

Neues von quaternären Phosphaten der zweiwertigen 3d-Übergangsmetalle

Darstellung, Kristallstrukturen und
spektroskopische Charakterisierung
von quaternären Chrom(II)-phosphaten
und isotypen Verbindungen
mit einer ausführlichen Behandlung der
Farbe von Nickel(II)-oxoverbindungen

Inaugural-Dissertation zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der
Justus-Liebig-Universität Gießen
(Fachbereich Biologie, Chemie, Geowissenschaften)

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Kai Maaß

Gießen, im Juni 2002

D26

Dekan: Prof. Dr. J. Janek

1. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Glaum

2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Gruehn

Tag der mündlichen Prüfung: 9. August 2002

“ COMPUTER, AUSGANG !!! ”

Lt. Cmd. Data in

„Elementary, Dear Data“

STTNG, 129, Paramount (1988)

Meiner Frau Jutta
und meinem Großvater

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1	Einleitung	1
Kapitel 2	Material und Methoden	5
2.1	Verwendete Chemikalien	5
2.2	Reaktionsgefäße, Öfen und Apparaturen.....	7
2.2.1	Ampullen aus Quarzglas.....	7
2.2.2	Platingefäße.....	8
2.2.3	Öfen	8
2.2.4	Ausheizapparatur.....	9
2.3	Probenpräparation	10
2.3.1	Fällung aus wässriger Lösung und Aufarbeitung	11
2.3.2	"Trockene Umsetzung"	12
2.3.3	Aufschmelzen der Proben.....	13
2.3.4	Durchführung von Experimenten in geschlossenen Quarzglas- ampullen	13
2.3.5	Rekristallisation mit Mineralisator.....	15
2.3.6	Synthese von Phosphiden	16
2.3.7	Synthese von oxidationsempfindlichen Produkten.....	16
2.3.8	Chemischer Transport	17
2.4	Methoden zur Probencharakterisierung	18
2.4.1	Röntgenographische Untersuchungen an Pulvern	18
2.4.1.1	Allgemeine Grundlagen.....	18
2.4.1.2	Guiniermethode.....	19
2.4.1.3	IP - Guinieraufnahmen	21
2.4.2	Röntgenographische Einkristalluntersuchungen.....	22
2.4.2.1	Grundlagen	22
2.4.2.2	Auswahl geeigneter Kristalle	22
2.4.2.3	Messungen am IPDS	22
2.4.2.4	Messungen am Vierkreisdiffraktometer.....	23
2.4.3	Spektroskopische Untersuchungsmethoden.....	24
2.4.3.1	Remissionsspektroskopie	24
2.4.3.1.1	Technik	24
2.4.3.1.2	Auswertung der Spektren	25

2.4.3.2 IR-Spektroskopie.....	25
2.4.4 Magnetische Messungen	26
2.4.5 Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse	28
2.5 Rechenprogramme.....	29
Kapitel 3 Darstellung der Ausgangsverbindungen	31
3.1 Darstellung und Verwendung von Phosphiden	31
3.2 Darstellung von ternären Orthophosphaten	32
3.2.1 Darstellung von CrPO_4	32
3.2.2 Darstellung von FePO_4	33
3.2.3 Darstellung von $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	33
3.2.4 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ / $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	34
3.3 Darstellung von ternären Diphosphaten	34
3.3.1 Darstellung von $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	34
3.3.2 Darstellung von $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$	35
3.3.3 Darstellung von $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	35
3.3.4 Darstellung von $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	37
3.3.5 Darstellung von $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	38
3.3.6 Darstellung von $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$	39
3.3.7 Darstellung von $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	40
Kapitel 4 Die Systeme $\text{A}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{A}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{M}_3(\text{PO}_4)_2$	41
4.1 Die Systeme $\text{A}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$	41
4.1.1 Mischkristallreihen $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (M = Cr - Cu)	41
4.1.2 Verbindungen der Zusammensetzung AMP_2O_7 (A = Ca, Sr, Ba, M = Mg, Ca, Cr - Zn)	43
4.1.3 Verbindungen der Zusammensetzung $\text{AM}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (A = Ca, Sr, Ba, M = Fe, Co, Ni).....	45
4.2 Die Systeme $\text{A}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{M}_3(\text{PO}_4)_2$	46
4.2.1 Mischkristallreihen $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{M}_3(\text{PO}_4)_2$ (M = Mn - Zn)	46
4.2.2 Verbindungen der Zusammensetzung $\text{A}_x\text{M}_{3-x}(\text{PO}_4)_2$ (A = Ca, Sr, Ba, M = Mg, Cr - Zn)	47
Kapitel 5 Darstellung und Kristallstrukturen von Chrom(II)-orthophosphaten.....	51
5.1 Einleitung	51
5.2 Das System $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$	52
5.2.1 Synthese und Identifizierung der Phasen.....	52

5.2.2 Die Kristallstrukturen von $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ und $\text{Mg}_{3,75}\text{Cr}_{2,25}(\text{PO}_4)_4$	56
5.2.2.1 Einkristalluntersuchungen	56
5.2.2.2 Die Kristallstruktur von $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$	58
5.2.2.3 Die Kristallstruktur von $\text{Mg}_{3,75}\text{Cr}_{2,25}(\text{PO}_4)_4$	62
5.3 Das System $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$	65
5.3.1 Synthese und Identifizierung der Phasen	65
5.3.2 Die Kristallstruktur von $\text{Ca}_2\text{Cr}_4(\text{PO}_4)_4$	69
Kapitel 6 Darstellung und Kristallstrukturen von Chrom(II)-diphosphaten	75
6.1 Einleitung	75
6.2 Untersuchung der Randphasen der Mischkristallreihe $(\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{P}_2\text{O}_7$	77
6.2.1 Synthese und Identifizierung der Randphasen	77
6.2.2 Einfluß von Cr^{2+} auf die Struktur der Mischkristallreihe	79
6.3 Die Kristallstrukturen von CaCrP_2O_7 , SrCrP_2O_7 und BaCrP_2O_7	81
6.3.1 Synthese der quaternären Phasen	81
6.3.2 Einkristalluntersuchungen	83
6.3.3 Die Struktur von CaCrP_2O_7	84
6.3.4 Die Struktur von SrCrP_2O_7	89
6.3.5 Die Struktur von BaCrP_2O_7	91
6.4 Vergleichende Betrachtung der vier Strukturen	94
6.5 Spektroskopische und magnetische Untersuchungen	96
6.5.1 Magnetische Messungen	96
6.5.2 Auswertung der IR-Spektren	99
6.5.3 Remissionsspektren	100
Kapitel 7 Synthese und Eigenschaften weiterer quaternärer Phosphate	103
7.1 Die Mischkristallreihen $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	103
7.2 Synthese pulverförmiger Proben AMP_2O_7 und $\text{AM}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (A = Ca, Sr, Ba, M = Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)	105
7.2.1 Synthese der Eisenverbindungen	105
7.2.2 Synthese im offenen System	106
7.3 Bestimmung der Gitterkonstanten pulverförmiger Proben	109
7.4 Synthese und Strukturbestimmung von SrNiP_2O_7 und $\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	113
7.4.1 Synthese der Einkristalle	113
7.4.2 Einkristalluntersuchungen	113
7.4.3 Die Struktur von SrNiP_2O_7	114

7.4.4 Die Struktur von $\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	117
7.5 Synthese und Strukturbestimmung von $\text{SrMn}_2(\text{PO}_4)_2$	119
7.5.1 Synthese von Pulvern und Einkristallen	119
7.5.2 Einkristalluntersuchungen	120
7.5.3 Die Struktur von $\text{SrMn}_2(\text{PO}_4)_2$	120
7.5.4 Remissionsspektren.....	125
7.6 IR-Spektroskopische Untersuchungen in den Systemen AMP_2O_7	126
7.7 Remissionsmessungen in den Systemen AMP_2O_7	129
Kapitel 8 Untersuchung der Elektronenspektren von Nickel-Oxoverbin- dungen	135
8.1 Einteilung der untersuchten Chromophore.....	135
8.2 Experimentelles.....	137
8.2.1 Synthese der untersuchten Verbindungen	137
8.2.2 Aufnahme der Remissionsspektren	137
8.3 Elektronenspektren von Ni^{2+} -Oxoverbindungen	139
8.4 Das Angular-Overlap-Modell AOM.....	141
8.5 AOM – Parameter	142
8.5.1 Globale Parameter B, C, ζ	142
8.5.2 σ -Wechselwirkungen.....	144
8.5.3 π -Wechselwirkungen.....	145
8.6 Einfluß der Geometrie auf die simulierten Spektren	147
8.6.1 Radiale Verzerrung bei Übergang nach C_{4v}	148
8.6.2 Radiale Verzerrung bei Übergang nach D_{4h}	149
8.6.3 Angulare Verzerrung bei Übergang nach C_{2h}	149
8.6.4 Angulare Verzerrung bei Übergang nach C_{2v}	151
8.7 Modellierung der Spektren	151
8.8 Beschreibung von Spektren und Modellrechnungen	152
8.8.1 Gruppe I: wenig verzerrte $[\text{NiO}_6]$ -Oktaeder	152
8.8.2 Gruppe II: $[\text{NiO}_6]$ -Oktaeder mit tetragonaler Verzerrung	157
8.8.3 Gruppe III: $[\text{NiO}_5]$ -Chromophore mit quadratisch-pyramidalen Koordination	160
8.8.4 Gruppe IV: radial und angular verzerrte $[\text{NiO}_6]$ -Oktaeder.....	165
8.8.5 Gruppe V: trigonal verzerrte $[\text{NiO}_6]$ -Chromophore	170
8.8.6 Vergleichende Betrachtung aller Spektren	172

Kapitel 9 Zusammenfassung	175
Kapitel 10 Literatur.....	179
Anhang	195
Anhang A: Guiniersimulationen der Zwischenprodukte	195
Anhang B: Reflexlagen und Indizes der Mischkristalle	202
Anhang C: Guiniersimulationen neuer Verbindungen	208
Anhang D: Reflexlagen und Indizes neuer Phasen	211
Anhang E: Meßwerte magnetischer Messungen	217
Anhang F: Meßwerte der Remissionsspektren	218
Anhang G: Anisotrope Auslenkungsparameter neuer Phasen.....	225
Anhang H: CAMMAG – Beispiele der Eingabefiles.....	230
1. Beispiele der Eingabe-Files für eine CAMMAG-Rechnung mit "isotroper Wechselwirkung" anhand von SrNiP_2O_7	230
a) SETUP-File	230
b) Run-File	231
2. Beispiele der Eingabe-Files für eine CAMMAG-Rechnung mit "anisotroper Wechselwirkung" anhand von SrNiP_2O_7	232
a) SETUP-File	232
b) Run-File	233
Anhang I: Iso- und anisotrope Simulationen der Spektren.....	234

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1 Ausheizapparat (unten) und Trockenanlage (oben) [29].	10
Abbildung 2.2 Probenhalter für Guinieraufnahmen.	20
Abbildung 2.3 Aufbau einer Guinierkamera (Typ FR552, Fa. Nonius, Delft) [29].	20
Abbildung 2.4 Schematische Darstellung eines Vierkreisdiffraktometers mit X, Φ und Ω Kreis [29].	24
Abbildung 3.1 Thermogravimetrie von $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.	36
Abbildung 3.2 Thermogravimetrie von CaHPO_4 .	37
Abbildung 3.3 Thermogravimetrie von SrHPO_4 .	38
Abbildung 3.4 Thermogravimetrie von BaHPO_4 .	39
Abbildung 5.1 Guinierdiagramm von $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$.	55
Abbildung 5.2 Guinierdiagramm von $\text{Mg}_{3,75}\text{Cr}_{2,25}(\text{PO}_4)_4$.	55
Abbildung 5.3 $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$. Ortep-Plots der Polyeder a) $[\text{M}_1\text{O}_8]$, b) $[\text{M}_2\text{O}_6]$ und c) $[\text{PO}_4]$.	60
Abbildung 5.4 Die Kristallstruktur von $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ projiziert entlang der b- und der c-Achse.	60
Abbildung 5.5 Vergleich der Strukturen von a) $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ und b) $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$.	61
Abbildung 5.6 Koordinationspolyeder M2 in $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$.	61
Abbildung 5.7 Struktur von $\text{Mg}_{3,75}\text{Cr}_{2,25}(\text{PO}_4)_4$ projiziert entlang der b-Achse.	64
Abbildung 5.8 $\text{Mg}_{3,75}\text{Cr}_{2,25}(\text{PO}_4)_4$. Ortep-Plots der Polyeder $[\text{M}_1\text{O}_6]$, $[\text{M}_2\text{O}_6]$, $[\text{M}_3\text{O}_6]$, $[\text{P}_1\text{O}_4]$ und $[\text{P}_2\text{O}_4]$.	64
Abbildung 5.9 Die Kristallstruktur von $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ projiziert entlang der a-Achse.	67
Abbildung 5.10 Guinierdiagramme ($\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung) von Pulvern ausgesuchter Kristalle von a) $\text{Ca}_9\text{Cr}(\text{PO}_4)_7$, b) $\text{Ca}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, c) $\text{Ca}_{2+x}\text{Cr}_{4-x}(\text{PO}_4)_4$ und d) $\text{Ca}_{2,00}\text{Cr}_{4,00}(\text{PO}_4)_4$.	68
Abbildung 5.11 Struktur von $\text{Ca}_{2,00}\text{Cr}_{4,00}(\text{PO}_4)_4$ projiziert entlang der b-Achse.	72
Abbildung 5.12 $\text{Ca}_{2,00}\text{Cr}_{4,00}(\text{PO}_4)_4$. Ortep-Plots der Polyeder $[\text{CrO}_6]$, $[\text{CaO}_8]$ und $[\text{PO}_4]$.	73

Abbildung 6.1 Vergleich der Simulationen mit den gemessenen Beugungsaufnahmen der Randphasen der Mischkristallreihe $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	78
Abbildung 6.2 Veränderung der Gitterkonstanten und des monoklinen Winkels mit dem Molenbruch innerhalb der Mischkristallreihe $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	80
Abbildung 6.3 Die Kristallstruktur der Mischkristallreihe $(\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{P}_2\text{O}_7$ am Beispiel von $\beta\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	81
Abbildung 6.4 Kristalle von a) CaCrP_2O_7 , b) SrCrP_2O_7 und c) BaCrP_2O_7	82
Abbildung 6.5 CaCrP_2O_7 . Ortep-Plots der Polyeder a) $[\text{Cr}_2\text{O}_{10}]$, b) $[\text{CaO}_8]$ und c) $[\text{P}_2\text{O}_7]$	86
Abbildung 6.6 Die Kristallstruktur von CaCrP_2O_7	86
Abbildung 6.7 Vergleich der Kristallstrukturen von CaCrP_2O_7 und $\alpha\text{-Hg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	87
Abbildung 6.8 Darstellung der Verknüpfung der Kationen in a) CaCrP_2O_7 und b) $\alpha\text{-Hg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	88
Abbildung 6.9 SrCrP_2O_7 . Ortep-Plots der Polyeder a) $[\text{CrO}_5]$, b) $[\text{SrO}_9]$ und c) $[\text{P}_2\text{O}_7]$	90
Abbildung 6.10 Die Kristallstruktur von SrCrP_2O_7 projiziert entlang der a- und der b-Achse.....	90
Abbildung 6.11 BaCrP_2O_7 . Ortep-Plots der Polyeder a) $[\text{CrO}_5]$, b) $[\text{BaO}_{10}]$ und c) $[\text{P}_2\text{O}_7]$	93
Abbildung 6.12 Die Kristallstruktur von BaCrP_2O_7 projiziert entlang der a- und der b-Achse.....	93
Abbildung 6.13 Magnetische Messungen an $(\text{Mg}_{0,09}\text{Cr}_{0,91})_2\text{P}_2\text{O}_7$, $(\text{Mg}_{0,54}\text{Cr}_{0,46})_2\text{P}_2\text{O}_7$, $(\text{Mg}_{0,83}\text{Cr}_{0,17})_2\text{P}_2\text{O}_7$, $(\text{Mg}_{0,92}\text{Cr}_{0,08})_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaCrP_2O_7 (2 Messungen), SrCrP_2O_7 und BaCrP_2O_7	97
Abbildung 6.14 Unterschiedliche Verknüpfung von Koordinationspolyedern mit Cr^{2+} als Zentral-teilchen a) $[\text{Cr}_2\text{O}_{10}]$ in CaCrP_2O_7 über „lange“ Kante b) $[\text{Cr}_2\text{O}_8\text{Br}_2]$ in $\text{Cr}_2\text{PO}_4\text{Br}$ [19] über „kurze“ Kante.....	99
Abbildung 6.15 IR-Spektren von a) $(\text{Mg}_{0,54}\text{Cr}_{0,46})_2\text{P}_2\text{O}_7$, b) $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$, c) CaCrP_2O_7 , d) SrCrP_2O_7 und e) BaCrP_2O_7	100
Abbildung 6.16 Remissionsspektren von $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaCrP_2O_7 , SrCrP_2O_7 und BaCrP_2O_7	101

Abbildung 6.17 Aufspaltungsmuster der 3d-Orbitale bei gestreckt oktaedrischer Koordination.	102
Abbildung 7.1 Änderung der Gitterkonstanten innerhalb der Mischkristallreihe $\text{Ba}(\text{Zn,Cu})\text{P}_2\text{O}_7$	111
Abbildung 7.2 Die Zellkonstanten der Diphosphate SrMP_2O_7 (M = Ca, Cr – Zn, Cd).	112
Abbildung 7.3 SrNiP_2O_7 . Ortep-Plots der Polyeder a) $[\text{SrO}_9]$, b) $[\text{NiO}_5]$ und c) $[\text{P}_2\text{O}_7]$	116
Abbildung 7.4 $\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Ortep-Plots der Polyeder a) $[\text{SrO}_8]$, b) $[\text{Ni}_1\text{O}_6]$, c) $[\text{Ni}_2\text{O}_6]$ und d) $[\text{P}_2\text{O}_7]$	118
Abbildung 7.5 Die Kristallstruktur von $\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ projiziert entlang der a- und der b-Achse.	118
Abbildung 7.6 $\text{SrMn}_2(\text{PO}_4)_2$ Koordination von Sr^{2+} und Mn^{2+} durch Phosphatgruppen.	124
Abbildung 7.7 $\text{SrMn}_2(\text{PO}_4)_2$. Projektion der Struktur a) parallel und b) senkrecht zu den Schichten der dichten Packung.	124
Abbildung 7.8 Remissionsspektrum von „rosa“ und „gelbem“ $\text{SrMn}_2(\text{PO}_4)_2$	126
Abbildung 7.9 IR-Spektren der Chrom- und der Manganverbindungen.	127
Abbildung 7.10 IR-Spektren der Eisen- und der Cobaltverbindungen.	127
Abbildung 7.11 IR-Spektren der Nickelverbindungen und der Mischkristallreihe $\text{BaCu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$	128
Abbildung 7.12 IR-Spektren der Kupfer- und der Cobaltverbindungen.	128
Abbildung 7.13 Remissionsspektren von CaCrP_2O_7 , SrCrP_2O_7 und BaCrP_2O_7	130
Abbildung 7.14 Remissionsspektren von CaMnP_2O_7 , SrMnP_2O_7 und BaMnP_2O_7	131
Abbildung 7.15 Remissionsspektren von CaFeP_2O_7 , SrFeP_2O_7 und BaFeP_2O_7	131
Abbildung 7.16 Remissionsspektren von CaCoP_2O_7 , SrCoP_2O_7 und BaCoP_2O_7	132
Abbildung 7.17 Remissionsspektren von SrNiP_2O_7 und BaNiP_2O_7	132
Abbildung 7.18 Remissionsspektren von CaCuP_2O_7 , SrCuP_2O_7 und BaCuP_2O_7	133
Abbildung 7.19 Remissionsspektren der Mischkristallreihe $\text{BaCu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$	134

Abbildung 7.20 Remissionsspektren von SrZnP_2O_7 und BaZnP_2O_7	134
Abbildung 8.1 Tanabe – Sugano Diagramm für eine d^8 -Elektronenkonfiguration [160].	140
Abbildung 8.2 Elektronenkonfigurationen für das Ni^{2+} -Ion (d^8 -high-spin) in der Starkfeldnäherung [157].	140
Abbildung 8.3 Einfluß von β auf das Elektronenspektrum von $[\text{NiO}_6]$	143
Abbildung 8.4 Einfluß von $e_{\sigma,\text{max}}$ auf das Elektronenspektrum von $[\text{NiO}_6]$	144
Abbildung 8.5 Einfluß der Anzahl der π -Wechselwirkungen auf die Triplett-Übergänge im Elektronenspektrum von $[\text{NiO}_6]$	146
Abbildung 8.6 Veranschaulichung der Symmetrierniedrigungen eines idealen Oktaeders.	147
Abbildung 8.7 Aufspaltung im Elektronenspektrum von $[\text{NiO}_6]$ beim Übergang von O_h nach C_{4v}	148
Abbildung 8.8 Aufspaltung im Elektronenspektrum von $[\text{NiO}_6]$ beim Übergang von O_h nach D_{4h}	149
Abbildung 8.9 Aufspaltung im Elektronenspektrum von $[\text{NiO}_6]$ beim Übergang von O_h nach C_{2h}	150
Abbildung 8.10 Aufspaltung im Elektronenspektrum von $[\text{NiO}_6]$ beim Übergang von O_h nach C_{2v}	150
Abbildung 8.11 Elektronenspektrum von $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (gelb).	153
Abbildung 8.12 Chromophor $[\text{Ni1O}_6]$ in $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.	153
Abbildung 8.13 Chromophor $[\text{Ni2O}_6]$ in $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.	154
Abbildung 8.14 Elektronenspektrum von $\text{CaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (bläßgelb), $\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (zitronengelb) und $\text{BaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (orange), Modellrechnungen für $\text{CaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	154
Abbildung 8.15 Chromophor $[\text{Ni1O}_6]$ in $\text{CaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.	155
Abbildung 8.16 Chromophor $[\text{Ni2O}_6]$ in $\text{CaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.	155
Abbildung 8.17 Elektronenspektrum von $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (grün).	156
Abbildung 8.18 Koordinationspolyeder $[\text{NiO}_6]$ in $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.	156

Abbildung 8.19 Elektronenspektrum von NiSO_4 (gelb).....	158
Abbildung 8.20 Chromophor $[\text{NiO}_6]$ in NiSO_4 mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.....	158
Abbildung 8.21 Elektronenspektrum von $\text{Ni}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (orange).....	159
Abbildung 8.22 Chromophor $[\text{NiO}_6]$ in $\text{Ni}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.....	159
Abbildung 8.23 Elektronenspektrum von SrNiP_2O_7 (rot).....	161
Abbildung 8.24 Chromophor $[\text{NiO}_5]$ in SrNiP_2O_7 mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.....	161
Abbildung 8.25 Elektronenspektrum von $\alpha\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (orange).	162
Abbildung 8.26 Chromophor $[\text{NiO}_5]$ in $\alpha\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.....	162
Abbildung 8.27 Chromophor $[\text{NiO}_6]$ in $\alpha\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.....	163
Abbildung 8.28 Elektronenspektrum von BaNiP_2O_7 (orange).....	163
Abbildung 8.29 Chromophor $[\text{Ni}'\text{O}_5]$ in BaNiP_2O_7	164
Abbildung 8.30 Chromophor $[\text{Ni}''\text{O}_6]$ in BaNiP_2O_7	164
Abbildung 8.31 Elektronenspektrum von $\sigma\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (orange).....	166
Abbildung 8.32 Chromophor $[\text{NiO}_6]$ in $\sigma\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.....	166
Abbildung 8.33 Elektronenspektrum von $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ (orange).	167
Abbildung 8.34 Chromophor $[\text{NiO}_6]$ in $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.....	167
Abbildung 8.35 Chromophor $[\text{NiO}_6]$ in $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.....	168
Abbildung 8.36 Elektronenspektrum von Ni_2SiO_4 (grün).	168
Abbildung 8.37 Chromophor $[\text{NiO}_6]$ in Ni_2SiO_4 mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.....	169
Abbildung 8.38 Chromophor $[\text{NiO}_6]$ in Ni_2SiO_4 mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.....	169
Abbildung 8.39 Elektronenspektrum von $\text{NiTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ (grün).	171
Abbildung 8.40 Chromophor $[\text{NiO}_6]$ in $\text{NiTi}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_2$ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.....	171
Abbildung 8.41 Farben der untersuchten Nickel(II)-oxoverbindungen.....	172

Abbildung A 1 Guiniersimulation von CrP.....	195
Abbildung A 2 Guiniersimulation von MnP.....	195
Abbildung A 3 Guiniersimulation von FeP.....	196
Abbildung A 4 Guiniersimulation von α -CrPO ₄	196
Abbildung A 5 Guiniersimulation von FePO ₄	197
Abbildung A 6 Guiniersimulation von Mg ₃ (PO ₄) ₂	197
Abbildung A 7 Guiniersimulation von α -Cr ₂ P ₂ O ₇	198
Abbildung A 8 Guiniersimulation von Fe ₂ P ₂ O ₇	198
Abbildung A 9 Guiniersimulation von α -Mg ₂ P ₂ O ₇	199
Abbildung A 10 Guiniersimulation von β -Ca ₂ P ₂ O ₇	199
Abbildung A 11 Guiniersimulation von Sr ₂ P ₂ O ₇	200
Abbildung A 12 Guiniersimulation von Ba ₂ P ₂ O ₇	200
Abbildung A 13 Guiniersimulation von Mn ₂ P ₂ O ₇	201
Abbildung C 1 Guiniersimulation von CaFeP ₂ O ₇	208
Abbildung C 2 Guiniersimulation von CaZnP ₂ O ₇	208
Abbildung C 3 Guiniersimulation von SrCaP ₂ O ₇	209
Abbildung C 4 Guiniersimulation von SrMnP ₂ O ₇	209
Abbildung C 5 Guiniersimulation von SrZnP ₂ O ₇	210
Abbildung C 6 Guiniersimulation von BaFeP ₂ O ₇	210
Abbildung I 1 Isotrope und anisotrope Simulation des Remissionsspektrums von CaNi ₃ (P ₂ O ₇) ₂	234
Abbildung I 2 Isotrope und anisotrope Simulation des Remissionsspektrums von SrNiP ₂ O ₇	236
Abbildung I 3 Isotrope und anisotrope Simulation des Remissionsspektrums von BaNiP ₂ O ₇	238
Abbildung I 4 Isotrope und anisotrope Simulation des Remissionsspektrums von Ni ₂ SiO ₄	240
Abbildung I 5 Isotrope und anisotrope Simulation des Remissionsspektrums von NiSO ₄	242
Abbildung I 6 Isotrope und anisotrope Simulation des Remissionsspektrums von Ni ₂ Si(P ₂ O ₇) ₂	244

Abbildung I 7 Isotrope und anisotrope Simulation des Remissionsspektrums von $\text{NiTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_4$	246
Abbildung I 8 Isotrope und anisotrope Simulation des Remissionsspektrums von $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	248
Abbildung I 9 Isotrope und anisotrope Simulation des Remissionsspektrums von $\alpha\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$	250
Abbildung I 10 Isotrope und anisotrope Simulation des Remissionsspektrums von $\sigma\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$	252
Abbildung I 11 Isotrope und anisotrope Simulation des Remissionsspektrums von $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	254
Abbildung I 12 Isotrope und anisotrope Simulation des Remissionsspektrums von $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	256

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 2.1 Verwendete, käufliche Chemikalien.....	5
Tabelle 2.2 Kristallographische Daten für α -Quarz [33],.....	20
Tabelle 2.3 Verwendete Computerprogramme.....	29
Tabelle 3.1 Repräsentative Experimente zur Darstellung der Phosphide CrP, MnP und FeP.	32
Tabelle 3.2 Glühverluste bei der Entwässerung von $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	36
Tabelle 3.3 Glühverluste bei der Entwässerung von CaHPO_4	37
Tabelle 3.4 Glühverluste bei der Entwässerung von BaHPO_4	39
Tabelle 4.1 Übersicht der bekannten Mischkristallreihen $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$	42
Tabelle 4.2 Übersicht der bekannten Verbindungen vom Typ AMP_2O_7	44
Tabelle 4.3 Übersicht der bekannten isotypen Verbindungen vom Typ $\text{AM}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	45
Tabelle 4.4 Feste Lösungen in den Systemen $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{M}_3(\text{PO}_4)_2$ [99].	47
Tabelle 4.5 Bekannte Strukturen in den Systemen $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{M}_3(\text{PO}_4)_2$	48
Tabelle 4.6 Bekannte Strukturen in den Systemen $\text{A}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{M}_3(\text{PO}_4)_2$ (A = Sr, Ba).....	48
Tabelle 5.1 Kristallographisch charakterisierte ternäre Orthophosphate in den Systemen $(\text{A,Cr})_3(\text{PO}_4)_2$	52
Tabelle 5.2 Versuche zur Darstellung neuer Phasen im System $(\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x)_6(\text{PO}_4)_4$	54
Tabelle 5.3 Vergleich der Gitterkonstanten $\text{Mg}_{3,75}\text{Cr}_{2,25}(\text{PO}_4)_4$	56
Tabelle 5.4 Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung für $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ und $\text{Mg}_{3,75}\text{Cr}_{2,25}(\text{PO}_4)_4$	57
Tabelle 5.5 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$	58
Tabelle 5.6 $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$. Interatomare Abstände [pm] in den Polyedern [(Mg1,Cr1)O ₅], [(Mg2,Cr2)O ₆] und [PO ₄]. Standard- abweichungen in Klammern.....	58
Tabelle 5.7 $\text{Mg}_{3,75}\text{Cr}_{2,25}(\text{PO}_4)_4$. Interatomare Abstände [pm] in den Polyedern [(Mg,Cr)O _n] und [PO ₄]. Standardabweichungen in Klammern.....	62

Tabelle 5.8 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Mg}_{3,75}\text{Cr}_{2,25}(\text{PO}_4)_4$	63
Tabelle 5.9 Versuche zur Darstellung neuer Phasen im System $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x)_6(\text{PO}_4)_4$	66
Tabelle 5.10 Vergleich der Gitterkonstanten $\text{Ca}_{2,00}\text{Cr}_{4,00}(\text{PO}_4)_4$ und $\text{Ca}_{2+x}\text{Cr}_{4-x}(\text{PO}_4)_4$	67
Tabelle 5.11 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Ca}_2\text{Cr}_4(\text{PO}_4)_4$	69
Tabelle 5.12 Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von $\text{Ca}_2\text{Cr}_4(\text{PO}_4)_4$	70
Tabelle 5.13 $\text{Ca}_2\text{Cr}_4(\text{PO}_4)_4$. Interatomare Abstände [pm] in den Polyedern [CaO_8], [CrO_n] und [PO_4]......	71
Tabelle 6.1 Kristallographisch charakterisierte Randphasen in den Systemen ACrP_2O_7	76
Tabelle 6.2 Versuche zur Darstellung der Randphasen im System $(\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{P}_2\text{O}_7$	78
Tabelle 6.3 Berechnete Gitterkonstanten der Mischkristallreihe.....	79
Tabelle 6.4 Ausgewählte Experimente zur Darstellung von CaCrP_2O_7 , SrCrP_2O_7 und BaCrP_2O_7	82
Tabelle 6.5 Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von CaCrP_2O_7 , SrCrP_2O_7 und BaCrP_2O_7	83
Tabelle 6.6 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für CaCrP_2O_7	85
Tabelle 6.7 CaCrP_2O_7 . Interatomare Abstände [pm] in den Polyedern [CaO_8], [CrO_6] und [PO_4]......	85
Tabelle 6.8 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für SrCrP_2O_7	89
Tabelle 6.9 SrCrP_2O_7 . Interatomare Abstände [pm] in den Polyedern [SrO_9], [CrO_5] und [PO_4]......	89
Tabelle 6.10 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für BaCrP_2O_7	92
Tabelle 6.11 BaCrP_2O_7 . Interatomare Abstände [pm] in den Polyedern [BaO_{10}], [Cr_2O_8] und [PO_4]......	92

Tabelle 6.12 Bindungswinkel P-O-P, Konfiguration der Diphosphatgruppe und Wellenzahl der Valenzschwingung der Diphosphatgruppe.....	95
Tabelle 6.13 Experimentelle magnetische Momente μ_{exp} [μ_B] und Curie- Temperaturen der Diphosphate.	98
Tabelle 7.1 Ausgewählte Experimente zur Darstellung der Mischkristallreihen $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	104
Tabelle 7.2 Gitterkonstanten ausgewählter Proben der Mischkristallreihen $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	105
Tabelle 7.3 Ausgewählte Experimente zur Darstellung von MFeP_2O_7 (M = Ca, Sr, Ba).	106
Tabelle 7.4 Experimente zur Darstellung von AMP_2O_7 (A = Ca, Sr, Ba; M = Mg, Mn, Co, Cu, Zn).	107
Tabelle 7.5 Experimente zur Darstellung der Mischkristallreihe $\text{Ba}(\text{Cu,Zn})\text{P}_2\text{O}_7$	108
Tabelle 7.6 Experimente zur Darstellung der Nickelverbindungen SrNiP_2O_7 , BaNiP_2O_7 , $\text{CaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ und $\text{BaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	109
Tabelle 7.7 Gitterkonstanten neuer Phasen AMP_2O_7 aus Guinieraufnahmen....	110
Tabelle 7.8 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für SrNiP_2O_7	114
Tabelle 7.9 SrNiP_2O_7 . Interatomare Abstände [pm] in den Polyedern $[\text{SrO}_9]$, $[\text{NiO}_5]$ und $[\text{PO}_4]$	114
Tabelle 7.10 Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von SrNiP_2O_7 und $\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	115
Tabelle 7.11 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	117
Tabelle 7.12 $\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Interatomare Abstände [pm] in den Polyedern $[\text{SrO}_8]$, $[\text{NiO}_6]$ und $[\text{PO}_4]$	117
Tabelle 7.13 Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von $\text{SrMn}_2(\text{PO}_4)_2$	121
Tabelle 7.14 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	122
Tabelle 7.15 $\text{SrMn}_2(\text{PO}_4)_2$. Interatomare Abstände [pm] in den Polyedern $[\text{SrO}_x]$, $[\text{MO}_6]$ und $[\text{PO}_4]$	123

Tabelle 7.16 Energien der symmetrischen Valenzschwingung P-O-P in AMP ₂ O ₇	129
Tabelle 7.17 Energien der symmetrischen Valenzschwingung P-O-P in BaCu _x Zn _{1-x} P ₂ O ₇	129
Tabelle 8.1 Einteilung der Ni ²⁺ -Koordinationspolyeder nach Geometrien.....	136
Tabelle 8.2 Darstellung der spektroskopisch untersuchten Nickel(II)- oxoverbindungen.....	138
Tabelle 8.3 Chromophor [Ni1O ₆] in Ni ₂ P ₄ O ₁₂ mit Angaben zur zweiten Koordinationsosphäre.	153
Tabelle 8.4 Chromophor [Ni2O ₆] in Ni ₂ P ₄ O ₁₂ mit Angaben zur zweiten Koordinationsosphäre.	154
Tabelle 8.5 Chromophor [Ni1O ₆] in CaNi ₃ (P ₂ O ₇) ₂ mit Angaben zur zweiten Koordinationsosphäre.	155
Tabelle 8.6 Chromophor [Ni2O ₆] in CaNi ₃ (P ₂ O ₇) ₂ mit Angaben zur zweiten Koordinationsosphäre.	155
Tabelle 8.7 Chromophor [NiO ₆] in NiSeO ₃ ·2H ₂ O mit Angaben zur zweiten Koordinationsosphäre.	156
Tabelle 8.8 Chromophor [NiO ₆] in NiSO ₄ mit Angaben zur zweiten Koordinationsosphäre.	158
Tabelle 8.9 Chromophor [NiO ₆] in Ni ₂ Si(P ₂ O ₇) ₂ mit Angaben zur zweiten Koordinationsosphäre.	159
Tabelle 8.10 Chromophor [NiO ₅] in SrNiP ₂ O ₇ mit Angaben zur zweiten Koordinationsosphäre.	161
Tabelle 8.11 Chromophor [Ni1O ₅] in α-Ni ₂ P ₂ O ₇ mit Angaben zur zweiten Koordinationsosphäre.	162
Tabelle 8.12 Chromophor [Ni2O ₆] in α-Ni ₂ P ₂ O ₇ mit Angaben zur zweiten Koordinationsosphäre.	163
Tabelle 8.13 Chromophor [Ni'O ₅] in BaNiP ₂ O ₇	164
Tabelle 8.14 Chromophor [Ni''O ₆] in BaNiP ₂ O ₇	164
Tabelle 8.15 Chromophor [Ni1O ₆] in σ-Ni ₂ P ₂ O ₇ mit Angaben zur zweiten Koordinationsosphäre.	166
Tabelle 8.16 Chromophor [Ni1O ₆] in Ni ₃ (PO ₄) ₂ mit Angaben zur zweiten Koordinationsosphäre.	167

Tabelle 8.17 Chromophor $[\text{Ni}_2\text{O}_6]$ in $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.	168
Tabelle 8.18 Chromophor $[\text{Ni}_1\text{O}_6]$ in Ni_2SiO_4 mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.	169
Tabelle 8.19 Chromophor $[\text{Ni}_2\text{O}_6]$ in Ni_2SiO_4 mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.	169
Tabelle 8.20 Chromophor $[\text{NiO}_6]$ in $\text{NiTi}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_2$ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.	171
Tabelle 8.21 Normierte e_σ -Werte der untersuchten Nickel(II)-oxoverbindungen.	173
Tabelle B 1 Indizierte Reflexe für $(\text{Mg}_{0,99}\text{Cr}_{0,01})_2\text{P}_2\text{O}_7$,	202
Tabelle B 2 Indizierte Reflexe für $(\text{Mg}_{0,97}\text{Cr}_{0,03})_2\text{P}_2\text{O}_7$,	202
Tabelle B 3 Indizierte Reflexe für $(\text{Mg}_{0,94}\text{Cr}_{0,06})_2\text{P}_2\text{O}_7$,	203
Tabelle B 4 Indizierte Reflexe für $(\text{Mg}_{0,06}\text{Cr}_{0,94})_2\text{P}_2\text{O}_7$,	203
Tabelle B 5 Indizierte Reflexe für $\text{BaCu}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{P}_2\text{O}_7$,	204
Tabelle B 6 Indizierte Reflexe für $\text{BaCu}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{P}_2\text{O}_7$,	204
Tabelle B 7 Indizierte Reflexe für $\text{BaCu}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{P}_2\text{O}_7$,	205
Tabelle B 8 Indizierte Reflexe für $\text{BaCu}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{P}_2\text{O}_7$,	205
Tabelle B 9 Indizierte Reflexe für $\text{Mg}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7$,	206
Tabelle B 10 Indizierte Reflexe für $\text{Mg}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}\text{P}_2\text{O}_7$,	206
Tabelle B 11 Indizierte Reflexe für $\text{Mg}_{1,0}\text{Mn}_{1,0}\text{P}_2\text{O}_7$,	206
Tabelle B 12 Indizierte Reflexe für $\text{Mg}_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{P}_2\text{O}_7$,	207
Tabelle D 1 Indizierte Reflexe für CaFeP_2O_7 ,	211
Tabelle D 2 Indizierte Reflexe für CaZnP_2O_7 ,	212
Tabelle D 3 Indizierte Reflexe für SrCaP_2O_7 ,	213
Tabelle D 4 Indizierte Reflexe für SrMnP_2O_7 ,	214
Tabelle D 5 Indizierte Reflexe für SrZnP_2O_7 ,	215
Tabelle D 6 Indizierte Reflexe für BaFeP_2O_7 ,	216
Tabelle E 1 Daten der magnetischen Messungen der Chromverbindungen.	217

Tabelle F 1 Daten der Remissionsmessungen an CaMP_2O_7 (M = Cr, Mn, Fe, Co, Cu).....	218
Tabelle F 2 Daten der Remissionsmessungen an SrMP_2O_7 (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu).	219
Tabelle F 3 Daten der Remissionsmessungen an BaMP_2O_7 (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu).	220
Tabelle F 4 Daten der Remissionsmessungen an der Mischkristallreihe $\text{BaCu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$	221
Tabelle F 5 Daten der Remissionsmessungen an den Nickelverbindungen I,....	222
Tabelle F 6 Daten der Remissionsmessungen an den Nickelverbindungen II,...	223
Tabelle F 7 Daten der Remissionsmessungen an sonstigen Verbindungen,	224
 Tabelle G 1 Anisotrope Auslenkungsparameter von $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$	225
Tabelle G 2 Anisotrope Auslenkungsparameter von $\text{Mg}_{3,75}\text{Cr}_{2,25}(\text{PO}_4)_4$	225
Tabelle G 3 Anisotrope Auslenkungsparameter von $\text{Ca}_2\text{Cr}_4(\text{PO}_4)_4$	226
Tabelle G 4 Anisotrope Auslenkungsparameter von CaCrP_2O_7	226
Tabelle G 5 Anisotrope Auslenkungsparameter von SrCrP_2O_7	227
Tabelle G 6 Anisotrope Auslenkungsparameter von BaCrP_2O_7 ,	227
Tabelle G 7 Anisotrope Auslenkungsparameter von SrNiP_2O_7	228
Tabelle G 8 Anisotrope Auslenkungsparameter von $\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	228
Tabelle G 9 Anisotrope Auslenkungsparameter von $\text{SrMn}_2(\text{PO}_4)_2$	229
 Tabelle I 1 Berücksichtigung der e_π -Wechselwirkungsenergien der Sauerstoffliganden in $\text{CaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ bei „anisotroper“ Simulation.	235
Tabelle I 2 Übersicht zur Parametrisierung der Energieniveaus von Ni^{2+} in $\text{CaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	235
Tabelle I 3 Berücksichtigung der e_π -Wechselwirkungsenergien der Sauerstoffliganden in SrNiP_2O_7 bei „anisotroper“ Simulation.....	237
Tabelle I 4 Übersicht zur Parametrisierung der Energieniveaus von Ni^{2+} in SrNiP_2O_7	237
Tabelle I 5 Übersicht zur Parametrisierung der Energieniveaus von Ni^{2+} in BaNiP_2O_7	239
Tabelle I 6 Berücksichtigung der e_π -Wechselwirkungsenergien der Sauerstoffliganden in Ni_2SiO_4 bei „anisotroper“ Simulation.	241

Tabelle I 7 Übersicht zur Parametrisierung der Energieniveaus von Ni^{2+} in Ni_2SiO_4	241
Tabelle I 8 Berücksichtigung der e_π -Wechselwirkungsenergien der Sauerstoffliganden in NiSO_4 bei „anisotroper“ Simulation.	243
Tabelle I 9 Übersicht zur Parametrisierung der Energieniveaus von Ni^{2+} in NiSO_4	243
Tabelle I 10 Berücksichtigung der e_π -Wechselwirkungsenergien der Sauerstoffliganden in $\text{Ni}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ bei „anisotroper“ Simulation.....	245
Tabelle I 11 Übersicht zur Parametrisierung der Energieniveaus von Ni^{2+} in $\text{Ni}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	245
Tabelle I 12 Berücksichtigung der e_π -Wechselwirkungsenergien der Sauerstoffliganden in $\text{NiTi}_2(\text{PO}_4)_4\text{O}_2$ bei „anisotroper“ Simulation.	247
Tabelle I 13 Übersicht zur Parametrisierung der Energieniveaus von Ni^{2+} in $\text{NiTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_4$	247
Tabelle I 14 Berücksichtigung der e_π -Wechselwirkungsenergien der Sauerstoffliganden in $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ bei „anisotroper“ Simulation.	249
Tabelle I 15 Übersicht zur Parametrisierung der Energieniveaus von Ni^{2+} in $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	249
Tabelle I 16 Berücksichtigung der e_π -Wechselwirkungsenergien der Sauerstoffliganden in $\alpha\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bei „anisotroper“ Simulation.	251
Tabelle I 17 Übersicht zur Parametrisierung der Energieniveaus von Ni^{2+} in $\alpha\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$	251
Tabelle I 18 Berücksichtigung der e_π -Wechselwirkungsenergien der Sauerstoffliganden in $\sigma\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bei „anisotroper“ Simulation.	253
Tabelle I 19 Übersicht zur Parametrisierung der Energieniveaus von Ni^{2+} in $\sigma\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$	253
Tabelle I 20 Berücksichtigung der e_π -Wechselwirkungsenergien der Sauerstoffliganden in $\sigma\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bei „anisotroper“ Simulation.	255
Tabelle I 21 Übersicht zur Parametrisierung der Energieniveaus von Ni^{2+} in $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	255
Tabelle I 22 Berücksichtigung der e_π -Wechselwirkungsenergien der Sauerstoffliganden in $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei „anisotroper“ Simulation.....	257

Tabelle I 23 Übersicht zur Parametrisierung der Energieniveaus von Ni^{2+} in $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	257
--	-----

Kapitel 1 Einleitung

Unter den zweiwertigen Kationen der 3d-Übergangsmetalle nimmt Chrom(II) eine Sonderstellung ein. Während von allen anderen das Oxid MO (M= Ti [1], V [2], Mn [3], Fe [4], Co [5], Ni [6], Cu [7], Zn [8]) als feste Phase bekannt ist, konnte CrO_s bisher nicht zweifelsfrei identifiziert werden. Die in der Literatur als „CrO“ beschriebenen Proben, dargestellt durch Pyrolyse von Cr(CO)₆ [9, 10], enthalten alle Kohlenstoff und sind eher als Carbid-Oxide der ungefähren Zusammensetzung Cr₂OC aufzufassen. Thermodynamische Betrachtungen [11] machen wahrscheinlich, daß „CrO“ gegen den Zerfall in elementares Chrom und Cr₂O₃ nicht stabil ist.

