

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.

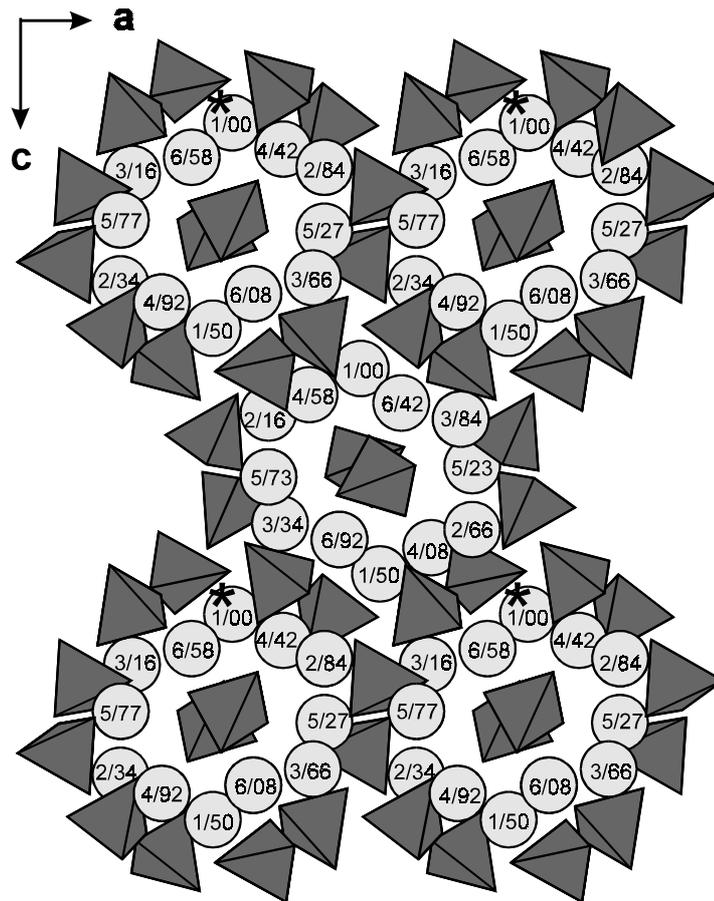


Abbildung 3.1 $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$. Projektion der Kristallstruktur auf die ac -Ebene. Grau: PO_4 -Tetraeder, hellgraue Kreise: Cr^{2+} . Die Brüche X/YY geben die Atomnummer X (Cr1 - Cr6) und die Höhe YY (in $b/100$) über der Projektionsebene an. Die Ecken der Elementarzelle sind durch "*" markiert.

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 $1,544 \text{ \AA} \leq d(\text{P-O}) \leq 1,571 \text{ \AA}$.

