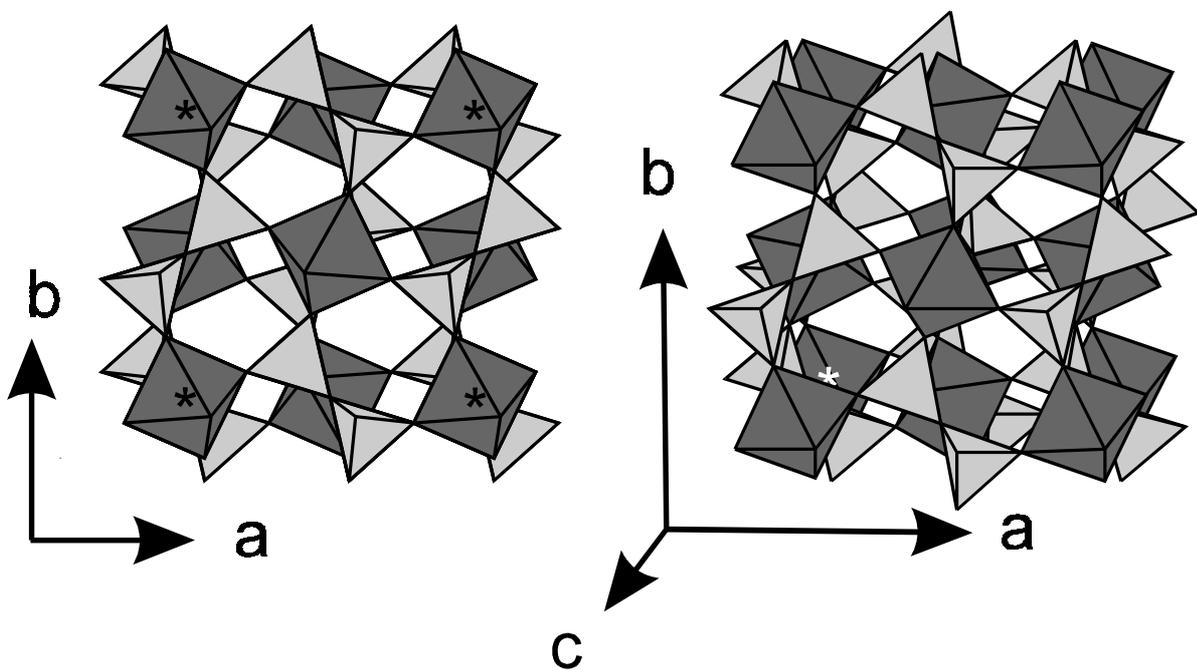


Trotz vielfacher Bemühungen scheiterten jedoch Versuche zur Verfeinerung der Überstruktur aus Einkristalldaten (Hagman & Kierkegaard, 1969). Am weitesten führten Strukturverfeinerungen (Tillmanns, Gebert und Baur, 1973) aufgrund eines aus der Optimierung interatomarer Abstände ["distance least squares" DLS (Meier & Villiger, 1969)] entwickelten Strukturmodells für  $\text{SiP}_2\text{O}_7$ . 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  $\text{TiP}_2\text{O}_7$  auch ohne Vorgabe von Abstandskriterien gelungen (Kostencki, 1997).



**Abbildung 3.13**  $\text{MP}_2\text{O}_7$ . Kristallstruktur der "kleinen" kubischen Zelle ( $\text{Pa}\bar{3}$ ,  $Z = 4$ ,  $a \approx 8 \text{ \AA}$ ) anhand der Daten von  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  (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.

