Anisotropie von Pyridin
Gerloch, M., *Magnetism and Ligand Field Theory* (1983), Cambridge Univ. Press.
Gerloch, M., McMeeking, R. F., *J. Chem. Soc. Dalton* (1975) 2443.
Gerloch, M., Slade, R., *Ligand Field Parameters* (1973), Cambridge Univ. Press.
Glaum, R., Gruehn, R., Möller, M., *Z. anorg. allg. Chem.* **543** (1986) 111 - 116.
Glaum, R., Gruehn, R., *Z. Kristallogr.* **198** (1992) 41.
Glaum, R., Hitchman, M. A., *Aust. J. Chem.* **49** (1996) 1221 - 1228.
Gruß, M., Glaum, R., *Acta Cryst.* **C52** (1996) 2647 - 2650.
Harrison, W. T. A., Gier, T. E., Stucky, G. D., *Acta Crystallogr.* **C50** (1994) 1643.
Ijjaali, M., *Doktorarbeit Universität Sidi Mohamed Ben Abdallah, Casablanca* (1990).
Jørgensen, C. K., "Absorption Spectra and Chemical Bonding", Pergamon Press, Oxford (1962).
Jørgensen, C. K., Pappalardo, R., Schmidtke, H.-H., *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 1422 - 1430.
Köhler, P., Massa, W., Reinen, D., Hofmann, B., Hoppe, R., *Z. anorg. allg. Chem.* **446** (1978) 131 - 158.

- Köhler, P., Amthauer, G., *J. Solid State Chem.* **28** (1979) 329 - 343.
- Krausz, E., *Aust. J. Chem.* **46** (1993) 1041 - 1054.
- Larsen, E., LaMar, G. N., *J. Chem. Ed.* **51** (1974) 633 - 640.
- Lee, Y. S., Freed, K. F., *J. Chem. Phys.* **77** (1982) 1984 - 2001.
- Lever, A. B. P., *Inorganic Electronic Spectroscopy* (1984), Elsevier: Amsterdam.
- Mackey, D. J., McMeeking, R. F., Hitchman, M. A., *J. Chem. Soc. Dalton* (1979) 299 - 305.
- Malaman, B., persönliche Mitteilung (1998).
- Middlemiss, N., Hawthorne, F., Calvo, C., *Canad. J. Chem.* **55** (1977) 1673 - 1679.
- Minomura, S., Drickamer, H. G., *J. Chem. Phys.* **35** (1961) 903 - 907.
- Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim (1997).
- Ng, H. N., Calvo, C., *Canad. J. Chem.* **53** (1975) 2064 - 2067.
- Reinauer, F., Dissertation, JLU Gießen (1998).
- Reinen, D., Atanasov, M. A., S.-L. Lee, *Coord. Chem. Rev.* (1998) in print.
- Richardson, D. E., *J. Chem. Ed.* **70** (1993) 372 - 380.
- Riley, M. J., *Inorg. Chim. Acta* **268** (1998) 55 - 62.
- Schmidt, Anita, Glaum, R., *Inorg. Chem.* **36** (1997) 4883 - 4887.
- Schönherr, T., in *Topics in Current Chemistry*, Springer Verlag **191** (1997) 87 - 152. Smith, D. W., *J. Chem. Phys.* **50** (1969) 2784.
- Smith, D. W., *Inorg. Chim. Acta* **22** (1977) 107.
- Stevens, K. W. H., *Proc. Roy. Soc.* **A219** (1954) 542.
- Sutton, D., "Electronic Spectra of Transition Metal Complexes", McGraw-Hill, London (1965).
- Tofield, B. C., Crane, G. R., Pasteur, G. A., Sherwood, R. C., *J. Chem. Soc. Dalton* (1975) 1806 - 1810.
- Watson, I. M., Borel, M. M., Chardon, J., Leclaire, A., *J. Solid State Chem.* **111** (1994) 253 - 256.

Kapitel 5

- Attfield, J. P., Battle, P. D., Cheetham, A. K., *J. Solid State Chem.* **57** (1985) 357.
- Battle, P. D., Gibb, T. C., Hu, G., Munro, J. P., Attfield, J. P., *J. Solid State Chem.* **65** (1986) 343.
- Carlin, R. L., "Magnetochemistry", Springer-Verlag, Berlin (1986). Collins, M. F., Gill, G. S., Stager, C. V., *Canad. J. Phys.* **49** (1971) 979 - 982.