Um dennoch zweiwertiges Chrom in einer reinen Sauerstoffumgebung zu stabilisieren, muß der Enthalpieverlust bei der Bildung von "CrO" durch eine weitere Reaktion kompensiert werden. Als besonders geeignet haben sich in den letzten Jahren "Neutralisationsreaktionen" mit sauren, gegen Reduktion stabilen Nichtmetalloxiden erwiesen. Dabei muß die Redox-Stabilität der sauren Komponenten ausreichend hoch sein, um eine interne Oxidation von Cr²⁺ nach Cr³⁺ unter Verlust der höheren Neutralisationsenthalpie von Δ_RH (Gl. 1.1) gegenüber Δ_RH (Gl. 1.2) zu vermeiden.



X = B, Si, Ge, N, P, As, S, Cl

B₂O₃, SiO₂ und P₄O₁₀ eignen sich aus den genannten Gründen besonders, wogegen die noch saureren Oxide N₂O₅, SO₃ und Cl₂O₇ zu leicht reduzierbar sind. Diesen Überlegungen gemäß konnten das Silicat Cr₂SiO₄ [12] sowie die Phosphate Cr₂P₂O₇ [13] und Cr₃(PO₄)₂ [14] bereits vor einigen Jahren synthetisiert werden. Chrom(II)-Orthophosphat jedoch ist erst oberhalb von T = 1200 °C stabil. Unterhalb erfolgt ein Zerfall in CrP, Cr₂P₂O₇ und Cr₂O₃. Eine weitere Stabilisierung von Chrom(II) ist offenbar unter Bildung quaternärer Chrom(II)-Verbindungen möglich. So konnten durch Zusatz von Chrom(II)-Halogeniden die Borazite Cr₃B₇O₁₃X (X = Cl, Br, I) [15, 16, 17], die Phosphathalogenide CrPO₄X (X = Cl, Br, I) [18, 19] und die Disilicathalogenide Cr₄(Si₂O₇)X₂ (X = Cl, Br) [20]

dargestellt werden. Auch die Umsetzung ternärer Chrom(II)-oxoverbindungen mit entsprechenden Erdalkalimetall-Verbindungen führt zu quaternären Phasen. So wurde $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$ [21] 1984 als erste bekannte wasserfreie Chrom(II)-oxoverbindung dargestellt. Seitdem konnten die isotypen Verbindungen $\text{SrCrSi}_4\text{O}_{10}$ und $\text{BaCrSi}_4\text{O}_{10}$ [22], eine Mischkristallreihe $\text{Mg}_{2-x}\text{Cr}_x\text{P}_2\text{O}_7$ [23] und das Orthophosphat $\text{Ca}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ [24], das sich im Unterschied zum $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ schon bei 1050 °C bildet, synthetisiert und charakterisiert werden.

Die Kristallchemie der Chrom(II)-Oxoverbindungen ist geprägt durch den auf der d^4 -Elektronenkonfiguration beruhenden Jahn-Teller-Effekt. Die resultierenden Koordinationspolyeder sind häufig gegenüber einer ideal oktaedrischen Anordnung der Liganden stark verzerrt. Gleichzeitig variiert die Anzahl der Liganden zwischen 4 und 7. Bei den Orthophosphaten ist der Einfluß des Jahn-Teller-Ions Cr^{2+} so stark, daß sich neue Strukturtypen ausbilden, die bei keinem anderen zweiwertigen Kation auftreten. Selbst das Cu^{2+} mit seiner d^9 -Konfiguration zeigt deutlich unterschiedliche Strukturen. Dagegen sind $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [13] und $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [25] strukturell verwandt.

Von besonderem Interesse ist der Zusammenhang zwischen der Struktur kristalliner Feststoffe und deren optischen und magnetischen Eigenschaften. Dabei ist es wünschenswert, die Untersuchungen zunächst auf Verbindungen mit nur einer kristallographisch unabhängigen Position für Cr^{2+} zu begrenzen, um eine eindeutige Zuordnung der Eigenschaften (Farbe, Magnetismus) zum jeweiligen Chromophor $[\text{MO}_x]$ zu gewährleisten. Für die beiden zweiwertigen Kationen Cr^{2+} und Co^{2+} wurden bereits systematische Untersuchungen von Anita Schmidt [18] und Anette Schmidt [26] durchgeführt, mit denen im Rahmen des Angular Overlap Model die Elektronenspektren simuliert werden konnten.

Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit sollten zunächst die in der vorangegangenen Diplomarbeit [27] begonnenen Experimente zur Synthese, strukturellen sowie spektroskopischen Charakterisierung von Verbindungen in den Systemen $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) fortgesetzt werden.

In enger Zusammenarbeit mit Dr. Brahim El-Bali (Faculté des Sciences Dhar Mehraz, Fés, Marokko) wurde aufbauend auf dem Bestand an bekannten Phasen in den Systemen $\text{A}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{A}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{M}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\text{A} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb}$) versucht,

noch weitere Phasen (z.B. SrNiP_2O_7 , $\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{Sr}_2\text{Mn}_4(\text{PO}_4)_4$) zu synthetisieren, kristallchemisch zu charakterisieren und ihre spektroskopischen Eigenschaften zu untersuchen.

Schließlich wurde die Farbe von Nickel(II)-oxoverbindungen systematisch anhand einer Vielzahl von Verbindungen untersucht und die Elektronenspektren im Rahmen des Angular Overlap Model simuliert, um zu einem besseren Verständnis des Zusammenhangs von Kristallstruktur und Farbe von Übergangsmetallen zu gelangen.

Kapitel 2 Material und Methoden

2.1 Verwendete Chemikalien

Tabelle 2.1 Verwendete, käufliche Chemikalien.

Substanz	Firma	Reinheitsangaben	Verwendung
Aceton	Riedel de Haen	----	Reinigung der Ampullen
Argon	Messer-Griesheim	Schweißargon, 99,996 %	Schutzgas beim Befüllen der Ampullen
BaCO ₃	Merck	p.a., > 98,5 %	Darstellung von quaternären Diphosphaten
BaHPO ₄	Aldrich	---	Darstellung von Ba ₂ P ₂ O ₇
Ba(NO ₃) ₂	Merck	p.a., > 99 %	Darstellung von Ba ₂ P ₂ O ₇
BaSO ₄	Merck	DIN 5033	Weißstandard für Remissionsmessungen
CaHPO ₄	Fluka	> 97 %	Darstellung von Ca ₂ P ₂ O ₇
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH)	Merck	reinst, > 97 %	Darstellung polynärer Verbindungen
CaCO ₃	Merck	p.a., > 98,5 %	Darstellung von quaternären Diphosphaten
CaCl ₂	Merck	p.a., > 98 %	Trocknung von Schutzgas
Cl ₂	Messer-Griesheim	99,8 %	Transportmittel und Mineralisator
CoCO ₃	alfa-Products	technical grade, 95 %	Darstellung von quaternären Diphosphaten
Cr	Schmelztechnik München	elektrolyt., > 99 %	p.a. Darstellung von CrP, Reduktionsmittel
CrO ₃	Riedel de Haen	p.a., > 99 %	Darstellung von CrPO ₄
CuO	Riedel de Haen	p.a., > 99 %	Darstellung von quaternären Diphosphaten
Fe	Riedel de Haen	p.a., > 99 %	Darstellung von FeP, Reduktionsmittel
H ₂	Messer-Griesheim	99,9 %	Betrieb des Knallgasbrenners
HCl	BASF	p.a., 32 %	Darstellung von Co ₂ P ₂ O ₇
HF	Merck	reinst, 39 – 40 %	Ablösen der Kristalle von der Ampullenwand
HNO ₃	BASF	p.a., 65 %	Darstellung von FePO ₄
H ₃ PO ₄	Merck	p.a., > 98 %	Darstellung von CrPO ₄ und CaHPO ₄

Substanz	Firma	Reinheitsangaben	Verwendung
I ₂	Merck	doppelt sublimiert, reinst, 99,5 %	Transportmittel und Mineralisator
KBr	Aldrich	FT-IR grade, >99%	Preßlinge für die IR-Spektroskopie
KHSO ₄	Fluka	p.a., > 99 %	Reinigung der Platintiegel
MgHPO ₄ ·3H ₂ O	Merck	---	Darstellung von Mg ₂ P ₂ O ₇
MgSO ₄ ·7H ₂ O	Riedel de Haen	---	Darstellung von Mg ₃ (PO ₄) ₂
Mn	Sigma - Aldrich	reinst	Darstellung von MnP,
MnCO ₃ ·H ₂ O	Riedel de Haen	p.a., 43 % - 46 % Mn	Darstellung von quaternären Diphosphaten
Mn(CH ₃ COO) ₂	Riedel de Haen	p.a., > 99 %	Darstellung von SrMn ₂ (PO ₄) ₂
MnCl ₂ ·2H ₂ O	Merck	p.a., > 99 %	Darstellung von SrMn ₂ (PO ₄) ₂
MnO ₂	Merck	p.a., > 99 %	Darstellung von SrMn ₂ (PO ₄) ₂
Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Merck	p.a., > 98,5 %	Darstellung von SrMn ₂ (PO ₄) ₂
MnSO ₄ ·H ₂ O	Merck	p.a., 99 % - 101 %	Darstellung von Mn ₂ P ₂ O ₇
N ₂ (fl.)	Messer-Griesheim	---	Auskondensation von Verunreinigungen im Restgas in der Ausheizapparatur
NH ₃	Schmidt Dillenburg	p.a., 25 %	Darstellung von Mn ₂ P ₂ O ₇
N ₂ H ₄ ·H ₂ O	Merck	reinst, ~ 24 %	Darstellung CrPO ₄
NH ₄ Cl	Merck	p.a., 99,8 %	Transportmittel und Mineralisator
(NH ₄) ₂ HPO ₄	Merck	p.a., > 99 %	Darstellung von Diphosphaten
Na ₃ (PO ₄) ₂ ·12H ₂ O	Riedel de Haen	99,5 %	Darstellung von Mg ₃ (PO ₄) ₂
Na ₂ HPO ₄	Merck	p.a., > 99 %	Darstellung von Sr ₂ P ₂ O ₇
NaOH	Riedel de Haen	p.a.	Reinigung der Bodenkörper, Trocknung von Schutzgas
Ni	Riedel de Haen	reinst, > 99,5 %	Darstellung von quaternären Diphosphaten
NiO	Riedel de Haen	reinst	Darstellung von quaternären Diphosphaten
O ₂	Messer-Griesheim	---	Betrieb des Knallgasbrenners
P ₄ O ₁₀	Fischer Scientific	p.a., > 98 %	Trocknung von Schutzgas
Phosphor	Hoechst AG	electronic grade	Darstellung von Phosphiden
Quarzglas	Heraeus	---	Herstellung der Ampullen
SiO ₂	Merck	reinst	Darstellung von Ni ₂ Si(P ₂ O ₇) ₂
SrHPO ₄	Aldrich	99,98 %	Darstellung von Sr ₂ P ₂ O ₇
SrCO ₃	Merck	p.a., > 98,5 %	Darstellung von quaternären Diphosphaten
SrCl ₂ ·6H ₂ O	Riedel de Haen	p.a., 99 % - 100,3 %	Darstellung von SrMn ₂ (PO ₄) ₂

Substanz	Firma	Reinheitsangaben	Verwendung
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Merck	p.a., > 99 %	Darstellung von $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$
Tiefquarz	Merck	p.a.	Interner Standard bei Guinieraufnahmen
TiO_2	Merck	reinst, > 99 %	Darstellung von $\text{NiTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$
ZnO	Riedel de Haen	99 – 1005 %	Darstellung von quaternären Diphosphaten

2.2 Reaktionsgefäße, Öfen und Apparaturen

2.2.1 Ampullen aus Quarzglas

Temperexperimente an Luft bis ca. 1100 °C, in geschlossenen Systemen wie auch Transportexperimente zur Synthese und Reinigung von Zwischenprodukten wurden in Ampullen aus Quarzglas (Fa. Heraeus) durchgeführt. Die Ampullenrohlinge hatten einen Durchmesser von 16 mm und eine Wandstärke von 1,6 mm.

Aus je zwei zylindrischen Quarzglasrohlingen ($l = 25 \text{ cm}$) wurden zunächst mit Hilfe eines Knallgasbrenners Halbampullen hergestellt. Dazu wurden beide Rohlinge aneinandergeschmolzen, die Ansatzstellen in der Flamme verengt, schließlich geschlossen und die beiden erhaltenen Halbampullen wieder voneinander getrennt. Die Halbampullen für das Tempern an Luft wurden entsprechend durch Halbierung aus nur einem Rohling hergestellt.

Zur Herstellung der geschlossenen Ampullen wurde am jeweils offenen Ende ein Normschliff NS19 angesetzt, so daß die Ampullen an eine Vakuumanlage angeschlossen werden konnten. Anschließend wurden die Ampullen mit handelsüblichem Spülmittel gereinigt und mit demineralisiertem Wasser und Aceton gespült, um anhaftende Alkalimetallsalze und Fettspuren zu entfernen.

Danach wurden die Ampullen zunächst im Trockenschrank bei ca. 130 °C und dann mit Hilfe der Ausheizapparatur (s. Abschnitt 2.2.4) bei 900 °C mehrere Stunden unter Vakuum ausgeheizt, um das reversibel an die Glaswand gebundene Wasser möglichst vollständig zu entfernen. Im Anschluß an das Abkühlen unter Vakuum wurden die Ampullen mit zuvor getrocknetem Argon

geflutet, um eine erneute Belegung der Ampullenwand mit Feuchtigkeit während des Befüllens weitgehend auszuschließen.

Nach dem die Ampullen befüllt worden waren (s. Abschnitt 2.3.4), wurden diese etwa 10 – 12 cm oberhalb des geschlossenen Endes mit Hilfe des Knallgasbrenners bis zur Bildung einer Kapillare verjüngt. An der Ausheizapparatur wurde die Ampulle dann evakuiert, die Kapillare geschlossen und die Abschmelzstelle in der Flamme rundgeschmolzen.

Nach Beendigung der Reaktion wurden die Ampullen mit Wasser abgeschreckt (Ausnahme $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$, s. Abschnitt 3.3.2), mit einer Trennscheibe in der Mitte ca. 1 mm tief eingeritzt, zum Schutz der Hände in Papier und ein Handtuch eingewickelt und über einem Spatel durch Druck mit den Handballen aufgebrochen. Auf diese Weise sichert man insbesondere bei Transportexperimenten eine saubere räumliche Trennung der Bodenkörper auf der Quellen- und der Senkenseite der Ampulle.

2.2.2 Platingefäße

Die Synthesen aus Schmelzen und die Hochtemperatur-Festkörpersynthesen ($T > 1200\text{ °C}$) wurden in handelsüblichen Tiegeln aus Platin (Fa. Heraeus) durchgeführt. Je nach Substanzmenge wurden dazu Tiegel mit einem Volumen von ca. $1,5\text{ cm}^3$ ($d = 12\text{ mm}$, $h = 13\text{ mm}$) bzw. 20 cm^3 ($d = 30\text{ mm}$, $h = 35\text{ mm}$) benutzt. Die Deckel wurden aus Platinblech z.T. von Hand gefertigt.

Zur Reinigung der Tiegel von Schmelzresten wurden KHSO_4 -Schmelzen verwendet.

2.2.3 Öfen

Für das Ausheizen der Ampullen und die isothermen Temperexperimente wurden Einzonenöfen verwendet. Diese enthalten einen um ein Pythagorasrohr ($l = 60\text{ cm}$, $d = 3\text{ cm}$) gewickelten Heizdraht aus Kanthal ($\varnothing = 1\text{ mm}$, 22 % Cr, 5,5 % Al, 0,5 % Co, 72 % Fe, Fa. Walter Kaempfert KG), der über einen Regler automatisch gesteuert wird. Ein Pt/Pt-Rh – Thermoelement wird dabei als Temperaturfühler eingesetzt. Zur Abschirmung ist das Rohr mit Isolationsmaterial umgeben und in einen zylindrischen Metallkorpus ($d = 15\text{ cm}$) eingepaßt. Um den Temperaturabfall

zu den Rohrenden hin zu vermindern, wurden die Rohre mit Stopfen aus Keramik verschlossen.

Für die Darstellung von Vorläuferverbindungen (z.B. Phosphide) wurden Zweizonenöfen verwendet, mit deren Hilfe chemische Transportexperimente durchgeführt wurden. Der Aufbau ist mit Ausnahme einer zweiten unabhängigen Heizwicklung mit den Einzonen-Öfen identisch. Die Regelung beider Heizwicklungen auf unterschiedliche Temperaturen erzeugt in der Ofenmitte ein Temperaturgefälle.

Beide Ofentypen sind bis 1100 °C einsetzbar. Jede eingesetzte Kombination aus Ofen und Regler wurde vor der erstmaligen Benutzung sowie in regelmäßigen Abständen mit einem Thermoelement und einer digitalen Temperaturanzeige der Firma Eurotherm kontrolliert. Mit einer absoluten Genauigkeit von ± 10 °C konnte die gewünschte Temperatur eingehalten werden.

Für Festkörperreaktionen oberhalb von 1100 °C wurde ein Hochtemperaturofen (Fa. Naber, Lilienthal, Regler: Eurotherm, $t_{\max} = 1700$ °C) eingesetzt. Die Heizstäbe dieses Ofentyps bestehen aus MoSi_2 , für die Temperaturmessung wird ein Thermoelement bestehend aus PtRh30%/PtRh6% verwendet. Im Gegensatz zu den Experimenten in Röhrenöfen ist es hier nicht möglich die Proben abzuschrecken, da zum Schutz der Heizstäbe während der gesamten Heizperiode bei geschlossener Ofentür gearbeitet werden mußte.

Der Temperaturregler erlaubte das Einstellen von automatischen Temperaturprofilen, so daß vor allem Schmelzen mit Abkühlraten von 1 – 10 °C/h langsam "heruntergefahren" werden konnten.

2.2.4 Ausheizapparatur

Mit Hilfe dieser Anlage (s. Abbildung 2.1) können die Ampullen im dynamischen Vakuum bei ca. 900 °C ausgeheizt, d.h. von anhaftendem, reversibel gebundenen Wasser befreit werden [28]. Durch die mit der Apparatur verbundene Trockenanlage kann Argon in die Ampullen eingelassen werden, ohne Feuchtigkeit in das System hineinzubringen.

Nach dem Befüllen der Ampullen können diese mit der gleichen Apparatur evakuiert werden. Durch die angeschlossenen Ölpumpe wird ein Restdruck von ca. 10 Pa erreicht.

Bei temperaturbeständigen Verbindungen kann die Apparatur auch zum Trocknen benutzt werden oder aber es kann nach dem Befüllen und vor der eigentlichen Evakuierung noch ein zusätzlicher Trockenschritt der Edukte im dynamischen Vakuum erfolgen.

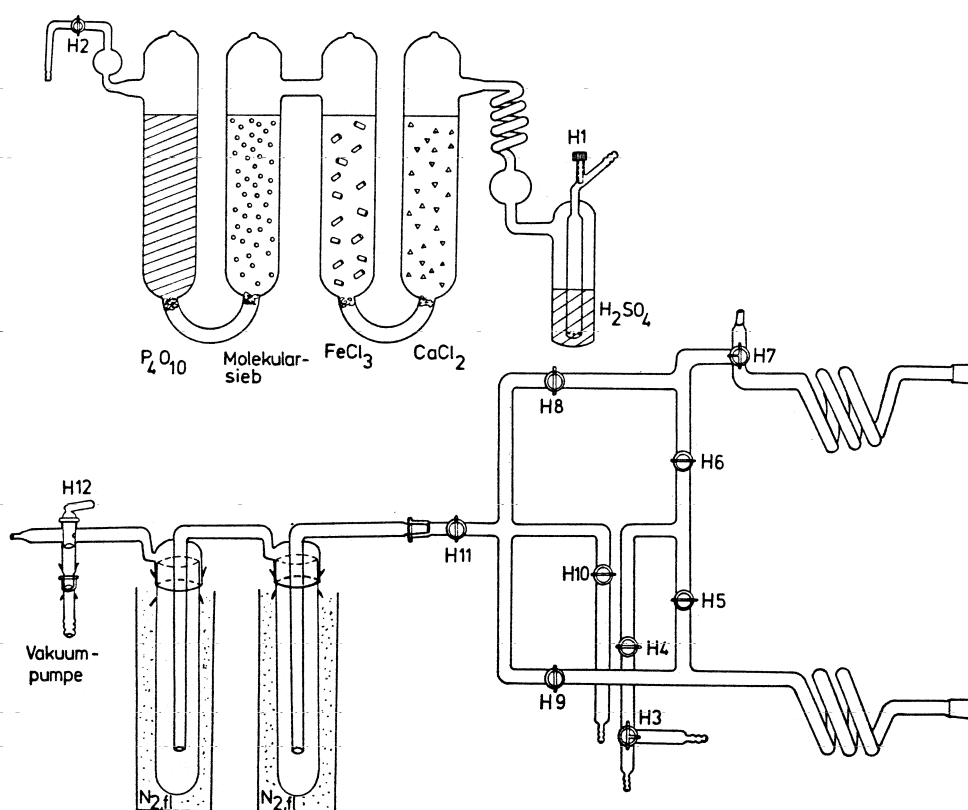


Abbildung 2.1 Ausheizapparatur (unten) und Trockenanlage (oben) [29].

H1: Einlaß für Inertgase (Argon) oder Transportmittel bzw. Mineralisatoren (Chlor), H2 und H3: Verbindungen zwischen Ausheizapparatur und Trockenanlage, H4 bis H11: Hahnsystem zur Flutung und Evakuierung von Apparaturteilen, H12: Anschluß der Vakuumpumpe, rechts: Schliffe zum Anbringen der Ampullen.

2.3 Probenpräparation

Zur Synthese der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben wurde je nach Eigenschaften eine Vielzahl verschiedener Techniken angewandt. Für Produkte, die weder feuchtigkeits- noch oxidationsempfindlich sind (Verbindungen des dreiwertigen Chroms und Eisens als Vorläufer, Erdalkalimetallverbindungen, Phosphate der 3d-Metalle Mn, Co, Ni, Cu, Zn und einer Reihe von Nickel(II)-

verbindungen, s. Kapitel 3, Kapitel 7 und Abschnitt 8.2.1), wurden zwei Darstellungsmethoden eingesetzt. Entweder wurden die Edukte zunächst in wässrigem Medium gelöst, die Lösung zur Trockene eingedampft oder ein Zwischenprodukt ausgefällt und das Reaktionsprodukt anschließend langsam im Muffelofen erhitzt (Darstellung von SrNiP_2O_7 oder von CrPO_4 , s. Abschnitte 3.2.1 und 7.2.2) oder es wurden feste Edukte direkt im Mörser verrieben und im Muffelofen umgesetzt (z.B. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ oder von SrCoP_2O_7 , s. Abschnitte 3.3.3 und 7.2.2). Häufig erwiesen sich diese Temperexperimente in einseitig offenen Quarzglasampullen als ausreichend, um zu phasenreinen, kristallinen Endprodukten zu kommen.

Um besser kristallisierte Produkte zu bekommen, wurde Teile der erhaltenen Proben aufgeschmolzen und langsam rekristallisiert (SrNiP_2O_7 , $\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, s. Abschnitt 7.2.2).

Bei den an Luft gegen Oxidation nicht stabilen Proben mußten andere Techniken angewendet werden. Hier wurden die Synthesen in geschlossenen und evakuierten Quarzglasampullen durchgeführt. Um die Qualität der erhaltenen Kristalle zu verbessern, wurde dem System ein Mineralisator zugesetzt, der eine Rekristallisation über die Gasphase ermöglicht (Darstellung von Phosphiden, ternären und quaternären Chrom(II)- und Eisen(II)-verbindungen s. Abschnitte 3.1, 6.2.1, 6.3.1 und 7.2.1). Eine besondere Variante der Rekristallisation stellt der chemische Transport dar, bei dem zusätzlich auch noch eine Reinigung der Bodenkörper möglich wird (Darstellung von $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$, s. Abschnitte 3.3.1 und 3.3.2).

2.3.1 Fällung aus wässriger Lösung und Aufarbeitung

Die beiden hier angewendeten unterschiedlichen Vorgehensweisen lassen sich am besten anhand der Darstellung der Orthophosphate CrPO_4 (s. Abschnitt 3.2.1) und FePO_4 (s. Abschnitt 3.2.2) darlegen:

Beim ersten Verfahren nutzt man die schlechte Löslichkeit einer Verbindung in wässriger Lösung. Um diese zu gewinnen ist eine Filtration und anschließende Reinigung notwendig. Ein stöchiometrischer Einsatz der Edukte ist nicht zwingend erforderlich. Die Synthese von CrPO_4 verläuft über die Zwischenstufe einer Fällung aus wässriger Lösung. Entsprechend der Versuchsvorschrift [67] wurde

hier CrO_3 in phosphorsaurer Lösung mit Hydrazinhydrat reduziert. Dabei fällt $\text{CrPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ aus, das nach Filtration weiter getrocknet wurde (s. Abschnitt 2.3.2). Phosphorsäure und Hydrazinhydrat wurden hier im Überschuß zugesetzt und das Reaktionsprodukt von der überstehenden Lösung abgetrennt.

Das zweite Verfahren dient im wesentlichen dazu, die stöchiometrisch eingesetzten Edukte auf atomarer Ebene zu durchmischen, damit ein möglichst homogenes Reaktionsgemisch bei der „trockenen Umsetzung“ weiter verarbeitet werden kann. Die zunächst hergestellte Lösung wird eingedampft und der gesamte Rückstand weiterverarbeitet. Teile der eingesetzten Substanzen verflüchtigen sich bereits vor den weiteren Trockenschritten bei höheren Temperaturen. Bei der Synthese von FePO_4 wurde zunächst Eisenpulver in verdünnter Salpetersäure aufgelöst und mit einer äquimolaren Lösung von Diammoniumhydrogenphosphat versetzt. Der Rückstand wurde anschließend verrieben und weiter getrocknet.

Bei der Synthese von SrNiP_2O_7 (s. Abschnitt 7.2.2) war der „Umweg“ über die wässrige Lösung notwendig, da keine als Ausgangskomponente für die trockene Synthese notwendige sauber definierte Nickelverbindung vorlag. Es entstanden immer Phasengemische. Erst nachdem von Nickelpulver, in Salpetersäure gelöst, ausgegangen wurde, konnte ein phasenreines Produkt gewonnen werden.

Alle nach den hier beschriebenen Verfahren gewonnenen Zwischenprodukte wurden im Anschluß bei höheren Temperaturen weiter umgesetzt.

2.3.2 "Trockene Umsetzung"

Experimente, bei denen im Verlauf der Reaktion zunächst noch gasförmige Nebenprodukte (z.B. NH_3 , CO_2 , H_2O ,...) entstehen konnten, wurden in offenen Quarzglasampullen in einer Glühbox durchgeführt. Dazu wurden die Reaktionsgemische schrittweise auf bis zu $800\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Zwischendurch wurden die Proben aus dem Ofen entnommen und nach dem Abkühlen in einem Mörser erneut fein verrieben, um stets einen möglichst homogenen Bodenkörper vorliegen zu haben. Das Tempern bei höheren Temperaturen bis zu $1100\text{ }^\circ\text{C}$ geschah in Einzonenöfen. Auch hier wurde die Reaktionstemperatur in $50 - 100\text{ Grad}$ -Schritten langsam gesteigert und die Bodenkörper zwischendurch erneut homogenisiert.

Zur Beendigung der Experimente wurden die Halbampullen aus dem Ofen genommen und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Bei den Temperexperimenten in offenen Systemen sowie bei den Kristallzüchtungen aus Schmelzen wurde auf Reinigungsschritte komplett verzichtet und die erhaltenen Bodenkörper wurden direkt charakterisiert.

2.3.3 Aufschmelzen der Proben

Bei den Reaktionen im Hochtemperaturofen (Verwendung von Platingefäßen) wurden mittels eines Reglers der Firma Eurotherm Temperaturprofile vorgegeben, mit denen die Proben bei Raumtemperatur beginnend bis zur eigentlichen Reaktionstemperatur in kleinen Schritten aufgeheizt und anschließend auch wieder abgekühlt wurden. Eine Homogenisierung der Proben durch zwischenzeitliches Verreiben war aufgrund der Empfindlichkeit der Heizelemente, die eine Unterbrechung der Heizphase nicht erlaubten, nicht möglich. Für den unteren Temperaturbereich ($< 900\text{ °C}$) wurden Aufheiz- bzw. Abkühlraten von 100 °C/h für den oberen Temperaturbereich bis hin zur Schmelze einiger Proben ($900\text{ °C} < t < 1300\text{ °C}$) dagegen $5 - 10\text{ °C/h}$ verwendet.

2.3.4 Durchführung von Experimenten in geschlossenen Quarzglasampullen

Synthesen in geschlossenen Quarzglasampullen wurden immer dann eingesetzt, wenn die gewünschten Produkte entweder gegen Oxidation durch Luftsauerstoff bzw. Luftfeuchtigkeit geschützt werden sollten bzw. eine bessere Kristallqualität durch Rekristallisation über die Gasphase erreicht werden sollte. Einige Zwischenprodukte (Phosphide, $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$) wurden durch chemischen Transport zusätzlich gereinigt.

Die für die Experimente vorbereiteten Ansätze wurden jeweils in ein Probengläschen ($\varnothing = 0,6 - 0,8\text{ cm}$) eingewogen und konnten in die ausgeheizten Ampullen (s. Abschnitt 2.2.1) mit Hilfe eines Ladestocks überführt werden. Dieser besitzt einen geringeren Durchmesser als die Schliffverbindungen, so daß die Einwaage, ohne die übrige Glaswand zu bestäuben, am bereits geschlossenen Ende der Ampulle plaziert werden konnte. Nach der Zugabe des Mineralisators

bzw. Transportmittels (s. Abschnitt 2.3.5) wurden die Ampullen abgeschmolzen und in den Öfen zur Reaktion gebracht. Bei den Temperversuchen wurden die Ampullen in die Mitte des Ofens gebracht, um die Temperaturdifferenz innerhalb der Ampulle möglichst gering zu halten. Bei Temperexperimenten in Zweizonenöfen wurde die Ampulle derart in den Ofen geschoben, daß das Drittel der Ampulle, in dem sich der Bodenkörper befand, in der Temperaturzone mit der gewünschten Reaktionstemperatur lag. Der andere Teil der Ampulle wurde mit Hilfe der zweiten Heizwicklung ca. 50 °C höher beheizt, um auf diese Weise dem chemischen Transport zu den Ampullenenden entgegenzuwirken und so die Abreicherung eines der Produkte im Bodenkörper zu verhindern.

Bei den Transportexperimenten wurden jene 2/3 der Ampulle, in denen sich der Ausgangsbodenkörper befand (die sog. Quellenseite), bei der höheren (endothermer Transport) bzw. niedrigeren Temperatur (exothermer Transport) in den Ofen gelegt. Das restliche Drittel (die sog. Senkenseite) diente als Abscheidungszone für die durch den Transport erhaltenen Kristalle. Ein vergleichsweise kleiner Abscheidungsraum hat den Vorteil, daß sich weniger Kristallisationskeime bilden können und eine höhere Ausbeute an größeren Kristallen zu erwarten ist. Bei den Transportexperimenten wurden Temperaturgradienten von 100 °C angelegt.

Zum Beenden der Temperexperimente wurden die Ampullen mit einem Quarzglasstab so weit aus dem Ofen herausgeschoben, daß man diese mit einer Tiegelzange auf ein Drahtnetz legen konnte. Zunächst wurde die bodenkörperfreie Seite der Ampulle mit Wasser abgekühlt, um den Mineralisator bereits in diesem Stadium weitgehend vom Bodenkörper zu trennen, dann auch der Rest der Ampulle.

Zur Beendigung der Transportexperimente wurde die Ampulle zur Quellenseite hin aus dem Ofen herausgeschoben. Sobald diese 2 – 3 cm herausragte, wurde sie direkt mit Wasser abgekühlt, um die schwerflüchtigen Anteile der Gasphase möglichst vollständig auf der Quellenseite zu kondensieren und so eine Verunreinigung des abgeschiedenen Bodenkörpers auf der Senkenseite zu verhindern. Auch hier wurde anschließend die gesamte Ampulle mit Wasser abgekühlt. Eine Ausnahme bildete die Synthese von $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (s. Abschnitt 3.3.2), bei der die gesamte Ampulle direkt aus dem Ofen in ein mit kaltem Wasser

gefülltes Gefäß gestoßen wurde. Die sonst übliche Methode mit nur teilweisem Abschrecken der Ampullen hatte häufig zum Bersten derselben geführt.

Um die Bodenkörper nach dem Öffnen der Ampullen von den anhaftenden Mineralisatoren bzw. Transportmitteln zu trennen, wurden die Ampullenhälften mit 2 m NaOH behandelt. Nach dem Dekantieren der überstehenden Lösung wurde mehrmals mit demineralisiertem Wasser gespült und der Bodenkörper zum Trocknen in eine Petrischale überführt. Da die Kristalle bei einigen Experimenten fest an der Glaswand anhafteten, wurde nach dem ersten Spülvorgang zur Entfernung der Mineralisatoren bzw. Transportmittel ein weiterer Reinigungsschritt eingeschoben. Dazu wurden die Ampullen mit 5 %iger HF gefüllt und einige Stunden stehengelassen, bis sich die Kristalle von der Glaswand abgelöst hatten. Anschließend wurde an Luft bei Raumtemperatur bzw. bei 130 °C im Trockenschrank getrocknet. Die so erhaltenen Bodenkörper wurden sodann charakterisiert.

2.3.5 Rekristallisation mit Mineralisator

Bei den durchgeführten Experimenten wurden verschiedene Mineralisatoren und Transportmittel eingesetzt. Neben Iod, das für die Mehrzahl der Experimente benutzt wurde, konnten NH_4Cl und Cl_2 verwendet werden. Das Chlor wurde ebenfalls über die Trockenanlage der Ausheizapparatur eingelassen. Der Transportmitteldruck wurde dabei immer auf $\approx 10^5$ Pa eingestellt. Das Iod wurde aufgrund seiner leichten Flüchtigkeit nicht direkt mit den Edukten in die Ampullen gefüllt, sondern erst zugegeben, nachdem die Abschmelzstelle auf ca. 50 % ihres ursprünglichen Innendurchmessers verjüngt worden war. Während des Ausziehens der Kapillare mußte am Ende der Ampulle mit flüssigem Stickstoff oder mit Eiswasser gekühlt werden. Auch beim nachfolgenden Evakuieren wurde nach ca. 10 – 20 s mit einer Stickstoffkühlung begonnen, um die Kondensation von Teilen der Atmosphäre zu minimieren und gleichzeitig das Absublimieren von Iod aus dem System weitgehend zurückzudrängen.

In einigen Fällen wurde in den Kühlfallen ein Teil des Iods wiedergefunden. Wiederholung der Experimente zeigte keinen Einfluß des (geringen) Iodverlustes auf deren Ausgang.

