

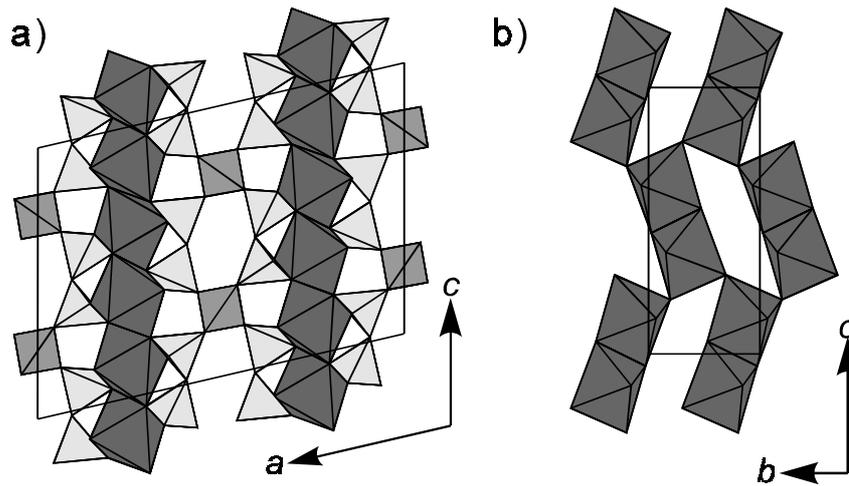
**Tabelle 3.4** Silicophosphate der Übergangsmetalle. Übersicht der Strukturtypen.

Formel	Metall
$M^{2+}_2Si(P_2O_7)_2$	Co (Glaum & Anette Schmidt, 1996), Mn, Fe, Ni u. Cu (Glaum & Anette Schmidt, 1996), Cd (Trojan et al., 1987)
$M^{3+}_4P_6Si_2O_{25}$	Ti (Reinauer, 1998), V (Glaum, 1990; Leclaire et al., 1986), Cr (Glaum, 1990), Mo (Glaum, 1990; Leclaire, Lamire & Raveau, 1988; Wang, Wang & Lii, 1988), Fe (Gruß, 1998)
$M^{3+}P_3SiO_{11}$	Ti (Reinauer, 1998), Mo (Reinauer, 1998; Leclaire & Raveau, 1987), Ru (Fukuoka, Imoto & Saito, 1996)
$M^{3+}P_3Si_2O_{13}$	Cr u. Rh (Rittner & Glaum, 1994)
$M^{4+}_5O(PO_4)_6$	Si (Mayer, 1974), Ge (Mayer & Völlenkne, 1972), Ir (Anissimova & Glaum, 1998) <sup>1)</sup>
$(M^{4+}O)SiP_2O_8$	V (Middlemiss & Calvo, 1976)
$M^{5+}_2P_4Si_4O_{23}$	Mo (Leclaire et al., 1989)

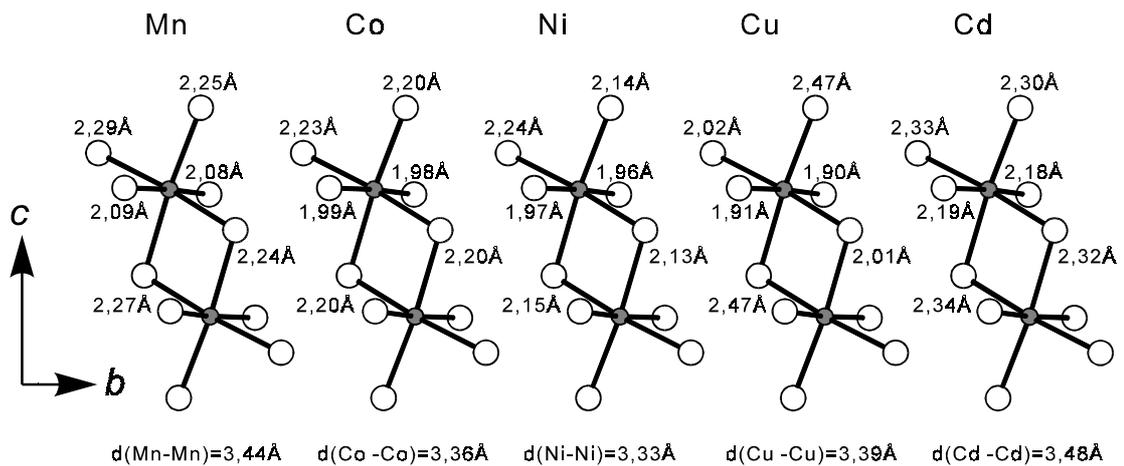
<sup>1)</sup> Nur  $Si^{4+}$  in oktaedrischer Koordination wird durch  $Ir^{4+}$  substituiert unter Bildung von  $Ir_9Si_6O_3(PO_4)_{18}$ .

### 3.7.1 $M_2Si(P_2O_7)_2$ (M = Mn - Cu, Cd)

Von den zweiwertigen Übergangsmetallen ist bislang nur ein Silicophosphatstrukturtyp, mit der Zusammensetzung  $M_2Si(P_2O_7)_2$ , bekannt. Die Synthese der Verbindungen gelingt einfach aus den entsprechenden cyclo-Tetrametaphosphaten  $M_2P_4O_{12}$  durch Tempern knapp unter deren Schmelzpunkt ( $T \approx 900^\circ C$ ) in Quarzglasampullen in Anwesenheit von  $NH_4Cl$  als Mineralisator (Glaum & Anette Schmidt, 1996). Charakteristisch für die Kristallstruktur der  $M_2Si(P_2O_7)_2$  sind Schichten aus eckenverknüpften  $[M_2O_{10}]$ -Einheiten, die durch Silicodiphosphat-Schichten voneinander getrennt sind (Abb. 3.34). Bis auf  $Fe_2Si(P_2O_7)_2$  sind alle Strukturen anhand von Einkristalldaten verfeinert worden. Bemerkenswert ist die von den anderen Vertretern des Strukturtyps sich deutlich unterscheidende, gestreckt-oktaedrische Koordination der  $Cu^{2+}$  in  $Cu_2Si(P_2O_7)_2$  (Abb. 3.35).



**Abbildung 3.34**  $M_2Si(P_2O_7)_2$ . Projektionen der Kristallstruktur entlang der  $[0\ 1\ 0]$  (a) und  $[1\ 0\ 0]$  (b).  $[MO_6]$  dunkelgrau,  $[SiO_4]$  mittelgrau,  $[P_2O_7]$  hellgrau.



**Abbildung 3.35**  $M_2Si(P_2O_7)_2$ . Vergleich der Bindungslängen in verschiedenen  $[MO_6]$ . Die Kugel-Stab-Darstellungen sind nur zur Veranschaulichung und sind nicht anhand der jeweiligen Lageparameter gezeichnet.

### 3.7.2 $MP_3SiO_{11}$ (M = Ti, Mo, Ru)

Die Silicophosphate  $MP_3SiO_{11}$  entstehen beim Tempern von Metaphosphaten  $MP_3O_9$  in Quarzglasampullen unter Bedingungen, die eine Löslichkeit von  $SiO_2$  in der Gasphase begünstigen. Das bedeutet Temperaturen zwischen  $900^\circ C$  und  $1000^\circ C$  und Chlor enthaltende Transportmittel bzw. Mineralisatoren wie  $NH_4Cl$ ,  $PCl_3 / Cl_2$  oder auch  $HgCl_2$  (Glaum, 1990; Reinauer, 1998).