- Effenberger, H., *Acta Crystallogr.* **C46** (1990) 691 - 692.
- Franzen, H. F., "Physical Chemistry of Inorganic Solids", Springer-Verlag, Berlin (1986).
- Forsyth, J. B., Wilkinson, C., Paster, S., Wanklyn, B. M., *J. Phys. Cond. Mat.* **1** (1989) 169 - 178.
- Gerk, M., Dissertation, JLU Gießen (1996).
- Glaum, R., Dissertation, JLU Gießen (1990).
- Glaum, R., Gruehn, R., *Z. Kristallogr.* **198** (1992) 41.
- Glaum, R., Reehuis, M., Stüßer, M., Kaiser, U., Reinauer, F., *J. Solid State Chem.* **126** (1996) 15 - 21.
- Glaum, R., unveröffentlichte Ergebnisse, JLU Gießen (1996).
- Hautecler, S., Wegner, W., *Phys. Stat. Sol. B* **105** (1981) 297.
- Kinomura, N., Shimada, M., Koizumi, M., Kume, S., *Mater. Res. Bull.* **11** (1976) 457.
- Leclaire, A., Benmoussa, A., Borel, M. M., Grandin, A., Raveau, B., *Eur. J. Inorg. Solid State Chem.* **28** (1991) 1323.
- O'Connor, C. J., *Prog. Inorg. Chem.* **29** (1982) 203 - 283.
- Rodriguez-Carvajal, J., "FULLPROF - A Program for the Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis", Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV. Congress of the International Union of Crystallography, Toulouse, France (1990) 127.
- Stefanidis, T., Nord, A. G., *Acta Crystallogr.* **C40** (1984) 1995 - 1999.
- van Vleck, J. H., "The Theorie of Electric and Magnetic Susceptibilities", Oxford University Press (1965).
- Wegner, W., Hautecler, S., Will, G., *Phys. Stat. Sol. B* **105** (1981) 491.
- Wright, A. J., Attfield, J. P., *Inorg. Chem.* **37** (1998a) 3858.
- Wright, A. J., Attfield, J. P., *J. Solid State Chem.* **141** (1998b) 160 - 163.

AOM Modellrechnungen für Cr³⁺

Randbedingungen und Eingabefiles für CAMMAG

Zum Verständnis des Einflusses der einzelnen AOM Parameter auf die Energieniveaus von Cr³⁺ wurden verschiedene Serien von Modellrechnungen mit dem Computerprogramm CAMMAG (PC-Version 4.0) durchgeführt. Die Rechnungen setzen sich aus zwei Teilen zusammen. Im ersten Programmteil "SETUP" wird die Elektronenkonfiguration sowie die Koordinationsgeometrie festgelegt. Im zweiten Teil "RUN" erfolgt die Eingabe der AOM Parameter. Je ein Beispiel eines Eingabefiles für "SETUP" und "Run" sind nachfolgend zur groben Orientierung kommentiert. Für weitere Einzelheiten zur Eingabe sei auf die CAMMAG Dokumentation sowie auf die Monographie von M. Gerloch ("Magnetism and ligand-field analysis", Cambridge University Press, 1983) verwiesen.

1) Berechnung für [Cr³⁺O₆] mit O_h-Symmetrie; $e_{\pi,x} = e_{\pi,y} = 1/4e_{\sigma}$:

Bei konstantem $e_{\sigma,max}$ (z. B.: 8300 cm⁻¹) und Variation von β von 0,76 bis 0,84 verändert sich die Lage des ⁴T_{2g}-Zustandes nicht (~16600 cm⁻¹), während der ⁴T_{1g}-Zustand um ca. 500 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen verschoben wird. Die Vergrößerung von $e_{\sigma,max}$ von 8300 cm⁻¹ auf 8700 cm⁻¹ bewirkt eine Blauverschiebung der beiden Zustände um ca. 1000 cm⁻¹. Unter den genannten Randbedingungen ist die Aufspaltung der beiden T-Zustände nur durch die Spin-Bahn-Kopplung gegeben und beträgt ca. 200 cm⁻¹. Die Parameter wurden in Anlehnung an diejenigen von Cr(PO₃)₃ gewählt (vgl. Abschn. 4.5.). Eine Übersicht der berechneten Energieniveaus gibt Abbildung A.1. Eine Zusammenstellung der variierten Parameter gibt Tabelle A.1.