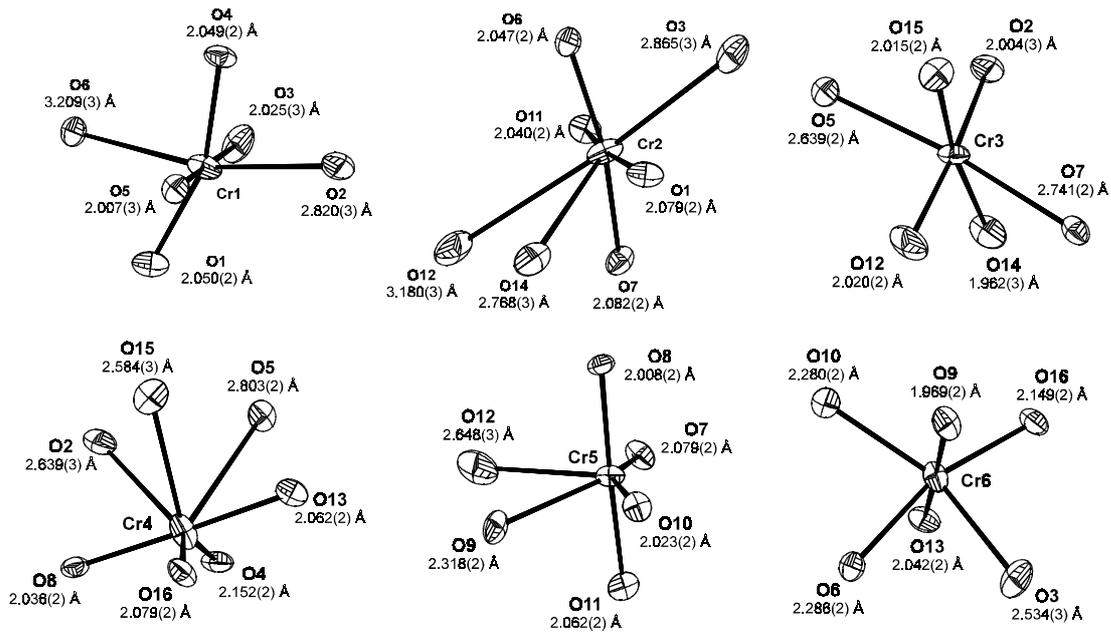


Abbildung 3.2 $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$. Koordinationspolyeder um Cr^{2+} . ORTEP-Darstellungen (Johnson, 1965) mit Sauerstoffliganden bis zu einem Abstand von 3,30 Å. Ellipsoide sind mit 95% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wiedergegeben.

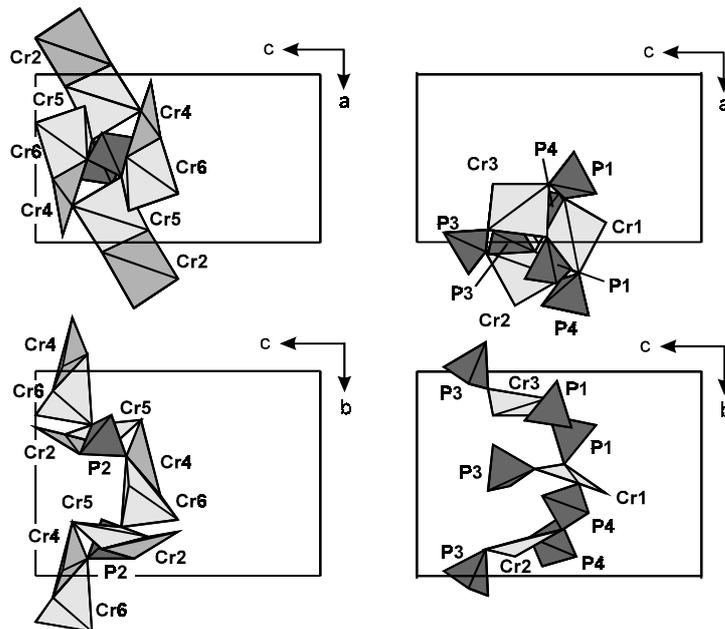


Abbildung 3.3 $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$. Projektion der Struktur in der Umgebung der pseudo- 3_1 -Schraubenachse zur Verdeutlichung der Ketten aus eckenverknüpften CrO_4 - und PO_4 -Einheiten. Die Ecken der Elementarzelle sind in beiden Projektionsrichtungen jeweils durch "*" gekennzeichnet. Offene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