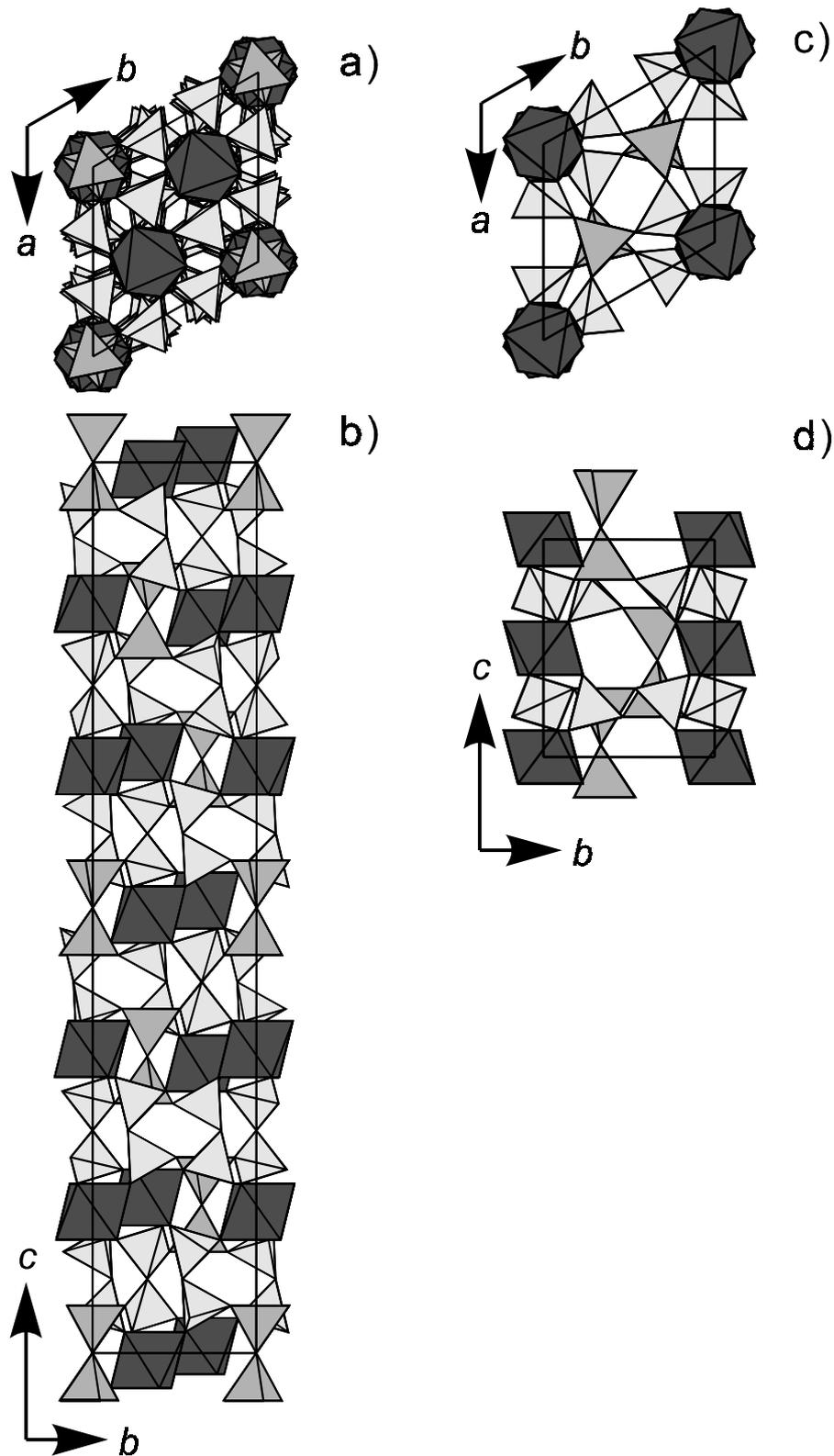
In der ersten Kristallstrukturverfeinerung dieses Strukturtyp wurde die Raumgruppe  $C2/c$  zur Beschreibung gewählt (Leclaire & Raveau, 1987), obwohl sich dabei ungewöhnliche und zum Teil auch physikalisch sinnlose Auslenkungsparameter ergaben. Inzwischen konnte von verschiedenen Autoren gezeigt werden, daß bei Verfeinerung in der Raumgruppe  $R\bar{3}c$  die genannten Probleme nicht auftreten (Fukuoka, Imoto & Saito, 1996; Reinauer, 1998). Eine Darstellung der Kristallstruktur von  $\text{MP}_3\text{SiO}_{11}$  gibt Abb. 3.36. Auffällig ist dabei das Vorliegen von Diphosphatgruppen, die über Disilicateinheiten zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind. Die  $M^{3+}$  besitzen oktaedrische Koordination, ohne daß die  $[\text{MO}_6]$  untereinander verknüpft sind. Der strukturelle Aufbau kann durch die Formulierung  $M^{\circ}\text{Si}_2^{\text{t}}\text{O}(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ , entsprechend zwei Formeleinheiten  $\text{MP}_3\text{SiO}_{11}$ , veranschaulicht werden.

### 3.7.3 $\text{CrP}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$ und $\text{RhP}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$

Auch die Silicophosphate  $\text{CrP}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$  und  $\text{RhP}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$  entstehen, wie die  $\text{MP}_3\text{SiO}_{11}$ , aus den entsprechenden Metaphosphaten  $\text{MP}_3\text{O}_9$  durch Tempern in Quarzglasampullen unter Bedingungen, welche die Löslichkeit von  $\text{SiO}_2$  in der Gasphase erlauben (Glaum, 1992; Glaum & Rittner, 1992). Bislang sind von keinem dreiwertigen Übergangsmetall beide Verbindungstypen ( $\text{MP}_3\text{SiO}_{11}$  und  $\text{MP}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ) bekannt. Es bleibt noch zu klären, ob dafür prinzipielle, kristallchemische Gründe oder einfach die bisher gewählten präparativen Bedingungen verantwortlich sind.

Auch in den  $\text{MP}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$  liegen "isolierte"  $[\text{MO}_6]$ -Gruppen vor. Diese sind eingebettet in ein dreidimensionales Netzwerk aus  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$  und  $[\text{PO}_4]$  (Abb. 3.36).

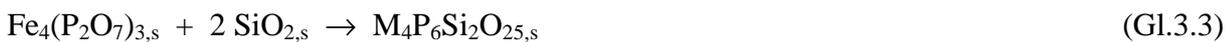
Auch für den Formeltyp  $\text{MP}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$  erlaubt eine andere Schreibweise entsprechend  $M^{\circ}\text{Si}_2^{\text{t}}\text{O}(\text{PO}_4)_3$  ( $M^{\circ} = \text{Cr}, \text{Rh}$ ) eine bessere Veranschaulichung der strukturellen Gegebenheiten. Typisch für einige Silicophosphate ist die auch bei den  $\text{MP}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$  beobachtete Fehlordnung der  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$  entlang der kristallographischen  $c$ -Achse. Diese Fehlordnung verhinderte bisher auch eine abschließende Verfeinerung des Strukturtyps. Die Problematik wird bei den  $\text{M}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$  im nachfolgenden Abschn. 3.7.4 noch näher erörtert.



