

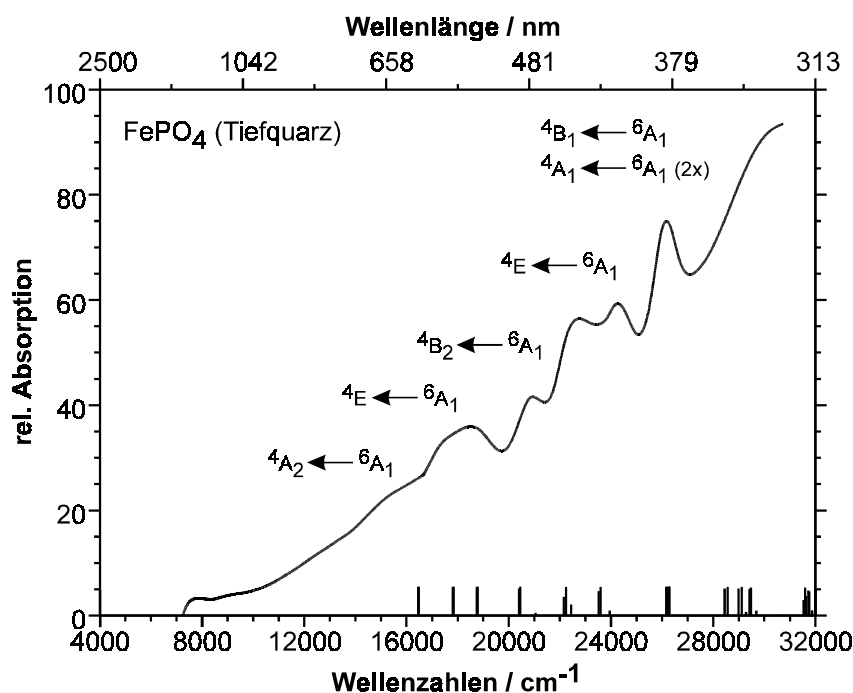


Abbildung 4.20 Elektronenspektrum von FePO₄. Messung (Gi) bei 295 K. Die Striche am unteren Rand markieren die berechneten Übergänge. Termsymbole beziehen sich auf [FeO₄] mit D_{2d} Symmetrie.

Tabelle 4.7 Beobachtete und mit CAMMAG berechnete d-d Übergänge für VPO₄ (ein [VO₆] in der asymmetrischen Einheit), β-CrPO₄ (ein [CrO₆]), α-CrPO₄ (zwei [CrO₆]) und FePO₄ (ein [FeO₄]). Vgl. zur Parametrisierung Tabelle 4.8.

Verbindung	beobachtete d-d Übergänge [cm ⁻¹]	berechnete d-d Übergänge [cm ⁻¹]
VPO ₄ ¹⁾ (Pulver: braun)	13650, 13850 ³ E _g ← ³ E _g 15850, 16100 ³ B _{2g} ← ³ E _g 19000, 19100 ³ A _{2g} (P) ← ³ E _g	13460 - 14540 ³ E _g ← ³ E _g 16120 ³ B _{2g} ← ³ E _g 18960 ³ A _{2g} (P) ← ³ E _g
β-CrPO ₄ ¹⁾ (Pulver: grau-braun)	15100, ⁴ B _{2g} ← ⁴ B _{1g} , ⁴ E _g ← ⁴ B _{1g} 20800, ⁴ E _g ← ⁴ B _{1g} 25000, ⁴ A _{2g} ← ⁴ B _{1g}	14770 - 15360 ⁴ B _{2g} ← ⁴ B _{1g} , ⁴ E _g ← ⁴ B _{1g} 20550 - 22060 ⁴ E _g ← ⁴ B _{1g} 25330 ⁴ A _{2g} ← ⁴ B _{1g}
α-CrPO ₄ ²⁾ (Pulver: grün)	14500, 15800, 16800 ⁴ T _{2g} ← ⁴ A _{2g} 19900, 22000, 24500 ⁴ T _{1g} (F) ← ⁴ A _{2g}	Cr2: 14573 bis 16827, ⁴ T _{2g} ← ⁴ A _{2g} 20353 bis 25387, ⁴ T _{1g} (F) ← ⁴ A _{2g} Cr1: 15075 bis 16675, ⁴ T _{2g} ← ⁴ A _{2g} 22818 bis 24037, ⁴ T _{1g} (F) ← ⁴ A _{2g}
FePO ₄ ³⁾ (Pulver: beige)	15400 ⁴ A ₁ ← ⁶ A ₁ 17400, 18700 ⁴ E ← ⁶ A ₁ 20800 ⁴ B ₂ ← ⁶ A ₁ 22600, 24300 ⁴ E ← ⁶ A ₁ 26200 ⁴ A ₁ (G) 2x, ⁴ B (G) ← ⁶ A ₁ (30000 ⁴ A ₁ (D) 2x, ⁴ B ₁ (D) ← ⁶ A ₁)	16460 ⁴ A ₁ ← ⁶ A ₁ 17820, 18770 ⁴ E ← ⁶ A ₁ 20435 ⁴ B ₂ ← ⁶ A ₁ 22200, 23570 ⁴ E ← ⁶ A ₁ 26250 ⁴ A ₁ (G) 2x, ⁴ B (G) ← ⁶ A ₁ 28500 - 29500 ⁴ A ₁ (D) 2x, ⁴ B ₁ (D) ← ⁶ A ₁

¹⁾ Termsymbole für D_{4h} Symmetrie der [MO₆]; ²⁾ Termsymbole für O_h Symmetrie der [CrO₆]. ³⁾ Termsymbole für D_{2d} Symmetrie der [FeO₄].