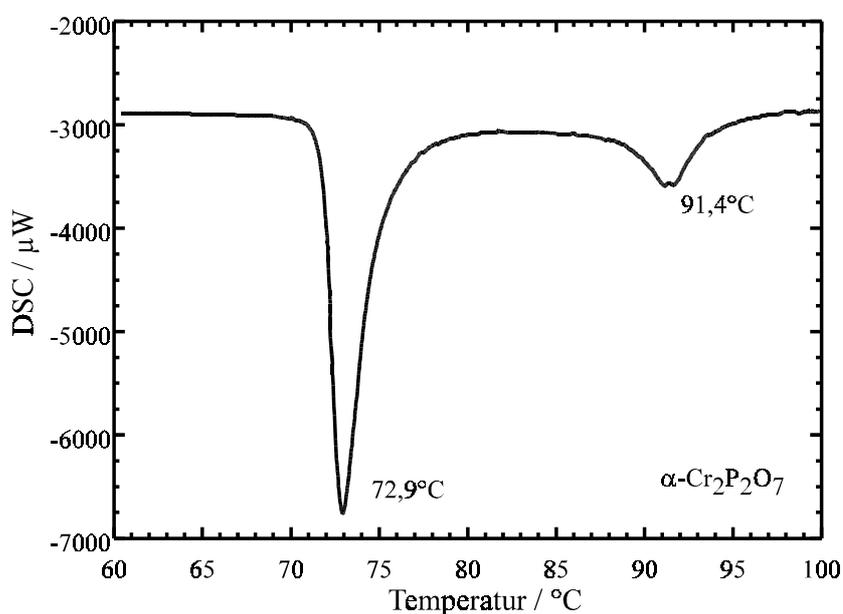


Abbildung 3.4 DSC von Chrom(II)-diphosphat. Phasenumwandlungen bei $T_U(1) = 73,1(5)^\circ\text{C}$ und $T_U(2) = 99,1(5)^\circ\text{C}$. Die Messungen wurden mit einem Gerät der Fa. C3 Analysetechnik ausgeführt.

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 $\angle(\text{P},\text{O}_B,\text{P}) = 153,3(4)^\circ$.

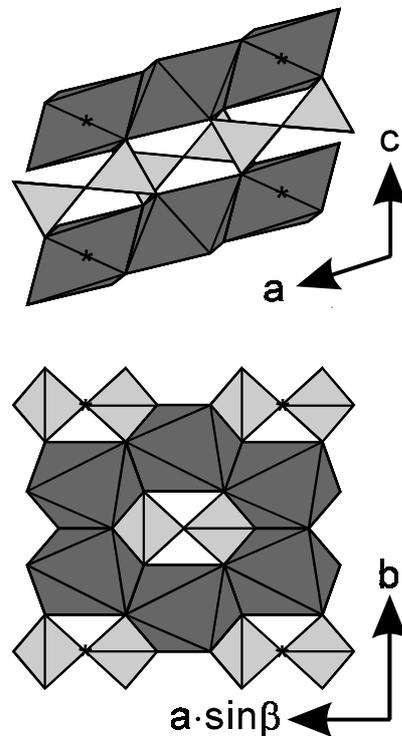


Abbildung 3.5 Kristallstruktur von $\beta\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Darstellung der Koordinationspolyeder mit ATOMS (Dowty, 1995), CrO_6 : dunkelgrau, P_2O_7 : hellgrau. a) Projektion auf $(0\ 1\ 0)$; b) Projektion entlang $[0\ 0\ -1]$.

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 $\text{Cr}^{2+}\text{-O}$ ($2 \times 2,02 \text{ \AA}$, $2 \times 2,07 \text{ \AA}$, $2 \times 2,62 \text{ \AA}$) mit gestreckt-oktaedrischer Koordination, bei tetraedrischer Verzerrung der Basisfläche nur als zeitlich gemittelte Struktur zu sehen.