Beispiel**Eingabefile für SETUP**

```

TITL alpha-CrPO4 [Cr(2)O6], Symm: Oh

CELL 10.0000,10.0000,10.0000,90.0,90.0,90.0

CONF 2 3

BASE 4F 4P 2H 2G 2F 2D2 2D1 2P

Cr 0.0000,0.0000,0.0000
O3A 0.2000,0.0000,0.0000
O3B -.2000,0.0000,0.0000
O4A 0.0000,0.2000,0.0000
O4B 0.0000,-.2000,0.0000
O2A 0.0000,0.0000,0.2000
O2B 0.0000,0.0000,-.2000

XREF 2 1 6

MULT 1

LGND 1 2 1 6
LGND 2 3 1 6
LGND 3 4 1 2
LGND 4 5 1 2
LGND 5 6 1 2
LGND 6 7 1 2

END

```

Eingabefile für RUN

```

TITL alpha-CrPO4 [Cr(2)O6], Symm: Oh

CALC 2

LATT 2

B 773.0
C 2859
ZETA 231

LIST 1 1 1 0 1 1 1 1 1

K 0.84

```

Kommentare:

Titelzeile

Gitterkonstanten

Elektronenkonfiguration $3d^2$ Kompletter Basissatz für $3d^2$

Positionen von Zentralteilchen und Liganden; die Koordinaten sind so gewählt, daß ein regulärer Oktaeder $[\text{CrO}_6]$ mit $d(\text{Cr-O}) = 2,00\text{\AA}$ resultiert.

Festlegung des molekularen Koordinatensystems: Die z-Achse zeigt von Atom 1 (Cr) in Richtung Atom 2 (O3A). Die y-Achse liegt senkrecht zur Ebene durch die Atome 2, 1 und 6. Die x-Achse steht senkrecht auf y und z.

Zähligkeit der Ligandenpositionen; bei zentrosymmetrischen Komplexen kann bei "MULT 2" die Hälfte der Liganden eingespart werden.

Festlegung der Liganden mit ihrem jeweiligen Koordinatensystem. Atom 2 (O3A) wird als Ligand 1 definiert, die z-Achse des Ligandenkoordinatensystems (Richtung der σ -Bindung) zeigt auf das Zentralteilchen (Atom 1, Cr), die y-Achse liegt senkrecht auf der Ebene durch die Atome 2, 1 und 6, während die x-Achse senkrecht auf y und z steht.

Ende des Eingabefiles

Kommentare:

Titelzeile

Berechnet Eigenwerte und magnetische Suszeptibilitäten; "CALC 3" liefert g-Werte

orthogonales Kristallsystem

Racah-Parameter B und C

Spin-Bahn-Kopplungskonstante

Bestimmt den Umfang des Ausgabefiles

Stevens-Orbital-Reduktionsparameter

2) Berechnung für $[\text{Cr}^{3+}\text{O}_6]$ mit D_{4h} -Symmetrie; $e_{\pi,x} = e_{\pi,y} = 1/4e_{\sigma}$:

Die Einführung einer stärkeren Wechselwirkung der Liganden entlang der z-Achse mit dem Zentralteilchen (gleichbedeutend mit einer Stauchung des Oktaeders) führt zu einer Aufspaltung der Zustände ${}^4T_{2g}$ und ${}^4T_{1g}$, bei gleichzeitiger Rotverschiebung der Banden. Die Aufspaltung des ${}^4T_{1g}$ -Zustandes ist deutlich größer als die des ${}^4T_{2g}$ -Zustandes. Bemerkenswert ist, daß die Aufspaltung der beiden T-Zustände in je einen einfach und einen zweifach entarteten Zustand nach unterschiedlichem Muster erfolgt. Für die Folgeterme von ${}^4T_{2g}$ gilt: $E({}^4E_g) > E({}^4B_{2g})$, während für die Folgeterme von ${}^4T_{1g}$ gefunden wird: $E({}^4A_{2g}) > E({}^4E_g)$.