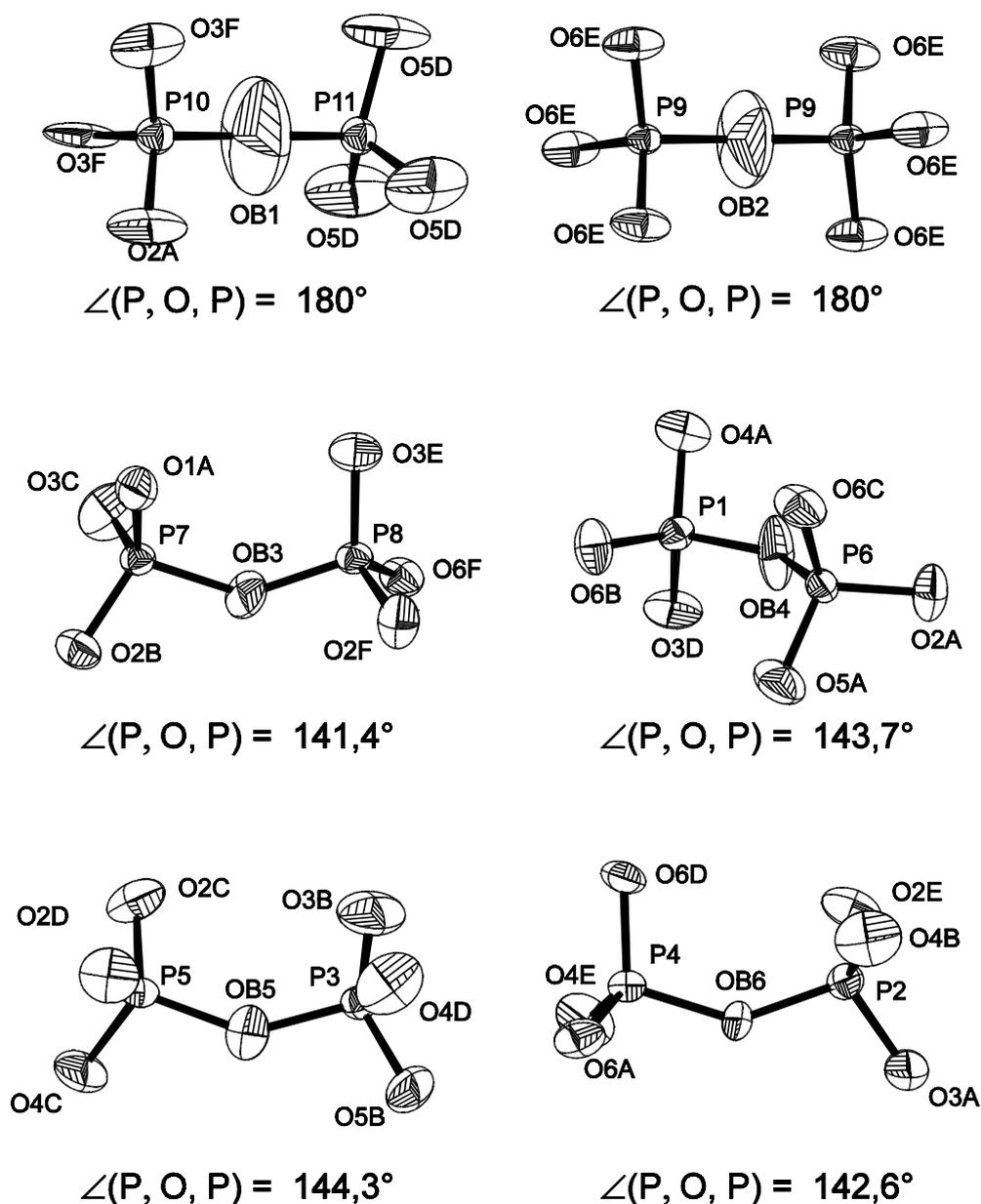
### 3.3.1 Einkristallstrukturanalyse von $\text{TiP}_2\text{O}_7$

