

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).

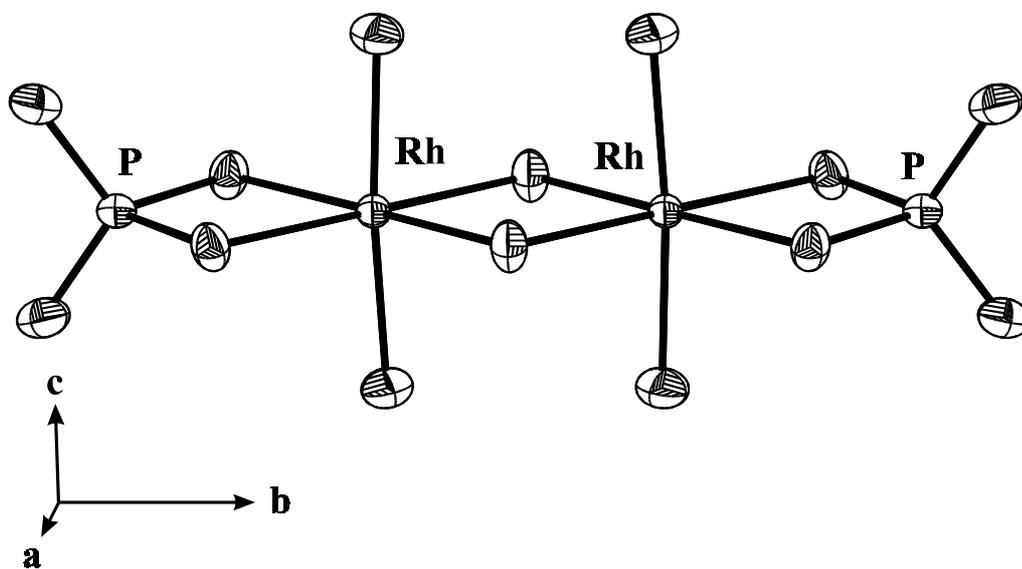


Abbildung 3.20 RhPO_4 . ORTEP-Darstellung eines Oktaederdoppels Rh_2O_{10} mit angrenzenden PO_4 -Tetraedern. Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