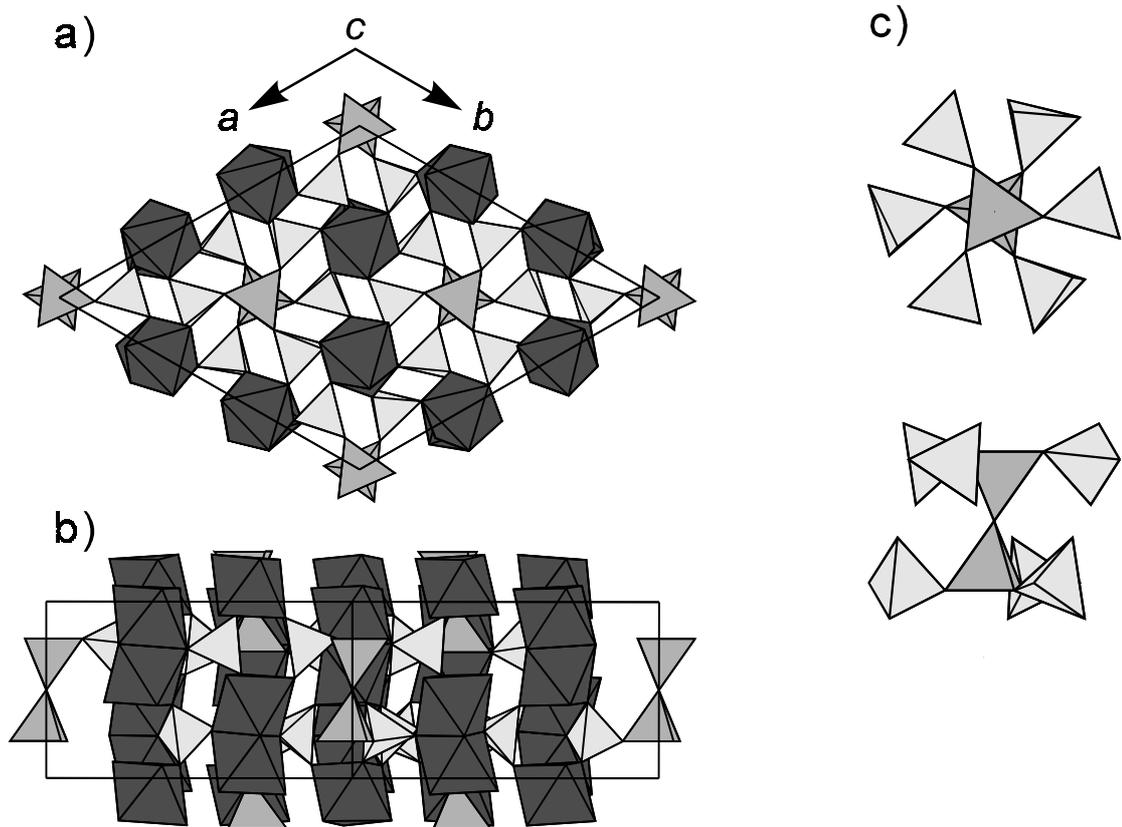
**Abbildung 3.36** Projektionen der Kristallstrukturen der Verbindungen  $MP_3SiO_{11}$  (entlang  $[0\ 0\ 1]$  (a) und  $[1\ 0\ 0]$  (b)) und  $MP_3Si_2O_{13}$  (entlang  $[0\ 0\ 1]$  (c) und  $[1\ 0\ 0]$  (d)).  $[MO_6]$  dunkelgrau,  $[Si_2O_7]$  mittelgrau,  $[PO_4]$  bzw.  $[P_2O_7]$  hellgrau.

### 3.7.4 $M_4P_6Si_2O_{25}$ ( $M^{3+} = \text{Ti, V, Cr, Mo, Fe}$ )

Bei Versuchen zur Kristallisation von Orthophosphaten oder Diphosphaten dreiwertiger Übergangsmetalle mittels chemischer Transportreaktionen traten die Silicophosphate  $M_4P_6Si_2O_{25}$  gelegentlich als Nebenprodukte auf (Glaum, 1990; Groß, 1998). Bei den Experimenten wurde gefunden, daß die Verwendung von Chlor enthaltenden Transportmitteln genau wie bei den anderen, bereits genannten Silicophosphaten zur Bildung der  $M_4P_6Si_2O_{25}$  vorteilhaft ist. Im Falle von  $Fe_4P_6Si_2O_{25}$  konnte gezeigt werden, daß eine Umsetzung von  $Fe_4(P_2O_7)_3$  mit 2  $SiO_2$  (Quarzglasampulle, 1000°C, 1 mmol  $Cl_2$  + 0,25 mmol  $NH_4Cl$  als Mineralisator) zur quantitativen Bildung des Silicophosphats gemäß Gl.3.3 führt (Glaum, 1998). Die Verflüchtigung von  $SiO_2$  wird dabei durch  $HCl$  aus der thermischen Zersetzung von  $NH_4Cl$  erreicht. Der Zusatz von  $Cl_2$  bewirkt die Stabilisierung von Eisen in der Oxidationsstufe III. Für die weiteren Vertreter dieses Formeltyps wurden noch keine entsprechenden systematischen Untersuchungen angestellt.



Die Kristallstruktur der  $M_4P_6Si_2O_{25}$  ist aus Dimeren  $[M_2O_9]$ ,  $[PO_4]$  und  $[Si_2O_7]$  aufgebaut (Abb. 3.37). Die  $[PO_4]$  und  $[Si_2O_7]$  bilden kein ausgedehntes Netzwerk, sondern isolierte Polyanionen  $[Si_2P_6O_{25}]^{12-}$ . Für  $Ti_4P_6Si_2O_{25}$  (Reinauer, 1998) und  $Mo_4P_6Si_2O_{25}$  (Glaum, 1990; Leclaire, Lamire & Raveau, 1988; Wang, Wang & Lii, 1988) deuten die vergleichsweise kurzen Abstände  $d(\text{Ti-Ti}) = 2,79 \text{ \AA}$  bzw.  $d(\text{Mo-Mo}) = 2,60 \text{ \AA}$  innerhalb der Doppeloktaeder  $[M_2O_9]$  auf eine direkte Metall-Metall-Wechselwirkung hin. Ein Vergleich der Achsverhältnisse  $c/a$  der inzwischen charakterisierten Silicophosphate  $M_4P_6Si_2O_{25}$  spricht dafür, daß in  $V_4P_6Si_2O_{25}$  ( $c/a = 0,516$ ),  $Cr_4P_6Si_2O_{25}$  (0,516) und  $Fe_4P_6Si_2O_{25}$  (0,512) im Unterschied zu  $Ti_4P_6Si_2O_{25}$  (0,500) und  $Mo_4P_6Si_2O_{25}$  (0,503) keine direkte Wechselwirkung zwischen den Kationen vorliegt, die zu einer leichten Kontraktion der kristallographischen  $c$ -Achse relativ zur  $a$ -Achse führen sollte.



**Abbildung 3.37** Projektion der Kristallstruktur der Verbindungen  $M_4P_6Si_2O_{25}$  entlang  $[0\ 0\ 1]$  (a) und  $[1\ 0\ 0]$  (b).  $[M_2O_9]$  dunkelgrau,  $[Si_2O_7]$  mittelgrau,  $[PO_4]$  hellgrau. c) Polyanion  $[Si_2P_6O_{25}]^{12-}$ .

