

Kapitel 6

Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß bei Berücksichtigung einiger einfacher thermochemischer Überlegungen und der daraus folgenden, geschickten Auswahl der experimentellen Bedingungen die Methode des **Chemischen Transports** in vielen Fällen eine Kristallisation und Reinigung wasserfreier Phosphate erlaubt, die über andere Methoden nicht in Form wohlausgebildeter Kristalle zugänglich sind. Insgesamt sind inzwischen etwa 60 wasserfreie Phosphate "transportiert" oder zumindest unter Beteiligung der Gasphase rekristallisiert worden. Besondere Erwähnung verdienen hier die thermisch vergleichsweise labilen Phosphate der Platinmetalle wie RhPO_4 , $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$, $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$ und $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Auch einige Ultraphosphate MP_4O_{11} mit sehr hohem Gehalt an P_4O_{10} können unter Umgehung der zur Verglasung neigenden Schmelze mittels chemischer Transportexperimente kristallisiert werden. Zukünftige Untersuchungen zum chemischen Transport von wasserfreien Phosphaten sind aus verschiedenen Gründen interessant. Zum einen stellt sich natürlich die Frage, welche ansonsten schlecht zugänglichen Vertreter dieser Substanzklasse noch über die Gasphase erhalten werden können. Zu denken ist hier an weitere Phosphate der Platinmetalle, aber auch die katalytisch interessanten Phosphate des sechswertigen Molybdäns.

Daneben drängt sich aber auch immer mehr die Frage nach den beim Transport der Phosphate in der Gasphase vorliegenden Gasteilchen auf. Das qualitative Verständnis für die transportbestimmenden Gleichgewichte reicht nicht aus für eine detaillierte und vollständige Beschreibung der Vorgänge beim Transport. Hier sollte in Zukunft intensiv versucht werden, experimentelle Befunde mittels massenspektroskopischer Messungen zu erhalten. Im Zusammenhang mit diesen Experimenten sind auch Untersuchungen zur quantitativen **thermodynamischen Auswertung der Phasenverhältnisse** in Dreistoffsystemen Metall / Phosphor / Sauerstoff zu nennen. Hierfür bieten sich besonders elektrochemische Methoden an, wie die potentiometrische Messung von Sauerstoffkoexistenzdrücken. Mit Hilfe solcher

Untersuchungen sollten gezielt quantitative Informationen zur thermodynamischen Stabilität, zum Redoxverhalten und zur Reaktivität von Phosphaten und Phosphiden der Übergangsmetalle angestrebt werden. Auf der Basis solcher Ergebnisse konnten schon in der vorliegenden Arbeit zum Teil gezielte Experimente zur Präparation neuer Phosphate durchgeführt werden. Die erstmalige Synthese und Charakterisierung einer ganzen Reihe von Phosphaten, die Übergangsmetalle in vergleichsweise niedrigen Oxidationsstufen enthalten, folgte daraus. Besonders genannt seien in diesem Zusammenhang die Phosphate des zweiwertigen Chroms, aber auch jene mit Titan(III), Vanadium(II), Vanadium(III) und Molybdän(III). Gerade hinsichtlich der möglichen katalytischen Aktivität von wasserfreien Phosphaten zur Oxidation/Reduktion aber auch zur Dehydrierung und Dehydratisierung von organischen Molekülen sollten die Gleichgewichtsuntersuchungen wichtige Hinweise liefern.

Die Anwendung **alternativer Synthesewege** wie Hydrothermalsynthesen, elektrochemische Syntheseverfahren, oder auch die Verwendung von Mikrowellenexperimenten zur Synthese von Phosphaten erscheint sehr erfolgversprechend. Die genannten Methoden sollten gerade für Phosphate, die unter den Bedingungen chemischer Transportexperimente nicht stabil sind, gute Ergebnisse liefern. Besonders Phosphate mit Übergangsmetallen in vergleichsweise hohen Oxidationsstufen (Ti^{4+} , Mo^{6+} , V^{5+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Re^{5+} , Re^{6+}) bieten sich hier für Untersuchungen an.

Wie die Beispiele zur Kristallchemie von wasserfreien Phosphaten in Kapitel 3 zeigen, sind trotz der inzwischen bekannten Fülle von Kristallstrukturen immer wieder neue reizvolle Verbindungen zu finden. Dabei liegt der Reiz nicht nur in der bloßen Synthese neuer Phosphate, obwohl auch das natürlich für einen Chemiker schon häufig eine ausreichende Motivation darstellt. Gerade die mit den neuen Verbindungen verbundenen ungewöhnlichen kristallchemischen und physikalischen Eigenschaften sind der Lohn für den oft mühsamen Weg bis zur optimierten Synthese.