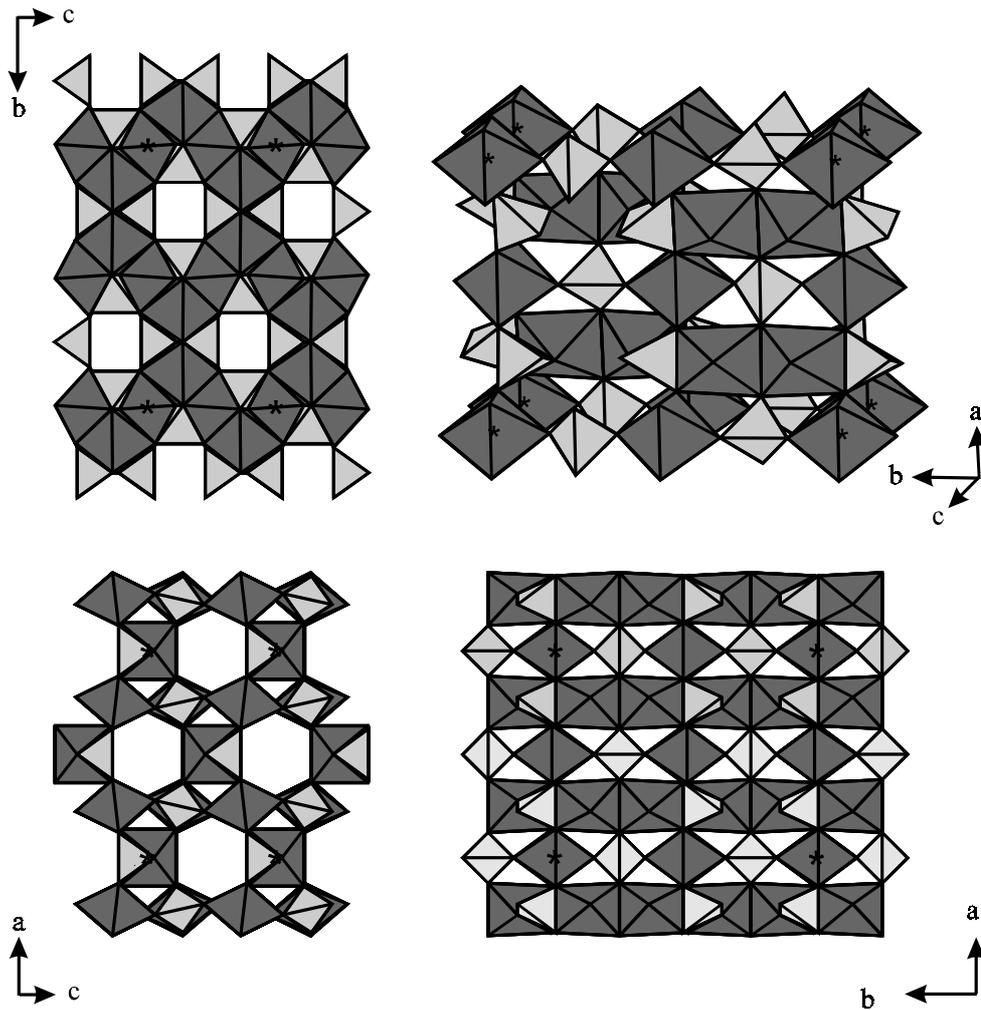


Abbildung 3.21 RhPO_4 . Projektionen der Kristallstruktur in Richtung der kristallographischen a-, b- und c-Achse zur Veranschaulichung der Kanäle sowie perspektivische Darstellung der Struktur. $[\text{RhO}_6]$: Dunkelgrau, $[\text{PO}_4]$: Hellgrau.

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)].

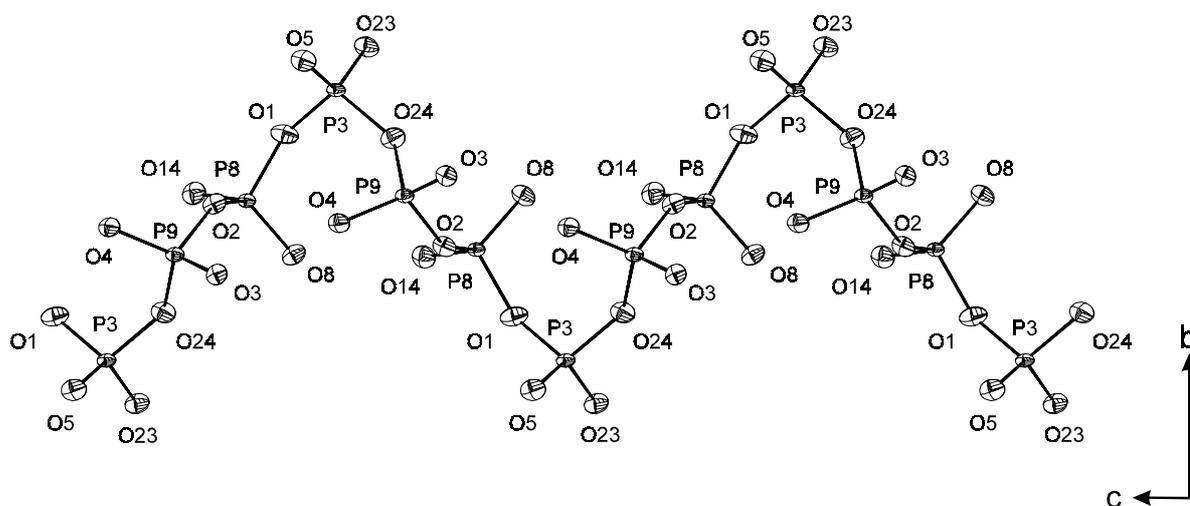


Abbildung 3.22 $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$. ORTEP-Darstellung einer Metaphosphatkette.

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.

