

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 $\text{K(Rb)}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_4$ (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).

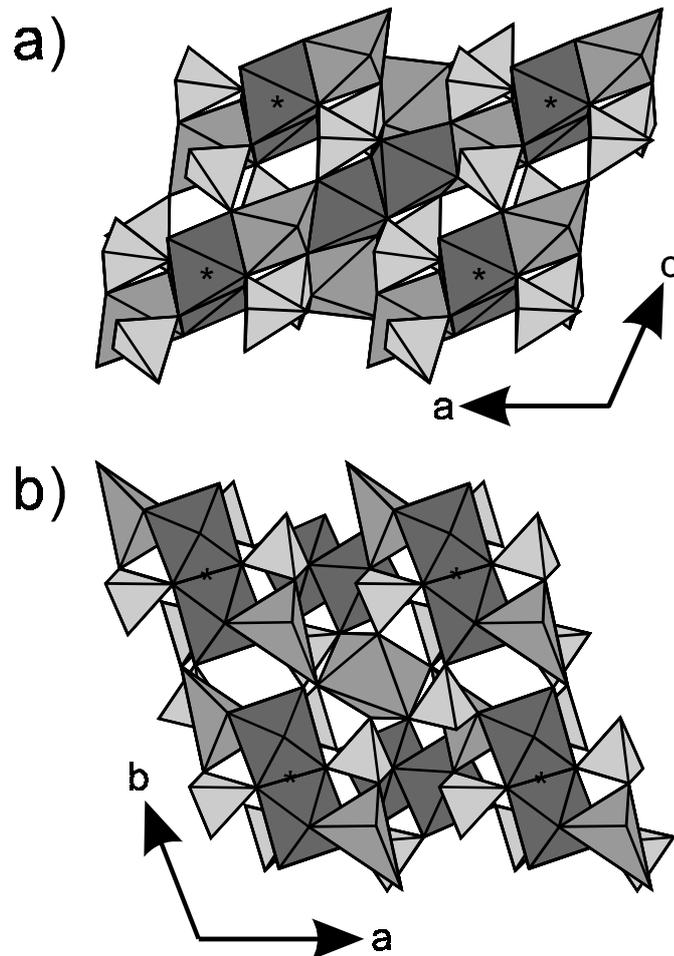


Abbildung 3.9 $\text{A}_3\text{B}_4(\text{PO}_4)_6$ -Strukturtyp. Darstellung der Koordinationspolyeder mit ATOMS (Dowty, 1995). a) Projektion auf $(0\ 1\ 0)$; b) Projektion entlang $[0\ 0\ -1]$; c) Ausschnitt aus einer Metall-Sauerstoff-Schicht parallel $(-1\ 0\ 1)$. Dunkelgrau: $[\text{B}^{3+}\text{O}_6]$;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

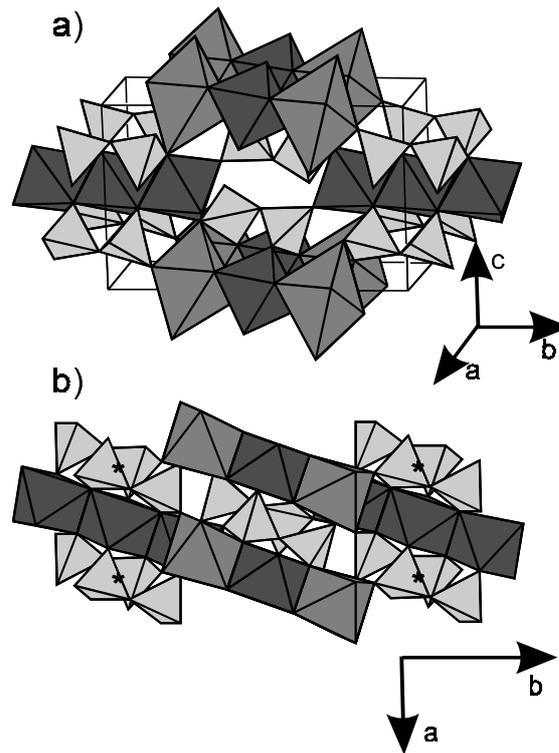


Abbildung 3.10 $\text{Cr}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4$. Darstellung der Koordinationspolyeder mit ATOMS (Dowty, 1995). a) Perspektivische Darstellung; b) Projektion auf die ab -Ebene. P_2O_7 -Gruppen: hellgrau; Cr^{2+}O_6 : mittelgrau; Cr^{3+}O_6 : dunkelgrau.