Selbst Kristalle des Eisen(III)-orthophosphats aus chemischen Transportexperimenten (1100 → 1000°C; 1 atm Cl₂ bei RT als Transportmittel) sind gelb. Die Modellierung des Elektronenspektrums von Fe³⁺ in **FePO₄** gelingt im Rahmen des AOM durch Variation von e_{σ} und B bei Annahme von C/B = 4,73. Dieser Wert entspricht dem von gasförmigem Fe³⁺ (Sutton, 1965) und ist nur geringfügig kleiner als C/B = 5,0, dem Verhältnis das bei der Auswertung von Ligandenfeld-Spektren von Granaten mit Fe³⁺ in tetraedrischer Koordination erhalten wurde (Köhler & Amthauer, 1979). Eine Zusammenstellung der verwendeten Parameter gibt Tabelle 4.8.

Tabelle 4.8 AOM Parameter zur Modellierung der d-d Übergänge in den Orthophosphaten MPO₄, M = V, Cr, Fe, mit CAMMAG.

Verbindung	d(M–O) [Å]	B, C [cm ⁻¹] ¹⁾	e_{σ} [cm ⁻¹] ²⁾	e_{π} [cm ⁻¹] ³⁾
VPO ₄ ⁴⁾	1,93 (2x), 2,08 (4x) ⁵⁾	690, 3300	9300, 6361	2325, 1590 ($e_{\pi, y}$) 2325, 1018 ($e_{\pi, x}$)
α -CrPO ₄ ⁶⁾	Cr1O ₆ : 1,96 (2x), 1,98 (4x); Cr2O ₆ : 1,94 (2x), 1,99 (2x), 2,00 2x) ⁷⁾	736, 2723	Cr1O ₆ : 7943, 7474 Cr2O ₆ : 7800, 6957, 6653	Cr1O ₆ : 1985, 1866 ($e_{\pi, y}$), 1985, 1199 ($e_{\pi, x}$) Cr2O ₆ : 1950, 1739, 1661 ($e_{\pi, y}$), 1950, 174, 166 ($e_{\pi, x}$)
β -CrPO ₄ ⁴⁾	1,93 (2x), 2,03 (4x) ⁸⁾	736, 2723	8800, 6781	2200, 1695 ($e_{\pi, y}$) 2200, 1085 ($e_{\pi, x}$)
FePO ₄ ⁹⁾	1,85 (2x); 1,86 (2x) ⁹⁾	782, 3697 ¹⁰⁾	13500, 12150	3375, 3038

¹⁾ Bis auf FePO₄ wurde $\beta = B/B_0 = 0,8$ angenommen. Das Verhältnis C/B entspricht dem des freien Ions (Figgis, 1986). ²⁾ Die e_{σ} sind proportional $d(M-O)^{-5,0}$. ³⁾ Es wurde verwendet $e_{\pi, y} = 0,25 \cdot e_{\sigma}$. Für Sauerstoff mit C.N. = 2 wurde $e_{\pi, x} = e_{\pi, y}$ verwendet. Bei höheren Koordinationszahlen wurde $e_{\pi, x} < e_{\pi, y}$ verwendet. ⁴⁾ Die Koordination der M³⁺ in den isotypen VPO₄ und β -CrPO₄ kann als [MO₂O_{4/2}] beschrieben werden, mit C.N. = 2 für die beiden terminalen O²⁻ und C.N. = 3 für die verbrückenden. ⁵⁾ (Glaum & Gruehn, 1992) ⁶⁾ Zwei kristallographisch unterschiedliche Cr³⁺, Symmetrie von [Cr1O₆]: D_{2h}, [Cr2O₆] nahe C_{2v}, ⁷⁾ (Glaum, Gruehn & Möller, 1986). ⁸⁾ (Attfield, Battle & Cheetham, 1985) ⁹⁾ (Ng & Clavo, 1975), ¹⁰⁾ B durch Anpassung an das Spektrum, C/B = 4,73.

4.7 UV/vis-Spektren der Diphosphate $M_4(P_2O_7)_3$ ($M = V, Cr, Fe$) und der Silicophosphate $M_4P_6Si_2O_{25}$ ($M = V, Cr$)

Die Diphosphate $M_4(P_2O_7)_3$ mit $M = V, Cr, Fe$ sowie die Silicophosphate $M_4P_6Si_2O_{25}$ mit $M = V, Cr$ enthalten $[MO_6]$ -Oktaeder, die über eine Oktaederfläche zu Dimeren $[M_2O_9]$ verknüpft sind (vgl. $Ti_4P_6Si_2O_{25}$, Abschn. 4.4). Dieses Verknüpfungsmuster der $[MO_6]$ führt zu deutlich unterschiedlichen Farben der Verbindungen mit V^{3+} und Cr^{3+} als bei den entsprechenden Tris(metaphosphaten) und den Orthophosphaten. Andererseits gleichen sich die Farben der jeweiligen Diphosphate und Silicophosphate nahezu vollständig. Der starke Einfluß der Verknüpfung der $[MO_6]$ (der Koordination der Oxidionen) auf die Farbe der Verbindungen ist auch hier offensichtlich. In den Abb. 4.21 bis 4.23 sind die Elektronenspektren dargestellt.