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

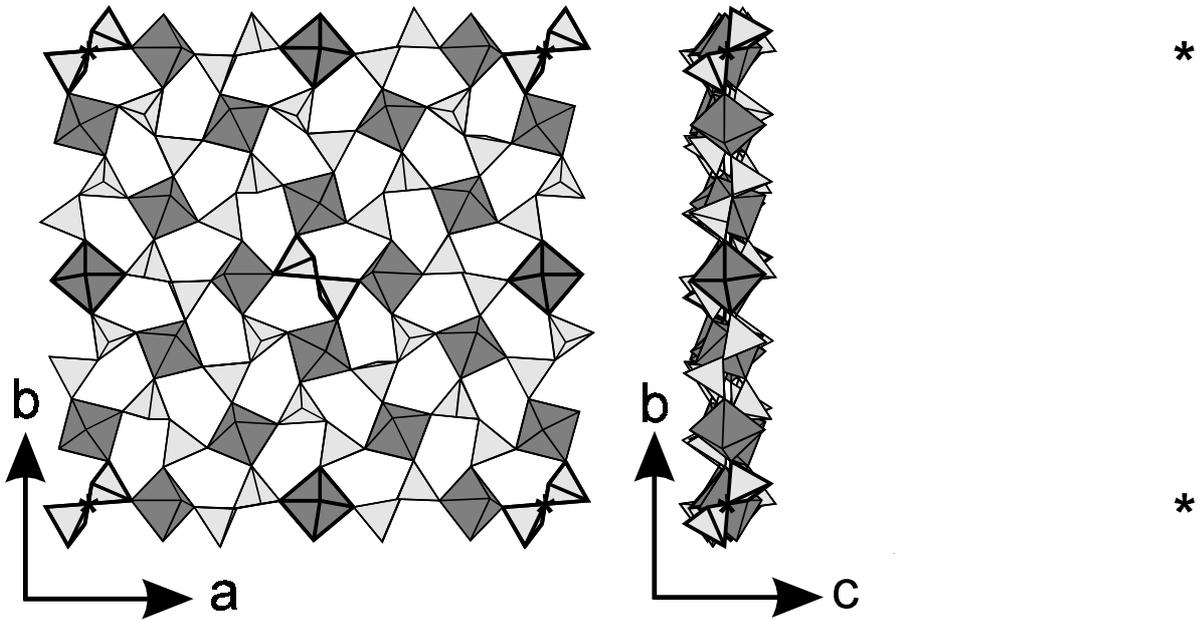
In der Überstruktur (vgl. Abbildung 3.14 und 3.15) finden sich anstatt des einen  $[\text{TiO}_6]$ -Oktaeders (mit Symmetrie  $C_{3i}$ ) und der einen  $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Gruppe (linear, mit Symmetrie  $C_3$ ) der Subzelle, sechs kristallographisch unabhängige  $[\text{TiO}_6]$ -Oktaeder neben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



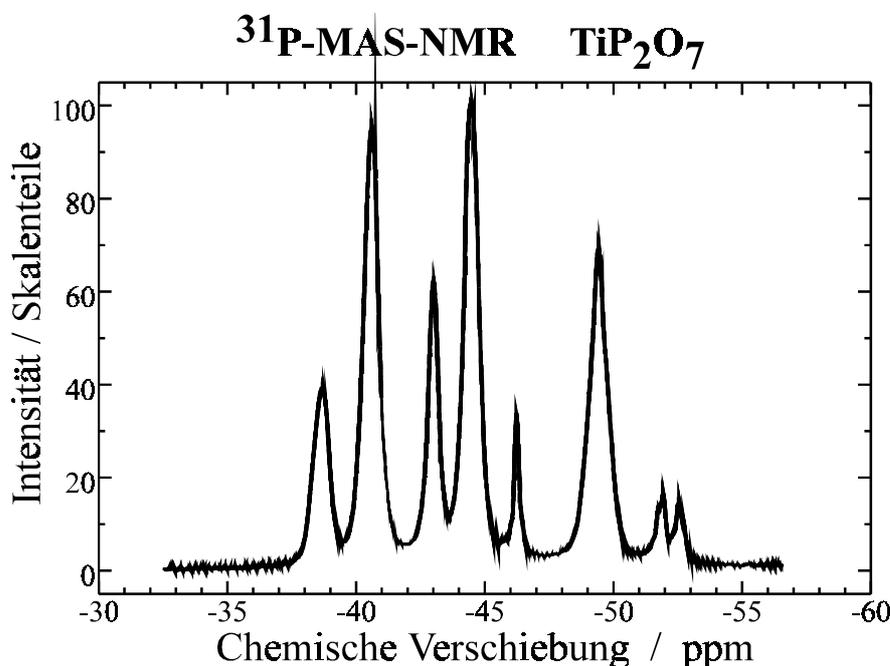
**Abbildung 3.15**  $\text{TiP}_2\text{O}_7$ . Projektionen der Koordinationspolyeder mit Schwerpunkt nahe der Ebene  $(0, y, z)$ . Zur Verdeutlichung sind die Polyeder mit Symmetrieelementen durch fette Umrahmung hervorgehoben. Dunkelgrau:  $[\text{TiO}_6]$ -Oktaeder; Hellgrau:  $[\text{P}_2\text{O}_7]$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