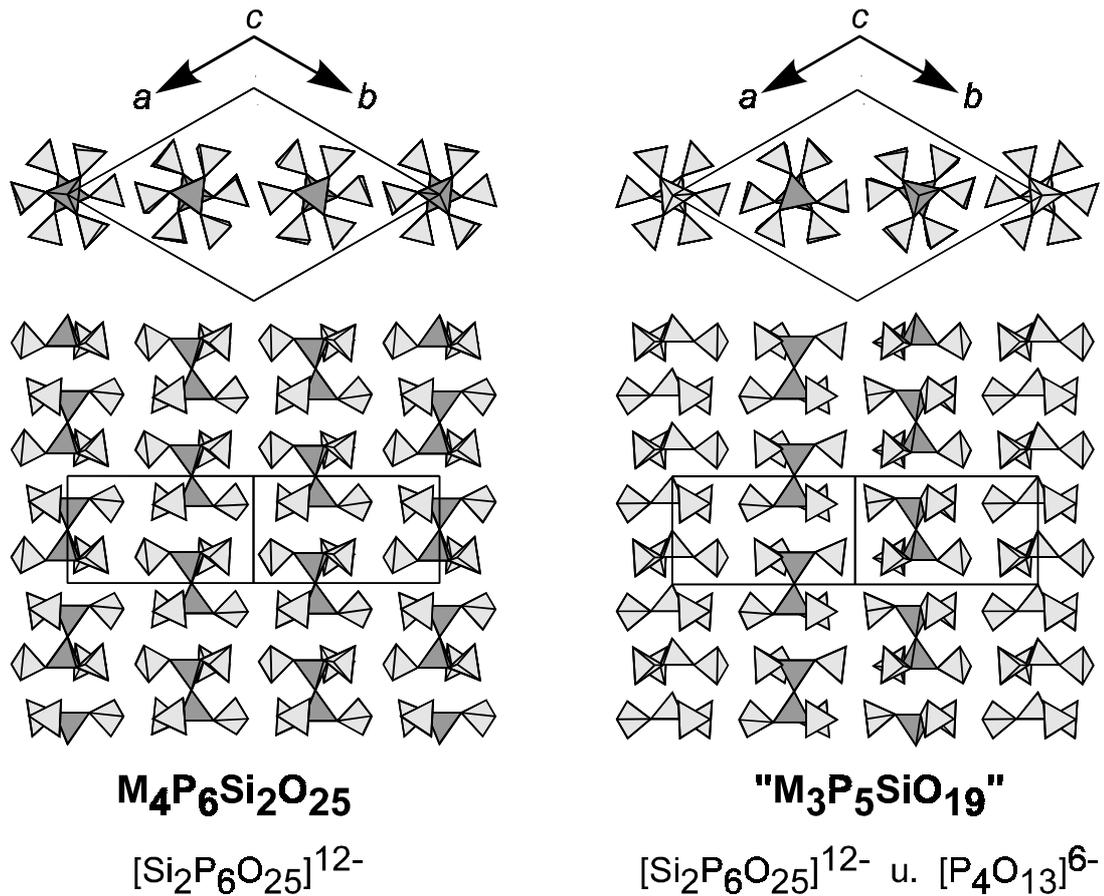
Neben den  $M_4P_6Si_2O_{25}$ , für die sich bei  $Z = 3$  der Inhalt der Elementarzelle zu  $M_{12}P_{18}Si_6O_{75}$  ergibt, werden in der Literatur auch zwei isotype, strukturell eng verwandte Verbindungen  $V_3P_5SiO_{19}$  (Leclaire et al., 1986) und  $Mo_3P_5SiO_{19}$  (Wang, Wang & Lii, 1988) beschrieben. Für letztere folgt mit  $Z = 4$  der Zellinhalt  $M_{12}P_{20}Si_4O_{76}$ . Strukturell unterscheiden sich die beiden Formeltypen durch den Austausch der Polyanionen  $[Si_2P_6O_{25}]^{12-}$  die in den  $M_4P_6Si_2O_{25}$  entlang  $[0, 0, z]$  sitzen gegen zwei sternförmige Polyphosphatgruppen  $[P_4O_{13}]^{6-}$ . Entlang  $[1/3, 2/3, z]$  und  $[2/3, 1/3, z]$  sind in beiden Strukturen die Silicophosphatanionen  $[Si_2P_6O_{25}]^{12-}$  aufgereiht. Die Beziehung zwischen den beiden Strukturmodellen ist in Abb. 3.38 veranschaulicht.

Eigene Untersuchungen sprechen gegen die Existenz des Formeltyps  $M_3P_5SiO_{19}$  (Glaum, 1990; Reinauer, 1998). So ist das Auftreten von Reflexen  $(0\ 0\ 1)$  mit  $l = 2n + 1$ , unverträglich

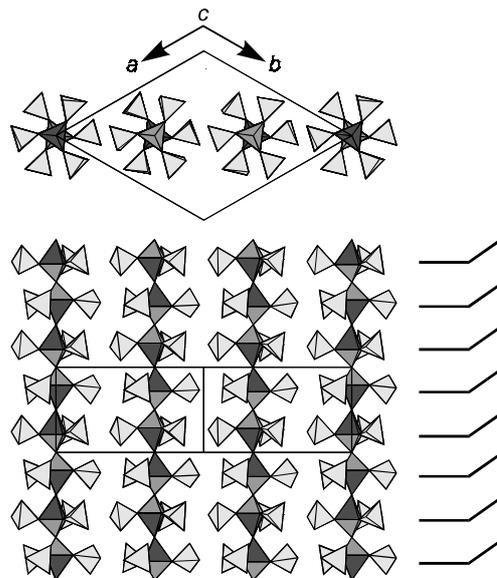
mit der Raumgruppe  $P6_3$  des in der Literatur vorgeschlagenen Strukturmodells. EDX Untersuchungen liefern für Kristalle aus verschiedenen Syntheseversuchen immer Verhältnisse P:Si, die deutlich näher bei 3:1 als bei 5:1 liegen. Auch erscheint das Auftreten der sternförmigen Polyphosphatanionen  $[P_4O_{13}]^{6-}$  mit einer tertiären Phosphatgruppe aus kristallchemischen Gründen sehr ungewöhnlich. Vielmehr sprechen einige Besonderheiten des  $M_4P_6Si_2O_{25}$  Strukturtyps dafür, daß die in der Literatur berichtete Zusammensetzung  $M_3P_5SiO_{19}$  ( $M = V, Mo$ ) das Ergebnis von Fehlern bei den Kristallstrukturverfeinerungen ist.

In Abb. 3.39 ist gezeigt, daß ohne eine nennenswerte Verzerrung der benachbarten Phosphatgruppen eine Fehlordnung der Disilicateinheiten möglich ist. Bei der Verfeinerung der Kristallstrukturen von  $V_4P_6Si_2O_{25}$  und  $Mo_4P_6Si_2O_{25}$  (Glaum, 1990) sowie  $Ti_4P_6Si_2O_{25}$  (Reinauer, 1998) zeigte sich, daß tatsächlich signifikante Elektronendichte an den entsprechenden Positionen (mittelgraue Tetraeder in Abb. 3.39) zu finden ist. Ohne deren Berücksichtigung ist keine zufriedenstellende Strukturverfeinerung möglich. Im Falle von  $V_4P_6Si_2O_{25}$  und  $Mo_4P_6Si_2O_{25}$  wurde schließlich ein Fehlordnungsmodell der Disilicatgruppen, wie in Abb. 3.39 dargestellt, zur Verfeinerung herangezogen. Im Falle von  $Ti_4P_6Si_2O_{25}$  konnte gezeigt werden (Reinauer, 1998), daß die Kombination von zwei Zwillingsgesetzen, die bei natürlich vorkommendem Quarz als Dauphineer- und Brasilianer-Gesetz bekannt sind, eine sehr gute Beschreibung der beobachteten Elektronendichte gestattet. Die Verfeinerung der Kristallstruktur unter Berücksichtigung der meroedrischen Viellingsbildung ist dem Fehlordnungsmodell vorzuziehen, da sie mit wesentlich weniger Parametern auskommt. Verständlich wird die Neigung zur Fehlordnung/Zwillingsbildung durch das Vorliegen von Pseudospiegeleben in der Struktur der  $M_4P_6Si_2O_{25}$  (vgl. Abb. 3.39). Offenbar wurde in den Arbeiten über  $V_3P_5SiO_{19}$  (Leclaire et al., 1986) und  $Mo_3P_5SiO_{19}$  (Wang, Wang & Lii, 1988) diese Möglichkeit nicht erkannt. Stattdessen wurde die an zusätzlichen Positionen auftretende Elektronendichte entweder ignoriert oder als Fehlordnung der  $[P_4O_{13}]^{6-}$  interpretiert.

Auch in der Kristallstruktur der  $MP_3Si_2O_{13}$  (Abschn. 3.7.3) liegen  $[Si_2P_6O_{25}]$ -Polyanionen vor. Zwar sind diese nicht isoliert wie in den  $M_4P_6Si_2O_{25}$  sondern zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft, trotzdem ergeben sich die gleichen Möglichkeiten zur Viellingsbildung. Hierdurch erklären sich die Probleme bei der Strukturverfeinerung.