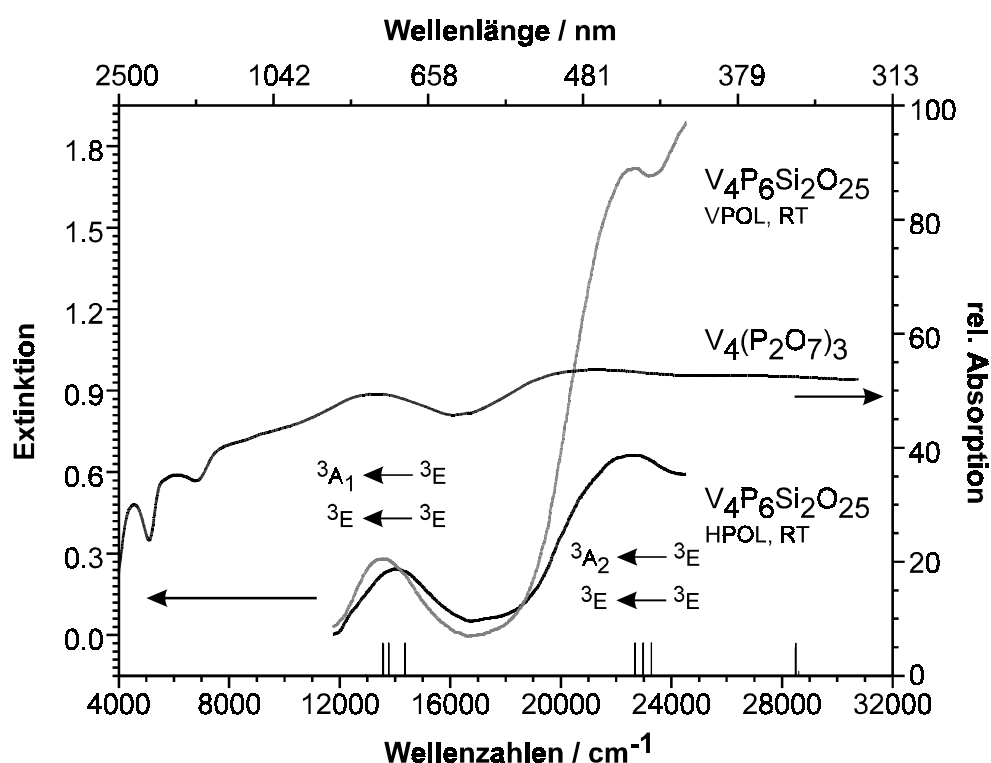


Abbildung 4.21 Elektronenspektren von $V_4(P_2O_7)_3$ (Remissionsmessung, Gi) und $V_4P_6Si_2O_{25}$ (Einkristallmessung, Can) bei 295 K. VPOL: Polarisation entlang der kristallographischen c-Achse ($\sim //$ Verbindungslinie M–M in den Dimeren), HPOL: Polarisation senkrecht zur kristallographischen c-Achse. Die Striche am unteren Rand markieren die berechneten Übergänge. Termsymbole beziehen sich auf $[MO_6]$ mit C_{3v} Symmetrie.

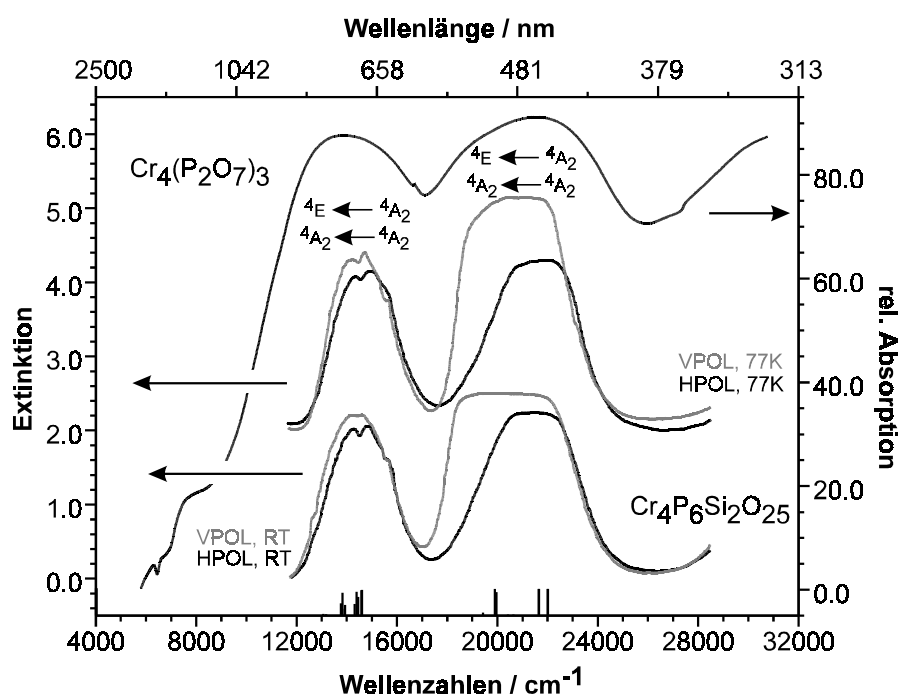


Abbildung 4.22 Elektronenspektren von $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ (Remissionsmessung, 295K, Gi) und $\text{Cr}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ (Einkristallmessung, 295 K und 77 K, Can). VPOL: Polarisation entlang der kristallographischen c-Achse ($\sim //$ Verbindungslinie M–M in den Dimeren), HPOL: Polarisation senkrecht zur kristallographischen c-Achse. Die Striche am unteren Rand markieren die berechneten Übergänge. Termsymbole beziehen sich auf $[\text{MO}_6]$ mit C_{3v} Symmetrie.