2.3.6 Synthese von Phosphiden

Die hier synthetisierten Phosphide (s. Abschnitt 3.1) wurden alle direkt aus den Elementen dargestellt. Um eine Oxidation während der Reaktion zu verhindern, wurden die Experimente in geschlossenen Quarzglasampullen durchgeführt. Die gewählten Ansätze lagen in der Größenordnung von 10 mmol. Damit der Druck im Ampulleninneren zu Beginn der Reaktion ($T \approx 100\text{ °C}$) die Ampullen nicht zum Bersten brachte, wurden diese nach dem Abschmelzen mit dem Bunsenbrenner zur Vorreaktion gebracht. Nach einem vorangestellten Klartransport wurden die Phosphide zur Reinigung mit Iod transportiert.

2.3.7 Synthese von oxidationsempfindlichen Produkten

Zur Synthese der Phosphate von Metallen in niederen Oxidationsstufen hat sich vor allem die Reduktion eines Metallphosphats mit höherer Oxidationsstufe des Metalls mit dem Metall oder dem Metallphosphid bewährt:



So haben sich bei der Synthese von $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ elementares Chrom und CrPO_4 und bei $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ Chromphosphid und CrPO_4 [30] als tauglichste Komponenten erwiesen. Gleichzeitig müssen aufgrund der geringen Reaktionsgeschwindigkeit bei Festkörperreaktionen und auch wegen des eingeschränkten thermodynamischen Stabilitätsbereichs (s. $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$) die Reaktionstemperaturen ausreichend hoch gewählt werden. Die Obergrenze des anwendbaren Temperaturbereichs ist durch die verwendeten Öfen ($T < 1100\text{ °C}$) bestimmt. Obwohl prinzipiell der Einsatz stöchiometrischer Einwaagen genügt (s.o.), können durch den Zusatz reduzierend wirkender Reaktionspartner (d.h. einem Überschuß von Metall oder Metallphosphid) Restgas und Feuchtigkeitsspuren so weit zurückgedrängt werden, daß es zu keiner unerwünschten Bildung von Nebenprodukten, insbesondere Verbindungen des dreiwertigen Chroms, kommen kann.

Durch Verwendung von geschlossenen Quarzglasampullen unter Einbeziehung der Gasphase lassen sich mit Hilfe eines Transportmittels (bei chemischen

Transportreaktionen) bzw. Mineralisators (bei isothermen Temperexperimenten) sowohl die Reaktionstemperaturen absenken wie auch die Reaktionszeiten bis zur Gleichgewichtseinstellung verkürzen. Zugleich ist eine verbesserte Kristallisation der Reaktionsprodukte zu beobachten.

In vorangegangenen Arbeiten zur Darstellung von CrP [30], $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [13] und $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ [14] sowie der zuvor erstellten Diplomarbeit erwies sich Iod unter reduzierenden Bedingungen als idealer Mineralisator.

Die Synthese der entsprechenden Verbindungen des zweiwertigen Eisens verlief unter vergleichbaren Bedingungen.

2.3.8 Chemischer Transport

Chemische Transportreaktionen erlauben in vielen Fällen die Darstellung und Kristallisation von Festkörpern, die auf anderem Wege (z.B. durch Fällung aus Lösung oder durch Kristallisation aus Schmelzen) entweder gar nicht oder nur schlecht zugänglich sind [31]. Bei Transportreaktionen sind häufig Einkristalle ausreichender Güte für Röntgenstrukturuntersuchungen zu erhalten. Desweiteren kann die Methode des chemischen Transports zur Reinigung von Bodenkörpern eingesetzt werden. Kompliziert zusammengesetzte Bodenkörpergemenge lassen sich aufgrund des unterschiedlichen Transportverhaltens ihrer Komponenten auftrennen.

Allgemein versteht man unter einer Transportreaktion die Umsetzung eines Bodenkörpers A mit einem gasförmigen Stoff B zu den ausschließlich gasförmigen Produkten C, D, usw. [32]. Transportreaktionen lassen sich gemäß Gl. 2.3 beschreiben.



a, b, c, d Stöchiometriekoeffizienten

A, B, C, D Reaktanden

s, g Aggregatzustände

Grundlegende Voraussetzung für den Transport ist das Auftreten von Partialdruckdifferenzen zwischen Quellen- und Senkenraum. Hierdurch kommt es zu Diffusion mit einem Massefluß innerhalb der Ampulle und somit zu einer Wanderung des Bodenkörpers von der Quelle zur Senke. Dabei hängt die

Richtung des Bodenkörpertransports vom Vorzeichen der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ für Gl. 2.3 ab. Im Falle einer exothermen Reaktion ($\Delta_R H < 0$) findet ein Transport von der kalten zur heißen Seite ($T_1 \rightarrow T_2$) statt. Im Falle einer endothermen Gleichgewichtsreaktion ($\Delta_R H > 0$) erfolgt die Wanderung von der heißen zur kalten Seite ($T_1 \rightarrow T_2$). Nach SCHÄFER [32] bezeichnet man die höhere Temperatur mit T_2 .

Da im Rahmen dieser Arbeit Transportexperimente ausschließlich zur Präparation und Reinigung von Zwischenprodukten bzw. zur Kristallzucht für besondere Meßverfahren (magnetische Messungen, optische Spektroskopie) nach bereits bekannten Verfahren verwendet wurden, wird auf eine ausführliche theoretische Behandlung der Methode verzichtet.

2.4 Methoden zur Probencharakterisierung

2.4.1 Röntgenographische Untersuchungen an Pulvern

2.4.1.1 Allgemeine Grundlagen

Die Untersuchung von Strukturen in kristallinen Festkörpern kann unter Verwendung von Röntgenstrahlung durchgeführt werden, da die Wellenlängen im Bereich interatomarer Abstände (50 – 1000 pm) liegen. Es kommt dabei zu Wechselwirkungen zwischen den Elektronenhüllen der Atome und der eingestrahlten Röntgenstrahlung. Aus den gemessenen Beugungsmustern lassen sich Rückschlüsse auf die atomare Anordnung in den untersuchten Proben ziehen. Aufgrund des regelmäßigen, dreidimensional periodischen Aufbaus kristalliner Substanzen ist es nicht notwendig, die Reflexion der eingesetzten Strahlung für einzelne Atome zu betrachten, sondern es ist möglich, wie in der klassischen Optik, von reflektierenden Ebenen auszugehen. Diese gedachten Ebenen durchziehen den Kristall regelmäßig und dicht, d.h. für eine Schar parallel, so daß kein Atom ausgespart bleibt. Nach der Bragg'schen Gleichung gibt es einen Zusammenhang zwischen der Wellenlänge der Röntgenstrahlung, dem Reflexionswinkel und dem Netzebenenabstand. Es kommt dann zu positiver

Interferenz, wenn der Gangunterschied zwischen den Netzebenen einem ganzzahligen Vielfachen der eingestrahlten Wellenlänge entspricht:

$$2 \cdot d \cdot \sin \Theta = n \cdot \lambda \quad \text{Gl. 2.4}$$

d	Abstand der Netzebenen [pm]
Θ	Reflexionswinkel [°]
n	Ordnung der Interferenz
λ	Wellenlänge der eingestrahlten Röntgenstrahlung [pm]

Aus der Bragg'schen Beziehung ergeben sich bei gleichbleibender Wellenlänge zwei mögliche Verfahren den Reflexionswinkel 2θ zu variieren und damit die Reflexionsbedingung zu erfüllen:

1. Bei der Verwendung von Pulvern werden gleichzeitig viele statistisch verteilte Reflexionswinkel vorgegeben.
2. Bei einem Einkristall werden durch Drehung des Kristalls verschiedene Reflexionswinkel (2θ) eingestellt.

Bei beiden Verfahren erhält man aus den aufgezeichneten Beugungsmustern die Netzebenenabstände.

2.4.1.2 Guiniermethode

Zur routinemäßigen und schnellen Identifizierung von pulverförmigen, kristallinen Proben sowie der Bestimmung von Gitterkonstanten aus Pulverdaten wurden Guinieraufnahmen angefertigt. Es wurden wenige Milligramm der Proben fein gemörst und auf einen speziellen aus Messing gefertigten, dreigeteilten Probenhalter (s. Abbildung 2.2) mit Hilfe eines transparenten Klebestreifens aufgetragen. Auf dem oberen Teil wurde die reine Probe aufgetragen, auf dem mittleren eine Mischung aus der Probe und ebenfalls feingemörsertem Tiefquarz (α -Quarz) und auf der unteren Spur nur Tiefquarz. Der α -Quarz dient als interner Standard (s. Tabelle 2.2).

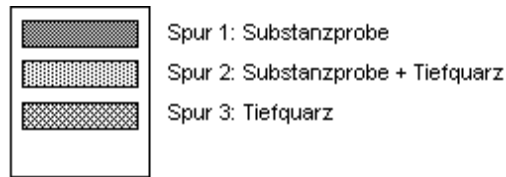


Abbildung 2.2 Probenhalter für Guinieraufnahmen.

Tabelle 2.2 Kristallographische Daten für α -Quarz [33],
Raumgruppe: $P3_121$, $a = 491,28 \text{ pm}$ $c = 540,42 \text{ pm}$.

Atom	x/a	y/b	z/c
Si	0,4697	0,0000	0,0000
O	0,4125	0,2662	0,1188

Die Röntgenstrahlen werden bei der Guinier-Methode von einer Röhre (Fa. Phillips) mit einer Kupferanode erzeugt und mit einem leicht gekrümmten Tiefquarz-Einkristall monochromatisiert. Man erhält konvergente $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 154,051 \text{ pm}$. Der Probenhalter wird in den Strahlengang gebracht und während der Belichtungszeit (3 – 6 h) senkrecht zum Strahl bewegt. Damit erreicht man eine statistische Erhöhung der Zahl der zur Reflexion gebrachten Netzebenen (Punkt 2, Abschnitt 2.4.1.1).

Die verwendeten Guinierkameras (Typ FR552, Fa. Nonius, Delft) sind so konzipiert, daß der Film in einem Kreisbogen um die Probe angeordnet ist; sein Abstand ist so gewählt, daß die Beugung der Strahlung um einen Winkel von $\Delta\Theta = 1^\circ$ des 4θ -Kreises einem Abstand von 1 mm auf dem Film entspricht.

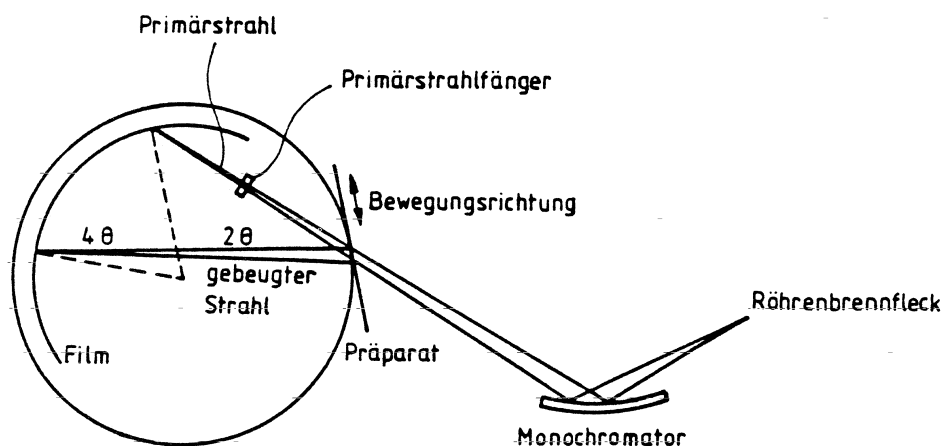


Abbildung 2.3 Aufbau einer Guinierkamera (Typ FR552, Fa. Nonius, Delft) [29].

Um eine schnelle Kontrolle der erhaltenen Beugungsdiagramme zu ermöglichen, stehen die Programme LAZY-PULVERIX [34] und GINA [35] zur Verfügung. Mit ihnen können Beugungsdiagramme aus bekannten Strukturinformationen berechnet und maßstäblich gezeichnet werden, so daß ein direkter Vergleich möglich ist.

Mit einem Guinier-Viewer (Fa. Nonius, Delft) können die Reflexe als 2θ -Werte direkt vermessen und auf 4θ -Werte umgerechnet werden. Das Programm SOS1 [36] korrigiert die erhaltenen 4θ -Werte zunächst anhand des inneren Standards. Um mit Hilfe des Programms SOS2 [36] die Gitterkonstanten zu berechnen, ist die Indizierung zumindest eines Teils der Reflexe notwendig. Diese kann aus Berechnungen des Programms LAZY-PULVERIX für isotype Verbindungen entlehnt oder auch mit Hilfe eines Vorschlags eines Indizierungsprogramms z.B. VISSER [37] erhalten werden.

2.4.1.3 IP - Guinieraufnahmen

Zur Untersuchung der Phasenverhältnisse in den Systemen $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ – $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ wurden Aufnahmen nach der *image plate* (IP) Technik [38] an der Universität Bonn angefertigt. Dazu wurde anstatt des Films eine röntgenstrahl-empfindliche Folie (BAS-IP MS 2325, Fa. Fuji) verwendet. Nach einer Belichtungszeit von ca. 10 min wurde das latente Bild mit einem Lesegerät Fujifilm BAS-1800II der Fa. Raytest ausgelesen (Pixelgröße $50\ \mu\text{m}$, 256 Graustufen, Programm BASREADER 2.26 [39]). Die Graphikfiles wurden mit dem Programmsystem AIDA [39] in xy-Daten umgewandelt. In den daraus dargestellten Beugungsdiagrammen wurden schließlich die Peakpositionen mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01^\circ$ in 4θ abgelesen. Besonders bemerkenswert an dieser Aufnahme- und Auswerte-Technik sind deren geringer Zeitaufwand und die sehr viel größere Intensitätsdynamik des Aufnahmemediums. Während herkömmliche Guinier-Aufnahmen mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung von Gemengen der verschiedenen Chrom enthaltenden Phasen aufgrund störender Röntgenfluoreszenz nur die stärksten Reflexe der Beugungsmuster erkennen ließen, heben sich auf den korrigierten IP-Guinieraufnahmen selbst Reflexe mit 3% der Intensität des stärksten Reflexes noch deutlich vom Untergrund ab.

2.4.2 Röntgenographische Einkristalluntersuchungen

2.4.2.1 Grundlagen

Die Untersuchung von Einkristallen dient der Aufklärung des atomaren Aufbaus einer Verbindung. Es lassen sich sowohl die Metrik der Elementarzelle wie auch die Atompositionen bestimmen. Im Unterschied zu den Pulveraufnahmen wird die energiereichere $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 71,071 \text{ pm}$ verwendet. Damit wird eine Untersuchung der Kristalle auch für Netzebenenscharen mit hohen hkl-Indizes möglich. Prinzipiell sind Filmmethoden (Weissenberg- oder Präzessionstechnik) und Einkristalldiffraktometerdaten (Vierkreisdiffraktometer, IPDS) möglich. Filmmethoden wurden nur sehr eingeschränkt und lediglich zur Qualitätskontrolle der Kristalle verwendet. Auf eine nähere Darstellung der Technik wurde deshalb verzichtet. Durch den Einsatz von Vierkreisdiffraktometer und IPDS lassen sich die Intensitäten sehr vieler Reflexe messen, die Aufschluß über die Atompositionen geben.

2.4.2.2 Auswahl geeigneter Kristalle

Aus der zu untersuchenden Probe wurden unter dem Mikroskop Kristalle ausgesucht, die gut ausgebildete Kanten und Flächen aufwiesen. Bei Kristallen aus Schmelzen ließ sich dies nur selten realisieren. Hier wurde zumindest auf einen optisch homogenen Kristall ohne sichtbare Verwachsungen geachtet. Mit Hilfe eines Glasfadens wurde der Kristall isoliert und in ein Markröhrchen überführt, das anschließend zugeschmolzen wurde.

2.4.2.3 Messungen am IPDS

Messungen an einem Image-Plate-Diffraction-System (IPDS, Meßbereich ca. $3^\circ < 2\theta < 55^\circ$) gleichen vom Meßprinzip Drehkristallaufnahmen. Die Drehachse des Kristalls steht während der Messung senkrecht zur Richtung des Primärstrahls.

Im Verlauf der Messung wird der Kristall jeweils um einen kleinen Winkel gedreht und eine Aufnahme gemacht. Alle gebeugten Strahlen, die nach der BRAGG'schen Gleichung nicht durch Interferenz ausgelöscht werden, treffen auf die mit BaFBr beschichtete und mit Eu^{2+} dotierte Bildplatte auf. Durch die

auftreffende Strahlung wird Eu^{2+} zu Eu^{3+} oxidiert. Die freiwerdenden Elektronen wandern ins Leitungsband des Kristalls und werden auf Bromid-Plätzen gefangen. Nach Ablauf der für jede Aufnahme angesetzten Meßzeit wird die Bildplatte mittels laserinduzierter Emission und eines Lesekopfes ausgewertet. Durch die Einstrahlung von sichtbarem Licht ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) werden die Elektronen zurück ins Leitungsband überführt und reduzieren Eu^{3+} zu Eu^{2+} . Das angeregte Eu^{2+} wird durch Lumineszenz ($\lambda = 390 \text{ nm}$) abgeregt [40, 41]. Die emittierten Photonen werden mit einem Photomultiplier im Lesekopf detektiert. Durch anschließende Belichtung wird die Bildplatte gelöscht und steht für die nächste Aufnahme zur Verfügung.

Die aufgezeichneten Daten werden in Intensitäten umgerechnet und im HKLF4-Format zur Auswertung mit den Programmen SHELXS-86 [42] und SHELXL-93 [43] bzw. SHELXL-97 [44] gespeichert. Eine numerische Absorptionskorrektur erfolgte mittels HABITUS [45]. Die genaue Verfahrensweise zur Lösung von Kristallstrukturen kann bei MASSA [46] und bei KRISCHNER [47] nachgelesen werden.

2.4.2.4 Messungen am Vierkreisdiffraktometer

Im Vergleich zur Messung am IPDS werden hier nicht viele Intensitäten parallel über einen Flächendetektor gemessen, sondern jeder einzelne Reflex wird separat durch Anfahren mit einem Zählrohr registriert. Das hier verwendete Diffraktometer AED-2 der Fa. Siemens bringt die jeweiligen Netzebenenscharen durch Drehung des Kristalls um die Winkel Ω , Φ und χ zur Reflexion (s. Abbildung 2.4). Im Gegensatz zum IPDS, wo die Meßzeit für jede Aufnahme gleich lang ist, werden hier Meßzeiten, die umgekehrt proportional zur Intensität gesteuert werden, verwendet und das Profil des Reflexes nach der Gestalt des zuletzt gemessenen Reflexes abgerastert ("learn profile" Methode [48]). Eine Messung kann für Beugungswinkel im Bereich von ca. $3^\circ < 2\theta < 100^\circ$ erfolgen. Die Datenaufbereitung und Speicherung erfolgt analog der IPDS-Messung im HKLF4-Format, so daß mit den gleichen Programmen ausgewertet werden kann. Zusätzlich kann mittels sog. psi-scans eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt werden.

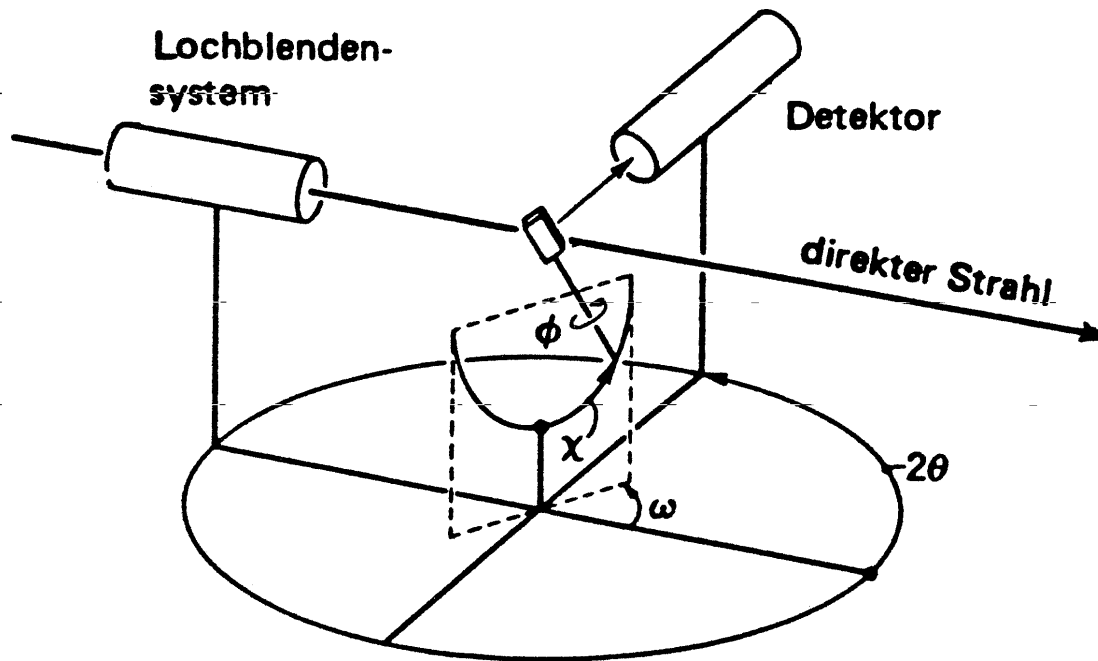


Abbildung 2.4 Schematische Darstellung eines Vierkreisdiffraktometers mit χ , Φ und Ω Kreis [29].

2.4.3 Spektroskopische Untersuchungsmethoden

2.4.3.1 Remissionsspektroskopie

2.4.3.1.1 Technik

Die für diese Arbeit gemessenen Remissionsspektren wurden mit einem Spektralphotometer PMQ II mit einem Remissionsansatz RA2 im Bereich von $325 \text{ nm} \leq \lambda \leq 2500 \text{ nm}$ ($30769 \text{ cm}^{-1} \geq \nu \geq 4000 \text{ cm}^{-1}$) gemessen. Als Lichtquellen dienen im UV-Bereich eine Wasserstofflampe und im sichtbaren und IR-Bereich eine Glühlampe. Als Monochromator dient ein Quarzprisma. Das dort austretende Licht trifft im Remissionsansatz in einem Winkel von 45° auf die zu untersuchende pulverförmige Probe. Für jedes zu messende Spektrum mußten ca. 2 - 3 g phasenreine Substanz hergestellt werden. Die Detektion der Streustrahlung erfolgt durch einen Photomultiplier IP28 ($200 \text{ nm} \leq \lambda \leq 620 \text{ nm}$) bzw. einen Photowiderstand ($620 \text{ nm} \leq \lambda \leq 2500 \text{ nm}$). Als Standard zur Einstellung von 100 %-Durchlässigkeit (mittels einer 100-Punkt-Automatik für jede Wellenlänge) diente in allen Fällen Bariumsulfat (BaSO_4 für Weißstandard, DIN 5033, Fa. Merck, Darmstadt).

2.4.3.1.2 Auswertung der Spektren

Die erhaltenen Daten lassen sich in geeigneter Weise in einem Diagramm nach Kubelka und Munck darstellen. Dazu trägt man den Reflexionsgrad gegen die Wellenlänge auf. Der Reflexionsgrad bestimmt sich nach der „Kubelka-Munck-Funktion“ [49] zu:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 \cdot R_{\infty}} \quad \text{Gl. 2.5}$$

$$R_{\infty} = \frac{R_{Pr}}{R_{St}} \quad \text{Gl. 2.6}$$

$F(R_{\infty})$ Reflexionsgrad

R_{∞} Ordnung der Interferenz

R_{Pr}/R_{St} Reflexion der Probe / Reflexion des Standards

Einfacher kann auch die gemessene Remission direkt gegen die Wellenlänge aufgetragen werden.

Die Auswertung der Spektren erfolgt nach der Ligandenfeldtheorie [50]. Den beobachteten Banden werden unter Berücksichtigung von Laporte- und Spinverbot Termsymbole zugeordnet. Aus den Energiedifferenzen der einzelnen Terme kann mit Hilfe der Tanabe-Sugano-Diagramme der Ligandenfeldstärkeparameter $10 Dq$ bestimmt werden.

Zur Interpretation der Spektren wurden Betrachtungen im Rahmen des Angular Overlap Model AOM [51, 52] mit dem Computerprogramm CAMMAG [53, 54] angestellt. Das AOM liefert eine Beschreibung der Ligandenfeldaufspaltungsenergie $10 Dq$ durch Beiträge der einzelnen Liganden. Im Zusammenhang mit der MO-Theorie lassen sich die Abhängigkeiten auf σ -, π - und δ -Wechselwirkungen zwischen Zentralteilchen und Ligand zurückführen. Eine ausführlichere Beschreibung findet sich in Kapitel 8.

2.4.3.2 IR-Spektroskopie

Mit Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums lassen sich Schwingungen von Molekülen oder komplexen Ionen wie PO_4^{3-} und $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ anregen. Die Spektren wurden mit einem FTIR-Spektrometer IFS48 (Fa. Bruker) gemessen. Der Meßbereich der aufgenommenen Spektren lag zwischen 400 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} .

Die Proben wurden in einem KBr-Preßling ($> 99\%$ FT-IR grade, Fa. Aldrich) in den Strahlengang gebracht, da KBr im Meßbereich keine Absorption zeigt.

Im Rahmen dieser Arbeit waren Valenzschwingungen von anionischen P - O - Systemen von Interesse, da aufgrund der Lage der Banden Aussagen über das Vorliegen von isolierten PO_4^{3-} bzw. kondensierten Phosphaten getroffen werden konnten. Außerdem wurde der Einfluß verschiedener Kationen bei ansonsten gleicher Umgebung untersucht.

Banden im Bereich von 1000 cm^{-1} deuten auf P - O - Valenzschwingungen hin, während Banden im Bereich von 750 cm^{-1} Hinweise auf asymmetrische Valenzschwingungen einer P - O - P - Brücke geben [55].

Auf diesem Wege konnten Unterscheidungen zwischen Orthophosphaten und kondensierten Phosphaten getroffen werden. Der Einfluß der verschiedenen Kationen konnte anhand der Lage der Bande der symmetrischen Valenzschwingung bei ca. 750 cm^{-1} untersucht werden.

2.4.4 Magnetische Messungen

Die magnetischen Messungen wurden mit einer Faraday - Waage (modifiziert von PAUS [56, 57]) durchgeführt.

Die Substanz wird dazu in ein Markröhrchen aus Quarzglas eingefüllt und an dem horizontal hängenden Wägebalken befestigt, an dessen anderem Ende durch ein Gegengewicht kompensiert wird. Durch das Anlegen eines Magnetfeldes wird die Probe "leichter" oder "schwerer". Bei jeder Substanz wird eine diamagnetische Suszeptibilität induziert, die einem äußeren Magnetfeld entgegenwirkt, was bei der Konstruktion der Waage eine Verringerung des Gegengewichts zur Folge hätte. Besitzt die Probe zusätzlich noch paramagnetische Eigenschaften, so kommt es zu einer Ausrichtung der magnetischen Momente im Magnetfeld. Die resultierende Kraft wirkt additiv zur Gewichtskraft der Probe und diese wird schwerer.

Aus der Differenz des Gewichts der Probe im Magnetfeld und ohne Magnetfeld erhält man eine resultierende Kraft F :

$$F = m_p \cdot \chi_g \cdot H_0 \cdot \left(\frac{\partial H}{\partial x} \right) \quad \text{Gl. 2.7}$$

F	resultierende Kraft [N]
m_p	Masse der Probe [g]
χ_g	Grammsuszeptibilität [cm^3/g]
H_0	Feldstärke
x	Ortskoordinate

Um die paramagnetischen Anteile der Suszeptibilität zu erhalten, müssen zunächst eine diamagnetische und eine Quarzkorrektur der erhaltenen Werte durchgeführt werden.

Die Messung wird außerdem bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Trägt man die Meßergebnisse entsprechend dem Curie-Weiss'schen Gesetz (d.h. $1/\chi_{\text{mol}}$ gegen T) auf, so erhält man aus der Steigung der resultierenden Geraden das magnetische Moment μ_{exp} und aus dem x-Achsenabschnitt die paramagnetische Curie-Temperatur Θ_p .

$$\frac{1}{\chi_{\text{mol}}} = \frac{(T - \Theta)}{C} = \frac{1}{C} \cdot T - \frac{1}{C} \cdot \Theta = m \cdot T + b \quad \text{Gl. 2.8}$$

χ_{mol}	Molsuszeptibilität [cm^3 / mol]
T	absolute Temperatur [K]
Θ	Curie – Temperatur [K]
C	Curie – Konstante [$\text{K mol} / \text{cm}^3$]
m	Steigung der Ausgleichsgeraden
b	y – Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden

$$\mu_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{3 \cdot R}{n \cdot m \cdot N_A^2}} \cdot \mu_B \quad \text{Gl. 2.9}$$

μ_{exp}	Experimentelles magnetisches Moment [erg / Oe]
μ_B	Bohr'sche Magneton ($9,27 \cdot 10^{-7}$ erg / Oe)
R	allgemeine Gaskonstante ($8,31441 \cdot 10^7$ erg / K · mol)
n	Anzahl der ungepaarten Elektronen je paramagnetischem Atom
m	Steigung der Ausgleichsgeraden
N_A	Avogadro – Konstante ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

Wenn mehrere magnetische Kerne vorhanden sind, kann nach Gl. 2.9 nur ein Durchschnittswert für das magnetische Moment angegeben werden.

Berücksichtigt man ausschließlich "spin-only" – Verhalten der Kerne, d.h. vernachlässigt man die Orbitalbewegung der Elektronen, so kann man den theoretischen Wert μ_{th} für jeden Kern nach Gl. 2.10 berechnen:

$$\mu_{th} = \sqrt{S \cdot (S + 1)} \cdot \mu_B \quad \text{Gl. 2.10}$$

μ_{th} Theoretisches magnetisches Moment bei spin – only - Verhalten [erg / Oe]

μ_B Bohr'sche Magneton ($9,27 \cdot 10^{-7}$ erg / Oe)

S Gesamtspinquantenzahl des Atoms

Eine ausführliche theoretische Behandlung der magnetischen Eigenschaften kann in [58] nachgelesen werden.

2.4.5 Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse

Zur quantitativen Elementaranalyse der sehr oft äußerst geringen Probemengen wurden am Elektronenmikroskop energie-dispersive Analysen (EDX) an ausgesuchten Kristallen durchgeführt.

Neben der Erzeugung von Sekundärelektronen kommt es bei der Wechselwirkung der Probe mit dem Primärelektronenstrahl auch zur Emission von Röntgenstrahlung, deren Wellenlänge für die jeweiligen Elemente charakteristisch ist. Diese Strahlung kann an einem Siliciumdetektor aufgefangen und in elektrische Impulse umgewandelt werden, deren Intensität proportional zur Energie der einfallenden Quanten ist. Über einen Sekundärionenvervielfacher werden die Signale verstärkt und nach Energie sortiert gespeichert. Man erhält so ein für die in der Probe enthaltenen Elemente charakteristisches Energiespektrum. Durch Integration der Peaks sind zusätzliche Aussagen über die quantitative Zusammensetzung möglich. Für exakte Werte muß jedoch zuvor aufwendig kalibriert werden.

Die Messungen wurden an einem Elektronenmikroskop (Modell CM 30, Fa. Phillips) durchgeführt. Der verwendete EDX – Detektor PV 9900 (Fa. EDAX) ermöglicht die Detektion von Elementen mit einer Ordnungszahl $Z > 10$. Die Nachweisgrenze liegt bei ca. 0,1 %.

2.5 Rechenprogramme

Die Rechnungen und graphischen Darstellungen in der vorliegenden Arbeit wurden mit den folgenden Programmen durchgeführt:

Tabelle 2.3 Verwendete Computerprogramme.

Programm	Verwendungszweck
LAZY-PULVERIX	Berechnung der Beugungsintensitäten von Pulveraufnahmen [34]
GINA	Maßstabsgetreue Zeichnung der Beugungsdiagramme [35]
SOS1	Korrektur der gemessenen 4θ -Werte (aus Guinieraufnahmen) anhand des Vergleichs mit einem internen Standard [36]
SOS2	Ausgleichsrechnung zur Verfeinerung der Gitterkonstanten bei vorgegebener Metrik und Symmetrie [36]
VISSER	Berechnung von Indizierungsvorschlägen für Reflexe von Pulveraufnahmen [37, 59]
MAPLE	Berechnung von Koordinationssphären und Madelung-Konstanten [60]
ATOMS	Darstellung von Kristallstrukturen [61]
SHELXS-86	Lösung von Kristallstrukturen aus Einkristalldaten [42]
SHELXL-93	Verfeinerung von Kristallstrukturen [43]
SHELXL-97	Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen aus Einkristalldaten [44]
HABITUS	Berechnung der numerischen Absorptionskorrektur [45]
PLOTIT32	Graphische Darstellung von Meßwerten (z.B. magnetische Messungen, Remissionsspektren) [62]
BASREADER	Softwarepaket zum Auslesen der IP-Folien [39]
AIDA	Umwandlung der IP-Graphikfiles in xy-Daten (Advanced Image Data Analyser – Crystallography) [39]
CAMMAG	Berechnung der Energie von d-Elektronenniveaus [53]
Corel Draw	Überarbeitung aller graphischen Darstellung [63]
MS – Word 97	Textverarbeitung [64]
MS – Excel 97	Tabellenkalkulation [64]

Kapitel 3 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Viele für die Synthese notwendige Ausgangsverbindungen mußten zunächst separat dargestellt werden, damit bei den Reaktionen in geschlossenen Quarzglasampullen außer den für die Rekristallisation notwendigen keine weiteren gasförmigen Nebenprodukte entstehen bzw. keine zusätzlich oxidativ wirkenden Komponenten auftreten (z.B. Luftsauerstoff, Feuchtigkeit) konnten.

Auch die in situ-Synthese der Diphosphate $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ aus den Edukten CrPO_4 bzw. FePO_4 und CrP bzw. FeP hat sich bei den Darstellungen der quaternären Diphosphate nicht bewährt, so daß die Vorläufer ebenfalls zunächst separat hergestellt und durch chemischen Transport gereinigt werden mußten.

3.1 Darstellung und Verwendung von Phosphiden

Die Darstellung der Übergangsmetallphosphide erfolgt aus den Elementen nach dem allgemeinen Reaktionsschema:



Gl. 3.1

dazu wurden jeweils 10 mmol des Übergangsmetalls und 10 mmol Phosphor unter Zusatz von unterschiedlich großen Mengen an Iod als Transportmittel in Quarzglasampullen gefüllt und nach dem Evakuieren abgeschmolzen. Für die Darstellung von **FeP** [65] wurden anschließend die Ampullen mit dem Bunsenbrenner zur Vorreaktion gebracht und das Phosphid schließlich im Temperaturgradienten mittels chemischen Transports in der Senke als metallische Bodenkörper abgeschieden. Bei der Synthese von **CrP** [30] wurde die Ampullen zunächst bei 400 °C für 42 h isotherm getempert, ehe das Temperaturgefälle angelegt wurde. Bei der Darstellung von **MnP** [30] wurde ganz auf eine Vorreaktion verzichtet sondern lediglich bei 950 °C isotherm getempert. In allen Fällen wurde dem eigentlichen Transport ein Klartransport vorgeschaltet. Tabelle 3.1 gibt die Einwaagen sowie Temperaturprofile ausgewählter Reaktionen wieder.

Tabelle 3.1 Repräsentative Experimente zur Darstellung der Phosphide CrP, MnP und FeP.

(Q = Quelle, S = Senke).

Substanz	Einwaagen	Mineralisator	Vorreaktion	Temperaturgradient	Versuchsdauer	Versuchsergebnis ^{1,2,3}
CrP	Cr (529,4 mg)	Iod	400 °C,	1050 °C →	4 d	Q: CrP
	P (317,2 mg)	(30 mg)	42 h	950 °C		S: CrP
FeP	Fe (558,6 mg)	Iod	Bunsen-	1050 °C →	10 d	Q: FeP
	P (316,9 mg)	(150 mg)	brenner	950 °C		S: FeP
MnP	Mn (549,1 mg)	Iod	keine	950 °C →	21 d	Q: MnP
	P (317,5 mg)	(10 mg)		1050 °C		kein Transport

¹) Die Reinheit der Bodenkörper wurde mittels Guinieraufnahmen überprüft²) Transportraten wurden nicht bestimmt³) Alle phasenreinen Bodenkörper wurden als Edukte weiterverwendet

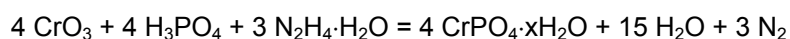
Zur Überprüfung der Reinheit der dargestellten Proben wurden die Guinieraufnahmen mit den entsprechenden Simulationen [66] verglichen (s. Anhang A: Abbildung A 1 - Abbildung A 3). Von allen Phosphiden konnten so phasenreine Proben erhalten werden.

Die entstandenen wohlausgebildeten Kristalle von CrP und FeP dienen als Ausgangsstoffe zur Synthese der Diphosphate $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Abschnitt 3.3.2) und $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Abschnitt 3.3.1) sowie zur Einstellung von reduzierenden Bedingungen bei der Synthese quaternärer Diphosphate (s. u. a. Abschnitt 6.2.1). MnP und CoP wurden ebenfalls als Teil des Mineralisators zur Züchtung von Einkristallen, die zur Strukturaufklärung wurden, eingesetzt.

3.2 Darstellung von ternären Orthophosphaten

3.2.1 Darstellung von CrPO_4

Für die Synthese von wasserfreiem Chrom(III)-Orthophosphat [67] wurde zunächst ein Hydrat gefällt. CrO_3 wurde in phosphorsaurem Lösung mit Hydrazinhydrat reduziert.



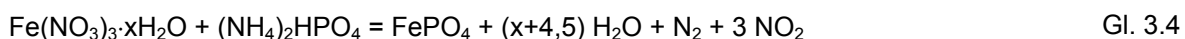
Gl. 3.2

Dazu wurden 12,5 g CrO_3 zusammen mit 11,6 g einer 85 %igen Phosphorsäurelösung (125 % der berechneten Menge) in 200 ml Wasser gelöst. Eine Lösung von 18,0 g 24 %igem Hydrazinhydrat (115 % der berechneten Menge) wurde mit Wasser auf 100 ml verdünnt und tropfenweise unter ständigem Rühren zugesetzt. Nach Beendigung der Zugabe wurde die entstandene Suspension bei 50 °C weitere 15 min gerührt und der Niederschlag sodann abfiltriert. Der Niederschlag wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und bei 130 °C für 2 h getrocknet. Das erhaltene 3,5 Hydrat ($m = 16,4$ g) wurde 24 h bei 800 °C in einer offenen Quarzglasampulle getempert. Die so erhaltenen 9,6 g eines röntgenamorphen, grauen Pulvers wurden weitere 5 d bei 800 °C gehalten bis phasenreines dunkelgrünes $\alpha\text{-CrPO}_4$ (Anhang A: Abbildung A 4) vorlag.

CrPO_4 wurde für die Synthese von $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (s. Abschnitt 3.2.1) und zur Darstellung der quaternären Orthophosphate des zweiwertigen Chroms (Kapitel 5) eingesetzt.

3.2.2 Darstellung von FePO_4

FePO_4 [67] wurde analog dem CrPO_4 benötigt, um das Diphosphat $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ als Edukt für die Synthese der quaternären Diphosphate zu erhalten (s. Abschnitt 3.3.2). Dazu wurde elementares Eisenpulver in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, eine äquimolare Lösung von Diammoniumhydrogenphosphat zugesetzt und unter Rühren zur Trockene eingedampft. Der erhaltene beige-braune Rückstand wurde zunächst 24 h bei 680 °C und anschließend nochmals 24 h bei 900 °C getempert. Abbildung A 5 zeigt die Guinieraufnahme des phasenreinen, beigen Endprodukts.



3.2.3 Darstellung von $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$

Zur Synthese von Magnesiumorthophosphat [68] wurden je 300 ml einer 0,1 mol/l Magnesiumsulfat- und einer 0,1 mol/l Natriumphosphatlösung langsam unter Rühren zusammengegeben. Höher konzentrierte Lösungen sind nicht eingesetzt worden, um eine Mitfällung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zu vermeiden [69]. Nach weiterem

Rühren wurde so oft dekantiert und erneut mit Wasser aufgefüllt, bis im Waschwasser keine Sulfationen mehr nachgewiesen werden konnten. Das laut Literatur entstandene Gemisch aus dem 8-Hydrat und dem 22-Hydrat wurde 5 Tage bei 500 °C entwässert. Das erhaltene phasenreine $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ wurde mittels Guinieraufnahmen auf Reinheit überprüft [70] (s. Anhang A Abbildung A 6). Es wurde zur Synthese quaternärer Orthophosphate des zweiwertigen Chroms eingesetzt (s. Kapitel 5).