3) Berechnung für $[\text{Cr}^{3+}\text{O}_6]$ mit D_{4h} -Symmetrie bei anisotroper π -Wechselwirkung der 4 äquatorialen Liganden; $e_{\pi,x} < e_{\pi,y}$:

Die Einführung einer reduzierten π -Wechselwirkung ($e_{\pi,x} < e_{\pi,y}$; $e_{\pi,y} = 1/4e_{\sigma}$) für die vier Liganden in der xy-Ebene bei gleichem e_{σ} für alle sechs Liganden führt ebenfalls zu einer Aufspaltung der Zustände ${}^4T_{2g}$ und ${}^4T_{1g}$, im Unterschied zu 2) allerdings bei gleichzeitiger Blauverschiebung der Banden. Die Aufspaltung des ${}^4T_{1g}$ -Zustandes ist in diesem Fall etwas kleiner als die des ${}^4T_{2g}$ -Zustandes. Im Unterschied zur Stauchung des Oktaeders bewirkt die Einführung einer anisotropen π -Wechselwirkung zwischen Zentralteilchen und äquatorialen Liganden eine gleichsinnige Aufspaltung der beiden T-Zustände [${}^4T_{2g}$: $E({}^4E_g) < E({}^4B_{2g})$; ${}^4T_{1g}$: $E({}^4E_g) < E({}^4A_{2g})$].

Tabelle A.1 Übersicht zur Parametrisierung der Energieniveaus von Cr³⁺.

Symmetrie	$e_{\sigma,z}$ [cm ⁻¹] ¹⁾	$e_{\sigma,xy}$ [cm ⁻¹] ¹⁾	$e_{\pi,x}$ [cm ⁻¹] ²⁾	$e_{\pi,y}$ [cm ⁻¹] ²⁾	B [cm ⁻¹] ³⁾	β	Dateiname
reguläres Oktaeder							
O _h	8300	8300	0,25·e _σ	0,25·e _σ	736	0.80	ohrun1.out
O _h	8500	8500	0,25·e _σ	0,25·e _σ	736	0.80	ohrun2.out
O _h	8700	8700	0,25·e _σ	0,25·e _σ	736	0.80	ohrun3.out
O _h	8700	8700	0,25·e _σ	0,25·e _σ	699	0.76	ohrun4.out
O _h	8500	8500	0,25·e _σ	0,25·e _σ	699	0.76	ohrun5.out
O _h	8300	8300	0,25·e _σ	0,25·e _σ	699	0.76	ohrun6.out
O _h	8300	8300	0,25·e _σ	0,25·e _σ	773	0.84	ohrun7.out
O _h	8500	8500	0,25·e _σ	0,25·e _σ	773	0.84	ohrun8.out
Stauchung des Oktaeders							
D _{4h}	8500	7650 (90%)	0,25·e _σ	0,25·e _σ	773	0.84	ohrun9.out
D _{4h}	8700	7830 (90%)	0,25·e _σ	0,25·e _σ	773	0.84	ohrun10.out
D _{4h}	8700	6960 (80%)	0,25·e _σ	0,25·e _σ	773	0.84	ohrun11.out
D _{4h}	9000	7200 (80%)	0,25·e _σ	0,25·e _σ	773	0.84	ohrun12.out
π -Anisotropie							
D _{4h}	8500	8500	0,20·e _{σ,xy}	0,25·e _{σ,xy}	773	0.84	pirun2.out
D _{4h}	8500	8500	0,15·e _{σ,xy}	0,25·e _{σ,xy}	773	0.84	pirun3.out

1) Die Indizes z bzw. xy beziehen sich bei den e_σ auf das "molekulare" Koordinatensystem des Koordinationspolyeders (Komplexes).

2) Bei den e_π beziehen sich die Indizes dagegen auf das Liganden-kordinatensystem. Es ist zweckmäßig, das Liganden koordinatensystem so zu definieren, daß e_{π,x} die π-Wechselwirkung zwischen Ligand und Zentralteilchen in der Ebene aus Ligand, Zentralteilchen und einem möglicherweise vorhandenen zweiten, am Liganden gebundenen Kation, beschreibt. e_{π,y} beschreibt die π-Wechselwirkung zwischen Ligand und Zentralteilchen senkrecht zu dieser Ebene. Angegeben sind nur die e_π der vier äquatorialen Liganden. Für die axialen Liganden wurde in allen Rechnungen e_{π,x} = e_{π,y} = 1/4·e_σ.