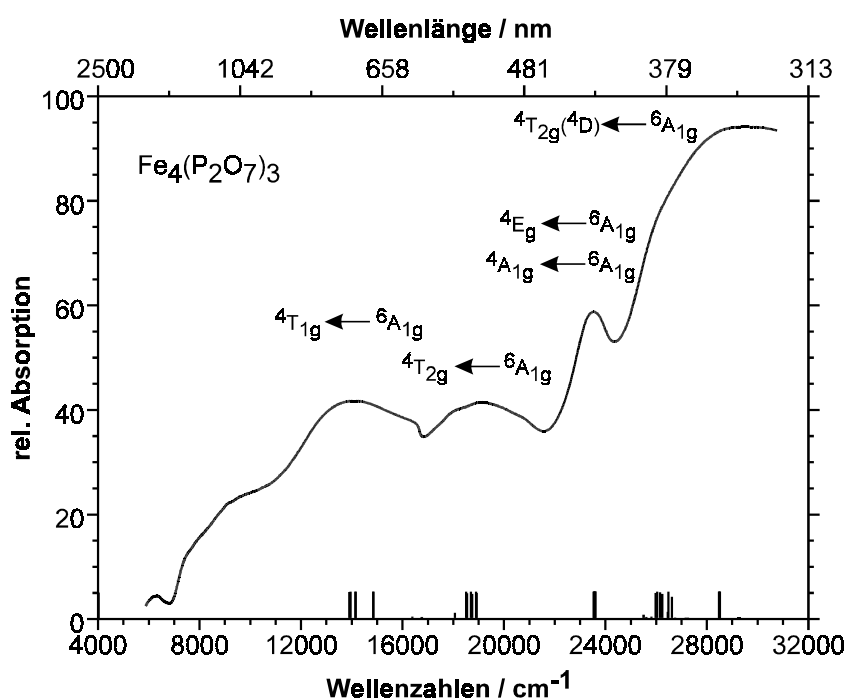


Abbildung 4.23 Elektronenspektrum von $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ (Remissionsmessung, 295K, Gi). Die Striche am unteren Rand markieren die berechneten Übergänge. Termsymbole beziehen sich auf $[\text{MO}_6]$ mit O_h Symmetrie.

Bei der Modellierung der beobachteten Absorptionsspektren ergibt sich für die fünf Verbindungen allerdings ein Problem aus den unbefriedigenden, bzw. überhaupt noch nicht durchgeführten Kristallstrukturverfeinerungen. Angaben liegen vor für $V_4(P_2O_7)_3$ (Palkina et al., 1985), $Fe_4(P_2O_7)_3$ (Ijjaali, 1990) und $V_4P_6Si_2O_{25}$ (vgl. Abschn. 3.7.4). Die bisherigen Arbeiten zu den $M_4(P_2O_7)_3$ erscheinen aber sehr unsicher bezüglich der Aussagen zur Geometrie der $[M_2O_9]$ -Dimere. Kristalle von $Cr_4(P_2O_7)_3$ zeigen lamellares Wachstum, das eigenen strukturellen Untersuchungen zufolge unvermeidbar zu einer Viellingsbildung führt. Für die Modellierung der Elektronenspektren von $V_4(P_2O_7)_3$, $V_4P_6Si_2O_{25}$, $Cr_4(P_2O_7)_3$, $Cr_4P_6Si_2O_{25}$ und $Fe_4(P_2O_7)_3$ wurde deshalb die Koordinationsgeometrie des Oktaeders $[VO_6]$ aus $V_4P_6Si_2O_{25}$ zugrundegelegt. Die beiden Oktaeder $[VO_6]$ und $[V_2O_6]$ der $[V_2O_9]$ -Gruppe im Silicophosphat sind zwar nicht symmetrieäquivalent, unterscheiden sich in ihrer Geometrie jedoch kaum. Ebenso zeigen die Dimere $[M_2O_9]$ in den $M_4P_6Si_2O_{25}$ und $M_4(P_2O_7)_3$ sehr ähnliche Abstände und Bindungswinkel, soweit die unsicheren Strukturverfeinerungen zum gegenwärtigen Zeitpunkt überhaupt eine Aussage zulassen.