3.2.4 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ / $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$

Die Zusammensetzung des verwendeten Calciumorthophosphats (Merck, > 97 %) entspricht nicht der Herstellerangabe. Nach Guiniersimulationen (bei 20 °C, vor und nach dem Glühen) handelt es sich um $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Trocknen von 2,024 g (≈ 4 mmol) bei 200 °C (3 h) ergab einen Verlust von 45 mg oberflächlich anhaftendem Wasser. Erhitzen des vorgetrockneten Produkts auf 1000 °C (12 h) führt zu einem Glühverlust von 36 mg (2 mmol H_2O) in guter Übereinstimmung mit Gl. 3.5:



3.3 Darstellung von ternären Diphosphaten

Für die Synthesen quaternärer Diphosphate in geschlossenen Quarzglasampullen wurden eine Vielzahl ternärer Diphosphate benötigt, da sich in vielen Fällen eine in situ Darstellung nicht bewährt hat.

3.3.1 Darstellung von $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Für die Synthese des Chrom(II)-diphosphats [13] wurden CrP und CrPO_4 im Verhältnis 1:6 eingewogen und mit Iod als Transportmittel in einer geschlossenen Quarzglasampulle endotherm (1050 °C $\rightarrow$ 950 °C) transportiert. Vom stöchiometrischen Verhältnis 1 : 7 (s. Gl. 3.6) wurde abgewichen, um reduzierende Bedingungen im System zu gewährleisten. Nach dem Abschrecken

und Öffnen der Ampulle wurde mit Natronlauge das anhaftende Iod entfernt, mit destilliertem Wasser gewaschen und die Proben getrocknet. Die Reinheit wurde mittels Guinieraufnahmen (s. Anhang A Abbildung A 7) überprüft. Für die folgenden Synthesen wurde nur phasenreines, durch Transport erhaltenes $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ eingesetzt.



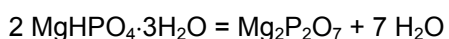
Gl. 3.6

3.3.2 Darstellung von $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Die Synthese von Eisen(II)-diphosphat [13] wurde ebenfalls in einer geschlossenen Quarzglasampulle aus 527,7 mg FePO_4 und 59,8 mg FeP (Verhältnis 5:1 statt 7 : 1, s. Abschnitt 3.3.1) durchgeführt. Zuvor wurde das FePO_4 2 h im Vakuum bei 900 °C ausgeheizt. Nach dem Abschmelzen der Kapillare wurde die Ampulle mit dem Bunsenbrenner zur Vorreaktion gebracht. $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ wurde anschließend 12 d endotherm (900 °C → 800 °C) transportiert. Zur Beendigung des Experiments wurde die Ampullen direkt aus dem Ofen in ein Gefäß mit kaltem Wasser geschoben, da es beim zuvor beschriebenen partiellen Abschrecken (s. Abschnitt 2.2.1) häufig zum Bersten der Ampullen kam. Das anhaftende Iod wurde ebenfalls mit Natronlauge entfernt, die Probe mit demineralisiertem Wasser gewaschen und getrocknet. Das beige-braune Endprodukt, das keine röntgenographisch detektierbaren Verunreinigungen enthielt, wurde mit Guinieraufnahmen (s. Anhang A Abbildung A 8) charakterisiert.

3.3.3 Darstellung von $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Zur Darstellung von $\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ wurden 2,6359 g Magnesiumhydrogenphosphat-trihydrat schrittweise bei bis zu 700 °C im Muffelofen entwässert [71]. Die Glühverluste $\Delta m = 0,5656$ g entsprechen der Abspaltung von 3,5 H_2O pro Mol eingesetzter Verbindung (Gl. 3.7):



Gl. 3.7

In guter Übereinstimmung mit der Thermogravimetrie (s. Abbildung 3.1) zeigen auch die bestimmten Glühverluste die Entwässerung in zwei Stufen. Bis 300 °C

werden die 3 Kristallwasser ausgetrieben, oberhalb kommt es unter weiterer Wasserabspaltung zur Kondensation der Phosphatgruppen. Die Auswertung der Guinieraufnahmen (s. Anhang A Abbildung A 9) der erhaltenen Pulver aus beiden Experimenten zeigen phasenrein die α -Modifikation [72].

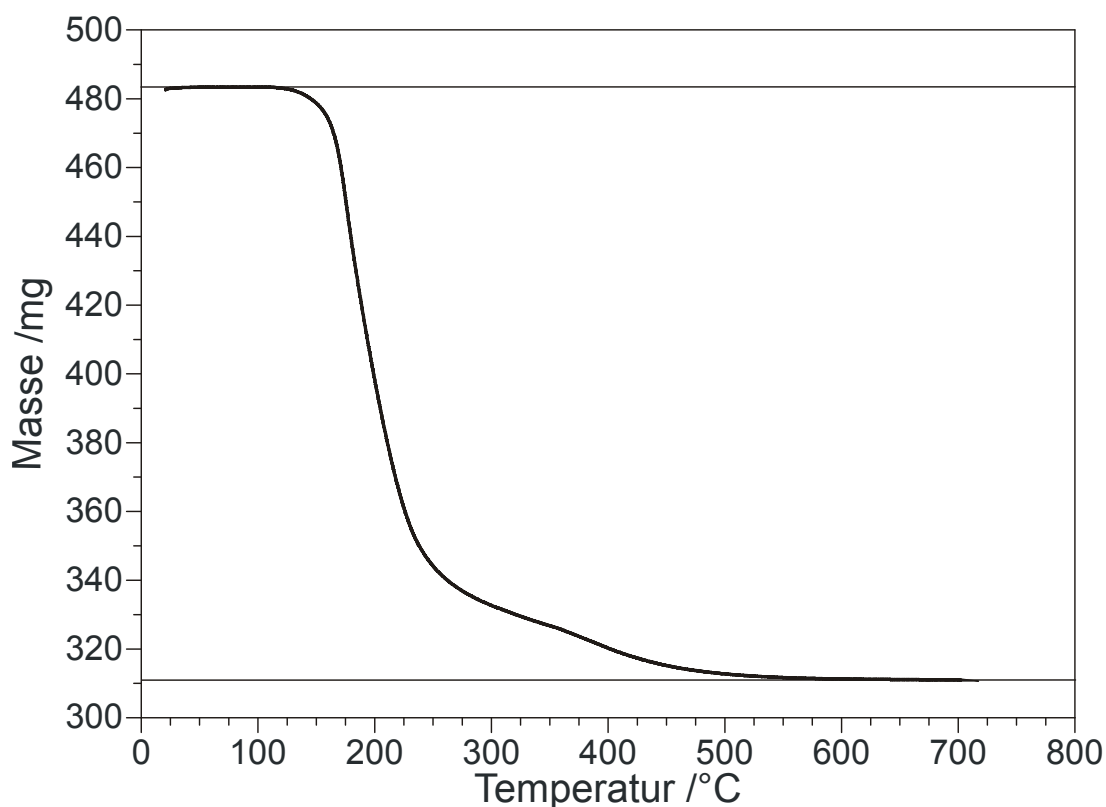


Abbildung 3.1 Thermogravimetrie von $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Verlust von Kristallwasser bis 300 °C, Kondensation der Phosphatgruppen oberhalb von 300 °C.

Tabelle 3.2 Glühverluste bei der Entwässerung von $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Temperatur	Dauer	Masse des Bodenkörpers	Glühverlust pro Reaktionsschritt	Summe der Verluste
25 °C		2,6359 g	0 g	0 g
(≅15,1 mmol $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)				
153 °C	4 h	2,1166 g	0,5193 g	0,5193 g
210 °C	19 h	1,8391 g	0,2775 g	0,7968 g
300 °C	8 h	1,7991 g	0,0400 g	0,8368 g
377 °C	16 h	1,7071 g	0,0920 g	0,9288 g
433 °C	6 h	1,7047 g	0,0024 g	0,9312 g
570 °C	17 h	1,6925 g	0,0122 g	0,9434 g
715 °C	7 h	1,6925 g	0,0000 g	0,9434 g
(≅7,6 mmol $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$)				(≅52,4 mmol H_2O)

3.3.4 Darstellung von $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$

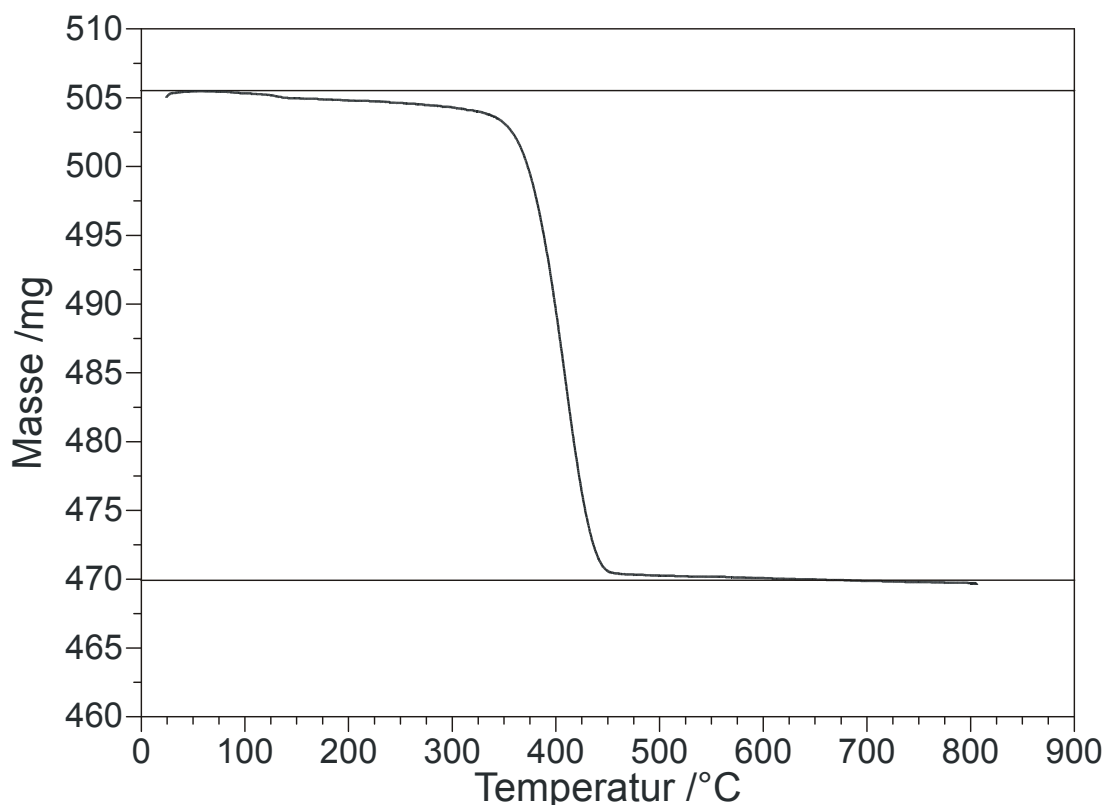


Abbildung 3.2 Thermogravimetrie von CaHPO_4 .

Tabelle 3.3 Glühverluste bei der Entwässerung von CaHPO_4 .

Temperatur	Masse des Bodenkörpers	Glühverlust pro Reaktionsschritt	Summe der Verluste
25 °C	7,8798 g ($\approx 57,9$ mmol CaHPO_4)	0 g	0 g
270 °C	7,8416 g	0,0382 g	0,0382 g
530 °C	7,3183 g	0,5233 g	0,5615 g
715 °C	7,3142 g ($\approx 28,8$ mmol $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$)	0,0041 g	0,5656 g ($\approx 31,4$ mmol H_2O)

Phasenreines $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (vgl. Anhang A Abbildung A 10) wurde analog dem $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ aus CaHPO_4 durch Entwässern dargestellt. Jeweils 24-stündiges Tempern von $m = 7,8798$ g CaHPO_4 bei 270 °C, 530 °C und schließlich bei 715 °C führten zu einem Glühverlust von $\Delta m = 0,5656$ g (Tabelle 3.3). Die Glühverluste weisen einen geringfügig höheren Masseverlust aus, als theoretisch zu erwarten gewesen wäre. Dieser zusätzliche Verlust lässt sich im wesentlichen auf

anhaftendes Wasser zurückführen. Die Ergebnisse der Thermogravimetrie (s. Abbildung 3.2) bestätigen dies. Hier erfolgt die Kondensation der Phosphatgruppen in einem Schritt zwischen 375 und 450 °C.

3.3.5 Darstellung von $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Zur Synthese von $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ wurden äquimolare Mengen an $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ und Na_2HPO_4 separat in Wasser gelöst, und die Lösungen langsam unter Rühren vereinigt. Nach 45 minütigem Kochen wurde die noch heiße Lösung filtriert. Der Rückstand wurde mit 2 l Wasser sorgfältig gewaschen und anschließend 3 d bei 440 °C getempert. Das entstandene Produkt war phasenrein (s. Anhang A Abbildung A 11). Alternativ erhält man $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ durch Entwässern von SrHPO_4 . Die Entwässerung (Abbildung 3.3) verläuft analog der von CaHPO_4 zwischen 275 und 425 °C. Eine Erklärung für die bei 400 °C auftretende kleine Schulter konnte nicht gefunden werden.

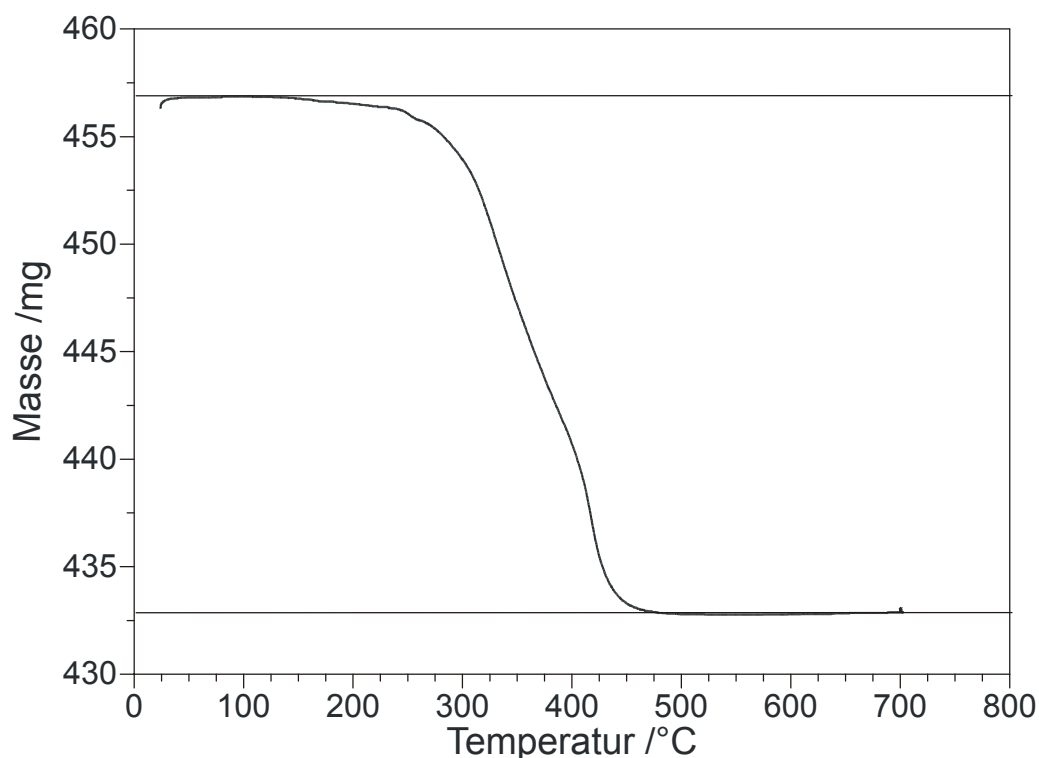


Abbildung 3.3 Thermogravimetrie von SrHPO_4 .

3.3.6 Darstellung von $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Tabelle 3.4 Glühverluste bei der Entwässerung von BaHPO_4 .

Temperatur	Dauer	Masse des Bodenkörpers	Glühverlust pro Reaktionsschritt	Summe der Verluste
25 °C		2,8274 g ($\cong 12,1$ mmol BaHPO_4)	0 g	0 g
220 °C	5 h	2,8274 g	0 g	0 g
300 °C	16 h	2,8025 g	0,0249 g	0,0249 g
445 °C	24 h	2,7068 g	0,1206 g	0,1455 g
710 °C	24 h	2,6937 g ($\cong 6,0$ mmol $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$)	0,0131 g	0,1586 g ($\cong 8,8$ mmol H_2O)

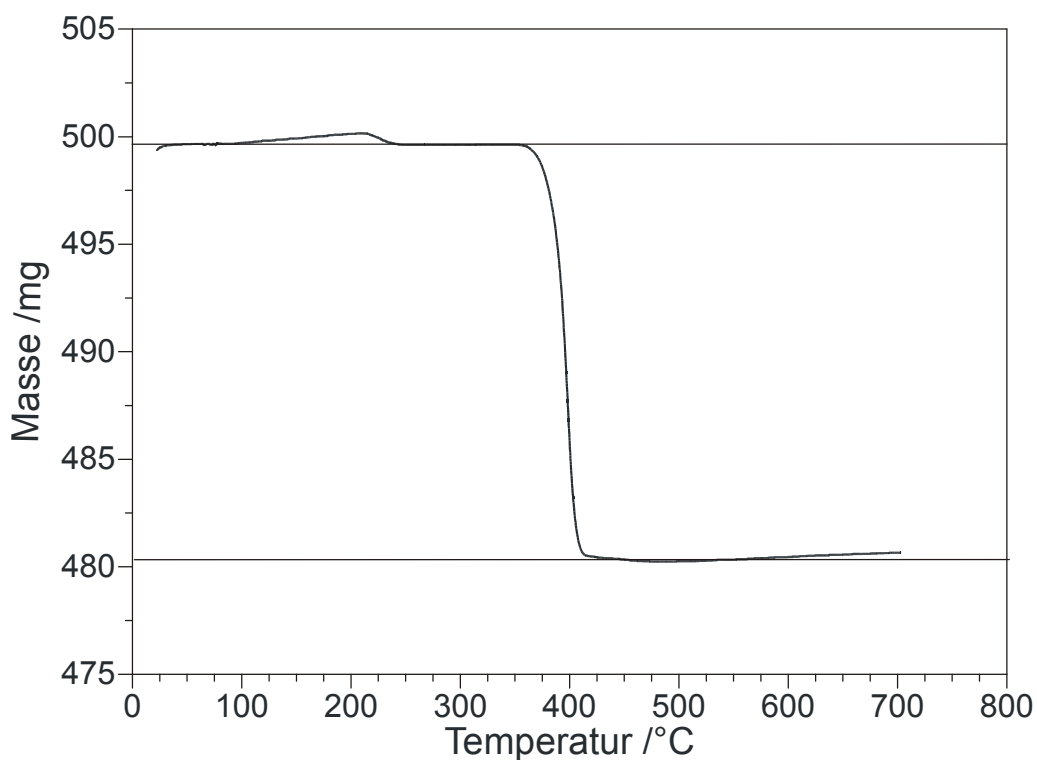


Abbildung 3.4 Thermogravimetrie von BaHPO_4 .

Die Darstellung von Bariumdiphosphat verlief analog der von $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Es wurden 7,1758 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und 1,7034 g Na_2HPO_4 getrennt voneinander in Wasser gelöst. Die Lösungen wurden unter Rühren langsam vereinigt und anschließend 45 Minuten gekocht. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen. Nach dreitägigem Tempern bei 460 °C konnte phasenreines

Bariumdiphosphat erhalten werden (s. Anhang A Abbildung A 12). Auch hier konnte alternativ durch Entwässerung von BaHPO_4 phasenreines $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ erhalten werden. Die Thermogravimetrie (Abbildung 3.4) und die bestimmten Glühverluste (Tabelle 3.4) belegen die erwartete Kondensation bei 400 °C.

3.3.7 Darstellung von $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Zur Darstellung von $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [73] wurde zunächst $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gefällt. Dazu wurden 12 g MnSO_4 in verdünnter HCl gelöst, 2 g Ammoniumchlorid zugesetzt und ein Überschuß (9,5 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) dazugegeben. Nach dem Erhitzen bis zur Siedetemperatur wurde solange NH_3 -Lösung zugetropft bis die Fällung vollständig war. Im Anschluß wurde die Lösung eine weitere Stunde bei Siedetemperatur gehalten und dann filtriert. Durch sorgfältiges Waschen wurden Chlorid-Ionen vollständig entfernt. Nach dem Trocknen wurde bei 900 °C geglüht. Die Reinheit des Produkts wurde mit Guinieraufnahmen überprüft (s. Anhang A Abbildung A 13). Die erhaltene Probe war phasenrein.

Kapitel 4 Die Systeme $A_2P_2O_7 - M_2P_2O_7$ und $A_3(PO_4)_2 - M_3(PO_4)_2$

Die neuen, in den Kapiteln 5 und 6 beschriebenen, Ortho- und Diphosphate des zweiwertigen Chroms warfen die Frage auf, ob die anderen 3d-Metalle einschließlich Mg und Ca ein ähnliches Verhalten zeigen und vergleichbare Phasen bilden. Im einzelnen sollte dabei untersucht werden:

1. Der Bestand an bereits bekannten Phasen in den Systemen $A_2P_2O_7 - M_2P_2O_7$ und $A_3(PO_4)_2 - M_3(PO_4)_2$ ($A = Mg, Ca, Sr, Ba, M = Mg, Ca, Cr - Zn$).
2. Die Synthese noch fehlender Verbindungen, bevorzugt AMP_2O_7 , da die bei den Chrom(II)-Verbindungen gefundenen Strukturtypen nur eine Übergangsmetall-lage aufweisen. (s. Kapitel 7).
3. Die Strukturverwandtschaften bei Variation des Übergangsmetalls (s. Kapitel 7)
4. Spektroskopische Eigenschaften (s. Abschnitt 7.6)

4.1 Die Systeme $A_2P_2O_7 - M_2P_2O_7$

Während bei den Magnesiumverbindungen lediglich Mischkristalle (s. Tabelle 4.1) zu finden sind, bilden die quaternären Phosphate der höheren Homologen Ca, Sr und Ba diskrete Phasen. Neben den Verbindungen AMP_2O_7 (s. Tabelle 4.2), die in drei verschiedenen Strukturtypen auftreten, gibt es noch einen Verbindungstyp $AM_3(P_2O_7)_2$ (s. Tabelle 4.3), der aber nicht bei allen Übergangsmetallen zu finden ist, sondern bislang lediglich bei $M = Fe, Co, Ni$ nachgewiesen wurde.

4.1.1 Mischkristallreihen $Mg_2P_2O_7 - M_2P_2O_7$ ($M = Cr - Cu$)

Bei den Mischkristallen treten, bedingt durch die jeweiligen Isotypiebeziehungen zwischen den Randphasen, zwei unterschiedliche Strukturtypen auf. Während bei Co und Ni die α -Modifikationen der Diphosphate [74, 75] isotyp sind zu α - $Mg_2P_2O_7$ und demzufolge auch die Mischkristallreihen isotyp zu den α -Modifikationen kristallisieren, gilt dies nicht für Cu und ebenso für die hier erstmals untersuchten

Systeme mit Mn und Fe. Wie bereits beim Cr^{2+} beschrieben, zeigt $\alpha-Cu_2P_2O_7$ [25] eine andere Struktur. Dagegen sind die Hochtemperatur-Modifikationen $\beta-Cu_2P_2O_7$ [76] und $\beta-Mg_2P_2O_7$ [120] isotyp, so daß die Mischkristallreihe im Strukturtyp der β -Modifikation kristallisiert.

Tabelle 4.1 Übersicht der bekannten Mischkristallreihen $Mg_2P_2O_7 - M_2P_2O_7$.
(grau unterlegt: Untersuchungen in dieser Arbeit).

Mischkristallreihe (untersuchter Mischungsbereich)	Strukturmerkmale	Charakterisierung	Literatur
$(Mg_{1-x}Cr_x)_2P_2O_7$ $(0,01 \leq x \leq 0,94)$	monoklin, C2/c, Z = 2 isotyp zu $\beta-Mg_2P_2O_7$ und $\beta-Cr_2P_2O_7$	Guinieraufnahmen CuK α_1 interner Standard: α -Quarz	[27], diese Arbeit
$(Mg_{1-x}Mn_x)_2P_2O_7$ $(0,20 \leq x \leq 0,80)$	monoklin, C2/c, Z = 2 isotyp zu $\beta-Mg_2P_2O_7$ und $Mn_2P_2O_7$	Guinieraufnahmen CuK α_1 interner Standard: α -Quarz	diese Arbeit
$(Mg_{1-x}Fe_x)_2P_2O_7$ $(0,25 \leq x \leq 0,75)$	monoklin, C2/c, Z = 2 isotyp zu $\beta-Mg_2P_2O_7$ und $\beta-Fe_2P_2O_7$	Guinieraufnahmen CuK α_1 interner Standard: α -Quarz	diese Arbeit
$(Mg_{1-x}Co_x)_2P_2O_7$ $(0,20 \leq x \leq 0,80)$	monoklin, B21/c, Z = 8 isotyp zu $\alpha-Mg_2P_2O_7$ und $\alpha-Co_2P_2O_7$	Guinieraufnahmen CrK α_1 interner Standard: KCl	J. Baran et. al. [77]
$(Mg_{1-x}Ni_x)_2P_2O_7$ $(0,20 \leq x \leq 0,80)$	monoklin, B21/c, Z = 8 isotyp zu $\alpha-Mg_2P_2O_7$ und $\alpha-Ni_2P_2O_7$	Guinieraufnahmen CuK α_1 interner Standard: KCl	T. Ericsson et. al. [78]
$(Mg_{1-x}Cu_x)_2P_2O_7$ $(0,02 \leq x \leq 0,97)$	monoklin, C2/c, Z = 2 isotyp zu $\beta-Mg_2P_2O_7$ und $\beta-Cu_2P_2O_7$	Pulverdiffraktometer (GCR, Theta 60) CuK α_1	A. Boukhari et. al. [79]

Bei allen untersuchten festen Lösungen konnte eine Mischbarkeit über einen weiten Bereich festgestellt werden. Allerdings ist nur bei der Synthese der Mg/Cr- und der Mg/Cu- Mischkristallreihe das Verhalten nahe der Randphasen untersucht worden. Im Falle der Mg/Cu-Mischkristalle bestätigen zusätzliche DTA-Untersuchungen die Grenze der Löslichkeit [79]. Alle Proben wurden mittels Pulvermethoden charakterisiert. Von keinem der dargestellten Mischkristalle existiert eine Einkristallstrukturbestimmung, so daß sich Aussagen über die

Koordination des Übergangsmetalls nur aus den Daten der Randphasen und den experimentell bestimmten Gitterkonstanten ableiten lassen.

Die Synthese und Strukturdiskussion zur Mischkristallreihe $Mg_2P_2O_7$ - $Cr_2P_2O_7$ findet sich in Abschnitt 6.2. Die Mischkristallreihen $Mg_2P_2O_7$ - $Fe_2P_2O_7$ und $Mg_2P_2O_7$ - $Mn_2P_2O_7$ wurden nur stichprobenartig mit wenigen Experimenten untersucht (Tabelle 7.1). Anhand der Struktur von α - $Fe_2P_2O_7$ [80], das ebenso wie α - $Cu_2P_2O_7$ nicht isotyp zu α - $Mg_2P_2O_7$ ist, kann man erwarten, daß die Mischkristallreihe im β -Modifikationstyp kristallisiert. $Mn_2P_2O_7$ [81] zeigt keinen Modifikationswechsel und tritt nur im β -Strukturtyp auf. Hier ist ebenfalls eine Mischkristallreihe mit β -Struktur zu erwarten. Untersuchungen zur Mischkristallbildung zwischen $Mg_2P_2O_7$ und $Zn_2P_2O_7$ sind in der Literatur bisher nicht beschrieben.

4.1.2 Verbindungen der Zusammensetzung AMP_2O_7 (A = Ca, Sr, Ba, M = Mg, Ca, Cr - Zn)

Bei den gemischten Diphosphaten der höheren Homologen Ca, Sr und Ba finden sich drei Strukturtypen mit jeweils nur einer Übergangsmetalllage. Die Strukturen werden bei den Chromverbindungen ausführlich besprochen. $CaMnP_2O_7$, $CaFeP_2O_7$ und $CaCoP_2O_7$ sind isotyp zu $CaCrP_2O_7$. Dagegen gehören $CaCuP_2O_7$, $CaZnP_2O_7$ sowie alle Verbindungen $SrMP_2O_7$ zum selben Strukturtyp wie $SrCrP_2O_7$. Auch $BaMgP_2O_7$ und eine Modifikation von $BaMnP_2O_7$ zeigen diesen Strukturtyp. Alle anderen Verbindungen $BaMP_2O_7$ zeigen die von $BaCrP_2O_7$ bekannte Struktur. Eine Besonderheit bildet $BaNiP_2O_7$, das mit modulierter Struktur verfeinert wurde. Von einigen Verbindungen liegen nur Pulverdaten vor (s. Tabelle 4.2), die Synthese und Charakterisierung von $CaNiP_2O_7$ gelang bisher nicht, über $BaCaP_2O_7$ ist nichts bekannt.

Für die spektroskopischen Untersuchungen in den Systemen wurden von allen Verbindungen pulverförmige Proben hergestellt. Erstmals konnten dabei $CaFeP_2O_7$, $CaZnP_2O_7$, $SrMnP_2O_7$ und $BaFeP_2O_7$ dargestellt (s. Kapitel 7) und mit Pulvermethoden charakterisiert werden. Die Gitterkonstanten von $SrZnP_2O_7$ wurden erneut bestimmt. Die spektroskopischen Untersuchungen (s. Abschnitt 7.6) machten ebenfalls die Synthese der Mischkristallreihe $Ba(Cu,Zn)P_2O_7$

notwendig (s. Abschnitt 7.2.2). Von $SrNiP_2O_7$ (s. Abschnitt 7.4) und den Chromverbindungen $CaCrP_2O_7$, $SrCrP_2O_7$ und $BaCrP_2O_7$ (s. Kapitel 6) konnten außerdem Kristalle synthetisiert und daran deren Struktur gelöst werden.

Tabelle 4.2 Übersicht der bekannten Verbindungen vom Typ AMP_2O_7 .

(grau unterlegt: Untersuchungen in dieser Arbeit, fett: Einkristalldaten, normal: Pulverdaten, Gitterkonstanten in pm, Winkel in °).

A→ M↓	Ca	Sr	Ba
Mg		$SrMgP_2O_7$ [82] $P2_1/n$, Z = 4 a = 530,9(7) b = 829,9(9) $\beta = 90,6(1)$ c = 1268(2)	$BaMgP_2O_7$ [82] $P2_1/n$, Z = 4 a = 511,3(1) b = 829,4(1) $\beta = 91,32(2)$ c = 1284,7(2)
Ca	2 Modifikationen (s. Tabelle 6.1)	$SrCaP_2O_7$ $P2_1/n$, Z = 4 a = 586,8(2) b = 872,5(3) $\beta = 90,22(3)$ c = 1285,1(2)	
Cr	$CaCrP_2O_7$ [23] ¹⁾ P-1, Z = 2 a = 691,6(2) $\alpha = 67,72(3)$ b = 631,2(2) $\beta = 83,12(3)$ c = 649,9(2) $\gamma = 88,37(3)$	$SrCrP_2O_7$ [83] $P2_1/n$, Z = 4 a = 542,2(2) b = 832,5(2) $\beta = 90,39(3)$ c = 1254(2)	$BaCrP_2O_7$ [23] P-1, Z = 2 a = 538,2(8) $\alpha = 103,33(7)$ b = 727,1(8) $\beta = 89,91(9)$ c = 758,9(4) $\gamma = 93,6(1)$
Mn	$CaMnP_2O_7$ [84] P-1, Z = 2 a = 656,2(3) $\alpha = 65,90(3)$ b = 660,4(3) $\beta = 83,49(4)$ c = 661,0(3) $\gamma = 87,29(4)$	$SrMnP_2O_7$ [83] $P2_1/n$, Z = 4 a = 537,8(2) b = 842,4(2) $\beta = 90,24(3)$ c = 1277,0(3)	$BaMnP_2O_7$ [85] P-1, Z = 2 a = 547,3(1) $\alpha = 102,10(1)$ b = 759,3(1) $\beta = 86,03(1)$ c = 716,6(1) $\gamma = 89,29(1)$
Fe	$CaFeP_2O_7$ P-1, Z = 2 a = 657,1(2) $\alpha = 66,91(3)$ b = 654,3(2) $\beta = 82,74(4)$ c = 655,8(4) $\gamma = 87,24(3)$	$SrFeP_2O_7$ [86] $P2_1/n$, Z = 4 a = 537,0(2) b = 826,8(4) $\beta = 90,37(2)$ c = 1269,3(3)	$BaFeP_2O_7$ P-1, Z = 2 a = 539,1(1) $\alpha = 102,32(3)$ b = 760,0(2) $\beta = 86,10(4)$ c = 717,4(2) $\gamma = 88,70(2)$
Co	$CaCoP_2O_7$ [87] P-1, Z = 2 a = 654,76(3) $\alpha = 66,407(6)$ b = 654,41(6) $\beta = 83,264(5)$ c = 657,43(5) $\gamma = 87,579(6)$	$SrCoP_2O_7$ [88] $P2_1/n$, Z = 4 a = 531,65(4) b = 825,74(5) $\beta = 90,133(5)$ c = 1267,55(7)	$BaCoP_2O_7$ [89] P-1, Z = 2 a = 537,00(5) $\alpha = 102,057(8)$ b = 757,99(7) $\beta = 85,31(1)$ c = 715,10(8) $\gamma = 88,994(8)$
Ni		$SrNiP_2O_7$ [134] $P2_1/n$, Z = 4 a = 526,91(5) b = 826,74(8) $\beta = 90,246(9)$ c = 1261,4(1)	$BaNiP_2O_7$ [90] P-1, Z = 2 a = 5317(2) $\alpha = 101,26(2)$ b = 758,0(4) $\beta = 84,48(3)$ c = 711,6(2) $\gamma = 89,49(3)$
Cu	$CaCuP_2O_7$ [91] $P2_1/n$, Z = 4 a = 521,04(4) b = 805,74(2) $\beta = 91,356(6)$ c = 1234,4(1)	$SrCuP_2O_7$ [92] ¹⁾ $P2_1/n$, Z = 4 a = 536,9(1) b = 812,9(1) $\beta = 90,59(1)$ c = 1245,5(2)	$BaCuP_2O_7$ [93] P-1, Z = 2 a = 735,3(2) $\alpha = 90,83(2)$ b = 757,8(2) $\beta = 95,58(2)$ c = 523,1(1) $\gamma = 103,00(2)$
Zn	$CaZnP_2O_7$ $P2_1/n$, Z = 4 a = 517,5(2) b = 806,9(2) $\beta = 90,93(2)$ c = 1258,5(4)	$SrZnP_2O_7$ [82, 83] $P2_1/n$, Z = 4 a = 530,9(2) b = 822,5(2) $\beta = 90,22(3)$ c = 1274,9(6)	$BaZnP_2O_7$ [94] P-1, Z = 2 a = 531,6(1) $\alpha = 102,68(2)$ b = 730,9(2) $\beta = 92,13(2)$ c = 757,9(2) $\gamma = 94,08(2)$

¹⁾ Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Zellen gegenüber [23] bzw. [92] umgestellt.

Im Unterschied zu den Untersuchungen an den Magnesiumverbindungen (s. Abschnitt 4.1.1) ist nur bei wenigen Systemen eine Variation des Kationenverhältnisses untersucht worden. So deuten BOUKHARI et. al. [79] an, daß die gefundenen Phasen $CaCuP_2O_7$, $SrCuP_2O_7$ und $BaCuP_2O_7$ die einzigen in den entsprechenden Systemen sind, geben aber keine Auskunft über Experimente mit anderen Zusammensetzungen. AMROUSSI et. al. [84] beschreiben als einzige Autoren ausführliche Untersuchungen im System $Ca_{2-x}Mn_xP_2O_7$. Hier treten zwischen den bekannten Phasen neben Zweiphasengebieten und der diskreten Phase $CaMnP_2O_7$ Mischkristallbildungen auf. Eine weitere diskrete Phase (z.B. $CaMn_3(P_2O_7)_2$) konnte nicht beobachtet werden.

4.1.3 Verbindungen der Zusammensetzung $AM_3(P_2O_7)_2$ (A = Ca, Sr, Ba, M = Fe, Co, Ni)

Tabelle 4.3 Übersicht der bekannten isotypen Verbindungen vom Typ $AM_3(P_2O_7)_2$.
(grau unterlegt: Untersuchungen in dieser Arbeit, fett: Einkristalldaten, normal: Pulverdaten).

M	A	Ca	Sr	Ba
Fe			$SrFe_3(P_2O_7)_2$ [95] $P2_1/c$, Z = 2 a = 755,3(1) b = 774,77(8) β = 112,11(1) c = 957,96(8)	$BaFe_3(P_2O_7)_2$ [95] isotyp zu $SrFe_3(P_2O_7)_2$
Co	$CaCo_3(P_2O_7)_2$ [95] $P2_1/c$, Z = 2 a = 739,4(1) b = 762,66(9) β = 111,73(2) c = 944,4(2)		$SrCo_3(P_2O_7)_2$ [95] isotyp zu $CaCo_3(P_2O_7)_2$	$BaCo_3(P_2O_7)_2$ [95] isotyp zu $CaCo_3(P_2O_7)_2$
Ni	$CaNi_3(P_2O_7)_2$ [95] $P2_1/c$, Z = 2 a = 733,0(1) b = 758,9(3) β = 111,90(3) c = 940,0(3)		$SrNi_3(P_2O_7)_2$ [134] $P2_1/c$, Z = 2 a = 740,92(9) b = 765,94(8) β = 112,216(9) c = 944,7(1)	$BaNi_3(P_2O_7)_2$ [95] isotyp zu $CaNi_3(P_2O_7)_2$

Neben den 1:1-Phasen AMP_2O_7 tritt in einigen Systemen noch je eine weitere Verbindung mit einem Kationenverhältnis A:M = 1:3 auf. Alle bislang bekannten Phasen dieser Zusammensetzung gehören dem gleichen Strukturtyp an und weisen zwei Übergangsmetallpositionen auf. Die Autoren [95] weisen neben den in Tabelle 4.3 beschriebenen Phasen auf die Existenz weiterer isotyper Verbindungen hin, die zwar synthetisiert aber nicht anhand von Einkristalluntersuchungen charakterisiert wurden. Auch hier wurden keine

Untersuchungen zur Phasenbreite durchgeführt, sondern lediglich gezielt die diskreten Phasen dargestellt. $CaFe_3(P_2O_7)_2$ konnte nicht synthetisiert werden [95]. Bei den Syntheseversuchen in den Systemen $(A,Cr)_2P_2O_7$ konnten keine Hinweise auf die Existenz der Verbindungen $ACr_3(P_2O_7)_2$ gefunden werden.

Zum Vergleich der Farben von Nickel(II)-oxoverbindungen (s. Kapitel 8) wurden pulverförmige Proben der drei Nickelverbindungen synthetisiert (s. Abschnitt 7.2.2). Die Kristallstruktur von $SrNi_3(P_2O_7)_2$ konnte ebenfalls gelöst werden (s. Abschnitt 7.4).

4.2 Die Systeme $A_3(PO_4)_2 - M_3(PO_4)_2$

Hier sind die Phasenverhältnisse deutlich komplizierter. Bei den Magnesiumverbindungen (s. Tabelle 4.4) ($M = Mn - Zn$) treten ebenfalls feste Lösungen auf. Die Strukturvielfalt bei den quaternären Orthophosphaten der höheren Homologen Ca, Sr und Ba ist wesentlich größer (s. Tabelle 4.5 u. Tabelle 4.6). Selbst bei gleicher Zusammensetzung (z.B. $AM_2(PO_4)_2$) treten drei verschiedene Strukturen auf.