3) Für den Racah-Parameter C wurde immer angenommen: C/B = 3,70, analog zum freien gasförmigen Cr³⁺. Die Spinbahnkopplungskonstante ξ wurde analog zu B variiert (ξ = b·ξ₀; ξ₀ Wert des freien gasförmigen Ions).

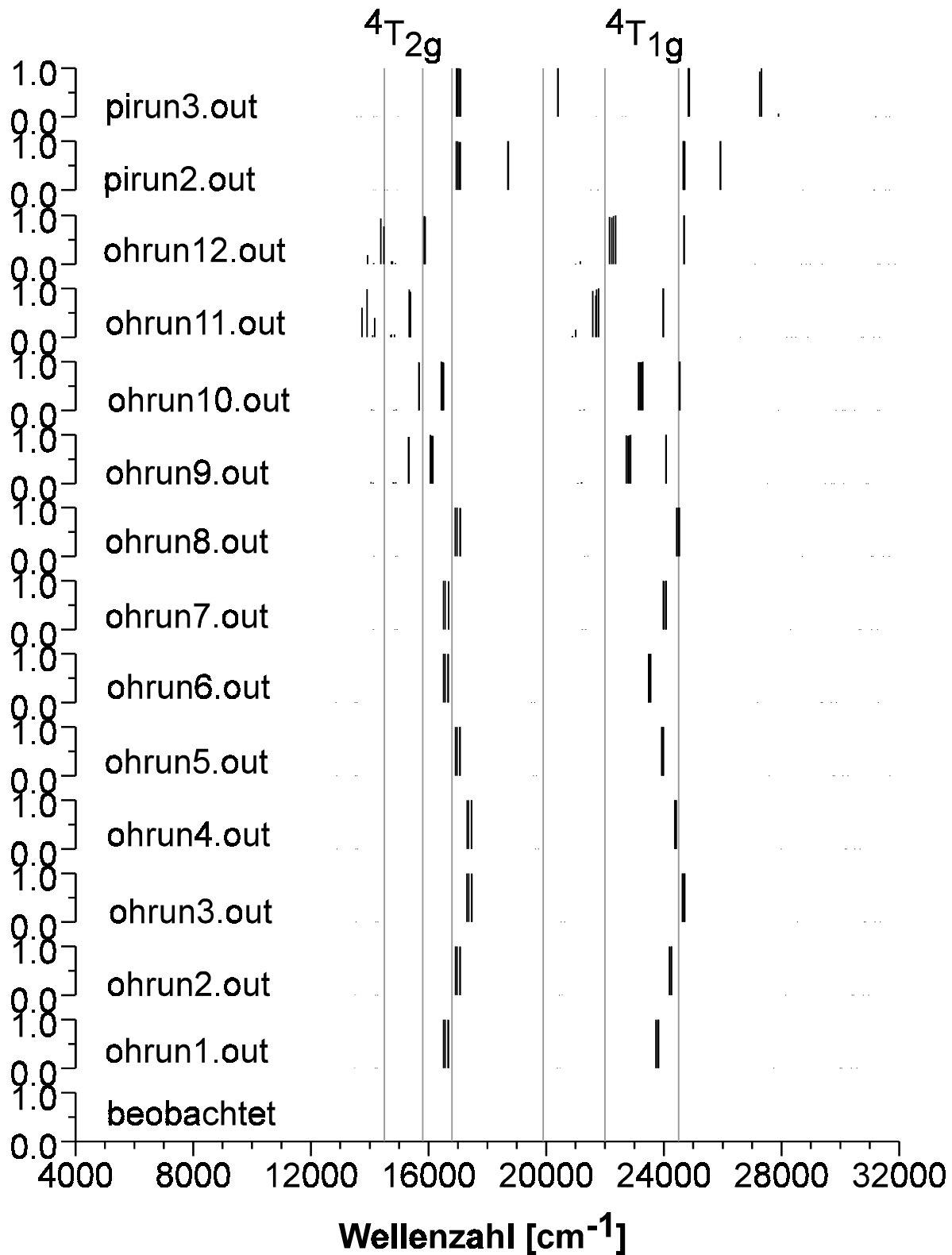


Abbildung A.1 Berechnete Energieniveaus für Cr^{3+} bei Verwendung verschiedener Bindungsparameter (vgl. Tab. A.1). Die grauen, durchgezogenen Linien markieren die für $\alpha\text{-CrPO}_4$ beobachteten Bandenlagen. Die Länge der einzelnen Markierungen veranschaulicht den "Quartett-Charakter" des betreffenden Energieniveaus.