$V_4P_6Si_2O_{25}$ und $V_4(P_2O_7)_3$. Die Ähnlichkeit des visuellen Farbeindrucks wird durch die Elektronenspektren des Silicophosphats und des Diphosphats bestätigt. Das Remissionsspektrum von pulverförmigem $V_4(P_2O_7)_3$ ist zwar schlecht aufgelöst, die Bandenlage gleicht aber der in den Einkristallspektren $V_4P_6Si_2O_{25}$. Letztere zeigen für die unterschiedlichen Polarisationsrichtungen sogar eine leichte Aufspaltung ($\sim 1000\text{cm}^{-1}$) des $^3T_{2g}$ -Zustandes ($\rightarrow ^3A_1$ u. 3E) durch die trigonale Verzerrung der $[VO_6]$ -Oktaeder. Mit Werten für B , C und ξ , die jeweils 80% des Wertes des freien Ions betragen und Berücksichtigung der anisotropen π -Wechselwirkung der verbrückenden Sauerstoffatome ($e_{\pi,x} = 0,05 \cdot e_\sigma$) gelingt bei Wahl von $e_{\sigma,\max} = 8570\text{ cm}^{-1}$ ($d(V-O)_{\min} = 1,93\text{ \AA}$, $e_\sigma \sim d^{-5}$) die Modellierung der beobachteten Spektren (vgl. Abb. 4.21). Dabei zeigt sich, daß die Aufspaltung des $^3T_{2g}$ -Zustandes in den Modellrechnungen direkt mit der Anisotropie der π -Wechselwirkung zwischen V^{3+} und den verbrückenden O^{2-} zusammenhängt. Bei $e_{\pi,x} = 0$ ($e_{\pi,y} = 0,25 \cdot e_\sigma$) beträgt die Aufspaltung 1500 cm^{-1} ; bei $e_{\pi,x} = e_{\pi,y} = 0,25 \cdot e_\sigma$ (isotrope π -Wechselwirkung) verringert sich die Aufspaltung auf 500 cm^{-1} .

$Cr_4P_6Si_2O_{25}$ und $Cr_4(P_2O_7)_3$. Wie bei den Vanadiumverbindungen ähneln sich auch die Spektren von Diphosphat und Silicophosphat des dreiwertigen Chroms sehr. Obwohl die Dynamik des verwendeten Einkristallspektrometers nicht ausreichte, um die zum Übergang

${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ gehörende Absorptionsbande korrekt und ohne Abflachung des Maximums wiederzugeben, zeigen die Spektren in den beiden Polarisationsrichtungen eine deutliche Aufspaltung dieser Bande von ca. 2000 cm^{-1} . Demgegenüber beträgt die Aufspaltung des Übergangs ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ nur ca. 500 cm^{-1} . Auch für die Chrom(III)-verbindungen ist eine Modellierung der beobachteten Spektren im Rahmen des AOM mit guter Übereinstimmung möglich. Die verwendeten Parameter sind Tab. 4.10 zusammengestellt. Wie bei $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ und den Vanadinphosphaten mit $[\text{M}_2\text{O}_9]$ -Baugruppen ist die Berücksichtigung der anisotropen π -Wechselwirkung bei verbrückenden Sauerstoffatomen offenbar entscheidend für die Anpassung der Spektren.

Tabelle 4.9 Beobachtete und mit CAMMAG berechnete d-d Übergänge in Diphosphaten $\text{M}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}$, und Silicophosphaten $\text{M}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$, $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mo}$, (jeweils zwei $[\text{MO}_6]$ -Polyeder in der asymmetrischen Einheit). Vgl. zur Parametrisierung Tabelle 4.10.

Verbindung	beobachtete d-d Übergänge [cm^{-1}] ¹⁾	berechnete d-d Übergänge [cm^{-1}] ²⁾
$\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	13400, ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$	13522 - 14332, ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$
Pulver: braun	21500, ${}^3T_{2g}(\text{P}) \leftarrow {}^3T_{1g}$	22610 - 23230, ${}^3T_{2g}(\text{P}) \leftarrow {}^3T_{1g}$ 28432, ${}^3A_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$
$\text{V}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$	13600, 14200 ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$	siehe $\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$
Pulver: braun	22600, ${}^3T_{2g}(\text{P}) \leftarrow {}^3T_{1g}$	
$\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	14000, ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$	13757 - 14592, ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$
Pulver: rötlich-braun	21500, ${}^4T_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^4A_{2g}$	19888 - 22000, ${}^4T_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^4A_{2g}$
$\text{Cr}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$	14300, ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$	siehe $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$
Pulver: rötlich-braun	19500, 22000 ${}^4T_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^4A_{2g}$	
$\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ³⁾	13800, ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^6A_{1g}$	13851 - 14808, ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^6A_{1g}$
Pulver: farblos	19000, ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^6A_{1g}$	18458 - 18869, ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^6A_{1g}$
	23500, ${}^4A_{1g}, {}^4E_g \leftarrow {}^6A_{1g}$	23480 - 23552, ${}^4A_{1g}, {}^4E_g \leftarrow {}^6A_{1g}$
	(27000, ${}^4T_{2g}({}^4D) \leftarrow {}^6A_{1g}$)	25900 - 28411, ${}^4T_{2g}({}^4D) \leftarrow {}^6A_{1g}$

¹⁾ Termsymbole für O_h Symmetrie der $[\text{MO}_6]$, die tatsächliche Symmetrie der $[\text{MO}_6]$ liegt nahe C_{3v} .

²⁾ In den Modellrechnungen wurde die Koordinationsgeometrie des Polyeders $[\text{V}_2\text{O}_6]$ aus $\text{V}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ zugrundegelegt (Glaum, 1990). Für die Verbindungen mit Vanadium und Chrom wurden die Racah-Parameter und ζ von den jeweiligen Tris(metaphosphaten (vgl. Tab. 4.6) übernommen. Für $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ führte die Verwendung von leicht verringerten Werten für B, C und ζ ($\beta = 0,78$ statt 0,814 für $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$) zu einer besseren Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment.