4.2.1 Mischkristallreihen $Mg_3(PO_4)_2 - M_3(PO_4)_2$ ($M = Mn - Zn$)

Für alle Orthophosphate der 3d-Metalle von Mn bis Zn finden sich Mischkristalle mit Mg. Alle Mischkristalle zeigen die Struktur der Randphase $Mg_3(PO_4)_2$ [70] mit einer vergleichsweise hohen Veränderung der Gitterkonstanten der monoklinen b-Achse. Die Struktur von Magnesiumorthophosphat weist zwei Metallpositionen auf, eine fünffach und eine sechsfach koordinierte. Mit zunehmender Größe der Kationen wird die sechsfach koordinierte Position bevorzugt, so daß auf dieser Mg in der Reihenfolge $Zn^{2+} < Co^{2+} < Fe^{2+} < Mg^{2+} < Mn^{2+}$ ersetzt wird [99]. In zwei weiteren Arbeiten [96, 97] wurde die Mischkristallreihe $Mg_{3-x}Cu_x(PO_4)_2$ eingehender untersucht. Die auftretenden Phasen zeigen, daß lediglich im Bereich $0 \leq x \leq 1,7$ die $Mg_3(PO_4)_2$ -Struktur erhalten bleibt. Oberhalb gibt es eine Mischungslücke und im Bereich $2,3 \leq x \leq 3$ kristallisieren die Phasen im $Cu_3(PO_4)_2$ -Strukturtyp [98].

$Mg_3Cr_3(PO_4)_2$ paßt gut in die Reihe der Mischkristalle, die Struktur ist ebenfalls isotyp zu $Mg_3(PO_4)_2$, weist aber starke Verzerrungen auf. Die Struktur von $Mg_{3,75}Cr_{2,25}(PO_4)_4$ ist bisher noch nicht bekannt.

Tabelle 4.4 Feste Lösungen in den Systemen $Mg_3(PO_4)_2 - M_3(PO_4)_2$ [99].

Mischkristallreihe	Strukturmerkmale	Gitterkonstanten [pm] und Winkel[°] der Randphasen ($Mg_{1-x}M_x)_3(PO_4)_2$			weitere Untersuchungen
$Mg_3(PO_4)_2$ - $Cr_3(PO_4)_2$	a) monoklin $P2_1/n$, $Z = 2$ b) monoklin $P2_1/a$, $Z = 4$	a) $Mg_3Cr_3(PO_4)_4$ $a = 486,3(2)$ $b = 950,7(4)$ $c = 643,9(2)$ $\beta = 91,13$	b) $Mg_{3,75}Cr_{2,25}(PO_4)_4$ $a = 642,7(2)$ $b = 936,3(2)$ $c = 1005,1(3)$ $\beta = 106,16(3)$		diese Arbeit
$Mg_3(PO_4)_2$ - $Mn_3(PO_4)_2$	monoklin $P2_1/n$, $Z = 2$	$x = 0,10$ $x = 0,33$	$a = 761,6(3)$ $c = 509,1(1)$ $a = 764,9(2)$ $c = 510,9(2)$	$b = 828,5(3)$ $\beta = 93,97(3)$ $b = 837,9(2)$ $\beta = 93,76(1)$	
$Mg_3(PO_4)_2$ - $Fe_3(PO_4)_2$	monoklin $P2_1/n$, $Z = 2$	$x = 0,05$ $x = 0,60$	$a = 759,9(2)$ $c = 508,2(1)$ $a = 762,0(2)$ $c = 512,5(1)$	$b = 824,2(2)$ $\beta = 94,08(1)$ $b = 834,1(2)$ $\beta = 94,12(1)$	
$Mg_3(PO_4)_2$ - $Co_3(PO_4)_2$	monoklin $P2_1/n$, $Z = 2$	$x = 0,10$ $x = 0,90$	$a = 759,9(2)$ $c = 507,9(1)$ $a = 755,6(1)$ $c = 506,2(1)$	$b = 824,4(2)$ $\beta = 94,14(1)$ $b = 837,4(1)$ $\beta = 94,03(1)$	
$Mg_3(PO_4)_2$ - $Ni_3(PO_4)_2$	monoklin $P2_1/n$, $Z = 2$	$x = 0,05$ $x = 0,10$	$a = 759,5(2)$ $c = 507,8(2)$ $a = 759,5(3)$ $c = 507,7(3)$	$b = 822,1(3)$ $\beta = 94,03(1)$ $b = 821,2(4)$ $\beta = 94,01(4)$	
$Mg_3(PO_4)_2$ - $Cu_3(PO_4)_2$	monoklin $P2_1/n$, $Z = 2$	$x = 0,10$ $x = 0,15$	$a = 759,2(3)$ $c = 508,7(3)$ $a = 758,6(4)$ $c = 508,9(4)$	$b = 821,8(4)$ $\beta = 94,02(4)$ $b = 821,4(4)$ $\beta = 94,07(5)$	[96, 97]
$Mg_3(PO_4)_2$ - $Zn_3(PO_4)_2$ [100]	monoklin $P2_1/n$, $Z = 2$	$x = 0,20$ $x = 0,73$	$a = 759,1(1)$ $c = 506,6(1)$ $a = 756,0(1)$ $c = 505,3(1)$	$b = 825,1(1)$ $\beta = 94,29(1)$ $b = 835,9(1)$ $\beta = 95,00(1)$	[101]

4.2.2 Verbindungen der Zusammensetzung $A_xM_{3-x}(PO_4)_2$ ($A = Ca, Sr, Ba, M = Mg, Cr - Zn$)

Im Vergleich zu den quaternären Diphosphaten der Erdalkalimetalle Ca, Sr und Ba weisen die Orthophosphate eine viel größere Strukturvielfalt auf. So zeigen nur in wenigen Fällen Phosphate benachbarter Elemente isotype Strukturen. Selbst die sehr häufig strukturverwandten Cobalt- und Nickelverbindungen sind in der Reihe $SrM_2(PO_4)_2$ nicht isotyp.

Tabelle 4.5 Bekannte Strukturen in den Systemen $Ca_3(PO_4)_2 - M_3(PO_4)_2$.

Verbindung	Strukturmerkmale	Gitterkonstanten [pm] Winkel[°]	Strukturbestimmung
$Ca_3Cr_3(PO_4)_4$	triklin P-1, Z = 2	a = 896,1(1) b = 899,4(1) c = 988,1(1) $\alpha = 104,96(2)$ $\beta = 106,03(2)$ $\gamma = 110,19(2)$	[27]
$Ca_3Cu_3(PO_4)_4$	monoklin P2 ₁ /c, Z = 2	a = 1761,9(2) b = 489,94(4) c = 891,7(1) $\beta = 124,08(1)$	J.B. Anderson et. al. [102]
$Ca_{8,5}Ni_{9,5}(PO_4)_{12}$	monoklin C2/c, Z = 4	a = 2281,9(5) b = 994,4(2) c = 1698,2(3) $\beta = 99,97(3)$	B. Elbali et. al. [103]
$Ca_2Cr_4(PO_4)_4$	monoklin C2/c, Z = 4	a = 1751,1(2) b = 499,33(6) c = 1682,5(2) $\beta = 117,95(1)$	diese Arbeit
α - $CaZn_2(PO_4)_2$	triklin P-1, Z = 2	a = 496,0(2) b = 841,8(4) c = 894,0(4) $\alpha = 113,75(4)$ $\beta = 102,45(5)$ $\gamma = 94,20(6)$	R.J.B. Jakeman et. al. [104]

Tabelle 4.6 Bekannte Strukturen in den Systemen $A_3(PO_4)_2 - M_3(PO_4)_2$ (A = Sr, Ba).

Verbindung	Strukturmerkmale	Gitterkonstanten [pm] Winkel[°]	Strukturbestimmung
$Sr_3Cu_3(PO_4)_4$	monoklin C2/c, Z = 4	a = 1803,5(4) b = 492,1(2) c = 1733,7(4) $\beta = 117,20(1)$	H. Effenberger [105]
$SrCo_2(PO_4)_2$	triklin P-1, Z = 2	a = 501,4(2) b = 863,9(4) c = 969,1(1) $\alpha = 118,04(3)$ $\beta = 75,09(4)$ $\gamma = 86,90(4)$	B. Elbali et. al. [106]
$SrNi_2(PO_4)_2$	triklin P-1, Z = 2	a = 546,8(1) b = 666,7(1) c = 915,6(1) $\alpha = 110,58(1)$ $\beta = 100,87(1)$ $\gamma = 98,01(1)$	B. Elbali et. al. [107]
α - $SrZn_2(PO_4)_2$	monoklin P2 ₁ /c, Z = 4	a = 832,32(4) b = 951,01(4) c = 903,17(4) $\beta = 92,293(3)$	A. Hemon et. al. [108]
$Ba_2Mg(PO_4)_2$	monoklin P2 ₁ /c, Z = 4	a = 529,4(4) b = 883,7(4) c = 1614,3(8) $\beta = 90,60(5)$	F. Lukas et. al. [109]
$Ba_2Mn(PO_4)_2$	monoklin P2 ₁ /n, Z = 4	a = 531,1(1) b = 896,8(1) c = 1625,6(3) $\beta = 90,26(1)$	N. Faza et. al. [110]
$Ba_2Co(PO_4)_2$	monoklin P2 ₁ /n, Z = 4	a = 529,8(1) b = 884,4(2) c = 1614,4(3) $\beta = 90,68(2)$	N. Faza et. a. [110]
$Ba_2Ni(PO_4)_2$	monoklin P2 ₁ /n, Z = 4	a = 531,2(1) b = 878,9(2) c = 1606,7(3) $\beta = 90,72(1)$	B. Elbali et. al. [111]
$Ba_2Cu(PO_4)_2$	monoklin C2/m, Z = 4	a = 1216,0(4) b = 513,3(4) c = 688,5(4) $\beta = 105,42(4)$	K.M.S. Etheredge, S.-J. Hwu [112]
$BaNi_2(PO_4)_2$	trigonal R-3, Z = 3	a = 481,12(7) c = 2330,2(5)	B. Elbali et. al. [113]
$BaZn_2(PO_4)_2$	monoklin P2 ₁ /c, Z = 4	a = 859,8(4) b = 976,1(4) c = 915,9(4) $\beta = 91,39(5)$	R. Schmidt et. al. [114]

Eine Einordnung der Chromverbindungen in diese Gruppe von Phosphaten fällt demnach sehr schwer. So konnten zu $Ca_3Cr_3(PO_4)_4$ keine isotypen Verbindungen entdeckt werden. $Ca_2Cr_4(PO_4)_4$ kristallisiert isostrukturell zu $Sr_3Cu_3(PO_4)_4$, obwohl die Kationen unterschiedliche Koordinationssphären erwarten lassen sollten.

Um den Phasenbestand zu erhöhen, wurde versucht, das Subsystem $SrM_2(PO_4)_2$ zu ergänzen. Die Synthese und Einkristallstruktur von $SrMn_2(PO_4)_2$ konnten geklärt werden.

Kapitel 5 Darstellung und Kristallstrukturen von Chrom(II)-orthophosphaten

5.1 Einleitung

Aufbauend auf den Ergebnissen der vorangegangenen Diplomarbeit, in der bereits die Synthese und Einkristallstruktur von $\text{Ca}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ geklärt werden konnte, sollten die Systeme $\text{A}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\text{A} = \text{Mg}, \text{Ca}$) untersucht werden. Im einzelnen waren folgende Punkte von besonderem Interesse:

1. Existieren im Subsystem $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ noch weitere diskrete Phasen oder gibt es Mischkristalle zwischen den drei bisher bekannten Phasen?
2. Lassen sich die Kristallstrukturen der beiden in der Diplomarbeit im Subsystem $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ gefundenen Kristallsorten bestimmen und die Phasenverhältnisse im System klären?
3. Gibt es auch bei gemischten Orthophosphaten Strukturverwandtschaften zu den Randphasen (s. Tabelle 5.1)?
4. Sind die für Cr^{2+} gefundenen Eigenschaften mit den bisher gewonnenen Erkenntnissen im Einklang oder ergeben sich neue Aspekte?
5. Finden sich unter den neuen Verbindungen solche mit nur einer Übergangsmetallposition, so daß sich aus magnetischen und spektroskopischen Untersuchungen Aussagen über Korrelation von Struktur und Eigenschaften machen lassen?
6. Gibt es zu den neuen Strukturen bei den anderen Übergangsmetall-orthophosphaten Analogien? Hat dabei das Übergangsmetallkation entscheidenden Einfluß auf die Struktur oder wird ein bekannter Strukturtyp nur geringfügig modifiziert?

Tabelle 5.1 Kristallographisch charakterisierte ternäre Orthophosphate in den Systemen (A,Cr)₃(PO₄)₂.

Verbindung	Struktur- merkmale	Gitterkonstanten [pm] Winkel[°]	Strukturbestimmung
Cr₃(PO₄)₂	orthorhombisch P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , Z = 1	a = 848,5(1) b = 1033,2(1) c = 1420,6(2)	R. Glaum et al. [14]
Mg₃(PO₄)₂	monoklin P2 ₁ /c, Z = 2	a = 759,6(1) b = 823,1(1) c = 507,7(1) β = 94,1(1)	A. G. Nord [70]
α-Ca₃(PO₄)₂	monoklin P2 ₁ /c, Z = 24	a = 1288,7(2) b = 2728,0(4) c = 1521,9(2) β = 126,2(1)	M. Mathew et. al. [115]
β-Ca₃(PO₄)₂	trigonal R3c, Z = 21	a = 1043,9(1) c = 3737,5(6) γ = 120	B. Dickens et. al. [116]

5.2 Das System Mg₃(PO₄)₂ – Cr₃(PO₄)₂

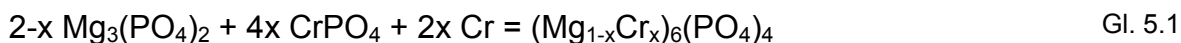
Nachdem in der vorangegangenen Diplomarbeit nur einige orientierende Versuche im System durchgeführt worden waren, sollte sich hier eine systematische Untersuchung anschließen. An den beiden in der Diplomarbeit erhaltenen Kristallsorten wurden Einkristalluntersuchungen durchgeführt (s. Abschnitt 5.2.2). Die Strukturen der als Mg₃Cr₃(PO₄)₄ und Mg_{3,75}Cr_{2,25}(PO₄)₄ identifizierten Verbindungen ließen sich mit statistischer Kationenverteilung auf allen Metallpositionen verfeinern, so daß mit einem solchen Modell auch eine Phasenbreite beider Verbindungen denkbar wäre. Deshalb wurden nicht nur gezielt die beiden neuen Verbindungen synthetisiert, sondern der gesamte quasibinäre Schnitt Mg₃(PO₄)₂ – Cr₃(PO₄)₂ in kleinen Schritten untersucht.

5.2.1 Synthese und Identifizierung der Phasen

Als Edukte für die Synthese wurden Mg₃(PO₄)₂, CrPO₄ und elementares Cr verwendet. Auf die Darstellung der Zwischenstufe Cr₃(PO₄)₂ wurde ganz verzichtet, da diese Phase experimentell nur in Hochtemperaturexperimenten

($T > 1200\text{ °C}$) zugänglich ist [14]. Chrom wurde bei allen Experimenten in leichtem Überschuß eingesetzt, um oxidierend wirkende Feuchtigkeitsspuren sowie geringe Mengen Sauerstoff im Restgas abzufangen. Als Mineralisator wurde in allen Fällen Iod verwendet. Die Versuchsdauer betrug mindestens 10 Tage, die Versuchstemperatur 1050 °C (s. Tabelle 5.2). Nach Beendigung der Versuche wurden die Ampullen geöffnet, die Bodenkörper mit Natronlauge vom anhaftenden Iod befreit und mit destilliertem Wasser mehrfach gewaschen. Eine Trocknung der Proben erfolgte bei 130 °C im Trockenschrank.

Alle Umsetzungen verlaufen nach dem Schema:



Die erhaltenen Bodenkörper wurden mittels Guinieraufnahmen untersucht. Zur Identifizierung der auftretenden Phasen wurden Simulationen der Beugungsdiagramme bekannter Phasen verwendet. Neben den beiden neuen Phasen $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ und $\text{Mg}_{3,75}\text{Cr}_{2,25}(\text{PO}_4)_4$ (s. Abschnitt 5.2.2) traten auch die Edukte $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ und $\alpha\text{-CrPO}_4$ auf (s. Tabelle 5.2). Die Gitterkonstanten der beiden quaternären Phasen aus Experiment 37 wurden aus Guinieraufnahmen bestimmt und bei der Verfeinerung der Einkristalldaten verwendet (s. Abbildung 5.1, Abbildung 5.2).

Mit Existenz der beiden neuen quaternären Phasen $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, das, obwohl die Zusammensetzung weiter von $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ abweicht als bei $\text{Mg}_{3,75}\text{Cr}_{2,25}(\text{PO}_4)_4$, enger mit Magnesiumorthophosphat verwandt ist und $\text{Mg}_{3,75}\text{Cr}_{2,25}(\text{PO}_4)_4$ bestand die Möglichkeit, daß sich auf dem quasibinären Schnitt $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ die drei Zweiphasengebiete $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Mg}_{3,75}\text{Cr}_{2,25}(\text{PO}_4)_4$, $\text{Mg}_{3,75}\text{Cr}_{2,25}(\text{PO}_4)_4 - \text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ und $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4 - \text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ einstellen, von denen die ersten beiden tatsächlich beobachtet wurden. Zwischen $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Mg}_{3,75}\text{Cr}_{2,25}(\text{PO}_4)_4$ einerseits und $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ und $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ wurden keine weiteren quaternären Phasen gefunden. Experimente im chromreichen Abschnitt des quasibinären Systems lieferten einen Gleichgewichtsraum mit den Eckpunkten $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$, Cr_2O_3 und CrP . $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ ist nur oberhalb 1100 °C thermodynamisch stabil [14] und tritt deshalb in den beschriebenen Experimenten nicht auf.

Tabelle 5.2 Versuche zur Darstellung neuer Phasen im System $(\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x)_6(\text{PO}_4)_4$.
(Chromüberschuß, 1050 °C, 10 d).

Nr.	Edukte [mg, mmol]	Verhältnis Mg : Cr ¹	Iod [mg]	Bodenkörper (nach Guinieraufnahmen)
A3	Mg ₃ (PO ₄) ₂ (131,4; 0,50) CrPO ₄ (29,4; 0,20) Cr (20,4; 0,39)	5,00 : 1,00	110,0	Mg ₃ (PO ₄) ₂ grüner Bodenkörper Mg _{3,75} Cr _{2,25} (PO ₄) ₄ dunkelblaue Kristalle
A2	Mg ₃ (PO ₄) ₂ (175,0; 0,67) CrPO ₄ (97,0; 0,66) Cr (25,0; 0,48)	4,01 : 1,99	110,0	Mg ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ hellblaue Kristalle Mg _{3,75} Cr _{2,25} (PO ₄) ₄ dunkelblaue Kristalle
A4	Mg ₃ (PO ₄) ₂ (175,0; 0,67) CrPO ₄ (97,0; 0,66) Cr (25,0; 0,48)	4,01 : 1,99	110,0	Mg ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ grüner Bodenkörper Mg _{3,75} Cr _{2,25} (PO ₄) ₄ dunkelblaue Kristalle
A5	Mg ₃ (PO ₄) ₂ (329,1; 1,25) CrPO ₄ (223,1; 1,52) Cr (51,2; 0,98)	3,74 : 2,26	110,0	Mg ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ grüner Bodenkörper hellblaue Kristalle
A6	Mg ₃ (PO ₄) ₂ (305,7; 1,16) CrPO ₄ (249,1; 1,69) Cr (55,9; 1,08)	3,47 : 2,53	110,0	Mg ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ grüner Bodenkörper hellblaue Kristalle Mg _{3,75} Cr _{2,25} (PO ₄) ₄ dunkelblaue Kristalle
A7	Mg ₃ (PO ₄) ₂ (284,7; 1,08) CrPO ₄ (270,0; 1,84) Cr (72,1; 1,39)	3,25 : 2,75	110,0	Mg ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ grüner Bodenkörper hellblaue Kristalle Mg _{3,75} Cr _{2,25} (PO ₄) ₄ dunkelblaue Kristalle
A13	Mg ₃ (PO ₄) ₂ (131,4; 0,50) CrPO ₄ (147,0; 1,00) Cr (31,0 ; 0,60)	3,00 : 3,00	128,9	α-Cr ₂ P ₂ O ₇ grüner Bodenkörper Mg _{3,75} Cr _{2,25} (PO ₄) ₄ dunkelblaue Kristalle
37 [27]	Mg ₃ (PO ₄) ₂ (134,8; 0,51) CrPO ₄ (153,5; 1,04) Cr (38,6; 0,74)	2,97 : 3,03	57,3	Mg ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ hellblaue Kristalle Mg _{3,75} Cr _{2,25} (PO ₄) ₄ dunkelblaue Kristalle
A8	Mg ₃ (PO ₄) ₂ (241,0; 0,92) CrPO ₄ (318,4; 2,16) Cr (66,3; 1,275)	2,75 : 3,25	110,0	Mg ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ grüner Bodenkörper hellblaue Kristalle
A9	Mg ₃ (PO ₄) ₂ (219,0; 0,83) CrPO ₄ (339,8; 1,31) Cr (73,8; 1,42)	2,51 : 3,51	110,0	Mg ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ grüner Bodenkörper
A10	Mg ₃ (PO ₄) ₂ (197,1; 0,75) CrPO ₄ (367,4; 2,50) Cr (75,0; 1,44)	2,25 : 3,75	110,0	Mg ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ grüner Bodenkörper
A11	Mg ₃ (PO ₄) ₂ (70,1; 0,27) CrPO ₄ (156,8; 1,07) Cr (32,7; 0,63)	2,00 : 4,00	131,6	CrPO ₄ , Cr ₂ O ₃ grüner Bodenkörper ²⁾

¹⁾ genauer: Verhältnis Mg₃(PO₄)₂ : ½ CrPO₄ (2 CrPO₄ + Cr = „Cr₃(PO₄)₂“).

²⁾ vermutlich lagen hier keine reduzierenden Bedingungen vor.

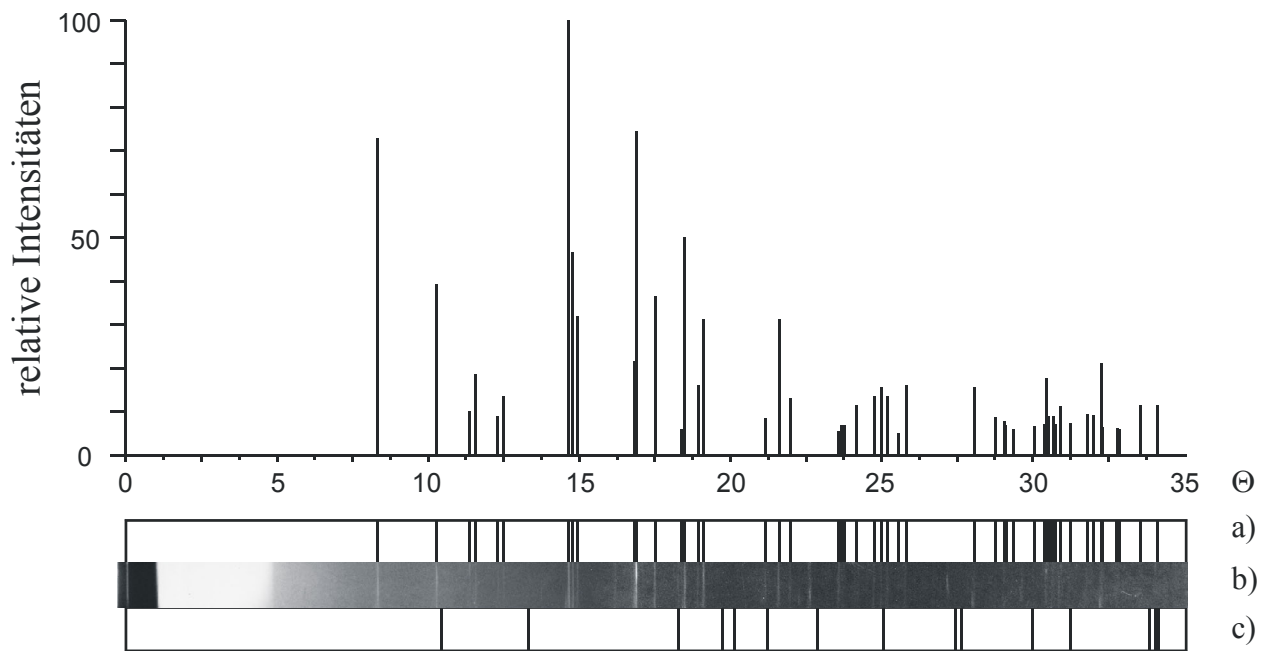


Abbildung 5.1 Guinierdiagramm von $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$.

- a) berechnetes Strichdiagramm von $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ $I_{\text{rel}} \geq 5$,
- b) beobachtetes Guinierdiagramm,
- c) Tiefquarz – Simulation.

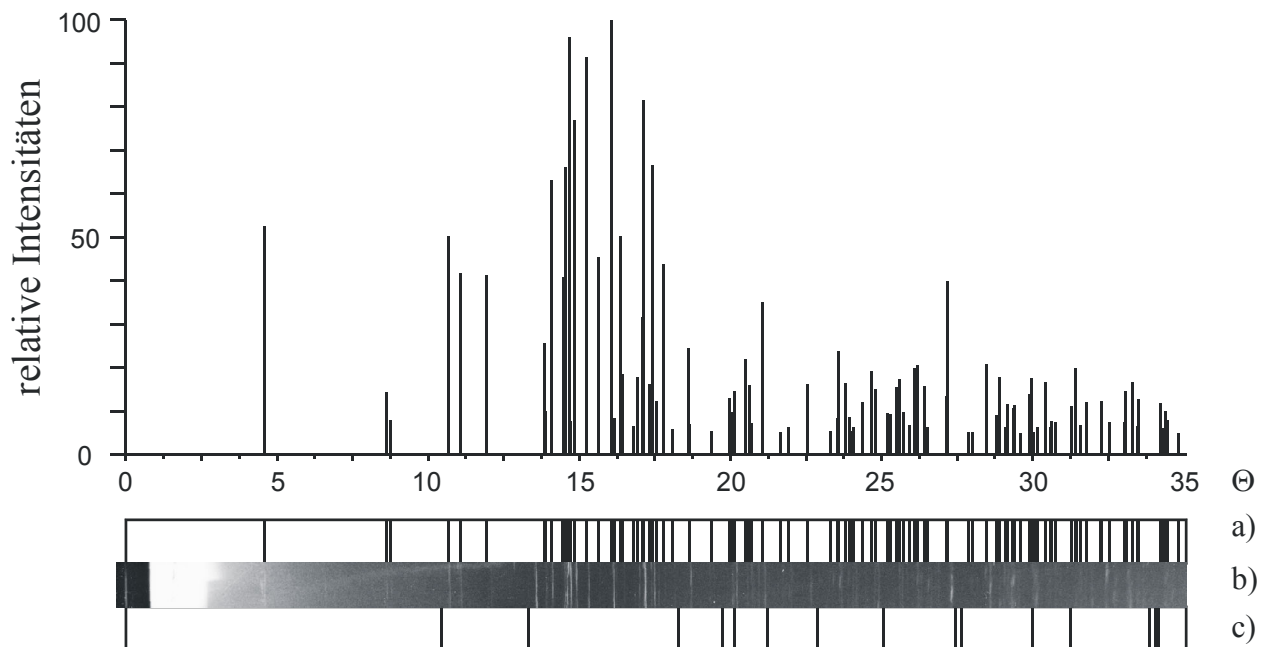


Abbildung 5.2 Guinierdiagramm von $\text{Mg}_{3.75}\text{Cr}_{2.25}(\text{PO}_4)_4$.

- a) berechnetes Strichdiagramm von $\text{Mg}_{3.75}\text{Cr}_{2.25}(\text{PO}_4)_4$ $I_{\text{rel}} \geq 5$,
- b) beobachtetes Guinierdiagramm,
- c) Tiefquarz – Simulation.

Die in den Einkristalluntersuchungen nachgewiesene Fehlordnung von Chrom und Magnesium in den beiden quaternären Phasen läßt eine Phasenbreite bezüglich des Verhältnisses $n(\text{Cr}^{2+}) / n(\text{Mg}^{2+})$ für beide Strukturen erwarten. Die Gitterkonstanten von zwei Proben von $\text{Mg}_{3,75}\text{Cr}_{2,25}(\text{PO}_4)_4$, das in einem Experiment neben $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ und im anderen neben $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ als Gleichgewichtsbodenkörper vorlag, unterscheiden sich jedoch nicht signifikant und stimmen auch mit den Werten der Einkristalluntersuchung überein (s. Tabelle 5.3), was gegen eine nennenswerte Phasenbreite spricht. Auch bei $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ konnte keine Phasenbreite beobachtet werden.

Tabelle 5.3 Vergleich der Gitterkonstanten $\text{Mg}_{3,75}\text{Cr}_{2,25}(\text{PO}_4)_4$.
Ermittelt aus Guinieraufnahmen mit den Programmen SOS1 und SOS2 [36].

	$\text{Mg}_{3,75}\text{Cr}_{2,25}(\text{PO}_4)_4$	$\text{Mg}_{3,75}\text{Cr}_{2,25}(\text{PO}_4)_4$
Herkunft der Phase	Experiment 37	Experiment A3
a [pm]	642,7(2)	642,4(1)
b [pm]	936,3(2)	936,3(2)
c [pm]	1005,1(3)	1006,0(2)
β [°]	106,16(3)	106,22(2)

5.2.2 Die Kristallstrukturen von $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ und $\text{Mg}_{3,75}\text{Cr}_{2,25}(\text{PO}_4)_4$

5.2.2.1 Einkristalluntersuchungen

Von den beiden aus Experiment Nr. 37 (s. Tabelle 5.2) isolierten Kristallsorten wurde je ein geeignet erscheinender Kristall ausgesucht und an einem Vierkreisdiffraktometer AED-2 (Fa. Siemens) vermessen. Die für die Strukturverfeinerung verwendeten Gitterkonstanten stammen aus Pulverdaten. Bei beiden Phasen mußte für alle Metallagen eine statistische Besetzung von Chrom und Magnesium zugelassen werden. Die Absorptionskorrekturen wurden numerisch mittels HABITUS durchgeführt. In Tabelle 5.4 sind die kristallographischen Daten und Meßparameter der drei Verbindungen zusammengestellt. Die Tabellen mit den Lageparametern und isotropen Auslenkungsparametern befinden sich bei den Strukturdiskussionen der einzelnen

Phasen, die anisotropen Auslenkungsparameter zu allen neu bestimmten Strukturen finden sich im Anhang G.

Tabelle 5.4 Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung für $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ und $\text{Mg}_{3,75}\text{Cr}_{2,25}(\text{PO}_4)_4$.

I. Kristallographische Daten		
Formel	$\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$	$\text{Mg}_{3,75}\text{Cr}_{2,25}(\text{PO}_4)_4$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/a$
Gitterparameter	$a = 486,3(2) \text{ pm}$	$a = 642,7(2) \text{ pm}$
(aus Pulver-	$b = 950,7(4) \text{ pm}$	$b = 936,3(2) \text{ pm}$
untersuchungen)	$c = 643,9(2) \text{ pm}$	$c = 1005,1(3) \text{ pm}$
	$\beta = 91,13(6)^\circ$	$\beta = 106,16(3)^\circ$
$Z; \mu$	2; $2,676 \text{ cm}^{-1}$	4; $3,581 \text{ cm}^{-1}$
$V(10^6 \text{ pm}^3)$:	297,6(2)	580,9(3)
Dichte _{rön}	$3,242 \text{ g/cm}^3$	$3,481 \text{ g/cm}^3$
Farbe	hellblau	dunkelblau
Molgewicht	609,89	580,53
II. Intensitätsmessungen		
Temperatur [K]	293(2)	293(2)
Wellenlänge (MoK α)	71,073 pm	71,073 pm
Meßbereich θ	$2,44^\circ - 39,99^\circ$	$2,44 - 30,02^\circ$
Absorptionskorrektur	numerisch / HABITUS	numerisch / HABITUS
Anzahl der Reflexe		
gemessen	7418	6747
unabhängig	1855	1687
$h_{\min}-h_{\max}$	-8 – 8	-9 – 9
$k_{\min}-k_{\max}$	-17 – 17	-13 – 13
$l_{\min}-l_{\max}$	-11 – 11	-14 – 14
III. Verfeinerung		
benutzte Programme	SHELX-93	SHELX-93
Unabhängige Parameter	64	121
Gütefaktoren $R_1^{\text{a)}$	0,035	0,032
$wR_2^{\text{b)}$	0,083	0,085
Wichtungsschema	$A = 0,0206$	$A = 0,0394$
	$B = 0,8159$	$B = 0,4686$

a) $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$, $F^2 > 2\sigma(F^2)$.

b) Wichtungsschema $w = 1/[\sigma^2(F^2) + (AP)^2 + BP]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.

Tabelle 5.5 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$.

Atom	Besetzung	x	y	z	$U_{\text{eq}} [10^6 \text{ pm}^2]$
Mg1	0,694(5)	0,0305(1)	0,37501(4)	-0,15070(6)	0,0109(1)
Cr1	0,306(5)	0,0305(1)	0,37501(4)	-0,15070(6)	0,0109(1)
Mg2	0,094(7)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0105(1)
Cr2	0,906(7)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0105(1)
P	1	0,50375(8)	0,17939(4)	-0,15195(6)	0,00690(9)
O1	1	0,1893(2)	0,1772(1)	-0,1185(2)	0,0097(2)
O2	1	0,3489(2)	-0,1162(1)	-0,0419(2)	0,0089(2)
O3	1	0,5654(3)	0,0842(1)	-0,3395(2)	0,0099(2)
O4	1	0,1020(3)	0,1711(1)	0,3174(2)	0,0131(2)

Tabelle 5.6 $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$. Interatomare Abstände [pm] in den Polyedern $[(\text{Mg1}, \text{Cr1})\text{O}_5]$, $[(\text{Mg2}, \text{Cr2})\text{O}_6]$ und $[\text{PO}_4]$. Standardabweichungen in Klammern.

$[\text{M1O}_6]^1)$		$[\text{M2O}_6]^1)$		$[\text{PO}_4]$	
M1-O1	204,2(1)	M2-O2	204,7(1)	P-O4	151,4(1)
M1-O3	204,3(1)	M2-O2	204,7(1)	P-O3	154,4(1)
M1-O3	204,4(1)	M2-O1	207,3(1)	P-O1	154,8(1)
M1-O2	207,7(1)	M2-O1	207,3(1)	P-O2	154,8(1)
M1-O4	213,5(1)	M2-O4	265,1(1)		
M1-O4 ²	282,3(1)	M2-O4	265,1(1)		
		M2-O3 ²	311,9(1)		

¹⁾ M = Fehlordnung von Mg und Cr.

²⁾ Nächstes Anion, das nicht zur Koordinationssphäre des Kations gerechnet wird.

5.2.2.2 Die Kristallstruktur von $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$

Die Struktur von $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ enthält zwei unterschiedliche Metallpositionen, die beide eine Fehlordnung von Magnesium und Chrom zeigen (Tabelle 5.5). Dennoch lassen sich anhand der chemischen Umgebung mit Sauerstoff Rückschlüsse ziehen, ob eine Position bevorzugt mit Magnesium oder mit Chrom besetzt ist. Die erste Metallposition, eine nur unwesentlich verzerrte quadratisch

pyramidale Koordination, ist überwiegend mit Magnesium besetzt. Der mittlere Abstand der Sauerstoffatome beträgt $d_{1-5}(\text{Mg-O}) = 206,8 \text{ pm}$. Die zweite Metallposition zeigt dagegen eine für Chrom typische 4+2-Koordination mit vier kurzen Abständen $d_{1-4}(\text{Cr-O}) = 206,0 \text{ pm}$ in nahezu quadratisch planarer Koordination und zwei weiter entfernte Sauerstoffatome ($d_{5,6}(\text{Cr-O}) = 265,1 \text{ pm}$), die sich ober- und unterhalb der ersten Koordinationssphäre befinden (s. Abbildung 5.3). Die von Magnesium bevorzugten Polyeder sind über eine gemeinsame Kante zu $[\text{Mg}_2\text{O}_8]$ -Dimeren verknüpft, die entlang der a-Achse gestapelt sind. Alle acht Ecken des Magnesiumdoppelpolyeders gehören gleichzeitig zu je einem Chrompolyeder, so daß ein dreidimensionales Netzwerk entsteht. Die Abstände und Winkel der einzigen unabhängigen Phosphatgruppe liegen mit $\bar{d}(\text{P-O}) = 153,9 \text{ pm}$ im für Orthophosphate gewohnten Bereich [14].

In einer anderen Betrachtungsweise läßt sich die Struktur als hexagonal dichte Packung aus Phosphattetraedern beschreiben. Die leicht gewölbten Schichten ziehen sich parallel zur ac-Ebene durch den Kristall. In der Hälfte der Oktaederlücken befindet sich die von Chrom bevorzugte Metallposition, die von Magnesium bevorzugte Position befindet sich auf der Hälfte der Tetraederplätze. Die Struktur ist eng verwandt mit jener von Magnesiumorthophosphat. Hier liegen die Metallatome beim Blick entlang der b-Achse alle in Ketten (unter Vernachlässigung der Höhe) in der Abfolge $[\text{M1} - \text{M2} - \text{M1}]_n^\infty$ entlang $[1\ 0\ -1]$. Abbildung 5.5 a) zeigt den beschriebenen Ausschnitt aus der Kristallstruktur. Die mit 1-6 bezeichneten Phosphattetraeder zeigen einen Ausschnitt aus der hexagonal dichten Packung. Die Struktur von $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ (Abbildung 5.5 b) läßt sich daraus ableiten: je zwei der 6 Tetraeder rücken dichter aufeinander zu und bilden drei Paare (1-4, 2-3 und 5-6). Die vier kurzen Abstände von Chrom zu Sauerstoff finden sich zu den Tetraedern 2, 3, 5 und 6, die axialen Sauerstoffatome gehören zu den Phosphattetraedern 1 und 4. Im Vergleich dazu ist das Koordinationspolyeder um M2 bei Magnesiumorthophosphat ein gestauchtes Oktaeder (s. Abbildung 5.6). Die Metallatome sind nicht mehr in Ketten angeordnet, sondern leicht gegen die Diagonale geneigt.

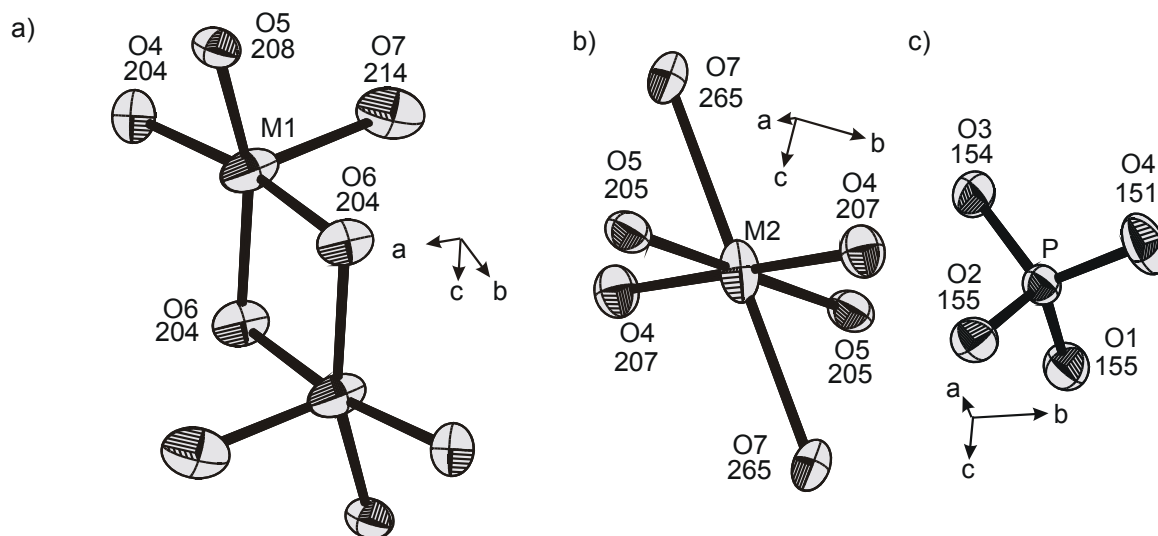


Abbildung 5.3 $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$. Ortep-Plots der Polyeder a) $[\text{M1}_2\text{O}_8]$, b) $[\text{M2O}_6]$ und c) $[\text{PO}_4]$.