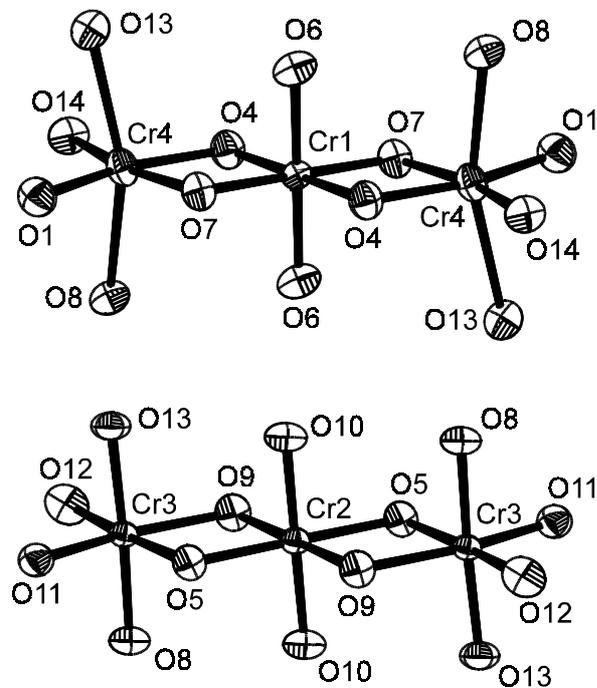


Abbildung 3.11 $\text{Cr}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4$. ORTEP-Darstellung der beiden Trimeren a) Trimer mit drei Cr^{3+} b) Trimer mit zwei Cr^{3+} und einem Cr^{2+} .

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 M–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).

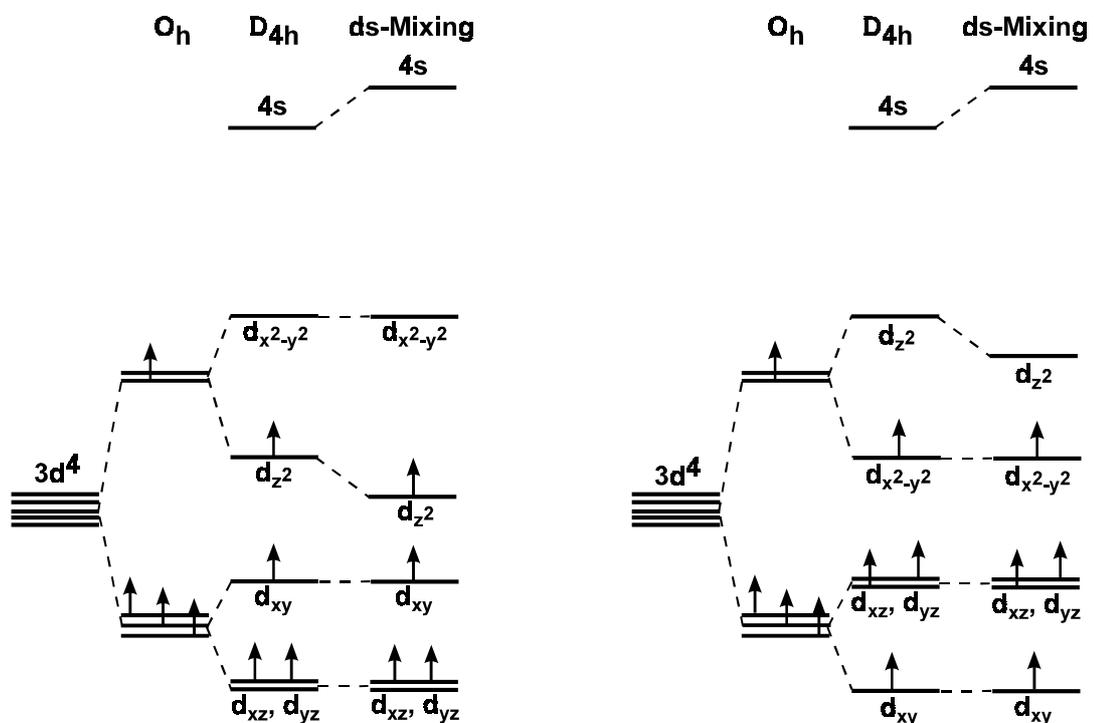


Abbildung 3.12 Schematische Darstellung zur Veranschaulichung der Stabilisierung einer gestreckt-oktaedrischen Koordination durch ds-Mixing (Smith, 1977; Ford & Hitchman, 1979; Riley, 1998) bei Ionen mit d^4 - bzw. d^9 -Elektronenkonfiguration

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 $AMSi_4O_{10}$ [$A/M = Ca/Cr^{2+}$ (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 ($Cu_2P_4O_{12}$ stabil, während " $Cr_2P_4O_{12}$ " instabil gegen den Zerfall in CrP, $Cr(PO_3)_3$ und $Cr_2P_2O_7$), sowie der offenbar etwas größere Ionenradius von Cr^{2+} .

3.3 Diphosphate der Strukturfamilie $M^{IV}P_2O_7$

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 $P_2O_7^{4-}$ mit $C.N.(M^{4+}) = 6$, $C.N.(P^{5+}) = 4$ und $C.N.(O^{2-}) = 2$ zu unterschiedlichen Koordinationszahlen für die O^{2-} führt. Um trotzdem noch der "equal valence rule" zu genügen, müßten sehr unterschiedliche $M^{4+}-O^{2-}$ 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).