$Fe_4(P_2O_7)_3$. Mikrokristalline Pulver des Diphosphats sind nahezu farblos mit einem leichten Graustich. Erwartungsgemäß zeigt das Remissionsspektrum (Abb. 4.23) große Ähnlichkeit zu dem von $Fe(PO_3)_3$ (Abb. 4.13). Der Graustich äußert sich offenbar in einem etwas stärkeren Untergrund. Im Unterschied zum Tris(metaphosphat) bei dem die scharfen Übergänge $^4A_{1g} \leftarrow ^6A_{1g}$ und $^4E_g \leftarrow ^6A_{1g}$ bei 24500 cm^{-1} beobachtet werden, sind diese bei $Fe_4(P_2O_7)_3$ um 1000 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Gleiches gilt für den im Anstieg zum Ultravioletten hin kaum noch aufgelösten Übergang $^4T_{2g}(D) \leftarrow ^6A_{1g}$. Für die beiden Übergänge $^4T_{1g} \leftarrow ^6A_{1g}$ und $^4T_{2g} \leftarrow ^6A_{1g}$ ist kein signifikanter Unterschied in den Bandenlagen von Tris(metaphosphat) und Diphosphat feststellbar.

Tabelle 4.10 AOM Parameter zur Modellierung der d-d Übergänge in Diphosphaten $M_4(P_2O_7)_3$, $M = V, Cr, Fe$, und Silicophosphaten $M_4P_6Si_2O_{25}$, $M = V, Cr, Fe, Mo$, mit CAMMAG.

Verbindung	$d(M-O)$ [Å] ¹⁾	B, C [cm^{-1}] ²⁾	e_σ [cm^{-1}] ³⁾	e_π [cm^{-1}] ⁴⁾
$V_4P_6Si_2O_{25}$	1,93; 1,93; 1,95, 2,07; 2,08, 2,08	690, 3300	8570 bis 5879	2142 bis 1466 (y) 2142 bis 291 (x)
$V_4(P_2O_7)_3$				
$Cr_4P_6Si_2O_{25}$		736, 2723	8500 bis 5831	2125 bis 1453 (y) 2125 bis 289 (x)
$Cr_4(P_2O_7)_3$				
$Fe_4(P_2O_7)_3$		700, 3311	7000 bis 4802	1750 bis 1197 (y) 1750 bis 238

¹⁾ Die M^{3+} sind jeweils durch drei terminale und 3 verbrückende O^{2-} koordiniert. Die Punktsymmetrie liegt nahe C_{3v} . Bis auf $V_4P_6Si_2O_{25}$ liegen von den hier untersuchten Verbindungen keine befriedigenden Strukturverfeinerungen vor. In den Modellrechnungen wurde die Koordinationsgeometrie des Polyeders $[V_2O_6]$ aus $V_4P_6Si_2O_{25}$ zugrundegelegt (Glaum, 1990). ²⁾ Für die Verbindungen mit Vanadium und Chrom wurden die Racah-Parameter und ζ von den jeweiligen Tris(metaphosphaten (vgl. Tab. 4.6) übernommen. Für $Fe_4(P_2O_7)_3$ führte die Verwendung von leicht verringerten Werten für B, C und ζ ($\beta = 0,78$ statt $0,814$ für $Fe(PO_3)_3$) zu einer besseren Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment. ³⁾ Die e_σ sind proportional $d(M-O)^{-5}$.

⁴⁾ Weiterhin wurde gesetzt $e_{\pi,y} = 0,25 \cdot e_\sigma$; $e_{\pi,x} = 0,05 \cdot e_\sigma$, wobei der Wert zur Anpassung variiert wurde.

Modellrechnungen im Rahmen des AOM erlauben eine gute Anpassung von beobachteten und berechneten Bandenlagen. Allerdings ist eine geringfügige Reduzierung der Racah-Parameter B und C im Vergleich zu den für $Fe(PO_3)_3$ verwendeten Werten notwendig ($Fe(PO_3)_3$: $B = 835\text{ cm}^{-1}$, $C = 3265\text{ cm}^{-1}$; $Fe_4(P_2O_7)_3$: $B = 800\text{ cm}^{-1}$, $C = 3128\text{ cm}^{-1}$), um die

scharfe Bande bei 23500 cm^{-1} in den Rechnungen korrekt wiederzugeben. In den Modellrechnungen führt die Vergrößerung von e_σ für die Wechselwirkung Fe–O ebenso zu einer Rotverschiebung der Übergänge ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^6A_{1g}$ und ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^6A_{1g}$, wie die Verringerung von $e_{\pi,x}$ (Erhöhung der π -Anisotropie) der verbrückenden Sauerstoffatome. Mit der Wahl von $e_{\pi,x} = 0.05 \cdot e_\sigma$ analog den bereits beschriebenen Diphosphaten und Silicophosphaten und $e_{\sigma,\max}(\text{Fe–O}) = 7000\text{ cm}^{-1}$ ergibt sich die in Abb. 4.23 gezeigte gute Anpassung.

