

Abbildung 3.25 Verschiedene Ultraphosphatnetzwerke in Phosphaten MP_4O_{11} . a) 10/10-Netze ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$), b) 8/12-Netze ($M = Ca, Mn$), c) 6/14-Netze ($M = Ni$), d) 4/16-Netze ($M = Ni$)

Tabelle 3.3 Ultraphosphate MP_4O_{11} . Übersicht der verschiedenen Kombinationen von Ringgrößen in den zweidimensionalen Netzwerken.

Ultraphosphat	Ringgrößen			
	10 / 10	12 / 8	14 / 6	16 / 4
MgP_4O_{11}			X^1	X^2
MnP_4O_{11}	X^3	X^4		X^5
FeP_4O_{11}	X^6			
CoP_4O_{11}	X^7			X^8
NiP_4O_{11}	X^9		X^{10}	
CuP_4O_{11}	X^{11}			
ZnP_4O_{11}	X^6			X^{12}
CdP_4O_{11}	X^6			

¹ (Yakubovich et al., 1993), ² (Stachel et al., 1992), ³ (Murashova & Chudinova, 1994), ⁴ (Minacheva et al., 1975; Olbertz et al., 1995), ⁵ (Olbertz et al., 1994), ⁶ (Weil, 1998), ⁷ (Anette Schmidt, 1998), ⁸ (Olbertz et al., 1993), ⁹ (Blum, 1997), ¹⁰ (Olbertz et al., 1995), ¹¹ (Weil, Glaum & Özalp, 1996; Olbertz et al., 1996), ¹² (Baez-Doelle et al., 1993).

Für die M^{2+} ergibt sich, ähnlich wie bei den bereits erwähnten (Tris)metaphosphaten $M(PO_3)_3$, eine vergleichsweise einfache Bindungssituation, welche als Grundlage zum Verständnis des spektroskopischen und magnetischen Verhaltens von weiteren wasserfreien Metall(II)-phosphaten mit variierendem Verknüpfungsgrad der Metall-Sauerstoff-Polyeder dienen kann. Auf das unterschiedliche Ligandenverhalten von (Metall-Metall) verbrückenden und "terminalen" (nur an ein Metall gebundenen) Sauerstoffatomen wird in Kapitel 4 näher eingegangen.

Eine Besonderheit aller Ultraphosphate ist die Ausbildung von tertiären Phosphatgruppen mit einem sehr kurzen Abstand $d(P-O) \approx 1,44 \text{ \AA}$ und drei längeren Abständen $d(P-O) \approx 1,56 \text{ \AA}$. In den sekundären Phosphatgruppen finden sich dagegen zwei kurze Abstände, $d(P-O) \approx 1,465 \text{ \AA}$ und zwei sehr lange mit $d(P-O) \approx 1,605 \text{ \AA}$. Für tertiäre Phosphatgruppen wird eine Aufweitung der Winkel zwischen Sauerstoff der an M^{2+} gebunden ist und den drei Sauerstoffatomen mit Phosphor als zweitem Bindungspartner gefunden. Die Aufweitung bezogen auf den idealen Tetraederwinkel beträgt ca. 6° . Für die sekundären Phosphatgruppen wird eine starke Aufweitung (auf ca. 120°) zwischen den beiden an M^{2+} gebundenen Sauerstoffatomen beobachtet, während der Winkel zwischen den beiden längeren P-O-Bindungen verkleinert wird (auf ca. 100°). Hiermit ist die stereochemische Situation um Phosphor in den sekundären Phosphateinheiten mit der in SO_2F_2 vergleichbar.

Besondere Erwähnung verdienen die Verfeinerungen der Kristallstrukturen der MP_4O_{11} ($M = Mn, Fe, Cu, Zn, Cd$) mit den 10/10-Ringsystemen. Heizguinier-Aufnahmen belegen für diese Ultraphosphate bei Temperaturen um $100^\circ C$ eine reversible Phasenumwandlung zwischen einer monoklinen Hochtemperaturform und einer triklinen, pseudo-monoklinen Elementarzelle unterhalb von T_u . Hieraus ergibt sich mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit eine Verzwillingung der Kristalle der Raumtemperaturform, wobei die zweizählige Achse (oder die Spiegelebene) aus der monoklinen Hochtemperaturform als Zwillingsselement wirken sollte (Zwillingsmatrix: $-1\ 0\ 0\ 0\ 1\ 0\ 0\ 0\ -1$). Im Verlauf der Strukturverfeinerungen bestätigte sich diese Annahme (Weil, Glaum & Özalp, 1996; Weil, 1998).