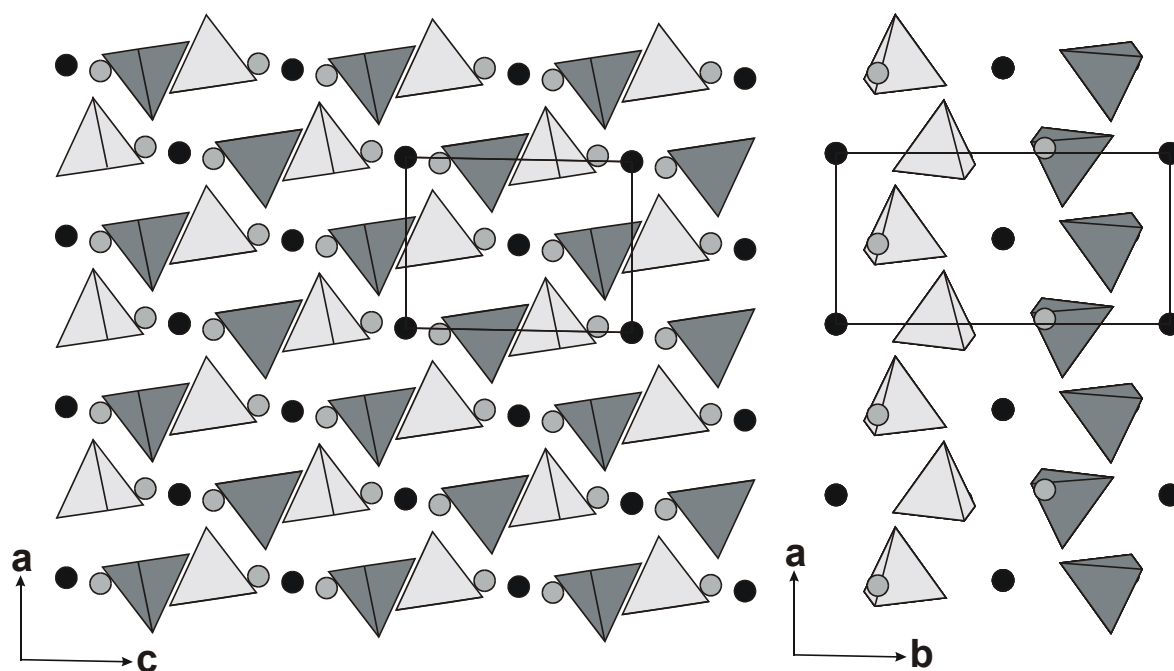


Abbildung 5.4 Die Kristallstruktur von $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ projiziert entlang der b- und der c-Achse. Hellgraue Tetraeder: $[\text{PO}_4]$ Schicht A, dunkelgraue Tetraeder: $[\text{PO}_4]$ Schicht B, hellgraue Kreise: M1, dunkelgraue Kreise: M2.

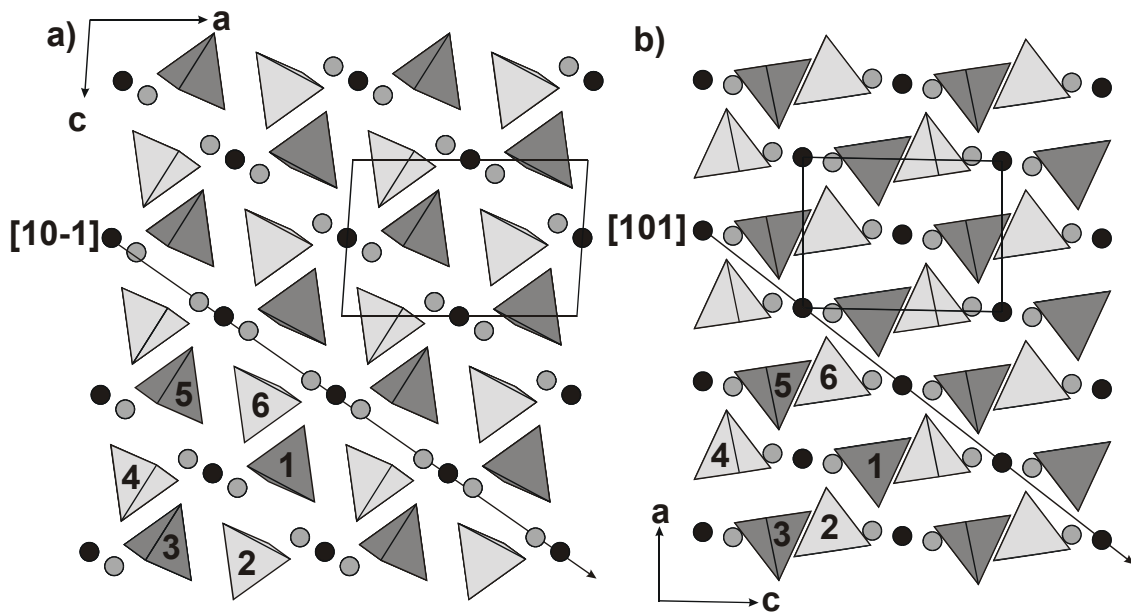


Abbildung 5.5 Vergleich der Strukturen von a) $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ und b) $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$.
 Hellgraue Tetraeder: $[\text{PO}_4]$ Schicht A, dunkelgraue Tetraeder: $[\text{PO}_4]$ Schicht B, hellgraue Kreise: M1, dunkelgraue Kreise: M2.

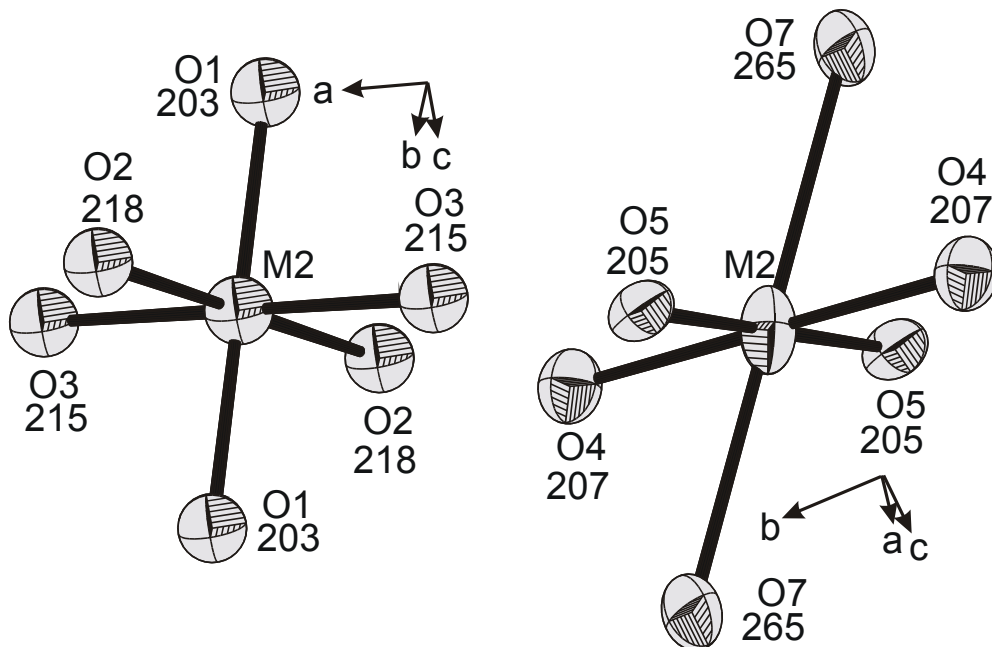


Abbildung 5.6 Koordinationspolyeder M2 in $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$.

5.2.2.3 Die Kristallstruktur von $\text{Mg}_{3,75}\text{Cr}_{2,25}(\text{PO}_4)_4$

Ebenso wie in der Struktur von $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ finden sich auch hier mehrere Metallpositionen mit Fehlordnung der beiden Kationen Cr und Mg. Die Position M3 zeigt eine typische Koordination für Cr^{2+} mit einer (4+2)-Umgebung. Die ersten vier Sauerstoffatome liegen nahezu quadratisch planar um das zentrale Kation ($d_{1-4}(\text{Cr-O}) = 205,0 \text{ pm}$). Zwei weiter entfernte Sauerstoffatome finden sich auf der gleichen Seite oberhalb der Ebene im Abstand von $d_{5,6}(\text{Cr-O}) = 292,9 \text{ pm}$. Ein siebtes Sauerstoffatom, das unterhalb der Ebene zu finden ist, liegt mit $d_7(\text{Cr-O}) = 309,8 \text{ pm}$ schon weiter entfernt als das nächste Kation ($d(\text{Cr-P2}) = 308,5 \text{ pm}$) (vgl. Tabelle 5.7). Das Koordinationspolyeder um M1 lässt sich als verzerrt oktaedrisch beschreiben. Es ist zu 85% mit Magnesium besetzt (s. Tabelle 5.8). 5 der umgebenden Sauerstoffatome ($206,3 \text{ pm} \leq d(\text{M1-O}) \leq 212,5 \text{ pm}$) liegen in verzerrt trigonal-bipyramidaler Umgebung. Zwischen O21 und O23, die beide in der Basisfläche einen Winkel von 140° einschließen, findet sich O22 im Abstand von $d(\text{M1-O22}) = 250,5 \text{ pm}$. Die Metallposition M2, die zu 95% mit Magnesium besetzt ist, zeigt ebenfalls eine verzerrt oktaedrische Umgebung mit Sauerstoff mit Abständen $197,5 \text{ pm} \leq d(\text{M2-O}) \leq 231,9 \text{ pm}$. Die Abstände ($d_m(\text{P-O}) = 154,8 \text{ pm}$) und Winkel in den Phosphattetraedern liegen im Bereich bekannter Verbindungen.

Tabelle 5.7 $\text{Mg}_{3,75}\text{Cr}_{2,25}(\text{PO}_4)_4$. Interatomare Abstände [pm] in den Polyedern $[(\text{Mg,Cr})\text{O}_n]$ und $[\text{PO}_4]$. Standardabweichungen in Klammern.

[M1O ₆] ¹		[M2O ₆] ¹		[M3O ₄] ¹		[P1O ₄]		[P2O ₄]	
M1-O23	206,3(2)	M2-O12	197,5(2)	M3-O22	199,8(2)	P1-O11	151,6(2)	P2-O21	152,4(2)
M1-O21	206,6(2)	M2-O21	200,6(2)	M3-O13	200,5(2)	P1-O12	153,4(2)	P2-O22	153,7(2)
M1-O23	206,9(2)	M2-O12	211,0(2)	M3-O24	208,7(2)	P1-O13	154,4(2)	P2-O23	154,0(2)
M1-O24	209,3(2)	M2-O11	215,3(2)	M3-O14	210,9(2)	P1-O14	155,9(2)	P2-O24	154,6(2)
M1-O14	212,5(2)	M2-O11	218,9(2)	M3-O22	292,7(2)				
M1-O22	250,5(2)	M2-O13	231,9(3)	M3-O23	293,0(2)				
M1-O11 ²	290,5(2)	M2-O13 ²	337,2(3)	M3-O14 ²	309,8(2)				

¹) M = Fehlordnung von Mg und Cr.

²) Nächstes Anion, das nicht zur Koordinationssphäre des Kations gerechnet wird.

Tabelle 5.8 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Mg}_{3,75}\text{Cr}_{2,25}(\text{PO}_4)_4$.

Atom	Besetzung	x	y	z	$U_{\text{eq}} [10^6 \text{ pm}^2]$
Mg1	0,850(5)	-0,0933(1)	0,05680(9)	0,12092(9)	0,0097(3)
Cr1	0,150(5)	-0,0933(1)	0,05680(9)	0,12092(9)	0,0097(3)
Mg2	0,976(5)	-0,0091(2)	0,2671(1)	0,4199(1)	0,0106(3)
Cr2	0,024(5)	-0,0091(2)	0,2671(1)	0,4199(1)	0,0106(3)
Mg3	0,053(6)	0,02348(9)	0,67234(5)	0,19941(5)	0,0101(2)
Cr3	0,947(6)	0,02348(9)	0,67234(5)	0,19941(5)	0,0101(2)
P1	1	0,2096(1)	-0,06354(8)	0,38567(7)	0,0087(2)
P2	1	-0,1001(1)	0,36419(8)	0,09976(7)	0,0083(2)
O23	1	-0,3040(3)	0,4586(2)	0,0706(2)	0,0113(4)
O11	1	0,2106(4)	0,0982(2)	0,3922(2)	0,0126(4)
O21	1	-0,0939(3)	0,2542(2)	0,2126(2)	0,0109(4)
O12	1	0,2039(4)	-0,1314(2)	0,5235(2)	0,0115(4)
O13	1	0,4237(4)	-0,1216(3)	0,3655(2)	0,0154(5)
O22	1	-0,1028(4)	0,2728(2)	-0,0277(2)	0,0142(5)
O24	1	0,0954(3)	0,4668(2)	0,1451(2)	0,0111(4)
O14	1	0,0163(4)	-0,1135(2)	0,2630(2)	0,0123(4)

Die Polyeder $[\text{M}_3\text{O}_6]$, über Ecken zu unendlich langen Ketten verknüpft (s. Abbildung 5.7), und die Dimere $[\text{M}_{12}\text{O}_{10}]$ bilden zusammen mit den Phosphattetraedern Schichten parallel zur ab-Ebene. Die Schichten werden getrennt durch die unendlich langen Stränge aus $[\text{M}_2\text{O}_6]$ -Einheiten.

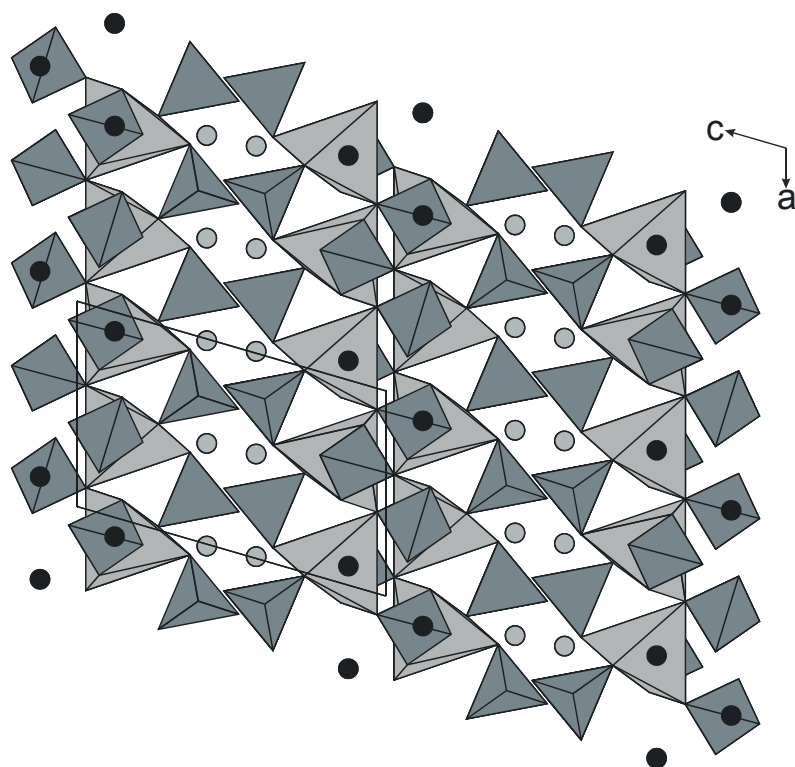


Abbildung 5.7 Struktur von $\text{Mg}_{3.75}\text{Cr}_{2.25}(\text{PO}_4)_4$ projiziert entlang der b-Achse.

Hellgrau: $[\text{M}_3\text{O}_6]$, dunkelgrau: $[\text{PO}_4]$, graue Kreise: M1, schwarze Kreise: M2.

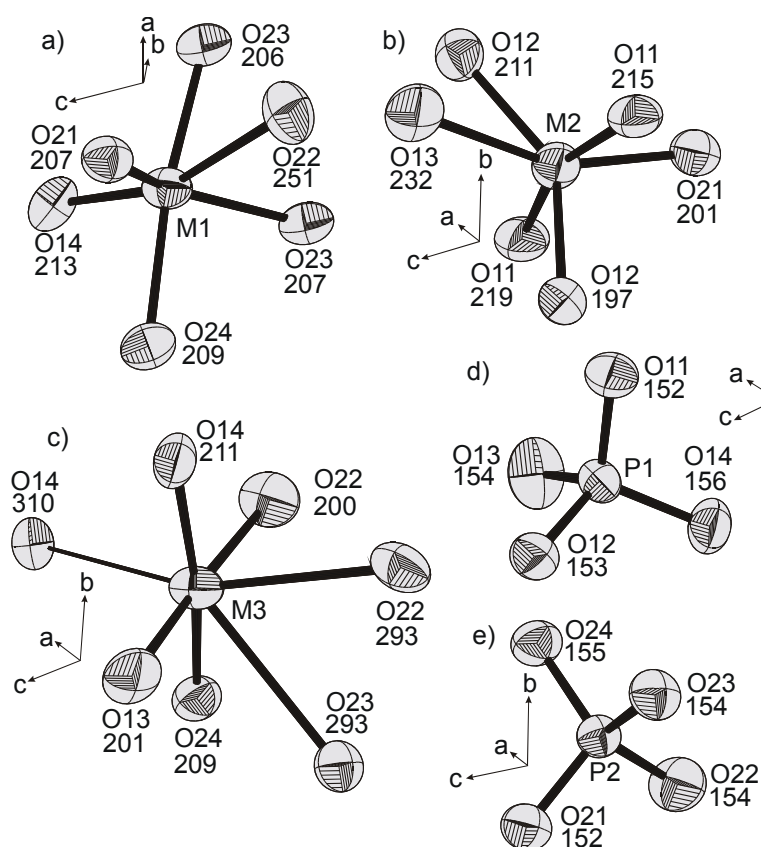


Abbildung 5.8 $\text{Mg}_{3.75}\text{Cr}_{2.25}(\text{PO}_4)_4$. Ortep-Plots der Polyeder $[\text{M}_1\text{O}_6]$, $[\text{M}_2\text{O}_6]$, $[\text{M}_3\text{O}_6]$, $[\text{P}_1\text{O}_4]$ und $[\text{P}_2\text{O}_4]$.

5.3 Das System $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$

Nachdem im Rahmen der vorangegangenen Diplomarbeit die neue Verbindung $\text{Ca}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ synthetisiert und charakterisiert worden war, wurde auch in diesem Subsystem versucht, die Phasenverhältnisse zu klären. Es konnte eine weitere Phase $\text{Ca}_{2,00}\text{Cr}_{4,00}(\text{PO}_4)_4$ gefunden werden. Wie bei $\text{Ca}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ gab es bei der Strukturverfeinerung keine Hinweise auf eine Fehlordnung der Kationen.

5.3.1 Synthese und Identifizierung der Phasen

Alle Experimente wurden unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt. Als Edukte wurden $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (s. Abschnitt 3.2.4), CrPO_4 und Cr eingesetzt. Chrom wurde bei allen Experimenten in leichtem Überschuß eingesetzt, um oxidierend wirkende Feuchtigkeitsspuren sowie geringe Mengen Sauerstoff im Restgas abzufangen. Als Mineralisator wurde in allen Fällen Iod verwendet. Die Versuchsdauer betrug mindestens 10 Tage, die Versuchstemperatur 1050 °C (s. Tabelle 5.9). Nach Beendigung der Versuche wurden die Ampullen geöffnet, die Bodenkörper mit Natronlauge vom anhaftenden Iod befreit und mit destilliertem Wasser mehrfach gewaschen. Eine Trocknung der Proben erfolgte bei 130 °C im Trockenschrank. Die erhaltenen Bodenkörper wurden mittels Guinieraufnahmen bzw. IP-Guinieraufnahmen identifiziert.

Im chromreichen Abschnitt des quasibinären Schnitts $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ treten neben $\text{Ca}_{2,00}\text{Cr}_{4,00}(\text{PO}_4)_4$, dem quaternären Orthophosphat mit dem höchsten Gehalt an Chrom, die Verbindungen $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$, Cr_2O_3 und CrP als Gleichgewichtsbodenkörper auf. Bei den Strukturverfeinerungen an $\text{Ca}_{2,00}\text{Cr}_{4,00}(\text{PO}_4)_4$ und $\text{Ca}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ konnten keine Hinweise auf eine Fehlordnung der Kationen gefunden werden. Die Auswertung der Guinieraufnahmen von zwei Proben: von $\text{Ca}_{2,00}\text{Cr}_{4,00}(\text{PO}_4)_4$ ((d) in Abbildung 5.10), das neben $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$, Cr_2O_3 und CrP vorlag und $\text{Ca}_{2+x}\text{Cr}_{4-x}(\text{PO}_4)_4$ ((c) in Abbildung 5.10), das mit $\text{Ca}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ koexistierte, lieferten allerdings deutlich verschiedene Gitterkonstanten (s. Tabelle 5.10). Der Unterschied spricht für eine Phasenbreite bezüglich des Verhältnisses $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Cr}^{2+})$ in dieser Struktur. Während die Gitterkonstanten der Probe (d) nahezu mit denen aus der Einkristallstrukturanalyse übereinstimmen ($\text{Ca}_{2,00}\text{Cr}_{4,00}(\text{PO}_4)_4$), weichen die von Proben wie (c) deutlich ab ($\text{Ca}_{2+x}\text{Cr}_{4-x}(\text{PO}_4)_4$).

Tabelle 5.9 Versuche zur Darstellung neuer Phasen im System $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x)_6(\text{PO}_4)_4$.
(Chromüberschuß, 1050 °C, 10 d).

Nr.	Edukte [mg, mmol]	Verhältnis Ca : Cr ¹	Iod [mg]	Bodenkörper (nach Guinieraufnahmen)
B7	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH (263,7; 0,52) CrPO ₄ (50,1; 0,34) Cr (13,1; 0,25)	4,92 : 1,08	100,0	Ca ₉ Cr(PO ₄) ₇ , Cr ₂ O ₃ dunkelgrün
B4	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH (412,8; 0,82) CrPO ₄ (195,8; 1,32) Cr (43,3; 0,83)	3,90 : 2,10	115,4	Ca ₉ Cr(PO ₄) ₇ , Cr ₂ O ₃ dunkelgrün
B8	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH (387,2; 0,77) CrPO ₄ (222,3; 1,51) Cr (57,2; 1,10)	3,63 : 2,37	117,9	Ca ₉ Cr(PO ₄) ₇ , Cr ₂ O ₃ dunkelgrün / schwarz Ca ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ , Ca _{2+x} Cr _{4-x} (PO ₄) ₄ dunkelblau
B9	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH (361,8; 0,72) CrPO ₄ (224,7; 1,52) Cr (61,6; 1,18)	3,52 : 2,48	112,5	Ca ₉ Cr(PO ₄) ₇ , Cr ₂ O ₃ dunkelgrün / schwarz Ca ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ , Ca _{2+x} Cr _{4-x} (PO ₄) ₄ dunkelblau
B10	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH (334,0; 0,66) CrPO ₄ (268,7; 1,82) Cr (62,4; 1,20)	3,12 : 2,88	113,4	Ca ₉ Cr(PO ₄) ₇ , Cr ₂ O ₃ schwarz / dunkelgrün Ca ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ , Ca _{2+x} Cr _{4-x} (PO ₄) ₄ dunkelblau
42	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH (155,3; 0,31)			Ca ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ dunkelblau
[27]	CrPO ₄ (147,2; 1,00) Cr (40,0; 0,77)	2,89 : 3,11	75,0	Cr ₂ O ₃ , CrP schwarz
43	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH (155,3; 0,31)			Ca ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ dunkelblau
[27]	CrPO ₄ (147,2; 1,00) Cr (39,6; 0,76)	2,89 : 3,11	75,2	Cr ₂ O ₃ , CrP schwarz
B11	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH (284,3; 0,57) CrPO ₄ (318,4; 2,16) Cr (71,2; 1,37)	2,65 : 3,35	124,5	Cr ₂ O ₃ schwarz Ca ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ , Ca ₂ Cr ₄ (PO ₄) ₄ dunkelblau
B12	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH (257,9; 0,51) CrPO ₄ (343,5; 2,34) Cr (87,1; 1,68)	2,37 : 3,63	122,7	Cr ₂ O ₃ schwarz Ca ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ , Ca _{2+x} Cr _{4-x} (PO ₄) ₄ dunkelblau
B13	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH (232,9; 0,46) CrPO ₄ (367,4; 2,50) Cr (39,6; 0,76)	2,13 : 3,87	114,7	Cr ₂ O ₃ schwarz Ca ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ , Ca _{2+x} Cr _{4-x} (PO ₄) ₄ dunkelblau
B5	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH (206,3; 0,41) CrPO ₄ (391,6; 2,66) Cr (86,6; 1,67)	1,90 : 4,10	130,6	Ca _{2,00} Cr _{4,00} (PO ₄) ₄ dunkelblau
B6	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH (53,8; 0,11) CrPO ₄ (249,8; 1,70) Cr (50,0; 0,96)	0,98 : 5,02	100,0	Ca _{2,00} Cr _{4,00} (PO ₄) ₄ dunkelblau Cr ₂ P ₂ O ₇ , türkis, Cr ₂ O ₃ schwarz

¹⁾ Verhältnis $\frac{3}{2} \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} : \frac{1}{2} \text{CrPO}_4$ ($2 \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} = 3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$, $2 \text{CrPO}_4 + \text{Cr} = \text{„Cr}_3(\text{PO}_4)_2\text{“}$).

Besonders bemerkenswert ist, daß die beiden strukturell sehr eng verwandten Phasen $\text{Ca}_{2+x}\text{Cr}_{4-x}(\text{PO}_4)_4$ und $\text{Ca}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ offenbar miteinander koexistieren (Guinieraufnahmen), ohne eine lückenlose Mischbarkeit aufzuweisen. Bei der

Gesamtbetrachtung aller hier vorgestellten Ergebnisse erscheint eine unvollständige Gleichgewichtseinstellung als Erklärung für diesen Befund eher unwahrscheinlich.

Tabelle 5.10 Vergleich der Gitterkonstanten $\text{Ca}_{2,00}\text{Cr}_{4,00}(\text{PO}_4)_4$ und $\text{Ca}_{2+x}\text{Cr}_{4-x}(\text{PO}_4)_4$, ermittelt aus Guinieraufnahmen mit den Programmen SOS1 und SOS2 [36].

	$\text{Ca}_{2,00}\text{Cr}_{4,00}(\text{PO}_4)_4$	$\text{Ca}_{2+x}\text{Cr}_{4-x}(\text{PO}_4)_4$
Herkunft der Phase	Experiment B5	Experiment B12
a [pm]	1732,0(8)	1771,5(9)
b [pm]	500,2(1)	497,7(1)
c [pm]	1689,3(7)	1692,7(9)
β [°]	117,50(1)	118,10(1)

Auf der calciumreichen Seite des Systems $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ traten als Nebenprodukt hellgrüne Kristalle einer weiteren bislang nicht bekannten Phase auf. Durch Vergleich der Guinieraufnahmen ((a) in Abbildung 5.10) eines Pulvers unter dem Mikroskop ausgesuchter Kristalle mit der Simulation des Beugungsdiagramms von $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ [117] (s. Abbildung 5.9) konnte die neue Verbindung als $\text{Ca}_9\text{Cr}(\text{PO}_4)_7$ identifiziert werden. Die Gitterkonstanten der hexagonal aufgestellten, rhomboedrischen Elementarzelle wurden aus der Guinieraufnahme zu $a = 1032,1(2)$ pm und $c = 3713,0(9)$ pm bestimmt.

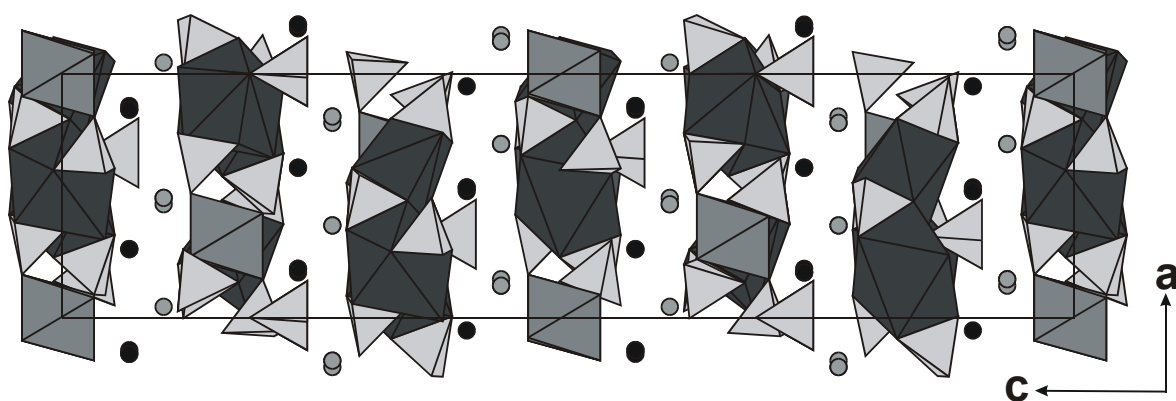


Abbildung 5.9 Die Kristallstruktur von $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ projiziert entlang der a-Achse.

Dunkelgrau: $[\text{Ca}_3\text{O}_6]$ mittelgrau: $[\text{FeO}_6]$, hellgrau: $[\text{PO}_4]$, graue Kreise: Ca_2 , schwarze Kreise: Ca_1 .

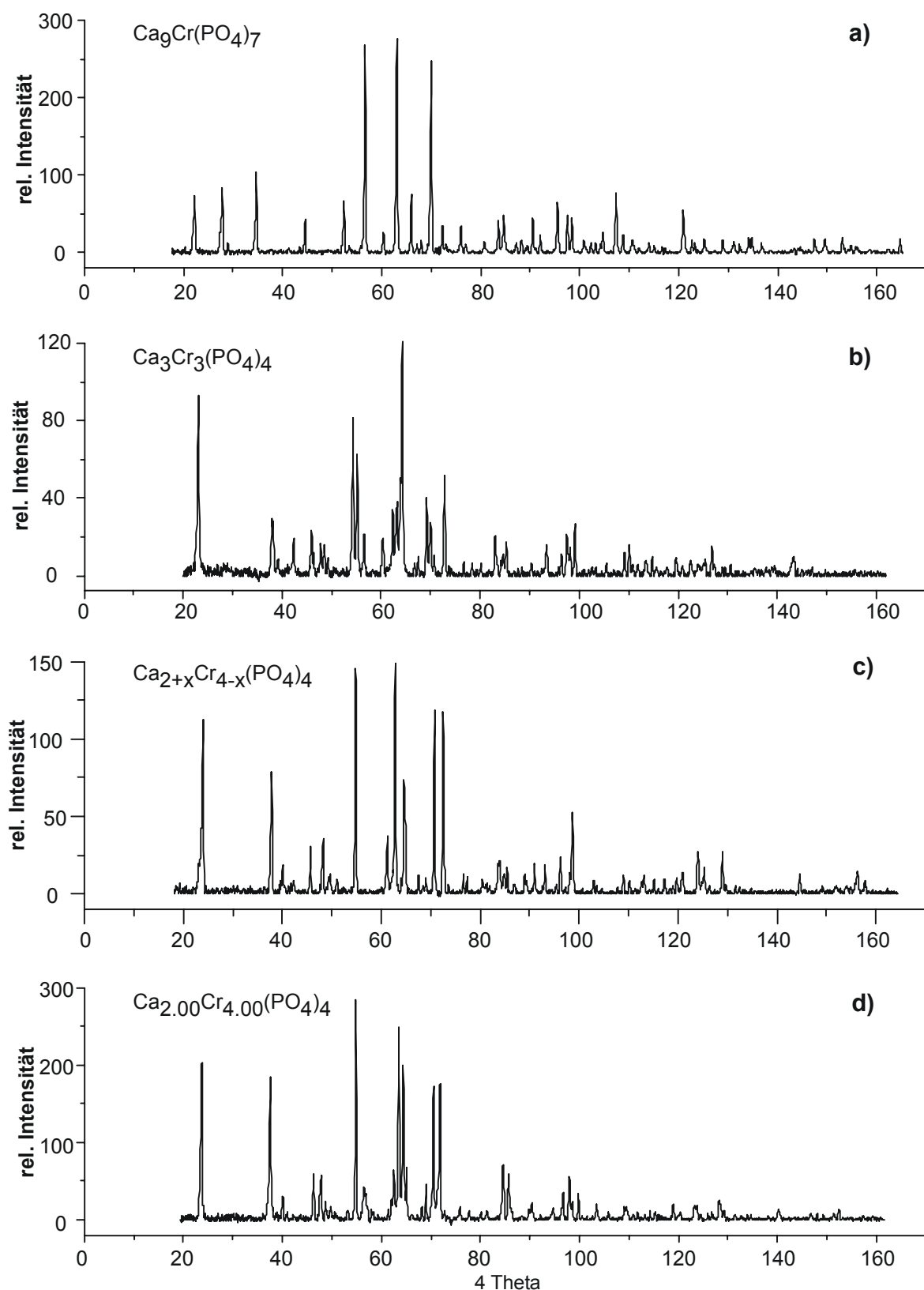


Abbildung 5.10 Guinierdiagramme ($\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung) von Pulvern ausgesuchter Kristalle von a) $\text{Ca}_9\text{Cr}(\text{PO}_4)_7$, b) $\text{Ca}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, c) $\text{Ca}_{2+x}\text{Cr}_{4-x}(\text{PO}_4)_4$ und d) $\text{Ca}_{2.00}\text{Cr}_{4.00}(\text{PO}_4)_4$.

5.3.2 Die Kristallstruktur von $\text{Ca}_2\text{Cr}_4(\text{PO}_4)_4$

Ein geeigneter Kristall von $\text{Ca}_{2,00}\text{Cr}_{4,00}(\text{PO}_4)_4$ aus Experiment B5 wurde ausgesucht und am IPDS (Fa. Stoe) vermessen. Die Absorptionskorrektur wurde numerisch mit HABITUS durchgeführt. Die Daten zur Einkristallmessung sind in Tabelle 5.12 zusammengestellt, die Atompositionen und isotropen Auslenkungsparameter finden sich in Tabelle 5.11, die anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang G zusammengestellt. In Tabelle 5.13 sind die Abstände innerhalb der Koordinationspolyeder zusammengefasst.

Tabelle 5.11 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Ca}_2\text{Cr}_4(\text{PO}_4)_4$.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}} [10^6 \text{ pm}^2]^{\text{a})}$
Ca1	0,34756(5)	0,1878(2)	0,86104(6)	0,0170(2)
Cr1	0,5000	0,1998(2)	0,7500	0,0201(3)
Cr2	0,2500	0,2500	1,0000	0,0153(2)
Cr3	0,40170(4)	0,2455(1)	0,53486(5)	0,0147(2)
P1	0,28162(6)	0,2376(2)	0,63049(7)	0,0103(2)
P2	0,51641(6)	0,7125(2)	0,60854(7)	0,0151(2)
O1	0,3725(2)	0,2601(6)	0,6384(2)	0,0191(6)
O2	0,2785(2)	0,3296(5)	0,7135(2)	0,0152(6)
O3	0,2203(2)	0,4230(5)	0,5512(2)	0,0139(5)
O4	0,2473(2)	-0,0487(5)	0,6031(2)	0,0140(5)
O5	0,5201(2)	0,4120(7)	0,6303(3)	0,0378(9)
O6	0,4563(3)	-0,1062(8)	0,8117(3)	0,0391(9)
O7	0,4175(2)	0,2422(9)	0,4250(3)	0,039(1)
O8	0,4247(2)	-0,2272(9)	0,5347(3)	0,0383(9)

Tabelle 5.12 Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von $\text{Ca}_2\text{Cr}_4(\text{PO}_4)_4$.

I. Kristallographische Daten	
Formel	$\text{Ca}_2\text{Cr}_4(\text{PO}_4)_4$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Gitterparameter	$a = 1751,1(2) \text{ pm}$
(aus Einkristall-	$b = 499,33(6) \text{ pm}$
untersuchungen)	$c = 1682,5(2) \text{ pm}$
	$\beta = 117,95(1)^\circ$
Z; μ	8; $4,636 \text{ cm}^{-1}$
$V(10^6 \text{ pm}^3)$:	1299,5(3)
Dichte _{rön}	$3,415 \text{ g/cm}^3$
Farbe	dunkelblau
Molgewicht	334,02
II. Intensitätsmessungen	
Temperatur [K]	293(2)
Wellenlänge (MoK α)	71,073 pm
Meßbereich θ	$2,63^\circ - 28,12^\circ$
Absorptionskorrektur	numerisch / Habitus
Anzahl der Reflexe	
gemessen	5537
unabhängig	1506
$h_{\min}-h_{\max}$	-22 – 22
$k_{\min}-k_{\max}$	-6 – 6
$l_{\min}-l_{\max}$	-22 – 19
III. Verfeinerung	
benutzte Programme	SHELX-97
Unabhängige Parameter	121
Gütefaktoren $R_1^{a)}$	0,0344
$wR_2^{b)}$	0,0981
Wichtungsschema	$A = 0,0511$
	$B = 9,4071$

a) $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$, $F^2 > 2\sigma(F^2)$.

b) Wichtungsschema $w = 1/[\sigma^2(F^2) + (AP)^2 + BP]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.

Tabelle 5.13 $\text{Ca}_2\text{Cr}_4(\text{PO}_4)_4$. Interatomare Abstände [pm] in den Polyedern $[\text{CaO}_8]$, $[\text{CrO}_n]$ und $[\text{PO}_4]$. Standardabweichungen in Klammern.

[CaO ₈]		[Cr1O ₆]		[Cr2O ₆]		[Cr3O ₆]		[P1O ₄]	
Ca-O2	230,4(3)	Cr1-O1	216,1(3)	Cr2-O4	202,3(3)	Cr3-O7	199,3(4)	P1-O2	149,6(3)
Ca-O4	240,8(3)	Cr1-O1	216,1(3)	Cr2-O4	202,3(3)	Cr3-O1	203,4(3)	P1-O4	153,5(3)
Ca-O7	245,6(4)	Cr1-O6	217,8(4)	Cr2-O3	202,5(3)	Cr3-O5	210,9(4)	P1-O1	153,8(3)
Ca-O5	251,6(4)	Cr1-O6	217,8(4)	Cr2-O3	202,5(3)	Cr3-O3	211,3(3)	P1-O3	156,4(3)
Ca-O8	258,9(4)	Cr1-O5	244,2(6)	Cr2-O8	283,4(4)	Cr3-O8	239,5(4)		
Ca-O3	264,5(3)	Cr1-O5	244,2(6)	Cr2-O8	283,4(4)	Cr3-O8	266,4(6)	[P2O ₄]	
Ca-O2	265,5(3)	Cr1-O2 ¹	369,0(6)	Cr2-O1 ¹	336,5(4)	Cr3-O4 ¹	296,8(6)	P2-O6	149,9(4)
Ca-O6	282,0(5)							P2-O7	152,3(3)
Ca-O7 ¹	308,6(5)							P2-O8	153,1(4)
								P2-O5	153,9(4)

¹) Nächstes Anion, das nicht zur Koordinationsphäre des Kations gerechnet wird.

In der Struktur von $\text{Ca}_{2,00}\text{Cr}_{4,00}(\text{PO}_4)_4$ finden sich drei Übergangsmetalllagen. Die Polyeder um Cr2 und Cr3 zeigen ein typisches Koordinationsverhalten von Sauerstoff um Cr^{2+} . Beide zeigen eine 4+2 Koordination mit je 4 Sauerstoffatomen in verzerrt quadratisch planarer Koordination ($d_{1-4}(\text{Cr2-O}) = 202,4 \text{ pm}$, $d_{1-4}(\text{Cr3-O}) = 206,2 \text{ pm}$) sowie je zwei Sauerstoffatome mit deutlich größeren Abständen, von denen je eins ober- bzw. unterhalb der durch die ersten vier Liganden aufgespannten Ebene liegt. Bei $[\text{Cr2O}_6]$ sind diese wesentlich weiter entfernt ($d_{5,6}(\text{Cr2-O}) = 283,4 \text{ pm}$) als bei $[\text{Cr3O}_6]$ ($d_5(\text{Cr3-O}) = 239,5 \text{ pm}$, $d_6(\text{Cr3-O}) = 266,4 \text{ pm}$), wie es aus dem mittleren Abstand der ersten vier Liganden zu erwarten gewesen ist [118]. Das Koordinationspolyeder um Cr1 zeigt zwar auch eine 4+2 Koordination, hat aber deutlich größere Bindungslängen ($d_{1-4}(\text{Cr1-O}) = 217,0 \text{ pm}$) als diese bei Cr^{2+} -Verbindungen gewöhnlich vorkommen. Die weiter entfernten Liganden zeigen „normale“ Abstände ($d_{5,6}(\text{Cr-O}) = 244,2 \text{ pm}$). Die Calciumatome sind 8-fach koordiniert. Die Abstände ($230,4 \text{ pm} \leq d(\text{Ca-O}) \leq 282,0 \text{ pm}$) liegen im Bereich bisher bekannten Calciumphosphate [115, 116]. Auch bei den Phosphattetraedern liegen die Abstände und Winkel im Rahmen bekannter Verbindungen ($d_m(\text{P-O}) = 153,3 \text{ pm}$).