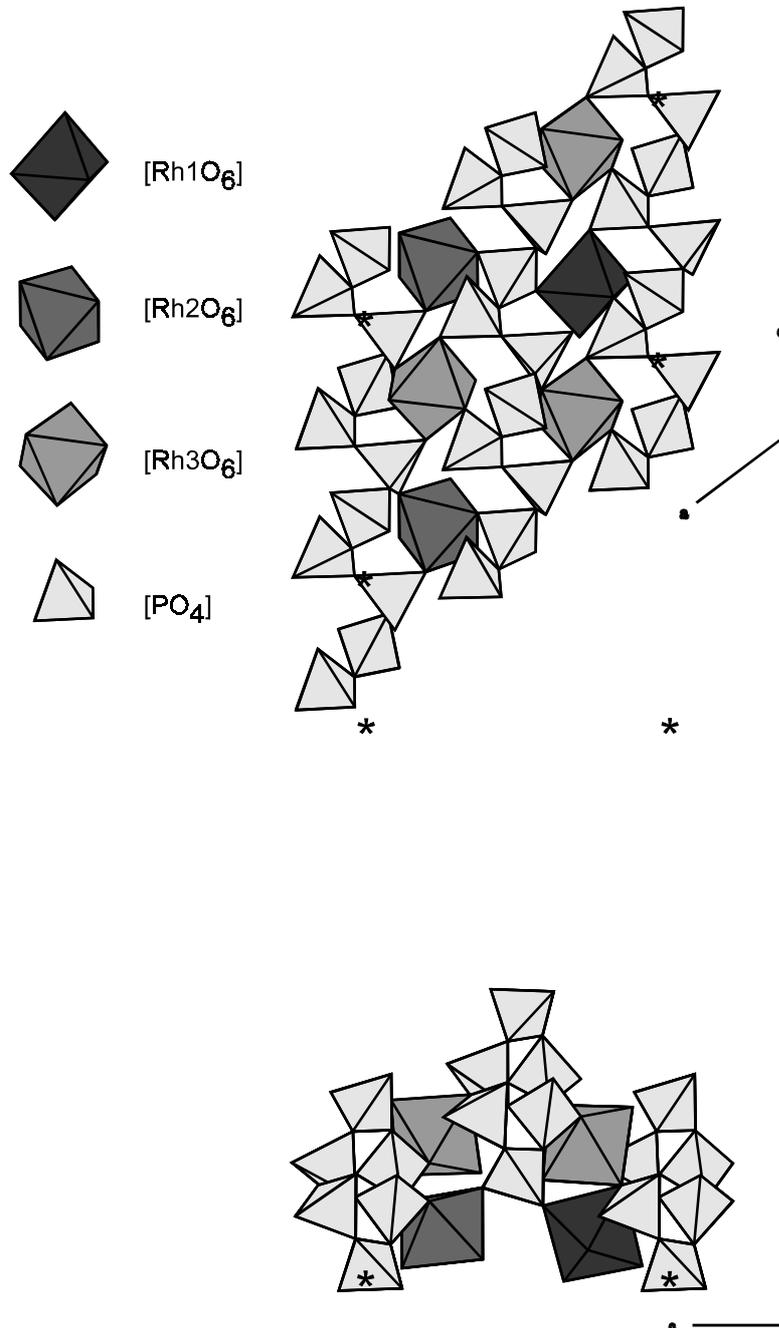


Abbildung 3.23 $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$. Projektion der Kristallstruktur auf die ac -Ebene (oben) und entlang der c -Achse (unten). Dargestellt sind nur die Koordinationspolyeder mit Zentralatom zwischen $0 \leq y \leq 1/3$. $[\text{RhO}_6]$: dunkelgrau, $[\text{PO}_4]$: hellgrau.

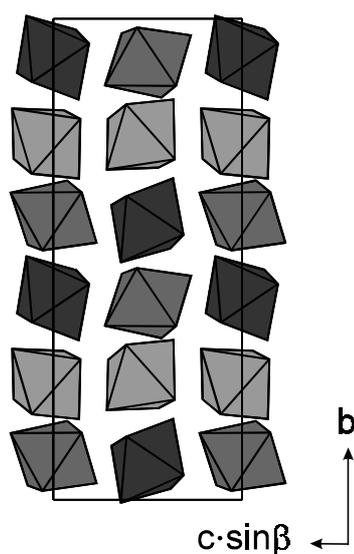


Abbildung 3.24 $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$. Projektion der Oktaeder $[\text{Rh1O}_6]$ (hellgrau), $[\text{Rh2O}_6]$ (mittelgrau) und $[\text{Rh3O}_6]$ (dunkelgrau) auf die Ebene $(0\ 0\ 1)$.

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.