Die **Chrom(II)-phosphate** $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ sowie die gemischtvalenten Chrom(II, III)-phosphate $\text{Cr}_7(\text{PO}_4)_6$ und $\text{Cr}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ erlaubten die Untersuchung der Kristallchemie, sowie der magnetischen Eigenschaften von Cr^{2+} in reiner Sauerstoffkoordination. Weitere Versuche zur Synthese von Chrom(II)-phosphaten, aber auch anderen Oxoverbindungen des zweiwertigen Chroms, sollten eine breite Basis liefern zur weiteren magnetischen und spektroskopischen Charakterisierung des wegen seiner d^4 Elektronenkonfiguration ungewöhnlichen Cr^{2+} . Während beim Chrom(II) an quaternäre oder noch komplizierter

zusammengesetzte Phosphate oder auch einfache Borate zu denken ist, stellt sich beim Mn^{3+} , das ebenfalls d^4 Elektronenkonfiguration besitzt, die Frage nach der Existenz einfacher Phosphate wie MnPO_4 oder $\text{Mn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$.

Mit der Klärung der Ideal- und Realstruktur von $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ liegt der Schlüssel bereit zum kristallchemischen Verständnis einer ganzen Familie neuer Verbindungen, die sich alle von der Struktur des $\beta\text{-Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ ableiten. Nachdem inzwischen die gemischtvalenten Titan(III, IV)-phosphate R1 und R2 strukturell zumindest grob verstanden sind, stellt sich die Frage nach der Kristallstruktur von R3. Hier sollten in Zukunft eingehende HRTEM Untersuchungen in Kombination mit Röntgenbeugungsmethoden weiterführen. Die Grenzen des kristallchemischen Existenzbereichs des $\beta\text{-Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ Strukturtyps, mit Vertretern wie $\text{NiCrO}(\text{PO}_4)$, $\text{V}_2\text{O}(\text{PO}_4)$, $\text{NiTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ oder auch $\text{Fe}_{1,75}(\text{OH})(\text{PO}_4)$ sind bislang ebensowenig geklärt, wie die physikalischen Eigenschaften einiger Mitglieder der Strukturfamilie. Dabei ist die offenbar ferromagnetische Kopplung der magnetischen Momente in $\alpha\text{-V}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ an erster Stelle zu nennen. Auch die Beziehung zur Struktur NASICON mit den Möglichkeiten zur Synthese von neuen Ionenleitern sollte weiter untersucht werden.

Die farbliche Vielfalt ist vermutlich die faszinierendste Eigenschaft von Verbindungen der Übergangsmetalle. Obwohl die grundlegenden Zusammenhänge zwischen der Koordination eines Übergangsmetalls und der von ihm hervorgerufenen Farbe schon lange bekannt sind, ist es nach wie vor problematisch, bei der Kenntnis einer Kristallstruktur, Vorhersagen über die Farbe einer Verbindung zu machen. Die Verbindung zwischen **Kristallstruktur und Farbe** einer Übergangsmetallverbindung wird durch das Angular Overlap Model (AOM) hergestellt. Für eine Gruppe von wasserfreien Phosphaten und Silicophosphaten dreiwertiger Übergangsmetalle konnte in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, daß deren Elektronenspektren auf der Grundlage der Kristallstruktur im Rahmen des AOM verstanden werden können. Die spektroskopischen Untersuchungen zeigen zusammen mit den Rechnungen zur Modellierung der Spektren, daß neben der Geometrie der $[\text{MO}_x]$ auch deren Verknüpfungsgrad maßgeblich für die Spektren ist. Mit dem Verknüpfungsgrad der $[\text{MO}_x]$ variiert die Koordinationszahl von Sauerstoff in der Ligandensphäre und davon sollte, den hier entwickelten Modellvorstellungen entsprechend, das π -Bindungsverhalten zwischen Metall und O^{2-} abhängen. Zur weiteren Absicherung und Verfeinerung des Modells sollte in Zukunft die Zahl der spektroskopisch untersuchten Übergangsmetallphosphate ausgeweitet werden. Dabei sollte besonderes Augenmerk auf solche Verbindungen gelegt werden, die nur

ein Übergangsmetall in der asymmetrischen Einheit enthalten und möglichst niedersymmetrische Koordinationspolyeder aufweisen, um eine vollständige Auswertung der Spektren zu gestatten.