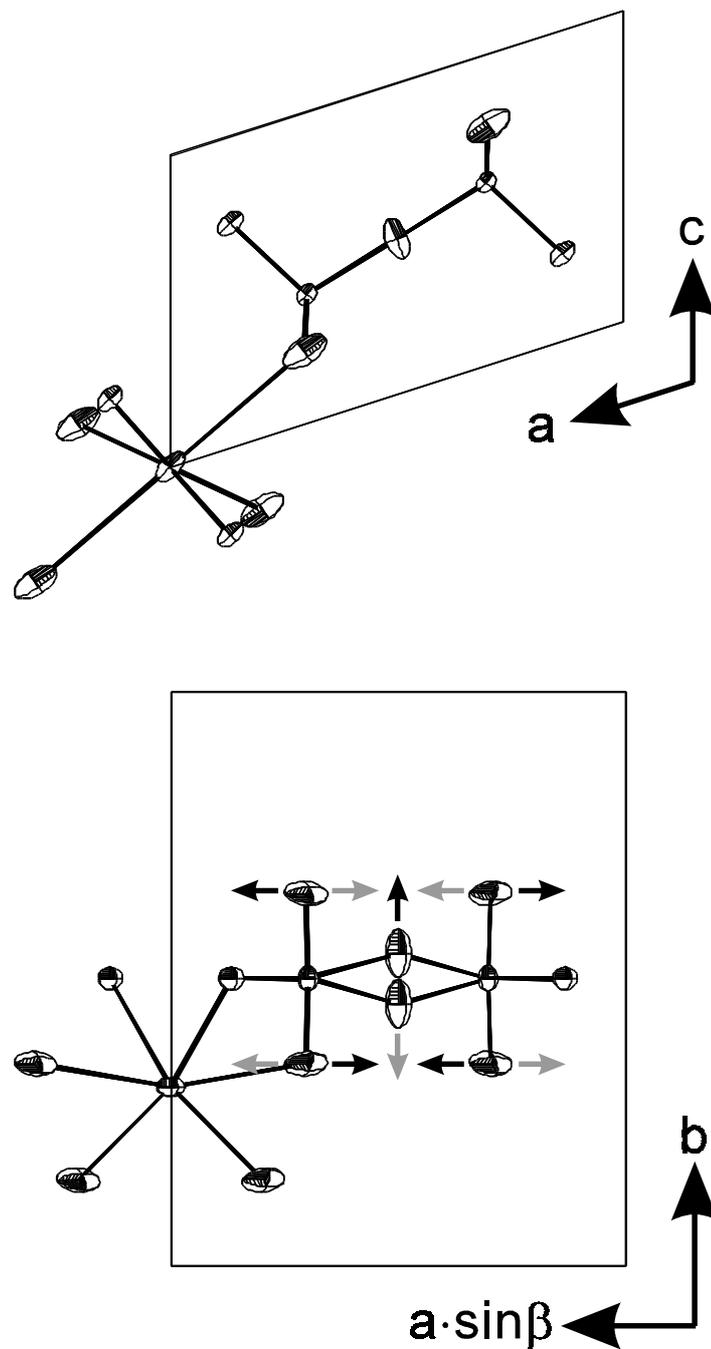


Abbildung 3.6 Kristallstruktur von $\beta\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$. ORTEP-Plot einer P_2O_7 -Gruppe mit benachbartem CrO_6 -Oktaeder zur Veranschaulichung der Strukturdynamik. a) Projektion entlang $[0 -1 0]$; b) Projektion auf $(0 0 1)$.

In der Struktur von $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [$C2/c$, $Z = 12$, $a = 20,179(3) \text{ \AA}$, $b = 8,411(5) \text{ \AA}$, $c = 9,239(3) \text{ \AA}$, $\beta = 97,52(10)^\circ$, 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 $\beta\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 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 $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ erörtert.

In der für Vertreter der Thortveititstrukturfamilie typischen Weise sind auch in $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 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 $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ist isotyp zu $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Robertson & Calvo, 1970).