**Abbildung 3.38** Anordnung von Polyanionen  $[Si_2P_6O_{25}]^{12-}$  und  $[P_4O_{13}]^{6-}$  in den Verbindungen  $M_4P_6Si_2O_{25}$  und  $M_3P_5SiO_{19}$ .  $[Si_2O_7]$  mittelgrau,  $[PO_4]$  hellgrau.



**Abbildung 3.39** Fehlordnung der Polyanionen  $[Si_2P_6O_{25}]^{12-}$  in  $M_4P_6Si_2O_{25}$ . Dunkelgrau:  $[Si_2O_7]$ -Gruppen der Idealstruktur; mittelgrau: alternative Positionen für die  $[Si_2O_7]$ -Gruppen; hellgrau:  $[PO_4]$ . Die Positionen der Pseudospiegelebenen sind rechts markiert.

### 3.7.5 $M^0_3M^t_2O(PO_4)_6$ ( $M^0 = \text{Si, Ge, Ir}$ ; $M^t = \text{Si, Ge}$ )

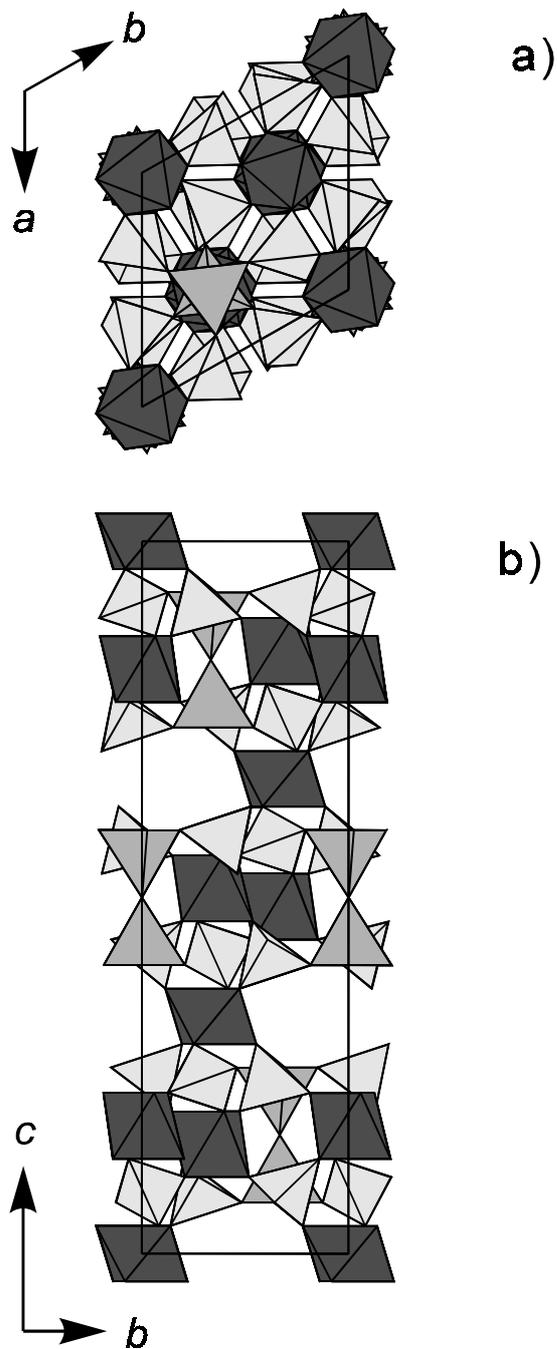
Auch die Kristallstrukturen der isotypen  $\text{Si}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$  (Mayer, 1974) und  $\text{Ge}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$  (Mayer & Völlenkle, 1972) enthalten das Polyanion  $[\text{Si}_2\text{P}_6\text{O}_{25}]^{12-}$ . Kristallchemisch ungewöhnlich ist die Verknüpfung der Polyanionen durch  $\text{Si}^{4+}$  bzw.  $\text{Ge}^{4+}$  in oktaedrischer Koordination (Abb. 3.40). Kürzlich konnte gezeigt werden, daß die Oktaederlücken des Strukturtyps auch durch  $\text{Ir}^{4+}$  besetzt werden können, unter Bildung von  $\text{Ir}_3\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6$  (Anissimova & Glaum, 1998). Die  $[\text{M}^{4+}\text{O}_6]$  sind isoliert voneinander, im Unterschied zu den  $\text{M}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ , in denen Dimere  $[\text{M}_2\text{O}_9]$  vorliegen.

Verschiedene Beobachtungen bei der Synthese von  $\text{M}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  (vgl. Abschn. 3.7.1) deuten auch auf eine partielle Substituierbarkeit der oktaedrisch koordinierten  $\text{M}^{4+}$  durch  $\text{M}^{2+}$ . Unklar ist allerdings wie in diesem Fall die Ladungsbilanz der  $\text{M}^0_3\text{M}^t_2\text{O}(\text{PO}_4)_6$  gewährleistet wird. Denkbar erscheint als Ausgleich für den Einbau von  $\text{M}^{2+}$  anstatt der  $\text{M}^{4+}$  in oktaedrischer Koordination, der gleichzeitige Austausch von  $\text{Si}^{4+}$  in tetraedrischer Koordination gegen  $\text{P}^{5+}$ . Der Sachverhalt könnte dann durch die Formel  $\text{M}^{4+}_{3-x}\text{M}^{2+}_x[\text{Si}_{2-2x}\text{P}_{6+2x}\text{O}_{25}]$  beschrieben werden. Interessant erscheint dabei die Frage, ob eine weitgehende Substitution der  $\text{Si}^{4+}$  unter Bildung der  $[\text{P}_8\text{O}_{25}]^{10-}$  erreicht werden kann.