Die Polyeder $[\text{Cr3O}_6]$ sind durch Eckenverknüpfungen zu Ketten entlang der monoklinen Achse verbunden. Ebenfalls durch Ecken- und zusätzliche Kantenverknüpfungen werden je zwei dieser Ketten durch die $[\text{Cr2O}_6]$ -Einheiten zu Doppelsträngen verbunden. Über das dritte Chrom-Sauerstoff-Polyeder werden

diese Doppelketten zu Schichten verknüpft, die sich stufenartig durch die gesamte Struktur ziehen und ihre Ausdehnung entlang der b-Achse haben. Die Phosphat-Tetraeder $[P1O_4]$ „stabilisieren“ die Doppelstränge aus $[Cr2O_6]$ und $[Cr3O_6]$, die anderen Phosphateinheiten $[P2O_4]$ verbinden die Doppelstränge zu Schichten in der ab-Ebene. Zwischen diesen Schichten liegen Schichten aus den $[CaO_8]$ - und den $[Cr1O_6]$ -Polyedern. Je zwei $[CaO_8]$ -Polyeder werden durch eine gemeinsame Kante zu Dimeren $[Ca_2O_{14}]$ verknüpft. Diese wiederum werden durch gemeinsame Kanten mit den $[Cr1O_6]$ -Polyedern zu Bändern verknüpft, die sich ebenfalls entlang der b-Achse erstrecken. Durch zusätzliche Eckenverknüpfungen der $[CaO_8]$ -Polyeder zum benachbarten Band entstehen ebenfalls Schichten parallel zur ab-Ebene, so daß die gesamte Struktur aus zwei sich abwechselnden Schichten aufgebaut ist.

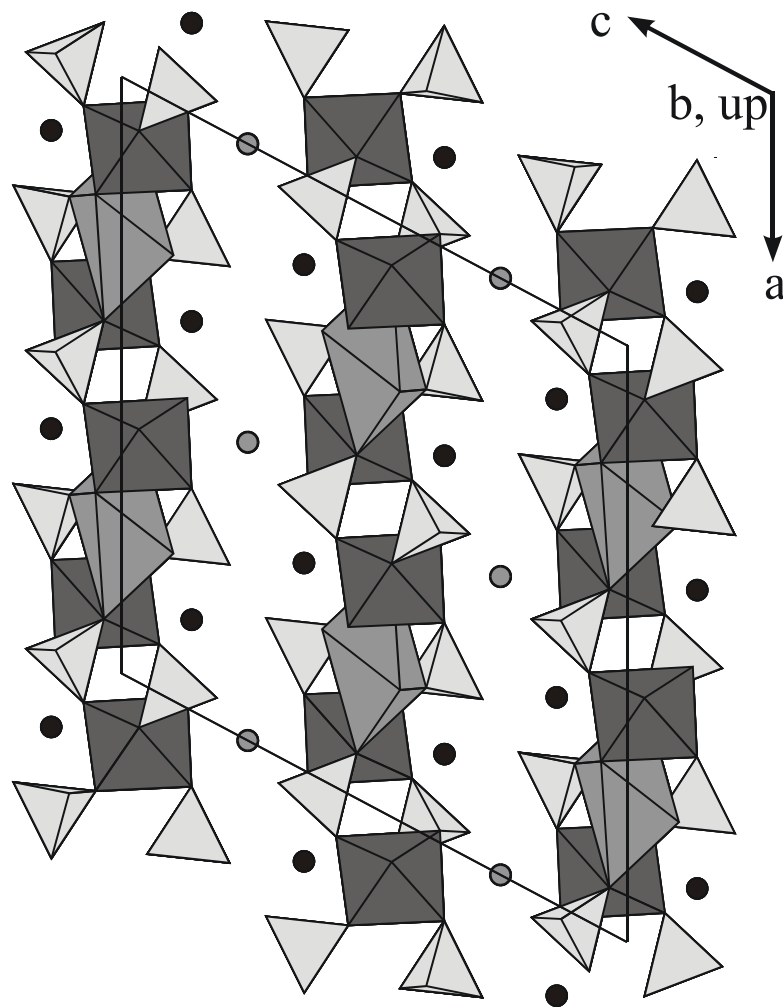


Abbildung 5.11 Struktur von $Ca_{2,00}Cr_{4,00}(PO_4)_4$ projiziert entlang der b-Achse.
Hellgrau $[PO_4]$, dunkelgrau $[Cr3O_6]$, mittelgraue Kreise: Cr1, schwarze Kreise: Ca1.

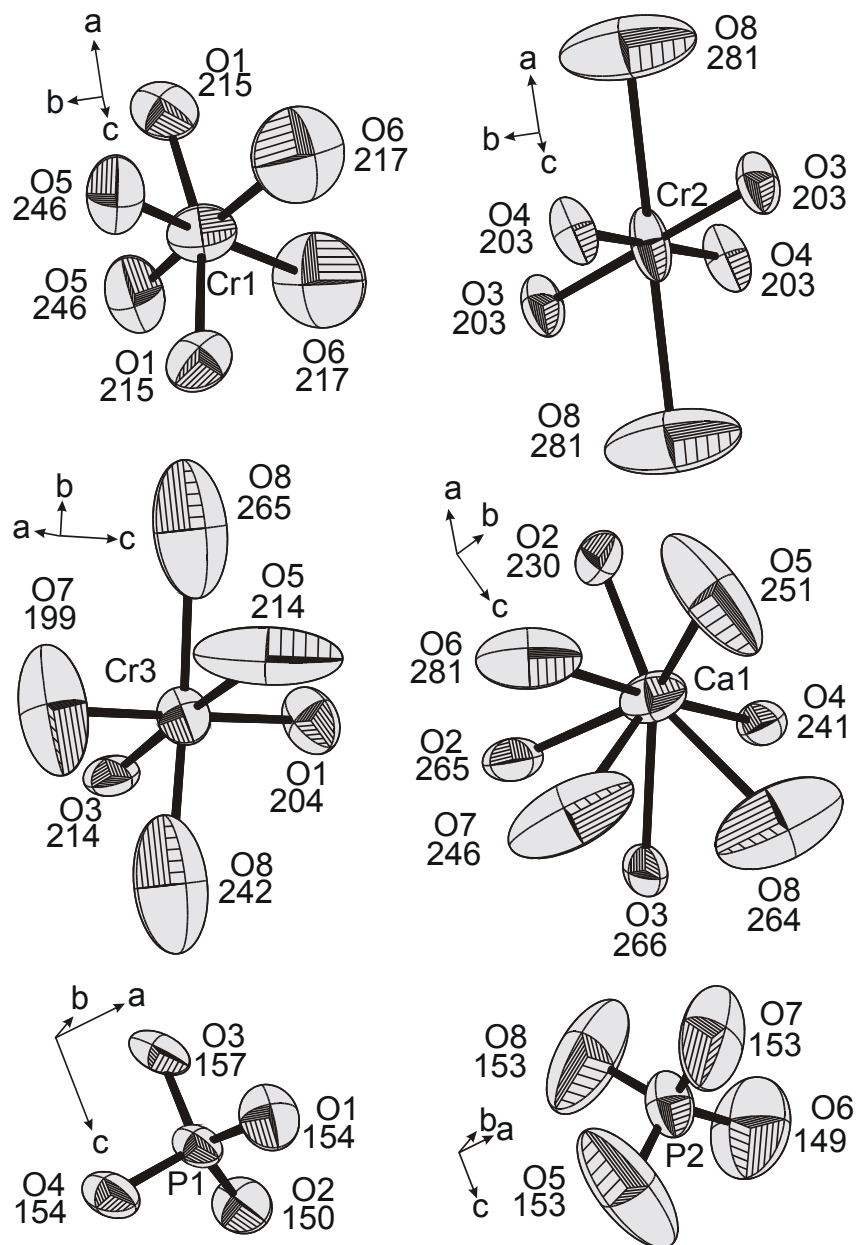


Abbildung 5.12 $\text{Ca}_{2,00}\text{Cr}_{4,00}(\text{PO}_4)_4$. Ortep-Plots der Polyeder $[\text{CrO}_6]$, $[\text{CaO}_8]$ und $[\text{PO}_4]$.

Die Struktur ist eng verwandt mit der Struktur von $\text{Sr}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ [105], in der die Ca- und die Cr1-Position durch Sr und die Cr2- und die Cr3-Position durch Cu besetzt sind. Bei nahezu gleichem Aufbau kommt es hier also zu Schichtabfolgen von Sr- und Cu-Polyedern, die durch die Phosphat-Einheiten getrennt sind. Der strukturelle Vergleich erklärt auch die ungewöhnliche Koordination von Cr1, das eine Position besetzt, die auch von einem wesentlich größeren Sr-Atom eingenommen werden kann. Offensichtlich kann der Strukturtyp den Einbau des kleineren Übergangsmetall zwar verkraften, dem „gewöhnlichen“ Koordinationsverhalten von Cr^{2+} aber nicht vollständig Rechnung tragen.

Kapitel 6 Darstellung und Kristallstrukturen von Chrom(II)-diphosphaten

6.1 Einleitung

Nachdem in der vorangegangenen Diplomarbeit bereits über die Mischkristallreihe $(\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{P}_2\text{O}_7$ und erste orientierende Experimente im System $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ berichtet werden konnte, sollte hier versucht werden, alle vier Systeme $\text{A}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) ausführlich zu untersuchen und folgende Fragestellungen zu klären:

1. Kristallisiert die Mischkristallreihe $(\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{P}_2\text{O}_7$ über den gesamten Mischungsbereich isotyp zu den Randphasen β - $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und β - $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (s. Tabelle 6.1) oder kommt es bei geringen Zusätzen des jeweils anderen Kations zur Ausbildung der thermodynamisch stabileren α -Phasen?
2. Lassen sich die Veränderungen in den Gitterparametern anhand der Struktur und dem kristallchemischen Verhalten von Cr^{2+} erklären?
3. Ergeben sich in den anderen drei Teilsystemen $\text{A}_2\text{P}_2\text{O}_7$ – $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) ebenfalls Mischkristallreihen oder entstehen diskrete Phasen?
4. Treten bei den quaternären Phasen ACrP_2O_7 die bereits von anderen zweiwertigen 3d-Metallen bekannten Strukturtypen auch bei Cr^{2+} auf?
5. Zeigen die neu erhaltenen Phasen ein den bereits bekannten Chrom(II)-Verbindungen analoges magnetisches und optisches Verhalten?

Tabelle 6.1 Kristallographisch charakterisierte Randphasen in den Systemen ACrP_2O_7 .

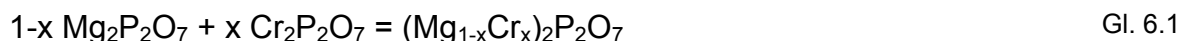
Verbindung	Struktur- merkmale	Gitterkonstanten [pm] Winkel[°]	Strukturbestimmung
$\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	monoklin C2/c, Z = 12	a = 2017,9(3) b = 841,1(5) β = 97,52(10) c = 923,9(3)	M. Gerk. [132]
$\beta\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	monoklin C2/m, Z = 2	a = 695,5(1) b = 840,8(1) β = 107,91(1) c = 458,6(1)	R. Glaum [119]
$\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	monoklin B2 ₁ /c, Z = 8	a = 1319(1) b = 829,5(5) β = 104,9(1) c = 907,2(5)	C. Calvo [72]
$\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	monoklin C2/m, Z = 2	a = 649,4(7) b = 828(1) β = 103,8(1) c = 452,2(5)	C. Calvo [120]
$\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	monoklin P2 ₁ /m, Z = 4	a = 1266(1) b = 854,2(8) β = 90,3(1) c = 531,5(5)	C. Calvo et. al. [121]
$\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	tetragonal P4 ₁ Z = 8	a = 668,4(6) c = 2414(1)	N.C. Webb [122]
$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	orthorhombis ch Pnma, Z = 8	a = 891,04(6) b = 540,35(4) c = 1310,5(1)	L.O. Hagman et. al. [123]
$\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$	hexagonal P-62m, Z = 3	a = 941,5(1) c = 707,8(1)	A.A. ElBeghitti et. al. [124]

6.2 Untersuchung der Randphasen der Mischkristallreihe (Mg_{1-x}Cr_x)₂P₂O₇

Nachdem alle in der vorangegangenen Diplomarbeit untersuchten Proben der Mischkristallreihe (Mischungsbereich: 0,09 < 1-x < 0,92) isotyp zu den β -Modifikationen der ternären Randphasen Mg₂P₂O₇ und Cr₂P₂O₇ waren, wurden Experimente durchgeführt, in denen der Gehalt beider Kationen jeweils bis auf 1% abgesenkt wurde.

6.2.1 Synthese und Identifizierung der Randphasen

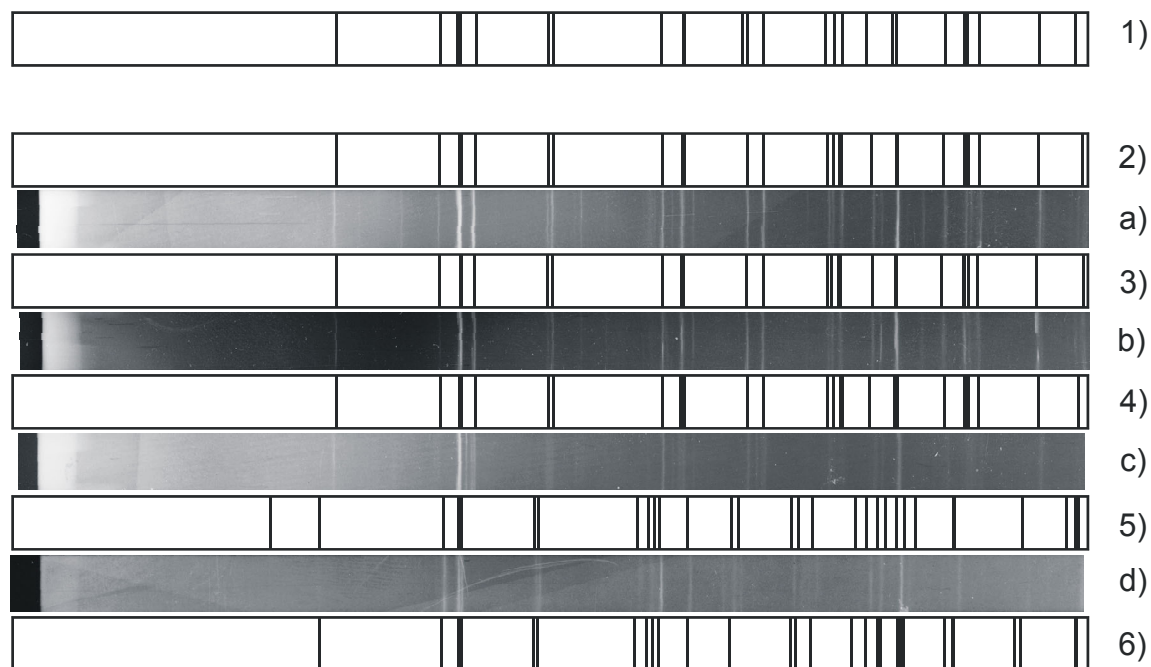
Als Edukte wurden α -Mg₂P₂O₇ und α -Cr₂P₂O₇ eingesetzt. Zum Abfangen geringer Sauerstoffmengen im Restgas sowie von oxidierend wirkenden Feuchtigkeitsspuren wurden wenige Milligramm CrP zugegeben. Als Mineralisator wurde Iod eingesetzt. Alle Versuche wurden über einen Zeitraum von 10 Tagen bei 950 °C durchgeführt (s. Tabelle 6.2). Nach dem Öffnen der Ampullen wurden alle Bodenkörper mit Natronlauge von oberflächlich anhaftendem Iod gereinigt, mit destilliertem Wasser mehrfach gewaschen und im Trockenschrank bei 130 °C getrocknet. Die Reaktion verläuft nach dem allgemeinen Schema:



Von allen Proben wurden zur Kontrolle Guinieraufnahmen angefertigt. Für den magnesiumreichen Bereich und die Zusammensetzung (Mg_{0,06}Cr_{0,94})₂P₂O₇ konnten die erhaltenen Proben mit einem Guinier-Viewer ausgemessen (s. Anhang B Tabelle B 1 - Tabelle B 4) und anhand der mit dem Programm LAZY simulierten Beugungsdiagramme der beiden Randphasen β -Mg₂P₂O₇ und β -Cr₂P₂O₇ indiziert werden (Abbildung 6.1). Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte mit den Programmen SOS1 und SOS2 (Tabelle 6.3). Bei den Experimenten AF5 und AF6 konnte im Bodenkörper nur α -Cr₂P₂O₇ nachgewiesen werden.

Tabelle 6.2 Versuche zur Darstellung der Randphasen im System $(\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Nr.	Edukte [mg, mmol]	Verhältnis Mg : Cr (ohne CrP)	Iod [mg]	Temp [°C]	Dauer [d]	Bodenkörper (nach Guinier- aufnahmen)
AF1	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (220,4; 0,99) $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (2,7; 0,01) CrP (10,0; 0,12)	0,99 : 0,01	129,8	950	10	$(\text{Mg}_{0,99}\text{Cr}_{0,01})_2\text{P}_2\text{O}_7$ blaßblau
AF2	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (215,9; 0,97) $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (8,3; 0,03) CrP (10,1; 0,12)	0,97 : 0,03	130,2	950	10	$(\text{Mg}_{0,97}\text{Cr}_{0,03})_2\text{P}_2\text{O}_7$ blaßblau
AF3	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (209,2; 0,94) $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (16,7; 0,06) CrP (10,1; 0,12)	0,94 : 0,06	130,6	950	10	$(\text{Mg}_{0,94}\text{Cr}_{0,06})_2\text{P}_2\text{O}_7$ blaßblau
AF4	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (13,3; 0,06) $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (261,3; 0,94) CrP (10,1; 0,12)	0,06 : 0,94	130,4	950	10	$(\text{Mg}_{0,06}\text{Cr}_{0,94})_2\text{P}_2\text{O}_7$ hellblau
AF5	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (6,7; 0,03) $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (269,6; 0,97) CrP (9,9; 0,12)	0,03 : 0,97	130,3	950	10	$\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ hellblau
AF6	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (2,2; 0,01) $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (275,2; 0,99) CrP (10,3; 0,12)	0,01 : 0,99	130,4	950	10	$\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ hellblau

**Abbildung 6.1** Vergleich der Simulationen mit den gemessenen Beugungsaufnahmen der Randphasen der Mischkristallreihe $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$x(\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7)$	0,00	0,01	0,03	0,06	0,94	1,00
Simulation	1)	2)	3)	4)	5)	6)
Film		a)	b)	c)	d)	

Tabelle 6.3 Berechnete Gitterkonstanten der Mischkristallreihe.

Verbindung	a [pm]	b [pm]	c [pm]	β [°]	Literatur
α -Mg ₂ P ₂ O ₇	1319,8(10)	829,5(5)	9,072(5)	104,9(1)	[72]
(Mg _{1,00} Cr _{0,00}) ₂ P ₂ O ₇	1312(1)	827,4(5)	906,0(8)	105,10(6)	[27]
β -Mg ₂ P ₂ O ₇	649,4(7)	828(1)	452,2(5)	103,8(1)	[120]
(Mg _{0,99} Cr _{0,01}) ₂ P ₂ O ₇	650,9(3)	828,6(4)	450,6(5)	104,20(7)	diese Arbeit
(Mg _{0,97} Cr _{0,03}) ₂ P ₂ O ₇	651,8(2)	830,0(2)	450,5(4)	104,27(5)	diese Arbeit
(Mg _{0,94} Cr _{0,06}) ₂ P ₂ O ₇	650,1(6)	828,5(5)	451,8(7)	104,1(1)	diese Arbeit
(Mg _{0,92} Cr _{0,08}) ₂ P ₂ O ₇	651,3(2)	827,5(3)	450,3(2)	104,28(3)	[27]
(Mg _{0,83} Cr _{0,17}) ₂ P ₂ O ₇	655,2(5)	829,2(8)	450,4(5)	104,76(6)	[27]
(Mg _{0,74} Cr _{0,26}) ₂ P ₂ O ₇	659,2(13)	834,1(13)	452,8(8)	105,02(12)	[27]
(Mg _{0,65} Cr _{0,35}) ₂ P ₂ O ₇	661,7(2)	833,2(4)	452,9(2)	105,24(3)	[27]
(Mg _{0,54} Cr _{0,46}) ₂ P ₂ O ₇	665,3(1)	834,7(8)	452,7(4)	105,42(7)	[27]
(Mg _{0,45} Cr _{0,55}) ₂ P ₂ O ₇	672,2(5)	833,5(4)	454,2(3)	106,07(6)	[27]
(Mg _{0,35} Cr _{0,65}) ₂ P ₂ O ₇	678,1(6)	836,9(2)	455,3(2)	106,48(3)	[27]
(Mg _{0,23} Cr _{0,77}) ₂ P ₂ O ₇	682,7(5)	838,5(5)	455,8(3)	106,75(5)	[27]
(Mg _{0,09} Cr _{0,91}) ₂ P ₂ O ₇	690,8(5)	839,3(4)	459,2(3)	107,68(5)	[27]
(Mg _{0,06} Cr _{0,94}) ₂ P ₂ O ₇	692,3(4)	840,1(3)	458,6(2)	107,71(4)	diese Arbeit
β -Cr ₂ P ₂ O ₇	695,8(3)	841,1(3)	458,9(3)	107,94(3)	[119]
α -Cr ₂ P ₂ O ₇	2017,9	841,1	923,9	97,52	[13]

6.2.2 Einfluß von Cr²⁺ auf die Struktur der Mischkristallreihe

Die ermittelten Gitterkonstanten der Randphasen bestätigen die Untersuchungen aus [27]. Danach findet der Zusammenbruch der Fernordnung der α -Phasen bereits bei geringen Beimengungen des jeweils anderen Kations statt. Über den gesamten Mischungsbereich kommt es zu einem im Rahmen der Fehlergrenzen linearen Anstieg der Gitterkonstanten (Abbildung 6.2) mit zunehmendem Chromgehalt. Allerdings kommt es nicht zu einer isotropen Ausdehnung der Elementarzelle, die durch den größeren Ionenradius von Cr²⁺ gegenüber Mg²⁺ zu erwarten gewesen wäre. Bedingt durch den Jahn-Teller-Effekt bei Verbindungen des Cr²⁺ wird eine ungleichmäßige Ausdehnung beobachtet. Während die Veränderungen in der b- und c-Achse nur unwesentlich sind, wachsen sowohl die a-Achse als auch der monokline Winkel β deutlich an. Beide Effekte lassen sich aus der Struktur der β -Modifikation erklären (Abbildung 6.3). Die wegen des Jahn-Teller-Effekts gestreckte Achse des [(Mg,Cr)O₆]-Polyeders liegt in der kristallographischen ac-Ebene mit einem Winkel von 25 ° zur a-Achse. Eine

Streckung des Polyeders führt gleichermaßen zu einer Streckung der a-Achse wie auch zur Aufweitung des monoklinen Winkels. Ein Vergleich mit $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [81] zeigt, daß hier die Substitution des Mg^{2+} durch das elektronisch isotrope aber größere Mn^{2+} zu einer Verkleinerung des Winkels, d.h. zu einem größeren Elementarzellenvolumen führt.

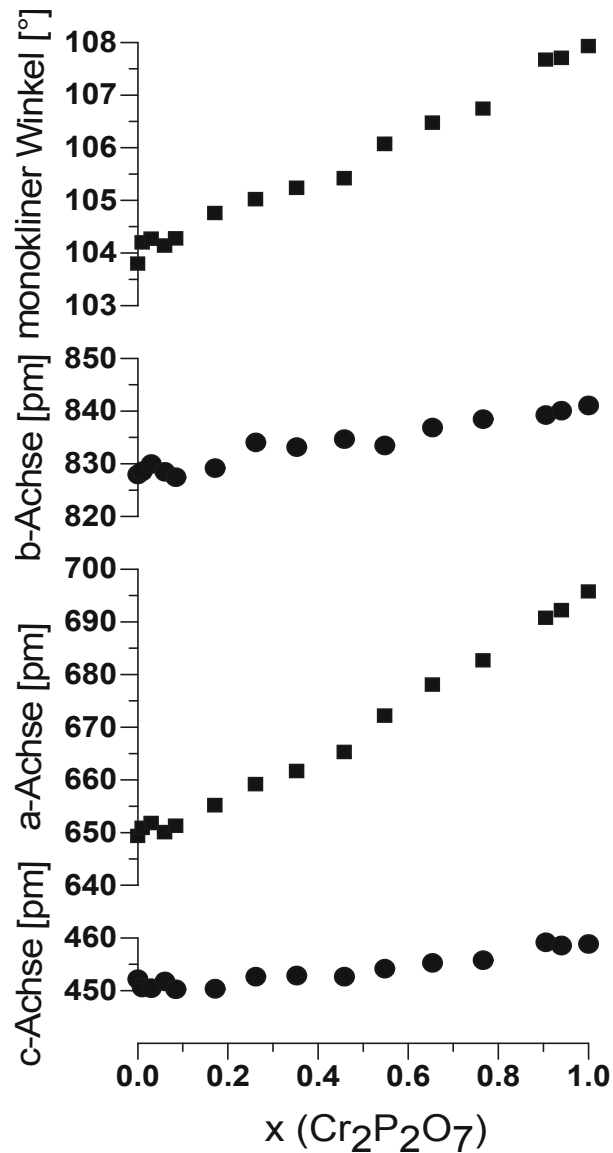


Abbildung 6.2 Veränderung der Gitterkonstanten und des monoklinen Winkels mit dem Molenbruch innerhalb der Mischkristallreihe $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Gleiche Skalierung der drei Achsen.

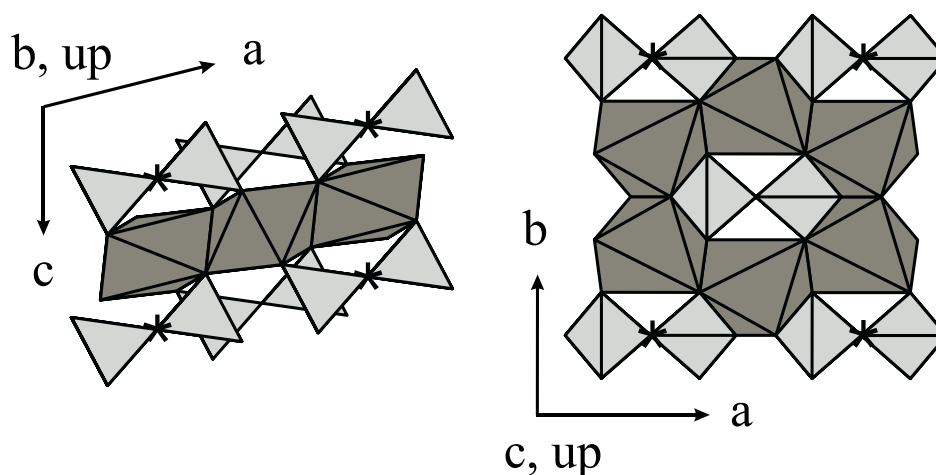


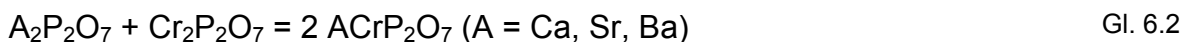
Abbildung 6.3 Die Kristallstruktur der Mischkristallreihe $(\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{P}_2\text{O}_7$ am Beispiel von $\beta\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Projiziert entlang der b- und der c-Achse. Hellgrau: $[\text{PO}_4]$, dunkelgrau: $[(\text{Mg,Cr})\text{O}_6]$. * markieren die Ecken der Elementarzelle.

6.3 Die Kristallstrukturen von CaCrP_2O_7 , SrCrP_2O_7 und BaCrP_2O_7

Anders als bei der Mischkristallreihe $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ finden sich bei den höheren Homologen Ca, Sr, Ba diskrete Phasen. So konnten CaCrP_2O_7 , SrCrP_2O_7 und BaCrP_2O_7 erstmalig dargestellt und die Einkristallstrukturen gelöst werden.

6.3.1 Synthese der quaternären Phasen

Die Darstellung der quaternären Diphosphate ACrP_2O_7 ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) erfolgt nach der formalen Reaktion:



Dazu wurden äquimolare Mengen an Chrom(II)diphosphat und Erdalkalimetaldiphosphat (Summe ca. 1 mmol) zusammen mit 5 – 10 mg CrP und 130 mg Iod in einer evakuierten, zugeschmolzenen Quarzglasampulle bei 950 °C ca. 7 d getempert (Tabelle 6.4). Nach dem Abschrecken und Öffnen der Ampullen wurden die Bodenkörper mit Natronlauge vom anhaftenden Iod befreit, mit Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 130 °C getrocknet. Die wohlkristallisierten Proben waren himmelblau mit zunehmender Farbintensität in der Reihe CaCrP_2O_7 , BaCrP_2O_7 , SrCrP_2O_7 (Abbildung 6.4). Bei der Synthese von CaCrP_2O_7

trat bei allen Versuchen $\text{Ca}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ [24] als Nebenprodukt auf. Auch nach Variation der Versuchsparameter (Änderung der Versuchstemperatur um $\pm 50^\circ\text{C}$, der Reaktionsdauer um ± 3 d, Zusatz unterschiedlicher Mengen an Iod bzw. CrP) traten die Nebenprodukte $\text{Ca}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und CrP auf. Experimente mit einem abweichendem Kationenverhältnis ($\text{A} : \text{Cr} \neq 1 : 1$) wurden nicht durchgeführt. Alle Proben wurden mittels Guinieraufnahmen identifiziert. Für weitere Untersuchungen wurden die erhaltenen Proben ggf. gepulvert.

Tabelle 6.4 Ausgewählte Experimente zur Darstellung von CaCrP_2O_7 , SrCrP_2O_7 und BaCrP_2O_7 .

Nr.	Edukte [mg, mmol]	Iod [mg]	Temp [°C]	Dauer [d]	Bodenkörper (Nach Guinieraufnahmen)
K1	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (148,1; 0,99)	129,8	950	7	CaCrP_2O_7
	$\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (138,4; 0,50)				hellblau
	CrP (9,4; 0,11)				($\text{Ca}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CrP im Mikroskop)
I1	$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (176,1; 0,50)	125,5	950	11	SrCrP_2O_7
	$\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (137,9; 0,50)				mittelblau
	CrP (10,0; 0,12)				(CrP im Mikroskop)
J1	$\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (225,7; 0,50)	130,6	950	10	BaCrP_2O_7
	$\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (139,5; 0,50)				hellblau
	CrP (8,3; 0,10)				(CrP im Mikroskop)

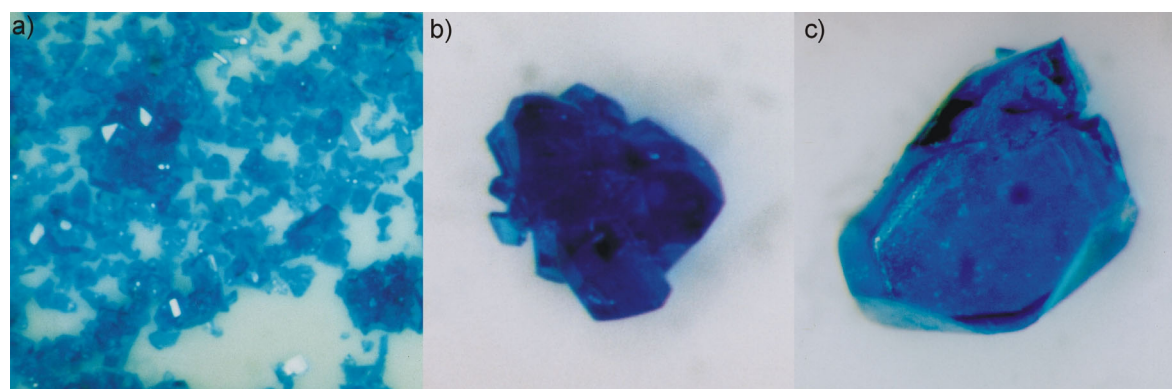


Abbildung 6.4 Kristalle von a) CaCrP_2O_7 , b) SrCrP_2O_7 und c) BaCrP_2O_7 .

6.3.2 Einkristalluntersuchungen

Tabelle 6.5 Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von CaCrP_2O_7 , SrCrP_2O_7 und BaCrP_2O_7 .

I. Kristallographische Daten			
Formel	CaCrP_2O_7	SrCrP_2O_7	BaCrP_2O_7
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	P-1	$P2_1/n$	P-1
Gitterparameter (aus Einkristall- untersuchungen)	$a = 631,2(2) \text{ pm}$ $b = 649,9(2) \text{ pm}$ $c = 691,6(2) \text{ pm}$ $\alpha = 83,12(3)^\circ$ $\beta = 88,37(3)^\circ$ $\gamma = 67,72(3)^\circ$	$a = 542,2(2) \text{ pm}$ $b = 832,5(2) \text{ pm}$ $c = 1254,2(4) \text{ pm}$ $\beta = 90,39(3)^\circ$	$a = 538,2(8) \text{ pm}$ $b = 727,1(8) \text{ pm}$ $c = 758,9(4) \text{ pm}$ $\alpha = 103,33(7)^\circ$ $\beta = 89,91(9)^\circ$ $\gamma = 93,6(1)^\circ$
Z; μ	2; $3,774 \text{ mm}^{-1}$	4, $11,890 \text{ mm}^{-1}$	2; $9,209 \text{ mm}^{-1}$
$V(10^6 \text{ pm}^3)$:	260,6(2)	566,1(3)	288,4(6)
Dichte _{rön}	$3,390 \text{ g/cm}^3$	$3,679 \text{ g/cm}^3$	$4,184 \text{ g/cm}^3$
Farbe	hellblau	mittelblau	hellblau
Molgewicht	266,02	313,56	363,28
F(000)	260		332
II. Intensitätsmessungen			
Temperatur [K]	293(2)	293(2)	293(2)
Wellenlänge (MoK α)	71,073 pm	71,073 pm	71,073 pm
Meßbereich θ	$2,97^\circ - 39,99^\circ$	$6,34^\circ - 26,08^\circ$	$2,76^\circ - 30,04^\circ$
Absorptionskorrektur	empirisch / psi-scan	numerisch/HABITUS	-
Anzahl der Reflexe			
gemessen	6470	4907	3063
unabhängig	3235	1260	1571
$h_{\min}-h_{\max}$	-11 - 11	-6 - 6	-7 - 7
$k_{\min}-k_{\max}$	-11 - 11	-11 - 11	-10 - 10
$l_{\min}-l_{\max}$	-12 - 12	-16 - 16	-10 - 10
III. Verfeinerung			
benutzte Programme	SHELX-97	SHELX-97	SHELX-97
Unabhängige Parameter	101	101	101
Gütefaktoren			
$R_1^{a)}$	0,041	0,027	0,0851
$wR_2^{b)}$	0,1123	0,076	0,3128
$R_{\text{all}}^{c)}$	0,0575		0,0963
Wichtungsschema	$A = 0,0417$ $B = 0,7159$	$A = 0,0555$ $B = 0,2729$	$A = 0,0898$ $B = 85,3835$

a) $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$, $F^2 > 2\sigma(F^2)$.

b) Wichtungsschema $w = 1/[\sigma^2(F^2) + (AP)^2 + BP]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.

c) $R_{\text{all}} = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$.

Von CaCrP_2O_7 und BaCrP_2O_7 wurde je ein geeigneter Kristall ausgesucht und an einem Vierkreisdiffraktometer AED-2 (Fa. Siemens) vermessen. Eine Einkristalluntersuchung von SrCrP_2O_7 wurde am IPDS durchgeführt. Die Absorptionskorrektur wurde bei CaCrP_2O_7 empirisch mittels psi-scans, bei SrCrP_2O_7 numerisch mit HABITUS durchgeführt. Im Falle von BaCrP_2O_7 waren die Gütefaktoren der Strukturverfeinerung nicht besonders gut. Für 3 Sauerstoffatome (O1 , O2 , O4) war keine Verfeinerung mit physikalisch sinnvollen anisotropen Temperaturfaktoren möglich. Die Datenqualität erscheint jedoch ausreichend, die Struktur vorzustellen und anhand der Daten die Diskussion der optischen und magnetischen Eigenschaften durchzuführen. Auf eine Absorptionskorrektur des Datensatzes wurde verzichtet. Ein zur Bestimmung der Struktur besser geeigneter Kristall konnte bislang nicht gefunden werden. In Tabelle 6.5 sind die kristallographischen Daten und Meßparameter der drei Verbindungen zusammengestellt. Die Tabellen mit den Lageparametern und isotropen Auslenkungsparametern sind zusammen mit den Strukturdiskussionen der einzelnen Phasen angegeben, die anisotropen Auslenkungsparameter zu allen in dieser Arbeit verfeinerten Strukturen finden sich im Anhang G.

6.3.3 Die Struktur von CaCrP_2O_7

CaCrP_2O_7 enthält nur eine kristallographisch unabhängige Position für Cr^{2+} , welches nahezu quadratisch planar von 4 Sauerstoffatomen ($205,7(2) \text{ pm} \leq d_{1-4}(\text{Cr-O}) \leq 210,4(2) \text{ pm}$) umgeben ist. Zwei weitere Sauerstoffatome finden sich in den Abständen $d_5(\text{Cr-O}) = 240,4 \text{ pm}$ und $d_6(\text{Cr-O}) = 285,1 \text{ pm}$ ober- bzw. unterhalb der ersten Koordinationssphäre, so daß man die Koordinationszahl 6 für Chrom annehmen kann. Das nächste Sauerstoffatom befindet sich in einem Abstand von $313,7 \text{ pm}$. Die Calciumatome weisen entsprechend ihrer Größe eine höhere Koordinationszahl auf und sind mit 8 Sauerstoffatomen mit Abständen $232,6(2) \text{ pm} \leq d(\text{Ca-O}) \leq 280,7 \text{ pm}$ umgeben. Jeweils zwei der $[\text{CrO}_6]$ -Einheiten sind über eine lange Kante des Koordinationspolyeders verknüpft, d.h. die Spitze des einen Polyeders gehört gleichzeitig zur Basisfläche des zweiten (s. Abbildung 6.5.). Acht $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Gruppen verknüpfen die $[\text{Cr}_2\text{O}_{10}]$ -Dimere, $d(\text{Cr-Cr}) = 352,0 \text{ pm}$, zu einem dreidimensionalen Netzwerk. Dabei wirken zwei $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Gruppen als zweizählige, die anderen als

einzählige Liganden (s. Abbildung 6.6). Die durch Kantenverknüpfungen verbundenen $[\text{CaO}_8]$ -Einheiten bilden unendlich lange Ketten $[\text{CaO}_4\text{O}_{4/2}]$ senkrecht zur c-Achse. Die $[\text{CaO}_8]$ - und die $[\text{CrO}_6]$ -Polyeder sind durch Kanten- und Eckenverknüpfungen kondensiert.

Tabelle 6.6 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für CaCrP_2O_7 .

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}} [10^6 \text{ pm}^2]^{\text{a})}$
Ca	0,71559(8)	0,26306(7)	0,38440(7)	0,01217(9)
Cr	0,27136(6)	0,11068(6)	0,15730(5)	0,01065(8)
P1	0,23503(9)	0,22707(9)	0,63119(8)	0,0084(1)
P2	0,8270(1)	0,35439(9)	0,88105(8)	0,0093(1)
O1	0,1247(3)	0,1428(3)	0,4817(3)	0,0128(3)
O2	0,0413(3)	0,3796(3)	0,7606(3)	0,0135(3)
O3	0,3866(3)	0,0226(3)	0,7659(3)	0,0166(3)
O4	0,3548(3)	0,3762(3)	0,5445(2)	0,0114(2)
O5	0,6595(3)	0,5949(3)	0,8756(3)	0,0145(3)
O6	0,7479(3)	0,2036(3)	0,7773(3)	0,0135(3)
O7	-0,0750(3)	0,2487(3)	0,0847(2)	0,0139(3)

a) $U_{\text{eq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} \hat{a}_i \hat{a}_j$.