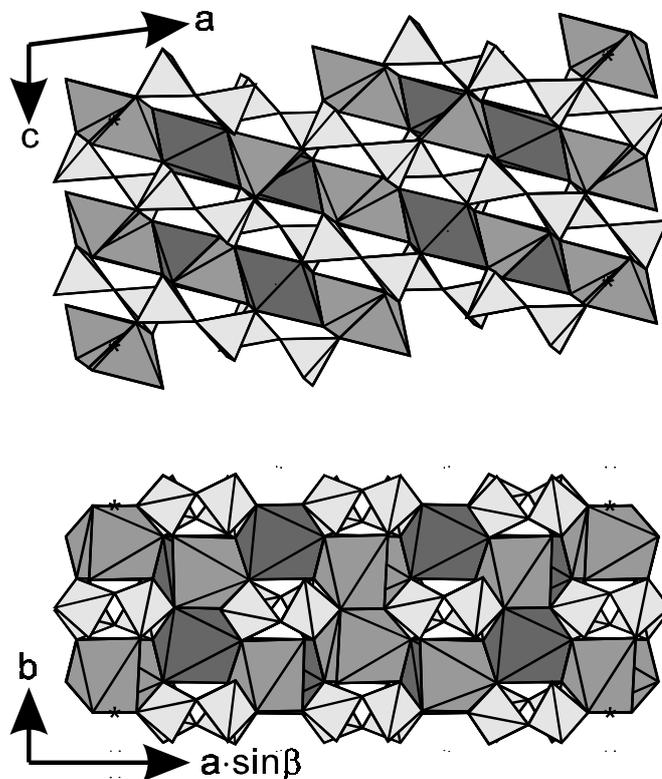


Abbildung 3.7 $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Darstellung der Koordinationspolyeder mit ATOMS (Dowty, 1995). a) Projektion auf $(0\ 1\ 0)$; b) Projektion entlang $[0\ 0\ -1]$.

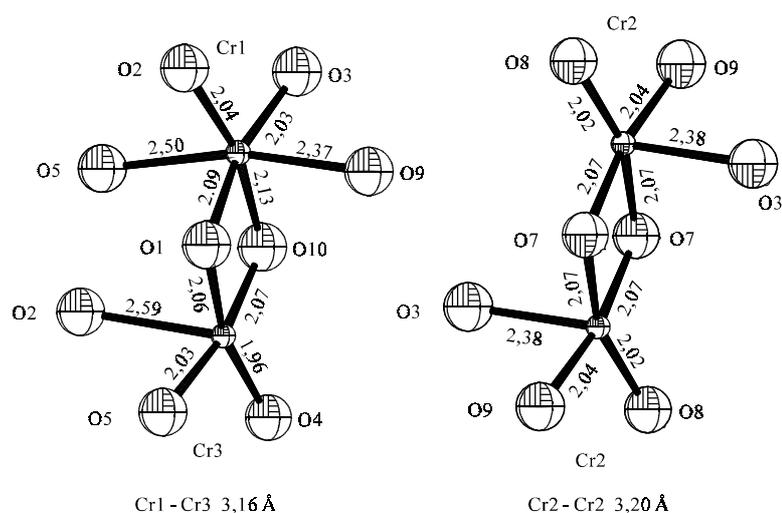
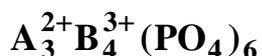


Abbildung 3.8 α -Cr₂P₂O₇. ORTEP-Darstellung der Koordinationspolyeder [CrO_x] mit ATOMS (Dowty, 1995). Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.2.3 Chrom(II, III)-orthophosphat Cr₇(PO₄)₆ - Die Strukturfamilie



Das gemischtvalente Chrom(II, III)-orthophosphat Cr₇(PO₄)₆ (Glaum, 1993) gehört zu einer Familie von wasserfreien Orthophosphaten mit zwei- und dreiwertigen Kationen vom Formeltyp A₃²⁺B₄³⁺(PO₄)₆. Bedingt durch die partielle Substituierbarkeit von Phosphat gegen Hydrogenphosphat sind auch Verbindungen M₇(PO₄)₂(HPO₄)₄ [M²⁺ = 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 triklone Struktur (P-1, Z = 1, a ≈ 9,3 Å, b ≈ 8,0 Å, c ≈ 6,3 Å, α ≈ 101°, β ≈ 108°, γ ≈ 107°) gelegentlich mit anderer Aufstellung der Elementarzelle beschrieben (α, β, γ < 90°). Die Transformationsmatrix lautet T = (-1 0 1 0 -1 0 1 0 0). Im A₃²⁺B₄³⁺(PO₄)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 [M4O₅] stellt eine Übergangsform von einer trigonalen Bipyramide zu einer quadratischen Pyramide dar (Abbildung 3.9).