Bei den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Ultraphosphaten mit 10/10-Ringen spiegelt sich der Aufbau aus Phosphatschichten [$// (-2\ 0\ 1)$], die durch M^{2+} zwischen den Schichten zusammengehalten werden im Habitus der erhaltenen Kristalle [Platten mit Plattenebene $(-2\ 0\ 1)$], sowie in deren leichter Spaltbarkeit wieder.

Eine interessante topologische Analogie ergibt sich zwischen den 10/10-Ultraphosphatnetzwerken und den Polyphosphidnetzen in CuP_2 (Möller & Jeitschko, 1982), MgP_4 (von Schnering & Menge, 1976) sowie dem dazu isotypen CdP_4 (Krebs, Müller & Zürn, 1956). In anderen Polyphosphiden der Zusammensetzung MP_4 wurden ebenfalls zweidimensional-unendlich kondensierte P_{10} -Ringe mit allerdings unterschiedlichem Verknüpfungsmuster beobachtet (Jeitschko et al., 1982). In der Struktur von ZnP_4 (Dommann, Marsh & Hulliger, 1989) finden sich zweidimensionale Phosphid-Netzwerke aus kondensierten P_4 -Ringen und P_{16} -Ringen. Auch hier ist die topologische Analogie zwischen Polyphosphid und Ultraphosphat, in diesem Falle mit 16/4-Netzwerk offensichtlich. Auf entsprechende strukturelle Zusammenhänge zwischen binären intermetallischen Phasen und den jeweiligen ternären Oxo-Verbindungen ist bereits früher hingewiesen worden (Hyde & O'Keeffe, 1985).

3.6 Phosphate der Strukturfamilie $M_2O(PO_4)$

Bislang sind drei wasserfreie Phosphate der allgemeinen Zusammensetzung $M_2O(PO_4)$ bekannt: α - und β - $\text{Fe}_2\text{O}(PO_4)$ (Modaressi et al., 1981; Ijjaali et al., 1991; Ech-Chahed et al., 1988; ElKaïm et al., 1996), $\text{NiCrO}(PO_4)$ (Ech-Chahed et al., 1988) und $\text{V}_2\text{O}(PO_4)$ (Glaum & Gruehn, 1989). Von diesen sind β - $\text{Fe}_2\text{O}(PO_4)$, $\text{NiCrO}(PO_4)$ und $\text{V}_2\text{O}(PO_4)$ isostrukturell, während α - $\text{Fe}_2\text{O}(PO_4)$ trotz einiger Gemeinsamkeiten deutlich unterschiedlich aufgebaut ist. Außer den wasserfreien, im Labor synthetisierten Phosphaten existieren eine Reihe von basischen eisenhaltigen Mineralien (Lazulit, Scorzalit, Barbosalit, Lipscombit), die sich unter der allgemeinen Formel $(\square, M^{2+}, M^{3+})_2(O, OH)(PO_4)$ zusammenfassen lassen. Die Formel deutet die Variationsmöglichkeiten in der Zusammensetzung nur an. So ist vom Eisen eine Verbindung $\square_2\text{Fe}^{3+}_4(\text{OH})_3(\text{PO}_4)_3$ sehr gut untersucht (Malaman et al., 1991). Neben der Variation der Verhältnisse $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ und $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$ ist auch die Substitution von Eisen durch andere Metalle möglich. Dabei überrascht besonders, daß der Strukturtyp auch mit Ti^{4+} als Kation neben P^{5+} unter Ausbildung einer vergleichsweise großen Anzahl von Lücken realisiert werden kann (Reinauer & Glaum, 1998; Reinauer, 1998).

3.6.1 Vanadium(II, III)-oxidphosphat $V_2O(PO_4)$

Die Kristallstruktur von β - $V_2O(PO_4)$ ist bereits früher beschrieben worden (Glaum & Gruehn, 1989; Glaum, 1990). Als Einstieg in die Betrachtung der gesamten Strukturfamilie sollen die wesentlichen strukturellen Merkmale von β - $V_2O(PO_4)$ ($I4_1/amd$; $Z = 4$; $a = 5,362(5) \text{ \AA}$; $c = 12,378(9) \text{ \AA}$; $V = 355,9 \text{ \AA}^3$) als Beispiel für den Aristotyp hier trotzdem kurz vorgestellt werden.