Dabei ergaben sich für die  $\text{P}_2\text{O}_7$ -Gruppen der Lagesymmetrie  $C_1$  Brückenwinkel  $\angle(\text{P}, \text{O}, \text{P}) \approx 143^\circ$ . Für die  $\text{P}_2\text{O}_7$ -Gruppen der Lagesymmetrien  $C_{3i}$  und  $C_3$  betragen die Brückenwinkel symmetriebedingt  $180^\circ$ . 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  $^{31}\text{P}$ -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  $142^\circ$  und in der Nähe von  $180^\circ$  hin. Es bleibt allerdings prinzipiell immer noch das Problem von "linearen" Diphosphatgruppen in den Strukturverfeinerungen in der Raumgruppe  $Pa\bar{3}$ .

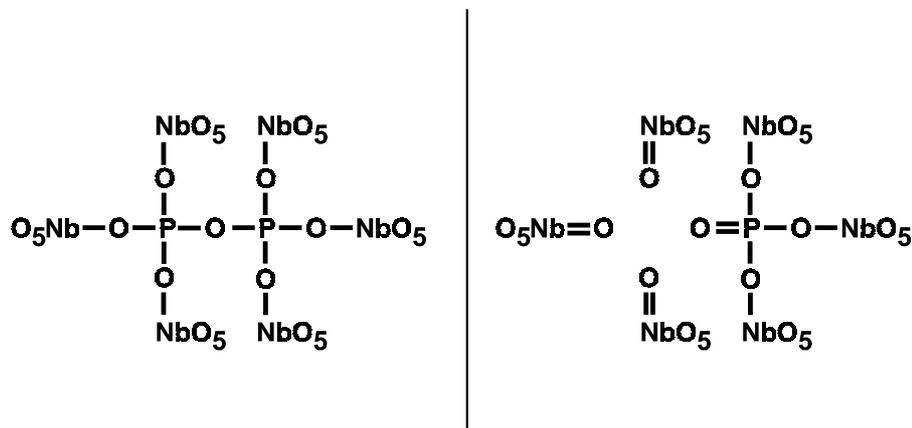
Nimmt man an, daß in der Struktur von  $TiP_2O_7$  nur gewinkelte Diphosphatgruppen vorliegen sollten, dann ist das nur realisierbar bei einer Symmetrierniedrigung entsprechend gruppentheoretischen Überlegungen von  $Pa\bar{3}$  nach  $P2_12_12_1$ . Eigene Versuche zur Verfeinerung der Struktur anhand 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 $\text{TiP}_2\text{O}_7$ -Strukturtyps

Offenbar ist das Verknüpfungsmuster im  $\text{TiP}_2\text{O}_7$ -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  $\text{M}^{4+}$ -Positionen in  $\text{MP}_2\text{O}_7$ , sondern durch Unterbesetzung der Phosphorlagen (Zah-Leto et al., 1994), vermutlich unter Ausbildung von  $(\text{NbO})^{3+}$ -Gruppierungen und Orthophosphateinheiten (vgl. Abb. 3.17).



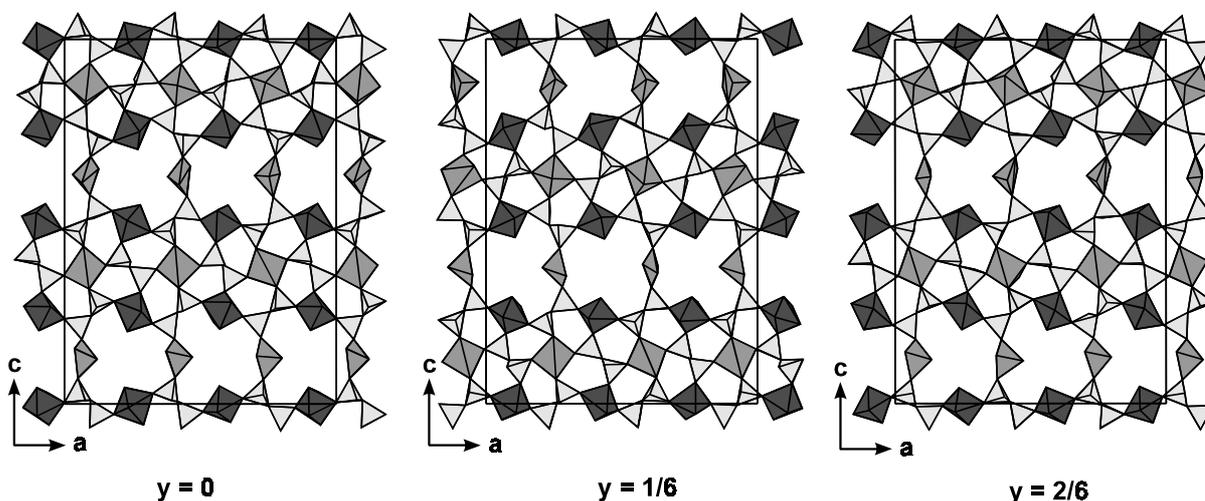
**Abbildung 3.17** Schema zur Fehlordnung in  $\text{NbP}_{1,8}\text{O}_7$ . Ausschnitt aus der ungestörten Struktur (links). Bereich um eine Phosphor-Fehlstelle (rechts).