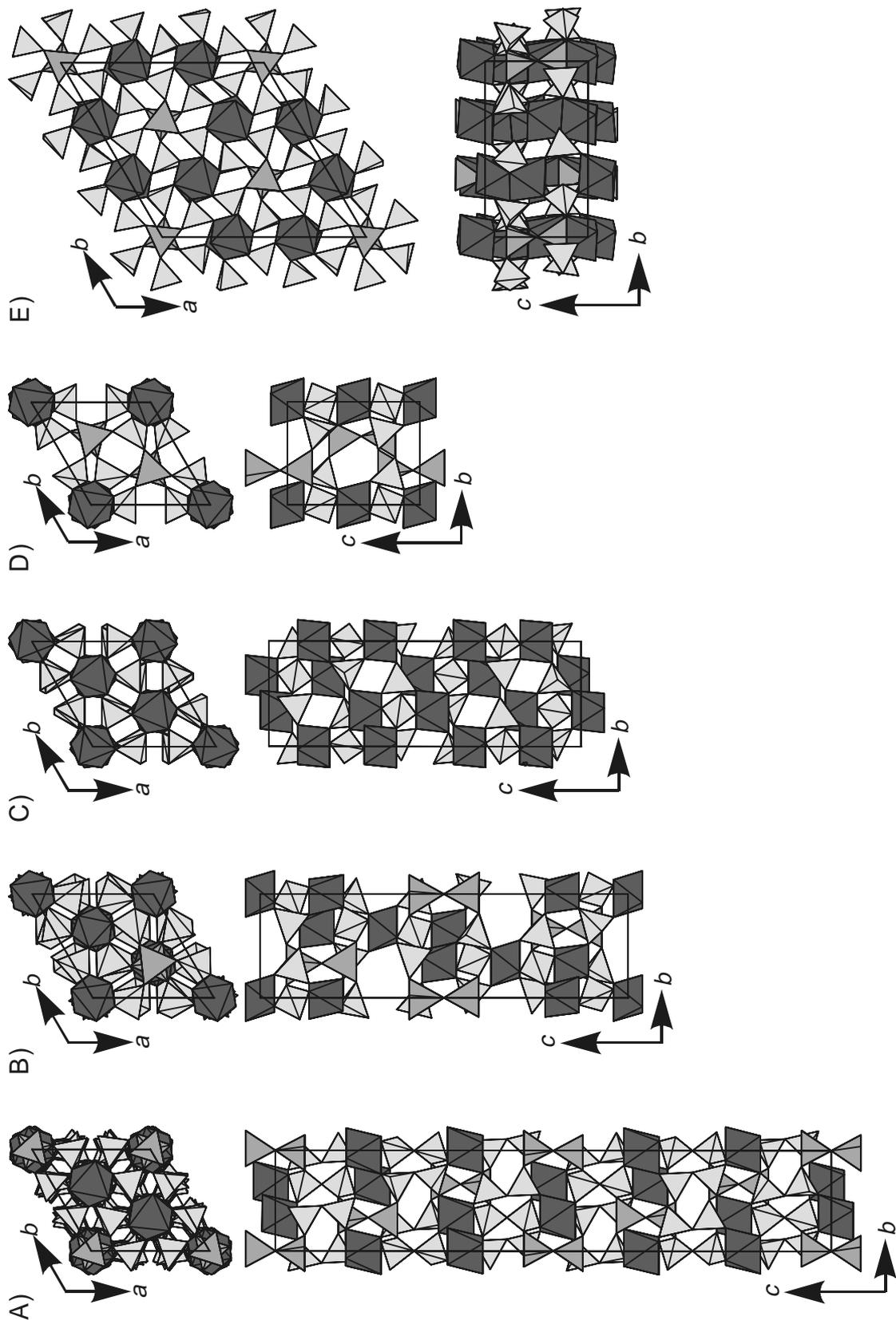
### 3.7.6 Zusammenfassende Betrachtungen

Die in den vorstehenden Abschnitten beschriebene Serie der Silicophosphate erlaubt einige zusammenfassende Betrachtungen zur Kristallchemie dieser Substanzklasse.  $\text{SiO}_2$  wie auch  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  gehören zu den netzwerkbildenden Oxiden (Liebau, 1985; Durif, 1995). Wie die genannten Beispiele zeigen, werden in Netzwerken, die von beiden Oxiden gemeinsam aufgebaut werden, Verzweigungen mit höherem Verknüpfungsgrad bevorzugt von  $[\text{SiO}_4]$ -Einheiten gebildet. Das steht in Einklang mit der Beobachtung, daß dreidimensionale Silicatnetzwerke mit Verknüpfungsgraden  $Q^3$  und/oder  $Q^4$  der einzelnen Tetraeder sehr weit verbreitet sind. In der Kristallchemie wasserfreier Phosphate sind dagegen quartäre  $[\text{PO}_4]$ -Gruppen gänzlich unbekannt. Tertiären  $[\text{PO}_4]$  begegnet man zwar in den Ultraphosphaten, trotzdem erscheint dieses Verknüpfungsmuster, bedingt durch die hierdurch erzwungene starke radiale und angulare Verzerrung des  $[\text{PO}_4]$ -Anions, kristallchemisch sehr ungünstig.

Konkret manifestiert sich das unterschiedliche Verknüpfungsverhalten von  $[\text{PO}_4]$  und  $[\text{SiO}_4]$  in der offenbar ausgezeichneten Stabilität des  $[\text{Si}_2\text{P}_6\text{O}_{25}]^{12-}$ -Anions, das isoliert oder auch als Baueinheit in dreidimensionalen Netzen sehr häufig anzutreffen ist (vgl. Abschn. 3.7.3. - 3.7.5 dieser Arbeit und Rao & Raveau, 1998).



**Abbildung 3.40**  $\text{M}^3\text{M}^2\text{O}(\text{PO}_4)_6$ . Projektionen der Kristallstruktur entlang  $[0\ 0\ 1]$  (a) und  $[1\ 0\ 0]$  (b). .  
Dunkelgrau:  $[\text{M}^3\text{O}_6]$ ; mittelgrau:  $[\text{M}^2\text{O}_7]$ -Gruppen; hellgrau:  $[\text{PO}_4]$ .



**Abbildung 3.41** Strukturelle Verwandtschaft verschiedener Silicophosphate zur Struktur von  $\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_3$ . Projektionen der Kristallstrukturen entlang  $[0\ 0\ 1]$  (jeweils oben) und senkrecht dazu. Dunkelgrau:  $[\text{MO}_6]$ ; mittelgrau:  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ -Gruppen; hellgrau:  $[\text{PO}_4]$ .

Eine Möglichkeit zur Abstrahierung bei der Beschreibung der Kristallchemie von sehr vielen Silicophosphaten bietet die offensichtliche Verwandtschaft der entsprechenden Strukturen zu der von  $\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_3$  (Leclaire, Borel, Grandin & Raveau, 1989; vgl. Abb. 3.41).

Dieser Strukturtyp wird auch von vielen wasserfreien Sulfaten  $\text{M}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Cr}, \text{Fe}$ ) angenommen (vgl. z. B. Dahmen & Gruehn, 1993; Krause & Gruehn, 1995) und bildet die Grundlage der Struktur von  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (Hagman & Kierkegaard, 1968), die bei entsprechender Modifizierung [z.B.:  $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{PO}_4)(\text{SiO}_4)_2$  (Goodenough, Hong & Kafalas, 1976)] zum Natirumionenleiter "NASICON" wird. Die Strukturen in Abb. 3.41 lassen sich offensichtlich in Schichten aus  $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern zerlegen, wobei die Phosphoratome innerhalb dieser Schichten die Positionen einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung einnehmen. Eine Besonderheit stellt der  $\text{MP}_3\text{SiPO}_{11}$ -Strukturtyp dar, in dem nicht  $[\text{PO}_4]$  sondern  $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Gruppen die "dichteste Packung" bilden. In den hier beschriebenen Silicophosphaten liegt immer eine Stapelfolge ABABABAB... entsprechend einer hexagonal-dichtesten Packung der Phosphateinheiten ( $[\text{PO}_4]$  oder  $[\text{P}_2\text{O}_7]$ ) vor. Durch unterschiedliche Besetzung der Oktaederlücken mit Übergangsmetallkationen und  $(\text{Si}_2\text{O})$ -Einheiten entstehen die verschiedenen Strukturen. Dabei fällt auf, daß in den Strukturtypen  $\text{MP}_3\text{SiO}_{11}$ ,  $\text{M}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ ,  $\text{M}_3\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6$  und  $\text{MP}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$  ausschließlich lineare Disilicatgruppen ( $\angle(\text{Si},\text{O},\text{Si}) = 180^\circ$ ) vorliegen.

Es bleibt noch zu klären, wie weit sich auch komplizierter zusammengesetzte Silicophosphate, die neben Übergangsmetallen auch noch Alkali- und/oder Erdalkalimetalle enthalten, dem beschriebenen Aufbauschema folgen.

### 3.8 Bindungsverhältnisse innerhalb des Phosphatanions

Während der Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit wurde eine Reihe von Phosphaten mit unterschiedlichen Gegenkationen und variierendem Kondensationsgrad der  $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder zweifelsfrei charakterisiert (Tabelle 3.5). Die tabellarische Zusammenstellung ist zwar nicht vollständig, erlaubt aber trotzdem einige verallgemeinernde Aussagen zu den Bindungsverhältnissen und deren Variabilität innerhalb des Phosphatanions.