Charakteristisch für den Strukturtyp sind unendliche Ketten aus flächenverknüpften $[VO_6]$ -Oktaedern (Abbildung 3.27) entlang $[1\ 0\ 0]$ und $[0\ 1\ 0]$ der tetragonalen Zelle. Der sehr kurze Abstand $d(V-V) = 2,68 \text{ \AA}$ innerhalb der Ketten deutet auf starke Metall-Metall-Wechselwirkungen hin. Senkrecht zueinander verlaufende Ketten in unterschiedlicher Höhe z der Elementarzelle sind über gemeinsame Sauerstoffatome verbunden. Diese "oxidischen" Sauerstoffatome sind durch vier Vanadiumatome koordiniert ($d(V-O) = 2,05 \text{ \AA}$). Die Winkel $\angle(V, O, V)$ betragen $81,8^\circ$ (beide V-Atome in einer Kette) und $124,8^\circ$ (V-Atome in benachbarten Ketten). Weiterhin sind die Ketten noch durch $[PO_4]$ -Tetraeder miteinander verbunden (Abbildung 3.26). Die Sauerstoffatome der $[PO_4]$ -Gruppen sind neben Phosphor noch durch zwei Vanadiumatome, nahezu trigonal-planar koordiniert. Der Abstand der Sauerstoffatome zur Ebene aus P und 2 V beträgt $0,09 \text{ \AA}$.

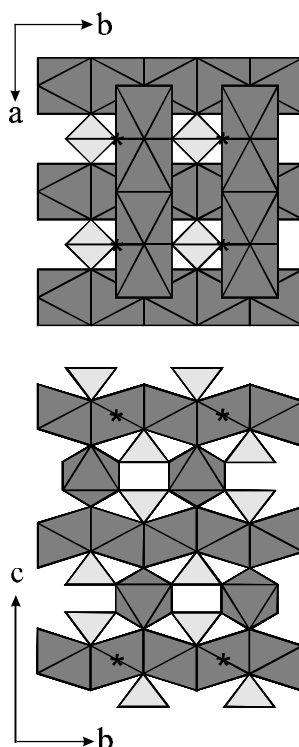


Abbildung 3.26 $V_2O(PO_4)$. a) Projektion der Kristallstruktur auf die ab -Ebene. $[VO_6]$: dunkelgrau, $[PO_4]$: hellgrau. b) Projektion auf die bc -Ebene.

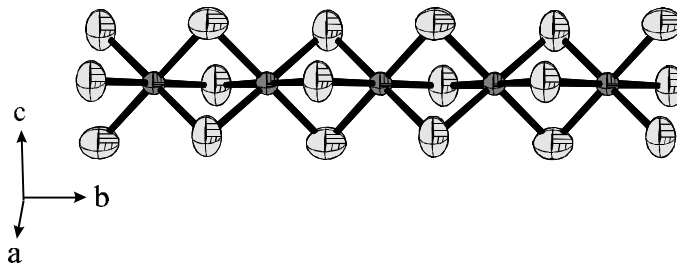


Abbildung 3.27 $V_2O(PO_4)$. ORTEP-Darstellung eines Ausschnitts der Ketten $\infty[VO_{6/2}]$ nach den Angaben bei (Glaum & Gruehn, 1989).

Während bei $V_2O(PO_4)$ und $\beta\text{-Fe}_2O(PO_4)$ eine Stabilisierung der Kristallstruktur durch ausgedehnte Metall-Metall-Wechselwirkungen vorliegen könnte, sind entsprechende Effekte bei $NiCrO(PO_4)$ nicht möglich. Die Existenz der Verbindung, trotz der elektrostatisch ungünstigen Flächenverknüpfung der $[MO_6]$ -Oktaeder, ist deshalb überraschend. Zum kristallchemischen Existenzbereich des Strukturtyps liegen, abgesehen von einigen orientierenden Experimenten (Glaum, 1990), keine systematischen Angaben vor. Es konnte allerdings gezeigt werden, daß Titan(IV)-oxidphosphat, $Ti_5O_4(PO_4)_4$ (Reinauer, 1998; Reinauer & Glaum, 1998) sowie die gemischtvalenten Titan(III, IV)-oxidphosphate R1 und R2 (Reinauer, Glaum & Gruehn, 1994; Reinauer, 1998) ebenfalls der Strukturfamilie zuzurechnen sind.