4.8 Diskussion

Wie die vorstehenden Abschnitte zeigen, können die Elektronenspektren von verschiedenen wasserfreien Phosphaten dreiwertiger Übergangsmetalle im Rahmen des Angular Overlap Modells rationalisiert werden. Es ist möglich bei Berücksichtigung eines einfachen Bindungsmodells die unterschiedlichen Farben von Phosphaten eines Übergangsmetalls auf Unterschiede in der Koordinationsgeometrie der $[\text{MO}_x]$ sowie im Koordinationsverhalten von O^{2-} zurückzuführen. Bei den in diesem Abschnitt behandelten Phosphaten äußert sich die Variabilität in den Eigenschaften von O^{2-} als Ligand in einer unterschiedlich stark ausgeprägten Anisotropie im π -Bindungsverhalten. Für Sauerstoff mit K.Z. = 2 ist nach unseren Betrachtungen mit isotropem π -Bindungsverhalten zu rechnen. Verbrückt ein O^{2-} (einer Phosphatgruppe) zwei Übergangsmetalle, so konkurrieren in der Ebene die Orbitale $d_{x^2-y^2}(\text{M1})$ mit einer σ -Bindung und $d_{xy}(\text{M2})$ mit einer π -Bindung um das in der Ebene liegende p-Orbital (p_x). In Abb. 4.9 (S. 129) ist die Vorstellung veranschaulicht. Den Modellvorstellungen folgend wird die π -Bindung in der Ebene (M1, O, M2) durch die Konkurrenz geschwächt. Für die π -Bindung zwischen Metall und Sauerstoff senkrecht zur Ebene (M1, O, M2) wird unverändert $e_{\pi,y} = 0,25 \cdot e_\sigma$ angenommen. Die Anisotropie im π -Bindungsverhalten von verbrückenden O^{2-} konnte für die Titan(III)-phosphate durch ESR-Messungen, die direkt die Aufspaltung des ${}^2T_{2g}$ -Grundzustandes wiedergeben, belegt werden. Insbesondere bei α - und β - CrPO_4 , aber auch bei den Diphosphaten und Silicophosphaten mit $[\text{M}_2\text{O}_9]$ -Baugruppen zeigt sich die anisotrope π -Wechselwirkung auch in ungewöhnlich großen Aufspaltungen einiger Absorptionsbanden verglichen mit den jeweiligen Banden in

den Tris(metaphosphaten). Eine Erklärung dieser Beobachtung alleine durch die radiale und angulare Verzerrung der Koordinationspolyeder weg von der Geometrie des idealen Oktaeders ist mit chemisch plausiblen Bindungsparametern nicht möglich. Bemerkenswert ist der unterschiedliche Einfluß der anisotropen π -Wechselwirkung auf die Aufspaltung einzelner Terme, wie er am Beispiel von β -CrPO₄ ausführlich behandelt wurde (vgl. Anhang A).

Offenbar ist das anhand der Titan(III)-phosphate entwickelte Bindungsmodell zum Verständnis der Absorptionsspektren und der paramagnetischen Suszeptibilitäten auch auf Phosphate anderer dreiwertiger Übergangsmetalle übertragbar. Interessant ist in diesem Zusammenhang auch, daß die e_σ zur Beschreibung der M–O Wechselwirkung mit den Werten Δ_{oct} , wie sie für die Serie der Hexaquo-Komplexe bestimmt wurden, gut korrelieren (Tabelle 4.11). Die Auswertung der Elektronenspektren der wasserfreien Phosphate im Zwei-Parameter-Modell (Δ_{oct} , B) liefert, sofern überhaupt wegen der niedrigen Symmetrie der [MO₆] eine Betrachtung sinnvoll ist, etwas niedrigere Werte für Δ_{oct} als bei den Aquokomplexen.

Tabelle 4.11 Vergleich von e_σ der M(PO₃)₃ und Δ_{oct} der entsprechenden [M(H₂O)₆]³⁺.

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Mo
e_σ [cm⁻¹]¹⁾	8700	7100	7100	7200	6100	14100
Δ_{oct} [cm⁻¹]²⁾	20300	18600	17000	20000	14000	26800

¹⁾ Angegeben sind jeweils die e_σ bei $d(\text{M–O}) = 2,00 \text{ \AA}$. ²⁾ Δ_{oct} entsprechend den Angaben in der Literatur (Lever, 1984; Figgis, 1986).

Das vorliegende Datenmaterial spricht auch für eine Übertragbarkeit der Bindungsparameter für ein Übergangsmetallion in den verschiedenen Phosphaten, sofern die Abhängigkeit $e_s \sim d(\text{M–O})^{-5,0}$ berücksichtigt wird. Für V³⁺ und Cr³⁺ gilt das sicher auch für die Racah-Parameter B und C, für die in den Phosphaten in guter Übereinstimmung mit den beobachteten Elektronenübergängen jeweils 80% der Werte der freien gasförmigen Ionen angenommen wurde. Signifikant ist hier die Abweichung bei der Anpassung des Spektrums von Mo(PO₃)₃, die $\beta = B/B_0 = 0,70$ lieferte, was auf eine höhere Kovalenz der Wechselwirkung des 4d-Metalls mit Sauerstoff im Vergleich zu den frühen 3d-Metallen hindeutet. Auch für die verschiedenen Eisen(III)-phosphate wurden vergleichsweise kleine Racah-Parameter gefunden ($\beta(\text{Fe}(\text{PO}_3)_3) = 0,72$; $\beta(\text{Fe}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}) = 0,69$; $\beta(\text{FePO}_4) = 0,77$). Diese hängen jedoch sehr stark