In den Strukturen der verschiedenen **Orthophosphate** wird die große Variabilität der  $[\text{PO}_4]$ -Gruppe bezüglich radialer und angularer Verzerrung deutlich. Es werden Bindungslängen  $d(\text{P}-\text{O})$  zwischen 1,46 und 1,61 beobachtet. Die Winkel  $\angle(\text{O}, \text{P}, \text{O})$  variieren ebenfalls in einem vergleichsweise weiten Bereich ( $94,5^\circ - 116,7^\circ$ ). Die extremen Werte für  $d(\text{P}-\text{O})$  und  $\angle(\text{O}, \text{P}, \text{O})$  sind das Ergebnis der ungewöhnlichen Kantenverknüpfung eines  $[\text{PO}_4]$ -Tetraeders mit einem  $[\text{MO}_x]$ -Polyeder in  $\text{Cu}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_4$  bzw. im Strukturtyp von  $\alpha\text{-CrPO}_4$  (vgl. Abschn. 3.4.1). In den Oxidphosphaten und weiteren Orthophosphaten dieser Arbeit sind die Abweichungen vom mittleren Abstand  $d_{\text{av}}(\text{P}-\text{O}) = 1,52 \text{ \AA}$  (van Wazer, 1958) und vom Tetraederwinkel ( $109,47^\circ$ ) meist geringer. Eine Verlängerung von  $d(\text{P}-\text{O})$  folgt im allgemeinen bei Koordination des Sauerstoffatoms durch hochgeladene Gegenkationen ( $\text{M}^{4+}$ ,  $\text{M}^{5+}$ ) oder durch mehr als einen weiteren Bindungspartner neben  $\text{P}^{5+}$ . So kann in  $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$  zwischen Abständen  $d(\text{P}-\text{O}) > 1,54 \text{ \AA}$  und solchen mit  $d(\text{P}-\text{O}) < 1,54 \text{ \AA}$  unterschieden werden. Für die an den kürzeren Bindungen beteiligten Sauerstoffatome werden effektive Koordinationszahlen (ECoN) kleiner als 2,5 berechnet, während sich für die Sauerstoffatome mit längerer Bindung zum Phosphor  $\text{ECoN}(\text{O}^{2-}) > 2,5$  ergibt. Im Sinne von Bindungslänge-Bindungsstärke Betrachtungen (O'Keeffe, 1992) gleicht eine starke (kurze) P–O Bindung geringe Wechselwirkungen des betreffenden Sauerstoffatoms zu den Gegenkationen aus. Entsprechendes gilt für den umgekehrten Fall einer schwachen P–O Bindung, die durch starke Wechselwirkungen mit den Gegenkationen kompensiert wird. Die Interpretation, das "Verständnis", der radialen Verzerrung von Phosphatgruppen kann halb-quantitativ mittels ECoN wie auch anhand von Bindungslänge-Bindungsstärke Betrachtungen erfolgen. Allerdings sollten beide Konzepte nicht überstrapaziert werden.

Die Zusammenstellung in Tabelle 3.5 zeigt, daß eine starke radiale Verzerrung der Phosphatgruppen immer von starker angularer Deformation begleitet ist.  $[\text{PO}_4]$ -Gruppen mit

vier ähnlich langen Abständen P–O können allerdings ebenfalls von  $109,47^\circ$  abweichende Winkel aufweisen als Resultat von Gitterspannungen [vgl.  $\beta$ - $V_2O(PO_4)$ ]. Eine Korrelation der Bindungswinkel  $\angle(O, P, O)$  in kristallinen Phosphaten mit der Länge der beteiligten Bindungen [VSEPR-Modell, Gillespie-Nyholm-Regeln (Gillespie & Hargittai, 1991)] ist aber nur mit Einschränkungen möglich.

**Tabelle 3.5** Übersicht der Bindungsabstände  $d(P-O)$  und Winkel  $\angle(O, P, O)$  in Phosphaten mit unterschiedlichem Kondensationsgrad der  $[PO_4]$ -Gruppen. Aufgeführt sind nur Daten aus eigenen Strukturverfeinerungen.  $O_T$  terminale Sauerstoffatome;  $O_B$  Brückensauerstoffatome zwischen zwei Phosphoratomen. Bei einer Reihe isotyper Verbindungen beziehen sich die Abstände auf das fett gedruckte Element.

Verbindung	$d(P-O)$ [Å]	$\angle(O, P, O)$ [°]
<b>Oxid- u. Orthophosphate</b>		
$\beta$ - $V_2O(PO_4)$ <sup>1)</sup>	1,518 (4x)	107,7 bis 113,1
$Ti_5O_4(PO_4)_4$ <sup>2)</sup>	1,505 bis 1,566	107,0 bis 111,2
$NbPO_{5,8}$ <sup>3)</sup>	1,46 bis 1,57	100,4 bis 116,3
$NbOPO_4$ <sup>3)</sup>	1,523 bis 1,525	109,3 bis 110,0
$Mn_3(PO_4)_2$ <sup>4)</sup>	1,491 bis 1,578	103,9 bis 115,2
$Cr_3(PO_4)_2$ <sup>5)</sup>	1,509 bis 1,571	107,1 bis 114,4
$Cr_7(PO_4)_6$ <sup>6)</sup>	1,474 bis 1,566	105,1 bis 113,0
$Cu_3In_2(PO_4)_4$ <sup>7)</sup>	1,508 bis 1,579	98,3 bis 116,5
$M_3Cr_4(PO_4)_6$ <sup>7)</sup>	1,485 bis 1,564	104,7 bis 114,4
(M = Mg, Cr, Co, Ni, Cu, <b>Zn</b> )		
$M_3In_4(PO_4)_6$ <sup>7)</sup>	1,499 bis 1,579	105,7 bis 115,3
(M = Mg, Co, Ni, <b>Zn</b> )		
$TiPO_4$ <sup>8)</sup>	1,522 u. 1,557 (je 2x)	108,6 bis 112,3
$VPO_4$ <sup>8)</sup>	1,508 u. 1,566 (je 2x)	108,5 bis 113,7
$\alpha$ - $CrPO_4$ <sup>9)</sup>	1,495 bis 1,594	95,2 bis 116,7
$RhPO_4$ <sup>10)</sup>	1,490 bis 1,611	94,5 bis 114,3
<b>Diphosphate</b>		
$\alpha$ - $Cr_2P_2O_7$ <sup>4)</sup>	1,457 bis 1,560 für $O_T$ 1,568 bis 1,619 für $O_B$	100,0 bis 115,9
$\sigma$ - $Ni_2P_2O_7$ <sup>4)</sup>	1,523 bis 1,532 für $O_T$ 1,559 für $O_B$	105,3 bis 113,9

Fortsetzung von Tabelle 3.5

$(\text{Hg}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$ <sup>11)</sup>	1,497 u. 1,546 für $\text{O}_\text{T}$ 1,623 für $\text{O}_\text{B}$	102,2 bis 115,8
$\text{Hg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ <sup>11)</sup>	1,504 bis 1,566 für $\text{O}_\text{T}$ 1,611 u. 1,596 für $\text{O}_\text{B}$	101,0 bis 114,3
$\text{Cr}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ <sup>12)</sup>	1,470 bis 1,560 für $\text{O}_\text{T}$ 1,586 bis 1,593 für $\text{O}_\text{B}$	102,3 bis 115,1
$\text{M}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ <sup>13)</sup>	1,483 bis 1,568 für $\text{O}_\text{T}$	98,5 bis 118,1
(M = Mn, Co, Ni, Cu)	1,591 u. 1,593 für $\text{O}_\text{B}$	
$\text{GeP}_2\text{O}_7$ <sup>14)</sup>	1,505 bis 1,521 für $\text{O}_\text{T}$ 1,588 u. 1,601 für $\text{O}_\text{B}$	102,6 bis 115,1

