

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](mailto: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

<b>Kapitel 1</b>	<b>Einleitung</b> .....	1
1.1	Vorbemerkungen .....	1
1.2	Zielsetzung .....	2
<b>Kapitel 2</b>	<b>Präparation</b> .....	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
<b>Kapitel 3</b>	<b>Kristallchemie</b> .....	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 $\text{Cr}^{2+}$ 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 $\text{TiP}_2\text{O}_7$ .....	74
3.3.2	Variationen des $\text{TiP}_2\text{O}_7$ -Strukturtyps .....	78
3.4	Oxoverbindungen des dreiwertigen Rhodiums .....	80
3.4.1	Rhodium(III)-orthophosphat, $\text{RhPO}_4$ .....	81
3.4.2	Rhodium(III)trismetaphosphat, $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ .....	82
3.5	Ultraphosphate $\text{MP}_4\text{O}_{11}$ ( $\text{M}^{2+} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd}$ ) .....	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
<b>Kapitel 4</b>	<b>Zur Farbe von Phosphaten der Übergangsmetalle .....</b>	<b>114</b>
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 $\text{TiPO}_4$ , $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ 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 $\text{MPO}_4$ ( $\text{M} = \text{V, Cr, Fe}$ ) .....	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
<b>Kapitel 5</b>	<b>Magnetismus .....</b>	<b>156</b>
5.1	Vorbemerkungen .....	156
5.2	Magnetisches Verhalten von Orthophosphaten $\text{MPO}_4$ .....	157
5.3	Die magnetische Struktur von $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .....	166
<b>Kapitel 6</b>	<b>Ausblick .....</b>	<b>177</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>.....</b>	<b>181</b>
<b>Anhang A</b>	<b>AOM Rechnungen für <math>\text{Cr}^{3+}</math> .....</b>	<b>199</b>
<b>Anhang B</b>	<b>Neutronenbeugung an <math>\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7</math> .....</b>	<b>205</b>

## Abbildungsverzeichnis

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

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



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

## Tabellenverzeichnis

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

---

<b>Tab. 3.5</b>	Übersicht der Bindungsabstände $d(\text{P}-\text{O})$ und Winkel $\angle(\text{O}, \text{P}, \text{O})$ . ....	111
<b>Tab. 4.1</b>	Elektronenzustände der freien gasförmigen Ionen. ....	119
<b>Tab. 4.2</b>	Beobachtete und berechnete d-d Übergänge der Titan(III)-phosphate. ....	124
<b>Tab. 4.3</b>	Beobachtete und berechnete g-Werte der Titan(III)-phosphate. ....	124
<b>Tab. 4.4</b>	AOM Parameter für die Titan(III)-phosphate. ....	131
<b>Tab. 4.5</b>	Beobachtete und berechnete d-d Übergänge der $\text{M}(\text{PO}_3)_3$ . ....	137
<b>Tab. 4.6</b>	AOM Parameter für die $\text{M}(\text{PO}_3)_3$ . ....	138
<b>Tab. 4.7</b>	Beobachtete und berechnete d-d Übergänge der $\text{MPO}_4$ . ....	145
<b>Tab. 4.8</b>	AOM Parameter für die $\text{MPO}_4$ . ....	146
<b>Tab. 4.9</b>	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
<b>Tab. 4.10</b>	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
<b>Tab. 4.11</b>	Vergleich $e_\sigma$ und $\Delta_{\text{oct}}$ . ....	153
<b>Tab. 5.1</b>	Magnetisches Verhalten von Diphosphaten $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . ....	166
<b>Tab. 5.2</b>	Vorzeichen der Komponenten $M_x$ und $M_z$ der magnetischen Struktur von $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . ....	174
<b>Tab. 5.3</b>	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  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (Rao & Gopalakrishnan, 1986) und  $\text{KTiOPO}_4$  (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 ( $\text{P}^{5+}$ ) 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  $\text{KTiOPO}_4$  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  $\text{TiP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{TiPO}_4$  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.