3.6.2 Titan(IV)-oxidphosphat $Ti_5O_4(PO_4)_4$

Die Metrik der Elementarzelle von $Ti_5O_4(PO_4)_4$ ($P2_12_12_1$, $Z = 4$, $a = 12,8417(12) \text{ \AA}$, $b = 14,4195(13) \text{ \AA}$, $c = 7,4622(9) \text{ \AA}$, $V = 1381,8 \text{ \AA}^3$) steht in einfachem Zusammenhang zur Elementarzelle von $\beta\text{-V}_2O(PO_4)$.

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{Ti_5O_4(PO_4)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 2 & 2 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{\beta\text{-V}_2O(PO_4)}$$

Die Symmetrieverwandschaft zwischen der Struktur von $Ti_5O_4(PO_4)_4$ und der des Aristotyps wird durch den Gruppe-Untergruppe-Stammbaum in Abbildung 3.28 veranschaulicht. Im Unterschied zur Struktur von $\beta\text{-V}_2O(PO_4)$ sind in $Ti_5O_4(PO_4)_4$ nicht alle Oktaederlücken

besetzt. Gemäß der Formulierung $\square_3\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ wird zum Ausgleich der Ladungen des Oxidphosphat-Gerüsts eine Besetzung von 20 der 32 Oktaederlücken je Elementarzelle benötigt. In der geordneten Struktur verteilen sich die 20 Ti^{4+} auf 5 kristallographische Lagen, dadurch ergibt sich entlang der Richtung der "Ketten" ($[0 -1 2]$ bzw. $[0 1 2]$ bezogen auf die orthorhombische Zelle von $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$) eine Abfolge ... L B B L B B L B L ... von leeren "L" und besetzten "B" Oktaederlücken. In Abbildung 3.29 ist ein Ausschnitt einer "Kette" aus flächenverknüpften $[\text{TiO}_6]$ -Oktaedern dargestellt.

Innerhalb der "Ketten" ergeben sich zwei kristallographisch unabhängige $[\text{Ti}_2\text{O}_9]$ -Einheiten aus vier stark verzerrten $[\text{TiO}_6]$ -Oktaedern mit Abständen $d(\text{Ti}-\text{O})$ zwischen 1,72 Å und 2,39 Å. Ähnlich wie in TiOSO_4 (Gatehouse, Platts & Williams, 1993) könnte man hier von Titanyl-Gruppen $(\text{TiO})^{2+}$ sprechen. Das fünfte $[\text{TiO}_6]$ -Oktaeder ist wesentlich weniger stark verzerrt mit Abständen $1,91 \text{ \AA} \leq d(\text{Ti}-\text{O}) \leq 1,98 \text{ \AA}$. Eine detailliertere Beschreibung der Kristallstruktur mit den interatomaren Abständen findet sich in der Literatur (Reinauer & Glaum, 1998). Abbildung 3.30 vergleicht die Idealstruktur von und $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ mit der Struktur, die sich bei Besetzung aller Oktaederlücken ergibt.

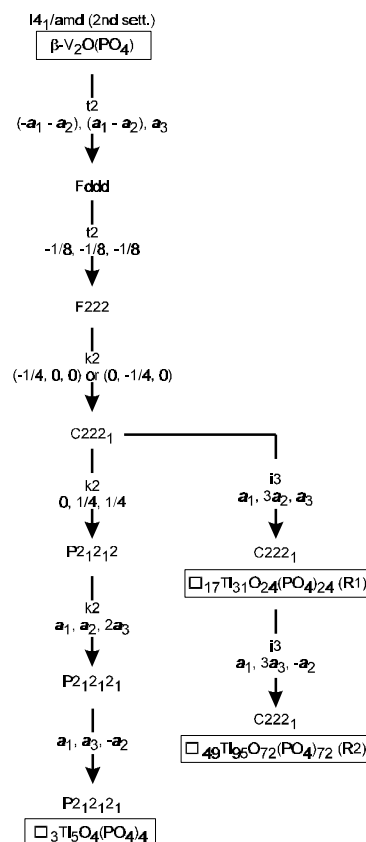


Abbildung 3.28 Gruppe-Untergruppe Beziehung zwischen den Strukturen von $\beta\text{-V}_2\text{O}(\text{PO}_4)$, $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ und den gemischtvalente Titan(III, IV)-oxidphosphaten "R1" und "R2".