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  $\text{MP}_2\text{O}_7$  durch "Abspaltung" von " $\text{P}_2\text{O}_3$ ".



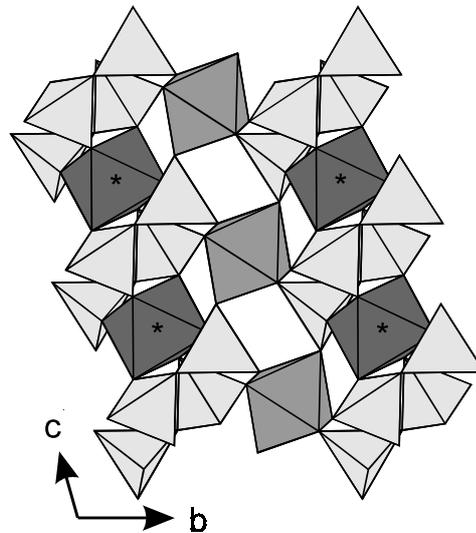
Tatsächlich sind in der Kristallstruktur von  $(\text{MoO})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  nicht nur einzelne Phosphorlagen statistisch unterbesetzt, sondern es wird das systematische Fehlen von  $\text{P}_2\text{O}_3$ -Fragmenten aus

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**  $\text{GeP}_2\text{O}_7$ . 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  $\text{RhPO}_4$  und  $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$  über chemische Transportreaktionen möglich ist. In gleicher Weise konnte auch  $\text{RhAsO}_4$  in wohlkristallisierter Form erhalten werden (Görzel, 1997). In der Literatur liegen bislang kaum auf Einkristalluntersuchungen basierende Angaben zur Kristallchemie von  $\text{Rh}^{3+}$  vor (Wells, 1984). Unsere Arbeiten zeigen, daß der Ionenradius von  $\text{Rh}^{3+}$  offenbar geringfügig größer ist als der von  $\text{Cr}^{3+}$ , zu dessen Verbindungen in vielen Fällen Isotypie besteht. Beim Rhodium ist eine zumindest partielle Oxidation von  $\text{Rh}^{3+}$  zu  $\text{Rh}^{4+}$  einfacher als beim Chrom. Dafür sprechen die Struktur und das magnetische Verhalten von  $\text{RhAsO}_4$  (Görzel, 1997). Letzteres ist paramagnetisch im Unterschied zu den diamagnetischen  $\text{RhPO}_4$  und  $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$  ( $\text{Rh}^{3+}$ ,  $d^6$ -System mit "low-spin"). Dieses magnetische Verhalten deutet auf eine, zumindest teilweise interne Redoxreaktion, bei der  $\text{Rh}^{3+}$  durch  $\text{As}^{5+}$  unter Bildung von  $\text{As}^{3+}$  zu  $\text{Rh}^{4+}$  oxidiert worden ist.

Von den drei Modifikationen von  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  ist nur die Struktur von  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ -II anhand von Einkristalldaten verfeinert worden (Shannon & Prewitt, 1970). Es handelt sich dabei um eine gut geordnete Stapelvariante der Korundstruktur.  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ -I mit Korundstruktur wird nur als mikrokristallines, offenbar nicht vollständig geordnetes Pulver beim thermischen Abbau geeigneter Vorläuferverbindungen erhalten (Coey, 1970).