**Metaphosphate**

$\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ <sup>15)</sup>	1,458 bis 1,514 für $\text{O}_\text{T}$ 1,586 bis 1,596 für $\text{O}_\text{B}$	101,5 bis 119,8
$\text{Fe}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ A-Typ <sup>16)</sup>	1,472 u. 1,487 für $\text{O}_\text{T}$ 1,586 bis 1,597 für $\text{O}_\text{B}$	104,0 bis 119,8
$\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$ C-Typ <sup>16)</sup>	1,466 bis 1,495 für $\text{O}_\text{T}$ 1,565 bis 1,597 für $\text{O}_\text{B}$	98,5 bis 119,7
$\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ C-Typ <sup>10)</sup>	1,471 bis 1,488 für $\text{O}_\text{T}$ 1,563 bis 1,595 für $\text{O}_\text{B}$	100,1 bis 120,6
$\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ C-Typ <sup>7)</sup>	1,475 bis 1,497 für $\text{O}_\text{T}$ 1,571 bis 1,602 für $\text{O}_\text{B}$	99,2 bis 119,3

**Ultraposphate**

$\text{CuP}_4\text{O}_{11}$ <sup>17)</sup>	sekundäre $[\text{PO}_4]$ : 1,460 bis 1,472 für $\text{O}_\text{T}$ ; 1,596 bis 1,622 für $\text{O}_\text{B}$	$\angle(\text{O}_\text{B}, \text{P}, \text{O}_\text{B}) \approx 100^\circ$ $\angle(\text{O}_\text{T}, \text{P}, \text{O}_\text{T}) \approx 121^\circ$
	tertiäre $[\text{PO}_4]$ : 1,438 bis 1,444 für $\text{O}_\text{T}$ ; 1,541 bis 1,587 für $\text{O}_\text{B}$	$\angle(\text{O}_\text{B}, \text{P}, \text{O}_\text{B}) \approx 103^\circ$ $\angle(\text{O}_\text{B}, \text{P}, \text{O}_\text{T}) \approx 114^\circ$
$\text{FeP}_4\text{O}_{11}$ <sup>11)</sup>	sekundäre $[\text{PO}_4]$ : 1,454 bis 1,481 für $\text{O}_\text{T}$ ; 1,600 bis 1,634 für $\text{O}_\text{B}$	$\angle(\text{O}_\text{B}, \text{P}, \text{O}_\text{B}) \approx 100^\circ$ $\angle(\text{O}_\text{T}, \text{P}, \text{O}_\text{T}) \approx 123^\circ$
	tertiäre $[\text{PO}_4]$ : 1,432 bis 1,451 für $\text{O}_\text{T}$ ; 1,534 bis 1,582 für $\text{O}_\text{B}$	$\angle(\text{O}_\text{B}, \text{P}, \text{O}_\text{B}) \approx 104^\circ$ $\angle(\text{O}_\text{B}, \text{P}, \text{O}_\text{T}) \approx 115^\circ$

<sup>1</sup> (Glaum & Gruehn, 1989), <sup>2</sup> (Reinauer & Glaum, 1998; Reinauer, 1998), <sup>3</sup> (Kaiser et al., 1994), <sup>4</sup> (Gerk, 1996), <sup>5</sup> (Glaum & Schmidt, 1997; Schmidt, 1998), <sup>6</sup> (Glaum, 1993), <sup>7</sup> (Gruß, 1998), <sup>8</sup> (Glaum & Gruehn, 1992), <sup>9</sup> (Glaum, Gruehn & Möller, 1986), <sup>10</sup> (Rittner & Glaum, 1994), <sup>11</sup> (Weil, 1998), <sup>12</sup> (Glaum, 1992), <sup>13</sup> (Glaum & Schmidt, 1995; Glaum, 1996), <sup>14</sup> (Kaiser & Glaum, 1994), <sup>15</sup> (Blum, 1998), <sup>16</sup> (Anissimova & Glaum, 1998), <sup>17</sup> (Glaum, Weil & Özalp, 1996).

Die Geometrie der  $[\text{PO}_4]$ -Gruppen, besser der  $[\text{PO}_{3/1}\text{O}_{1/2}]$ -Einheiten, in **Diphosphaten** ist weniger flexibel als die in Orthophosphaten. Neben den drei Bindungen zu den terminalen Sauerstoffatomen wird immer eine vergleichsweise lange Bindung mit  $d(\text{P}-\text{O}_\text{B})$  zwischen 1,58 und 1,61 Å zum verbrückenden Sauerstoffatom  $\text{O}_\text{B}$  beobachtet. Es fällt auf, daß mit steigender Oxidationsstufe und sinkender Koordinationszahl des Gegenkations der Unterschied zwischen den Abständen zu terminalen und verbrückenden Sauerstoffatomen innerhalb einer Diphosphatgruppe geringer wird. Der Winkel  $\angle(\text{O}_\text{B}, \text{P}, \text{O}_\text{T})$  ist etwas gegenüber dem Tetraederwinkel verringert, während die Winkel  $\angle(\text{O}_\text{T}, \text{P}, \text{O}_\text{T})$  zwischen den terminalen Sauerstoffatomen etwas aufgeweitet sind. Diese Beobachtung entspricht den Erwartungen nach dem VSEPR-Modell. Es muß aber auch hier betont werden, daß häufig Abweichungen der Bindungswinkel von den Gillespie-Nyholm-Regeln, bedingt durch Gittereffekte auftreten.

Bei den **Metaphosphaten** wird eine ganz klare Differenzierung zwischen den Abständen zu terminalen (ca. 1,485 Å) bzw. verbrückenden (1,59 Å) Sauerstoffatomen gefunden. Die Bindungslängen innerhalb der beiden Gruppen streuen nur in einem sehr kleinen Bereich. Eine ähnliche Situation wird auch für die Abstände innerhalb der sekundären Phosphatgruppen in den **Ultraposphaten**  $\text{MP}_4\text{O}_{11}$  gefunden. Im Mittel sind die Abstände zu terminalen Sauerstoffatomen aber noch 0,02 Å kürzer und zu den verbrückenden Sauerstoffatomen ca. 0,02 Å länger als in den Metaphosphaten. Die kürzesten Abstände  $d(\text{P}-\text{O})$  überhaupt, werden in den tertiären Phosphatgruppen der Ultraposphate gefunden. Hier beträgt  $d(\text{P}-\text{O}_\text{T}) \approx 1,44$  Å. Gleichzeitig sind die Abstände zwischen Phosphor und den verbrückenden Sauerstoffatomen der tertiären Phosphatgruppen vergleichsweise kurz mit 1,54 bis 1,59 Å. Die Bindungswinkel innerhalb der sekundären und tertiären Phosphatgruppen der Ultraposphate folgen dem VSEPR-Modell. Die stereochemische Situation innerhalb der sekundären  $[\text{PO}_4]$ -Gruppen ist somit der in  $\text{SO}_2\text{F}_2$  bzw. im  $\text{PO}_2\text{F}_2^-$  vergleichbar. Tertiäre  $[\text{PO}_4]$ -Gruppen verhalten sich ähnlich wie  $\text{POF}_3$ .

Es ist erstaunlich, daß der in der Literatur beschriebene, für molekulare Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen abgeleitete, empirische Zusammenhang (Robinson, 1963) zwischen der Frequenz der asymmetrischen Valenzschwingung  $\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O})$  und  $d(\text{P}-\text{O})$  auch in guter Näherung für Phosphatanionen im Festkörper gilt [vgl. (Anita Schmidt, 1998; Gruß, 1998; Weil, 1999)].

$$\log k(\text{P}-\text{O}) = -8,0 \log d(\text{P}-\text{O}) + 7,30 \quad (3.4)$$

$$k(\text{P}-\text{O}) = 4 \cdot \pi^2 \cdot \mu(\text{P}-\text{O}) \cdot c^2 \cdot \nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O})^2 = 0,6216 \cdot \nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O})^2 \quad (3.5)$$