von der Wahl des Verhältnisses C/B ab. Mit dem Wert $C/B = 4,73$ (Sutton, 1965; Köhler & Amthauer, 1979), der für das gasförmige Fe^{3+} abgeleitet worden ist, ergeben sich bei einer Anpassung der Spektren die genannten Werte. Wählt man jedoch ein Verhältnis $C/B = 4,00$, wie es häufig allgemein angenommen wird, dann ist eine gleich gute Anpassung der Spektren mit nahezu gleichen e_{σ} , bei $\beta \approx 0,80$ möglich. Ungewöhnlich ist bei der hier durchgeführten Auswertung, daß für Fe^{3+} in tetraedrischer Koordination (FePO_4 mit Tiefquarz-Struktur) ein deutlich höherer Wert für β gefunden wird, als für Fe^{3+} in oktaedrischer Koordination.

Für Mn^{3+} in $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ ist eine Anpassung des Spektrums in Modellrechnungen mit den bisher genannten Parametern nur eingeschränkt möglich. Eine deutlich verbesserte Übereinstimmung wird bei Berücksichtigung von ds-Mixing (Smith, 1977; Mackey, McMeeking & Hitchman, 1979; Riley, 1998) erhalten. Die beobachtete Stabilisierung des $d(z^2)$ -Orbitals um ca. 2000 cm^{-1} (vgl. Abschn. 4.5) liegt im Rahmen der Beobachtungen für Cu^{2+} , Fe^{2+} (Mackey, McMeeking & Hitchman, 1979) und Cr^{2+} (Schmidt & Glaum, 1997) und erscheint für die d^4 -Elektronenkonfiguration nicht ungewöhnlich (vgl. auch Abschn. 3.2.5).

Betont werden muß an dieser Stelle auch, daß die verwendeten Modellbetrachtungen nicht in der Lage sind, die Kopplung zwischen Schwingungs- und Elektronenzuständen, sog. "vibronic coupling", zu erfassen. Aufspaltungen von spektralen Banden, sog. niedersymmetrische Komponenten in den Spektren, können also mit diesem Ansatz prinzipiell nur auf die statische Verzerrung der Koordinationsgeometrie bzw. der π -Wechselwirkung zurückgeführt werden.

Trotz verschiedener Einschränkungen sind die Betrachtungen im Rahmen des AOM mit einer begrenzten Parameterzahl offenbar gut geeignet zum Verständnis der Farbe von Phosphaten der Übergangsmetalle. Obwohl die hier untersuchten Phosphate ein einheitliches Bild bezüglich der Parametrisierung liefern sollten die Befunde in zukünftigen Untersuchungen noch auf eine weiter verbreiterte experimentelle Basis gestellt werden. Wünschenswert sind vor allem polarisationsspektroskopische Messungen bei tiefen Temperaturen an kristallographisch gut charakterisierten Phosphaten die nur eine Sorte Metallionen in der asymmetrischen Einheit enthalten. Mit solchen Untersuchungen sollte geklärt werden, ob ähnliche Aussagen wie sie für die M^{3+} getroffen wurden auch für Phosphate zweiwertiger Übergangsmetalle zutreffen. Auch sollte anhand von Tieftemperaturspektren, die häufig auch einige spin-verbotene Übergänge aufweisen die Zahl der beobachteten Übergänge gesteigert werden. Hiermit wäre dann eine unabhängige Überprüfung der Racah-Parameter möglich. Die

ähnlichen Farben von vielen wasserfreien Boraten, Silicaten, Phosphaten und Sulfaten spricht zwar für eine Übertragbarkeit des Bindungsmodells auf andere wasserfreie Oxoverbindungen, bislang liegen aber in dieser Richtung kaum quantitative Experimente vor. Für eine detailliertere Betrachtung wäre es natürlich auch wichtig, die kristallchemischen Gegebenheiten noch genauer zu erfassen, die für die Anisotropie im π -Bindungsverhalten der O^{2-} verantwortlich sind. Hierzu gehören die Abhängigkeit der Anisotropie vom Brückenwinkel $\angle(M1, O, M2)$ sowie die spektroskopische Charakterisierung von Phosphaten und anderen Oxoverbindungen der Übergangsmetalle, die Sauerstoff mit der Koordinationszahl 4 enthalten. Letztere sollten nach den hier angestellten Betrachtungen nur noch sehr schwache π -Bindungen zu den Metallzentren zeigen.

Es sei zum Abschluß dieses Kapitels nochmals betont, daß trotz der vielen noch ausstehenden Untersuchungen das bislang vorliegende experimentelle Material zusammen mit den Modellrechnungen ein konsistentes Bild von der Koordination der M^{3+} in wasserfreien Phosphaten ergeben. Im Rahmen eines einfachen Bindungsmodells ist es bei Kenntnis der Kristallstruktur (Koordinationsgeometrie) und einer begrenzten Zahl von Parametern zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen einem Übergangsmetallzentrum und den O^{2-} möglich, Absorptionsspektren (Farben) zu verstehen. Zumindest für Phosphate sollte bei Kenntnis der Kristallstruktur auch eine präzise Vorhersage der zu erwartenden d-Elektronenniveaus möglich sein.