Anhang B

Neutronenbeugung an α -Cr₂P₂O₇

Tabelle B.1 Vergleich von beobachteten ($I_{\text{obs.}}$) und berechneten ($I_{\text{calc.}}$) Intensitäten für die stärkste "magnetischen" Reflexe von α -Cr₂P₂O₇ bei 2K. Primitiv-monokline Elementarzelle: $a = 20,269(3)$, $b = 8,439(1)$ Å, $c = 9,346(2)$ Å, $\beta = 97,195(8)^\circ$; $Z = 12$; Symmetrie der magnetischen Struktur: P-1. Erfasst sind nur Reflexe bei denen $I_{\text{obs.}}$ oder $I_{\text{calc.}}$ bei mindestens 1% des stärksten Reflexes liegt.

h	k	l	2$\theta_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$¹⁾	$I_{\text{calc.}}$²⁾	h	k	l	2$\theta_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$¹⁾	$I_{\text{calc.}}$²⁾
2	-1	-1	25,187	37,4	2,65	6	-3	1	62,021	527,33	540,82
2	-1	1	25,187	36,74	2,6	2	2	-3	62,879	16,58	9,21
2	1	-1	27,204	1931,8	2046,03	2	2	3	62,879	16,54	9,19
2	1	1	27,204	1928,8	2042,85	8	1	-1	64,088	81,17	113,25
1	-2	0	29,995	0	38,96	8	1	1	64,088	81,09	113,14
4	-1	-1	34,221	3120,55	3010,94	3	3	-2	64,182	57,96	80,99
4	-1	1	34,221	3120,06	3010,47	3	3	2	64,182	57,88	80,86
5	0	0	34,793	140,37	69,43	0	3	-3	70,62	32,56	40,77
1	-1	-2	36,805	1514,87	1498	0	3	3	70,62	32,54	40,74
1	-1	2	36,805	1515,16	1498,28	6	3	-1	70,775	12,77	15,23
1	-2	2	45,279	15,31	8,53	6	3	1	70,775	12,71	15,16
1	-2	-2	45,279	15,3	8,53	1	-1	-4	71,734	379,3	374,6
5	0	-2	48,792	22,39	14,61	1	-1	4	71,734	379,34	374,64
5	0	2	48,792	22,42	14,63	10	-1	-1	75,553	202,1	166,77
0	3	-1	48,954	633,68	518,89	10	-1	1	75,553	202,06	166,73
0	3	1	48,954	633,28	518,56	6	2	-3	78,7	11,16	13,07
7	0	0	49,49	11,04	11,71	6	2	3	78,7	11,18	13,08
3	2	-2	52,022	12,9	12,98	8	0	-3	79,812	11,02	12,09
3	2	2	52,022	12,94	13,02	8	0	3	79,812	11,03	12,1
5	1	-2	52,718	212,25	239,88	6	-3	-3	81,703	50,77	35,17
5	1	2	52,718	212,01	239,61	6	-3	3	81,703	50,78	35,17
2	1	-3	55,629	134,43	112,09	11	0	0	82,259	17,77	15,83
2	1	3	55,629	134,36	112,03	2	-5	-1	82,604	104,92	101,02
3	-3	2	59,638	249,68	312,06	2	-5	1	82,604	104,95	101,04
3	-3	-2	59,638	249,61	311,98	5	1	-4	83,196	167,06	153,06
4	-1	-3	59,865	76,45	104,92	5	1	4	83,196	166,96	152,97
4	-1	3	59,865	76,44	104,9	8	1	-3	83,561	16,11	14,41
0	2	-3	59,999	8,27	11,96	8	1	3	83,561	16,09	14,4
0	2	3	59,999	8,29	11,98	9	-3	-2	86,532	97,75	90,98
7	-1	-2	61,267	255,64	264,19	9	-3	2	86,532	97,74	90,97
7	-1	2	61,267	255,56	264,11	3	-3	4	88,957	192,88	122,61
6	-3	-1	62,021	527,32	540,8	3	-3	-4	88,957	192,84	122,58

¹⁾ Intensitäten aus Profilfit des Diffraktogramm. ²⁾ Die $I_{\text{calc.}}$ stammen aus Rietveldt-Verfeinerungen mit FULLPROF.