Die P-O-Abstände und Winkel $\angle(\text{O}, \text{P}, \text{O})$ innerhalb der $[\text{PO}_4]$ -Gruppen liegen im für Diphosphatgruppen typischen Bereich. Die Diederwinkel der Diphosphatgruppe betragen 22-25 °, der Brückenwinkel $\angle(\text{P}, \text{O}, \text{P})$ beträgt 135,3 °.

Tabelle 6.7 CaCrP_2O_7 . Interatomare Abstände [pm] in den Polyedern $[\text{CaO}_8]$, $[\text{CrO}_6]$ und $[\text{PO}_4]$. Standardabweichungen in Klammern.

	$[\text{CaO}_8]$		$[\text{CrO}_6]$		$[\text{P1O}_4]$		$[\text{P2O}_4]$
Ca-O4	232,6(2)	Cr-O3	205,7(2)	P1-O4	150,4(2)	P2-O6	151,1(2)
Ca-O4	239,5(2)	Cr-O7	207,5(2)	P1-O1	152,3(2)	P2-O5	151,5(2)
Ca-O7	241,8(2)	Cr-O6	208,7(2)	P1-O3	152,9(2)	P2-O7	152,8(2)
Ca-O1	248,5(2)	Cr-O5	210,4(2)	P1-O2	158,4(2)	P2-O2	161,9(2)
Ca-O1	250,7(2)	Cr-O1	240,5(2)				
Ca-O3	252,0(2)	Cr-O3	285,1(3)				
Ca-O6	270,1(2)	Cr-O2 ¹⁾	313,7(2)				
Ca-O5	280,7(2)						
Ca-O2 ¹⁾	328,8(2)						

¹⁾ Diese Anionen werden nicht mehr zur Koordinationssphäre des Kations gerechnet.

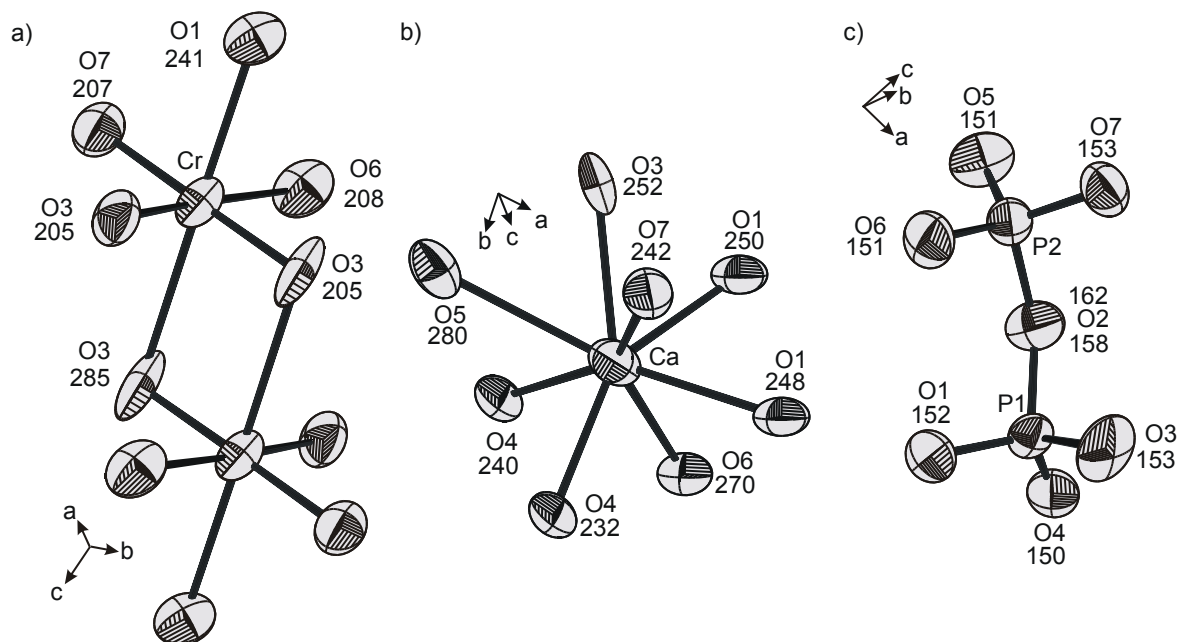


Abbildung 6.5 CaCrP_2O_7 . Ortep-Plots der Polyeder a) $[\text{Cr}_2\text{O}_{10}]$, b) $[\text{CaO}_8]$ und c) $[\text{P}_2\text{O}_7]$.

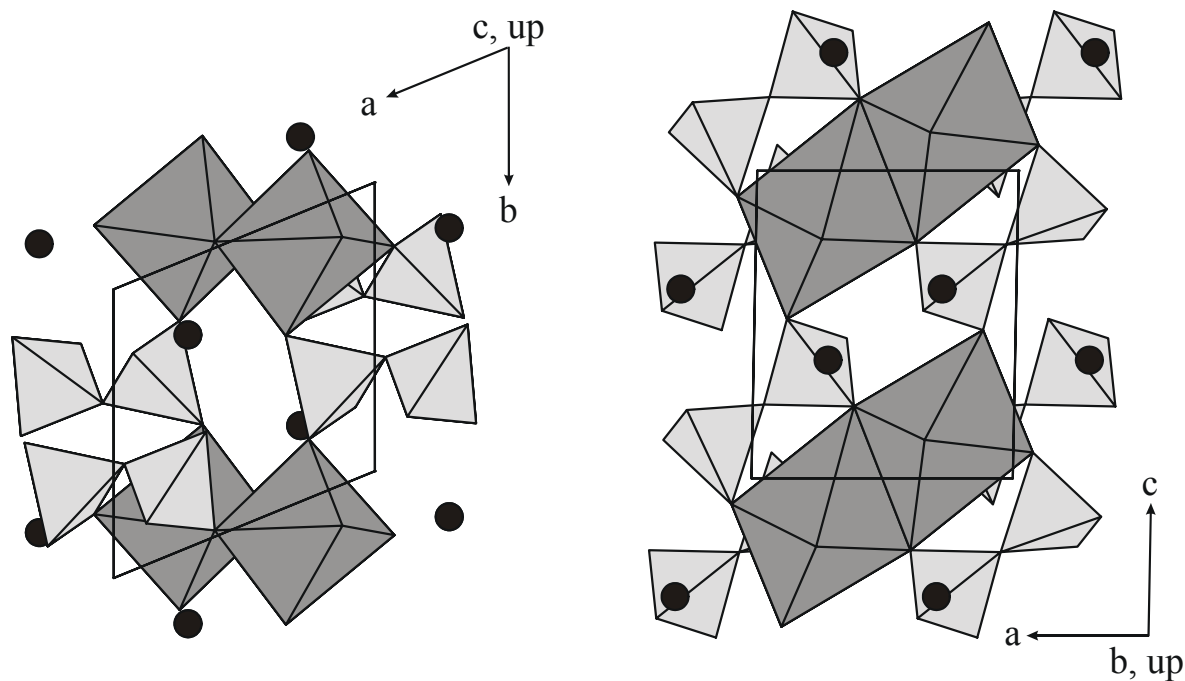


Abbildung 6.6 Die Kristallstruktur von CaCrP_2O_7 .

Projiziert entlang der b- und der c-Achse. Hellgrau: $[\text{PO}_4]$, dunkelgrau $[\text{CrO}_6]$, schwarze Kreise: Ca.

Die sechs terminalen Sauerstoffatome der Diphosphatgruppe sind alle neben ihrer kovalenten Bindung zum Phosphor an der Koordinationssphäre von mindestens zwei Metallzentren beteiligt. O1 und O3, die Spitzen des $[\text{CrO}_6]$ -Oktaeders, gehören sogar zu drei Metallzentren. Deutlich wird dies auch anhand der geringen Beiträge beider Sauerstoffatome zur effektiven Koordinationszahl ECoN [125] des Chroms ($\text{ECoN}(\text{Cr}^{2+}) = 4,49$, $\delta\text{ECoN}(\text{O1}) = 0,278$, $\delta\text{ECoN}(\text{O3}) = 0,005$). Entsprechend ihrer verschiedenen Bindungslängen zum Calcium tragen die Sauerstoffatome auch zur effektiven Koordination von Calcium ($\text{ECoN}(\text{Ca}^{2+}) = 6,87$) sehr unterschiedlich bei. O5, das am weitesten entfernt ist, liefert nur einen Beitrag von $\delta\text{ECoN}(\text{O5}) = 0,284$, während O4, mit dem kürzesten Abstand, ein $\delta\text{ECoN}(\text{O4}) = 1,31$ zeigt.

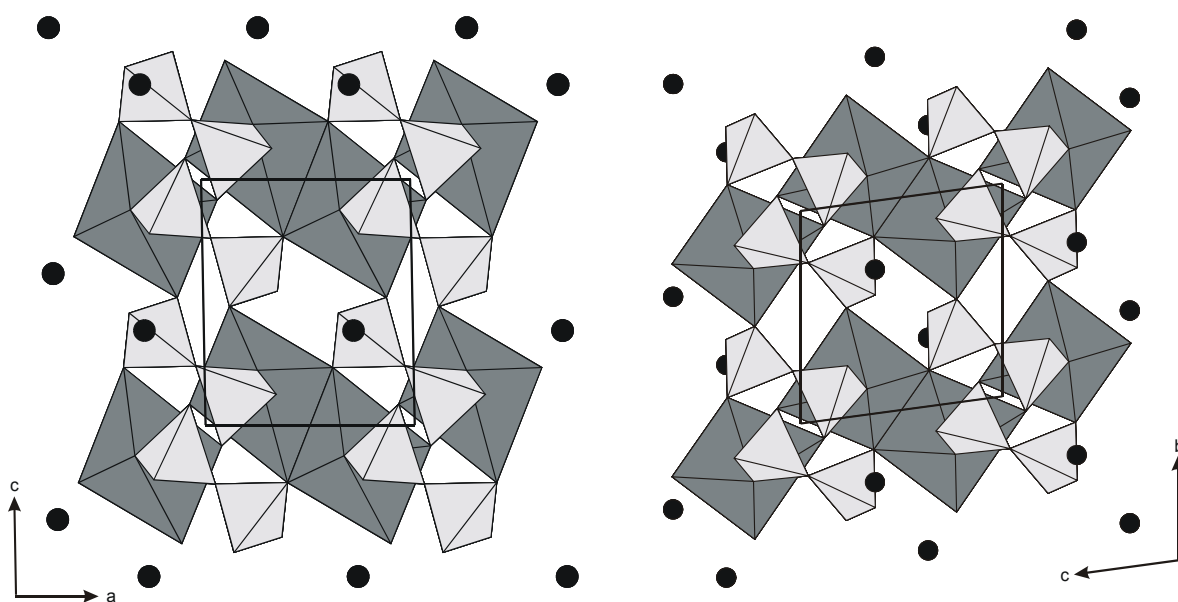


Abbildung 6.7 Vergleich der Kristallstrukturen von CaCrP_2O_7 und $\alpha\text{-Hg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Links: CaCrP_2O_7 , Blick entlang der b-Achse, hellgrau: $[\text{P}_2\text{O}_7]$, dunkelgrau $[\text{Cr}_2\text{O}_{10}]$, schwarz: Ca, rechts: $\alpha\text{-Hg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, Blick entlang der a-Achse, hellgrau: $[\text{P}_2\text{O}_7]$, dunkelgrau $[\text{Hg}_2\text{O}_{10}]$, schwarz: Hg1.

Die Struktur von CaCrP_2O_7 ist eng verwandt mit der bereits länger bekannten Struktur des $\alpha\text{-Hg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [126] (Abbildung 6.7). Chrom besetzt dabei die Hg2-Positionen, die ebenfalls als Dimere in der Struktur zu finden sind. Obwohl sich die Koordinationszahl von 6 auf 8 erhöht (s. Abbildung 6.8), besetzen die Calciumatome die Positionen von Hg1. Der Abstand zum verbrückenden Sauerstoff O1 sinkt dabei von 335 pm in $\alpha\text{-Hg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ auf 248 pm in CaCrP_2O_7 , so

daß die Dimere (grau unterlegte Flächen in Abbildung 6.8) dichter zusammenrücken. Aus den Dimeren $[\text{Hg}_2\text{O}_{10}]_2$, werden unendlich lange Ketten $[\text{Ca}_2\text{O}_{10}\text{O}_{4/2}]_\infty$. Auch die Konfiguration der Diphosphatgruppe ist nur wenig verändert. Der Winkel $\angle(\text{P},\text{O},\text{P})$ in $\text{CaCrP}_2\text{O}_7 = 135,3^\circ$ ist nur geringfügig größer als der entsprechende Bindungswinkel $\angle(\text{P},\text{O},\text{P}) = 133,4^\circ$ in $\alpha\text{-Hg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

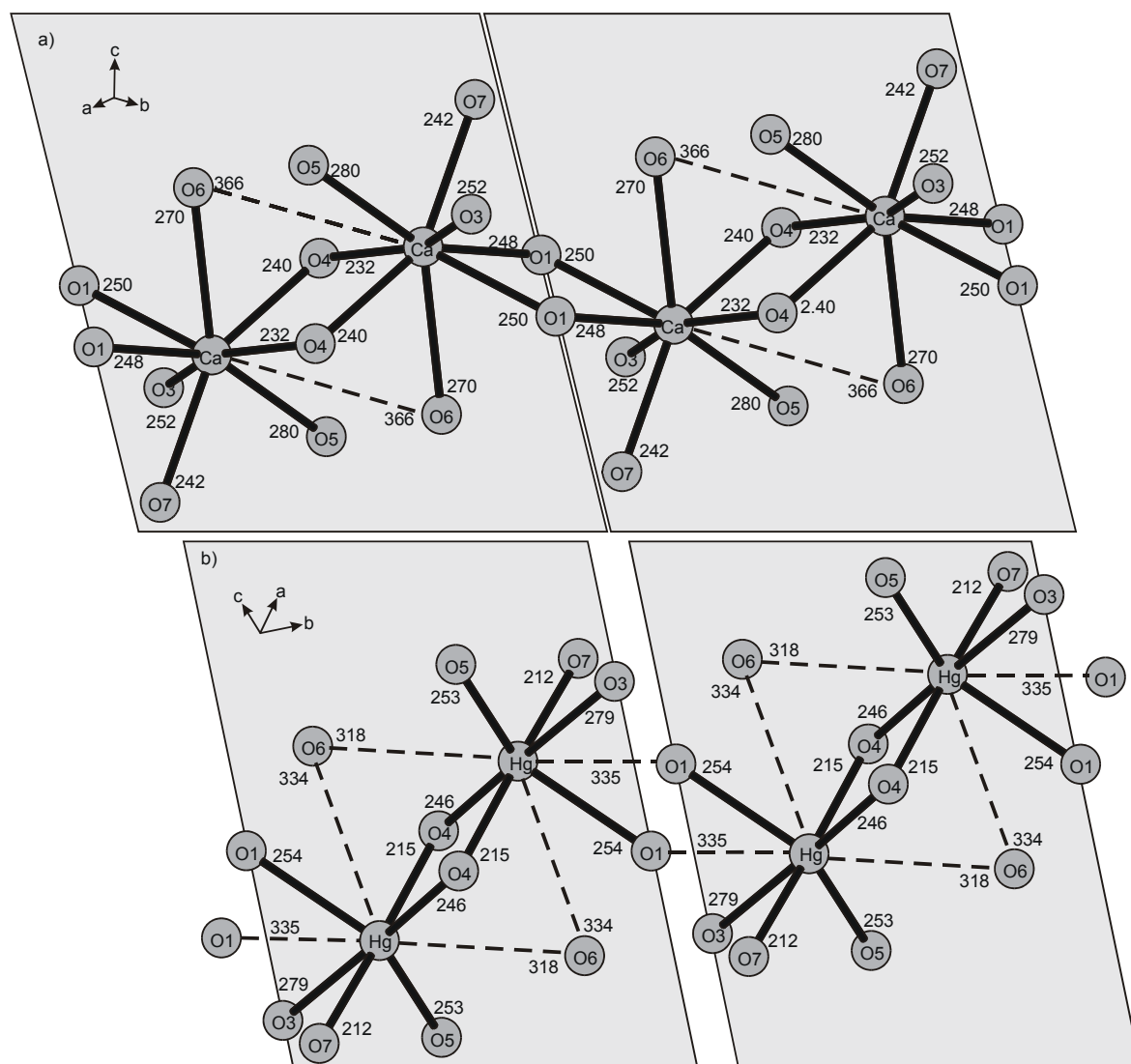


Abbildung 6.8 Darstellung der Verknüpfung der Kationen in a) CaCrP_2O_7 und b) $\alpha\text{-Hg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Darstellung der Polyeder als Kugelstabmodelle. Abstände in Ångström. Benennung der Atome zur besseren Vergleichbarkeit wie in CaCrP_2O_7 . Grau unterlegte Bereiche kennzeichnen die in $\alpha\text{-Hg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ auftretenden Dimere.

6.3.4 Die Struktur von SrCrP_2O_7

In SrCrP_2O_7 gibt es nur eine kristallographisch unabhängige Position für Cr^{2+} , auf der es 5-fach koordiniert vorliegt. Vier Sauerstoffatome ($199,5(2) \text{ pm} \leq d_{1-4}(\text{Cr}-\text{O}) \leq 210,9(2) \text{ pm}$) liegen auch hier nahezu quadratisch planar um das Zentralteilchen. Das fünfte Sauerstoffatom, O7, steht mit einem längeren Abstand oberhalb der Ebene ($d_5(\text{Cr}-\text{O}) = 236,2(3) \text{ pm}$). Die Strontiumatome sind von 9 Sauerstoffatomen umgeben ($253,9(3) \leq d_{1-9}(\text{Sr}-\text{O}) \leq 322,1(2) \text{ pm}$).

Tabelle 6.8 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für SrCrP_2O_7 .

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}} [10^6 \text{ pm}^2]^{\text{a})}$
Sr	0,28539(6)	0,34270(3)	0,27851(2)	0,0090(2)
Cr	0,79177(11)	0,14493(6)	0,11053(4)	0,0080(2)
P1	0,7538(2)	0,53916(9)	0,16150(6)	0,0069(2)
P2	0,3140(2)	0,19796(9)	0,98505(6)	0,0069(2)
O1^{b)}	0,6791(5)	0,3652(3)	0,1493(2)	0,0113(5)
O2^{b)}	0,6620(5)	0,4009(3)	0,4052(2)	0,0110(5)
O3	0,9351(5)	0,1222(3)	0,2666(2)	0,0100(5)
O4^{b)}	0,7676(5)	0,1166(3)	0,4543(2)	0,0109(5)
O5	0,4865(5)	0,0633(3)	0,2980(2)	0,0132(5)
O6	0,0897(5)	0,3351(3)	0,4716(2)	0,0103(5)
O7	0,2224(5)	0,1818(3)	0,0979(2)	0,0113(5)

Tabelle 6.9 SrCrP_2O_7 . Interatomare Abstände [pm] in den Polyedern $[\text{SrO}_9]$, $[\text{CrO}_5]$ und $[\text{PO}_4]$. Standardabweichungen in Klammern.

$[\text{SrO}_9]$		$[\text{CrO}_5]$		$[\text{P1O}_4]$		$[\text{P2O}_4]$	
Sr-O5	253,9(3)	Cr-O1	199,4(2)	P1-O5	150,7(3)	P2-O7	150,9(2)
Sr-O5	258,0(3)	Cr-O2	205,7(2)	P1-O1	151,1(2)	P2-O6	153,0(3)
Sr-O2	262,4(2)	Cr-O6	205,8(3)	P1-O3	153,4(3)	P2-O2	153,3(2)
Sr-O3	264,5(2)	Cr-O3	210,9(2)	P1-O4	159,3(2)	P2-O4	161,1(3)
Sr-O6	265,1(3)	Cr-O7	236,1(3)				
Sr-O7	265,2(2)	Cr-O5 ¹	296,4(2)				
Sr-O1	269,5(3)						
Sr-O3	283,6(3)						
Sr-O7	322,1(2)						
Sr-O1 ¹	366,0(2)						

¹⁾ Diese Anionen werden nicht mehr zur Koordinationssphäre des Kations gerechnet.

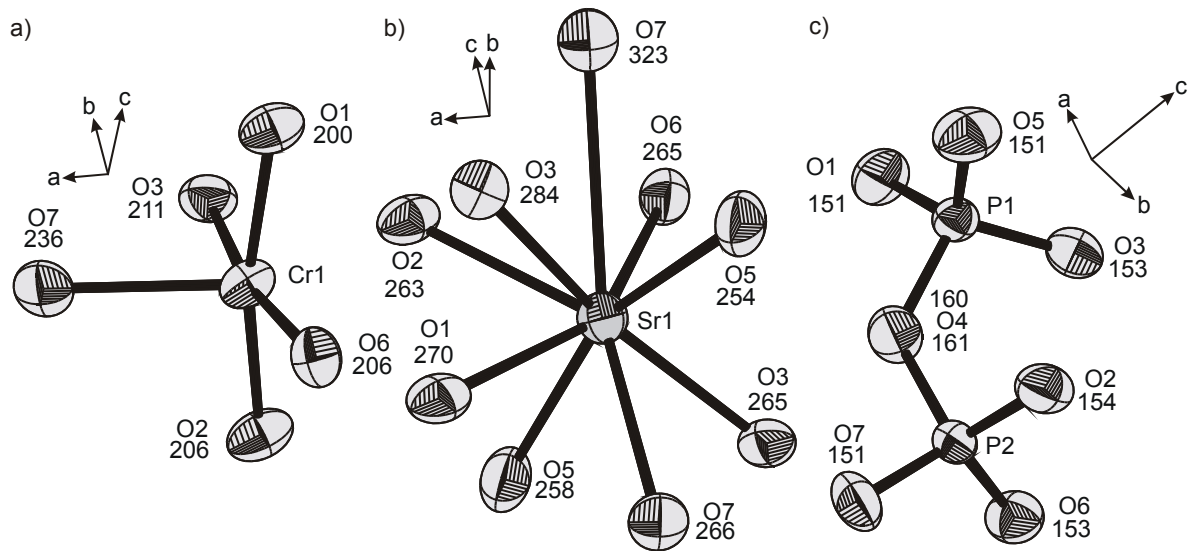


Abbildung 6.9 SrCrP_2O_7 . Ortep-Plots der Polyeder a) $[\text{CrO}_5]$, b) $[\text{SrO}_9]$ und c) $[\text{P}_2\text{O}_7]$.

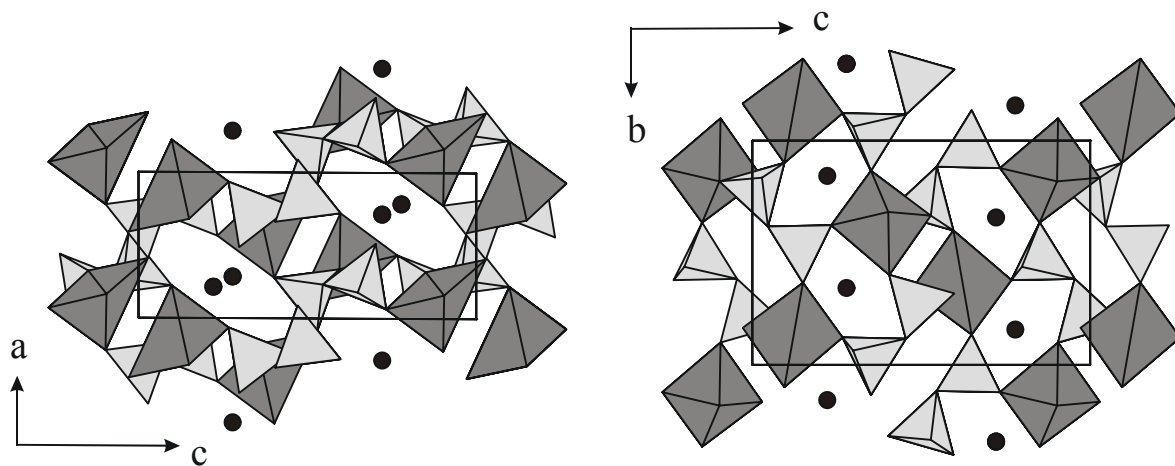


Abbildung 6.10 Die Kristallstruktur von SrCrP_2O_7 projiziert entlang der a- und der b-Achse. Hellgrau: $[\text{PO}_4]$, dunkelgrau $[\text{CrO}_6]$, schwarze Kreise: Sr.

Die Sauerstoffatome der isolierten $[\text{CrO}_5]$ -Polyeder gehören 5 verschiedenen Diphosphatgruppen an. Gemeinsam bilden $[\text{CrO}_5]$ - und $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Einheiten ein dreidimensionales Netzwerk mit Kanälen entlang der kristallographischen a- und b-Achse. An den Kreuzungspunkten beider Kanäle sitzen die Strontiumionen. Die P-O-Abstände und Winkel $\angle(\text{O},\text{P},\text{O})$ innerhalb der $[\text{PO}_4]$ -Gruppen liegen im für Diphosphatgruppen typischen Bereich. Der Torsionswinkel der beiden $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder beträgt $15\text{--}20^\circ$, der Brückenwinkel $\angle(\text{P},\text{O},\text{P})$ beträgt $128,0(2)^\circ$.

Die Koordinationssphäre von Sr^{2+} wurde durch neun Sauerstoffatome beschrieben, die alle einen geringeren Abstand zum Zentralteilchen aufweisen als das nächste Kation. Auch hier variieren die Beiträge zur effektiven

Koordinationszahl stark ($\text{ECoN}(\text{Sr}^{2+}) = 7,88$). O7, der am weitesten vom zentralen Sr^{2+} entfernt ist, trägt nur $\delta\text{ECoN} = 0,098$ zur Gesamtkoordination bei, wogegen O5, der den kürzesten Abstand zu Sr^{2+} aufweist, einen Beitrag von $\delta\text{ECoN} = 1,227$ liefert.

Die Struktur von SrCrP_2O_7 lässt sich von der $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -Struktur ableiten. Ein ausführlicher Vergleich sowie eine Betrachtung des Einflusses des Übergangsmetallions in der Reihe SrMP_2O_7 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) findet sich in Abschnitt 7.3.

6.3.5 Die Struktur von BaCrP_2O_7

Auch in BaCrP_2O_7 findet sich nur eine kristallchemische Position für Cr^{2+} . Ähnlich wie in SrCrP_2O_7 ist Cr^{2+} quadratisch-pyramidal von 5 Sauerstoffatomen umgeben. Besser geeignet zur Beschreibung ist allerdings auch hier eine 4+1 Koordination mit vier Sauerstoffatomen in einer Ebene $204(2) \leq d_{1-4}(\text{Cr-O}) \leq 207(2)$ pm und einem fünften Sauerstoffatom als Pyramidenspitze $d_5(\text{Cr-O}) = 255(2)$ pm. Das zentrale Cr^{2+} -Ion befindet sich nicht im Zentrum sondern ist zur Basisfläche hin verschoben. Ein sechstes Sauerstoffatom, das nicht mehr in die Koordinationssphäre einbezogen wird, befindet sich im Abstand $d = 296$ pm auf der anderen Seite der Basisfläche. Die Bariumionen sind von 10 Sauerstoffatomen umgeben.

Vergleichbar dem Verknüpfungsmuster in CaCrP_2O_7 sind je zwei $[\text{CrO}_5]$ -Einheiten über eine lange Kante zu Dimeren $[\text{Cr}_2\text{O}_8]$ kondensiert. Auch hier gehört die Spitze des einen zur Basisfläche des anderen Polyeders.

In der Struktur sind die Dimere entlang der kristallographischen a-Achse gestapelt. Dabei wird eine Kante der Basisfläche einer Pyramide mit der zweiten Kante der Basisfläche der gleichen Pyramide im benachbarten Dimer durch eine Diphosphatgruppe verknüpft. Bedingt durch die Zentrosymmetrie verknüpft eine zweite Diphosphatgruppe die zweite Pyramide des Dimers auf die gleiche Weise mit dem Nachbardimer. So entstehen isolierte Stränge aus $[\text{Cr}_2\text{P}_4\text{O}_{14}]^{4-}$ -Einheiten, die eine Formulierung von BaCrP_2O_7 als Diphosphatochromat(II) nahelegen. Zwischen den Strängen liegen die $[\text{BaO}_{10}]$ -Polyeder, die ihrerseits über 4 Kanten mit den benachbarten Einheiten verbunden sind.

Tabelle 6.10 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für BaCrP₂O₇.

Atom	x	y	z	U _{eq} [10 ⁶ pm ²] ^{a)}
Ba	0,2268(3)	0,2697(2)	0,9263(2)	0,0108(6)
Cr	0,2092(7)	0,1492(6)	0,4003(5)	0,0102(8)
P1	-0,282(1)	0,2343(8)	0,2088(7)	0,008(1)
P2	-0,274(1)	0,3259(8)	0,5960(7)	0,010(1)
O1 ^{b)}	-0,275(3)	0,343(2)	0,068(2)	0,010(3)
O2 ^{b)}	-0,262(3)	0,384(2)	0,403(2)	0,010(3)
O3	-0,058(3)	0,111(2)	0,198(2)	0,011(3)
O4 ^{b)}	-0,526(3)	0,221(2)	0,601(2)	0,011(3)
O5	-0,524(3)	0,117(2)	0,202(2)	0,015(3)
O6	-0,065(3)	0,191(3)	0,596(2)	0,016(3)
O7	-0,240(4)	0,504(3)	0,740(3)	0,022(4)

a) $U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_j$.

b) O1, O2 und O4 wurden isotrop verfeinert.

Tabelle 6.11 BaCrP₂O₇. Interatomare Abstände [pm] in den Polyedern [BaO₁₀], [Cr₂O₈] und [PO₄]. Standardabweichungen in Klammern.

	[BaO ₁₀]		[CrO ₅]		[P1O ₄]		[P2O ₄]
Ba-O7	268(2)	Cr-O4	204(2)	P1-O1	147(2)	P2-O7	149(2)
Ba-O4	276(2)	Cr-O5	206(2)	P1-O5	151(2)	P2-O4	152(2)
Ba-O3	280(2)	Cr-O3	206(2)	P1-O3	154(2)	P2-O6	154(2)
Ba-O1	280(2)	Cr-O6	207(2)	P1-O2	162(2)	P2-O2	161(2)
Ba-O1	286(2)	Cr-O6	255(2)				
Ba-O6	289(2)	Cr-O7 ¹	295(2)				
Ba-O5	294(2)						
Ba-O1	295(2)						
Ba-O3	297(2)						
Ba-O5	327(2)						
Ba-O7 ¹	369(2)						

¹⁾ Diese Anionen werden nicht mehr zur Koordinationssphäre des Kations gerechnet.

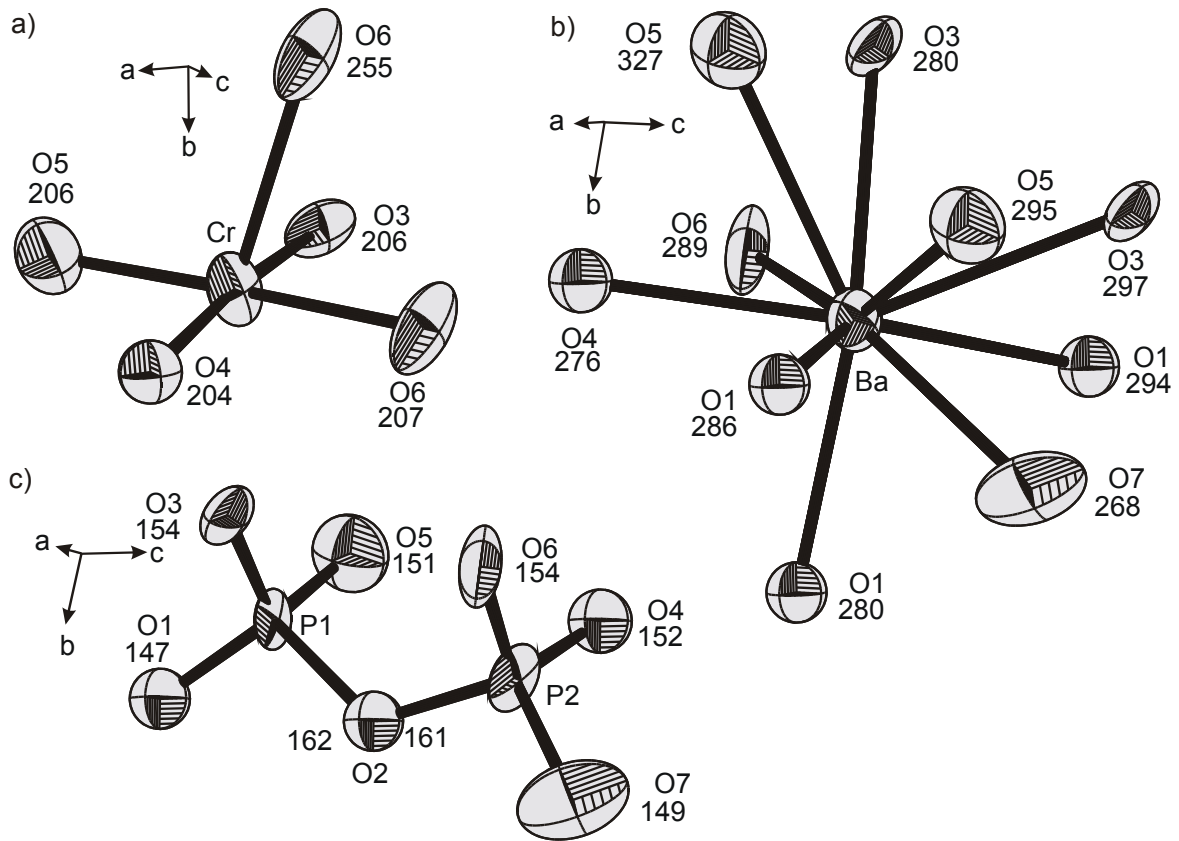


Abbildung 6.11 BaCrP_2O_7 . Ortep-Plots der Polyeder a) $[\text{CrO}_5]$, b) $[\text{BaO}_{10}]$ und c) $[\text{P}_2\text{O}_7]$.

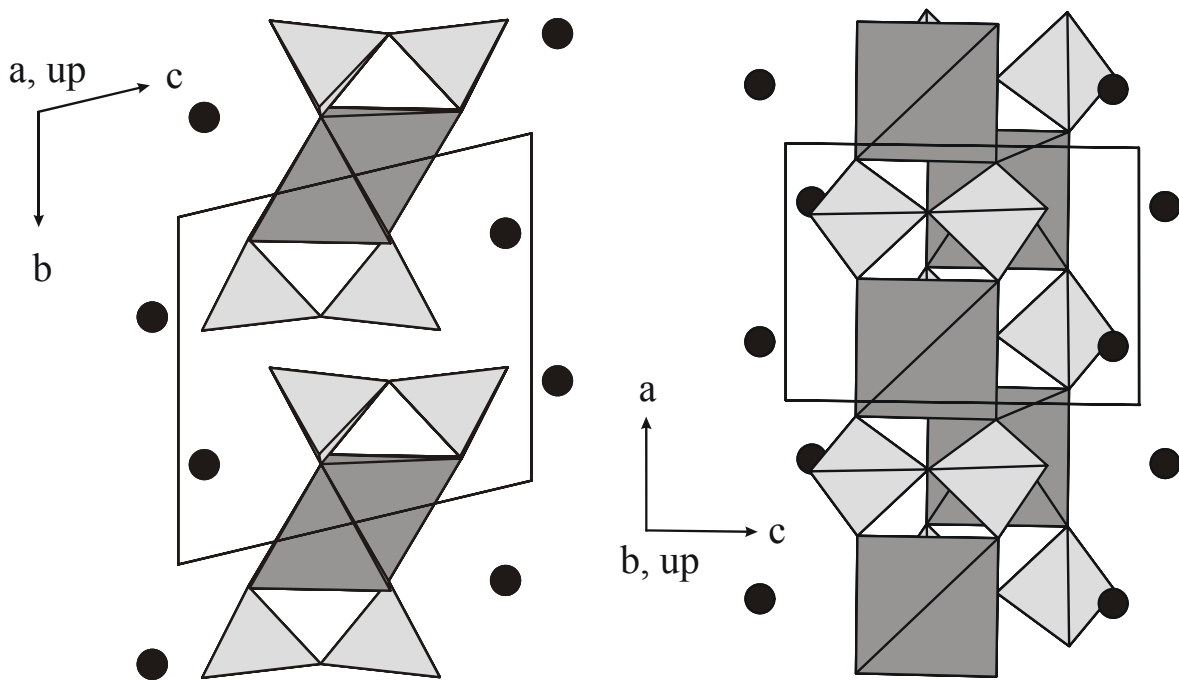


Abbildung 6.12 Die Kristallstruktur von BaCrP_2O_7 projiziert entlang der a- und der b-Achse. Hellgrau: $[\text{PO}_4]$, dunkelgrau $[\text{CrO}_6]$, schwarze Kreise: Ba.

Die chelatartige Verknüpfung der Diphosphatgruppen mit den $[\text{Cr}_2\text{O}_8]$ -Dimeren führt zu großen sterischen Spannungen. So ist die Konformation fast vollständig verdeckt (Torsionswinkel $0 - 10^\circ$) und der Winkel $\angle(\text{O},\text{P},\text{O})$ mit $124,6^\circ$ sehr klein. Die P-O-Abstände und Winkel $\angle(\text{P},\text{O},\text{P})$ entsprechen den von anderen Diphosphaten bekannten Werten.

Auch das Verhalten der Sauerstoffatome ist dem der beiden anderen Verbindungen sehr ähnlich. Neben den kovalenten Bindungen zum Phosphor sind fast alle Sauerstoffatome an 2 oder 3 Metallzentren koordiniert. Lediglich O7, das den kürzesten Abstand zu Ba^{2+} zeigt, ist an kein weiteres Metallzentrum koordiniert.

6.4 Vergleichende Betrachtung der vier Strukturen

In allen vier Verbindungen tritt für Cr^{2+} eine $(4+x)$ -Koordination auf. Als Folge des auf der d^4 -Konfiguration beruhenden Jahn-Teller-Effekts liegen in der ersten Koordinationssphäre vier Sauerstoffatome mit Abständen zwischen 199,5 pm und 210,9 pm in nahezu quadratisch planarer Umgebung um das Zentralteilchen. Die zweite Koordinationssphäre bei SrCrP_2O_7 und BaCrP_2O_7 nur aus einem, bei CaCrP_2O_7 und der Mischkristallreihe aus zwei Liganden bestehend, zeigt deutlich größere Abstände ($232,6 \text{ pm} \leq d_{5,6}(\text{Cr}-\text{O}) \leq 285,1 \text{ pm}$). Bei der Mischkristallreihe liegen keine Einkristalluntersuchungen vor, die Streckung des Polyeders kann aber aus der Veränderung der Gitterkonstanten abgeleitet werden (s. Abschnitt 6.2.2). Fällt man auf die Ebene aus den vier Sauerstoffatomen der ersten Koordinationssphäre das Lot durch das zentrale Cr^{2+} , so zeigt sich, daß kein Ligand der zweiten Koordinationssphäre direkt auf dieser Linie liegt. Diese Beobachtung konnte bereits bei allen bisher bekannten Chrom(II)-oxoverbindungen gemacht werden [18, 119]. Offenbar weichen die Liganden dem Elektron im σ -antibindenden $d(z^2)$ -Orbital von Cr^{2+} aus.

Der Einfluß der Erdalkalimetallionen auf die Strukturen wird vor allem durch die Zunahme ihrer Koordinationszahl vom Mg^{2+} zum Ba^{2+} deutlich. Das von der Größe dem Cr^{2+} vergleichbare Mg^{2+} bevorzugt ebenfalls eine 6er Koordination und beide besetzen statistisch die einzige Metallposition im Thortveitit-Typ [127, 128]. Mit der Zunahme der Koordinationszahl bei den größeren Homologen des Magnesiums

Ca (C.N. = 8), Sr (C.N. = 9) und Ba (C.N. = 10) fällt gleichzeitig die Koordinationszahl des Chroms von 6 auf 5. Die Diphosphatgruppe wird unter dem Einfluß der zunehmenden Größe des Erdalkalimetalls immer stärker deformiert (Tabelle 6.12). Ist der Brückenwinkel $\angle(\text{P},\text{O},\text{P})$ im $\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ noch 180° , beträgt er bei BaCrP_2O_7 nur noch $124,6^\circ$. Auch die Torsionswinkel zeigen eine Zunahme der Spannung: von ideal gestaffelter Konformation im $\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ schrumpft der Winkel bis hin zur komplett verdeckten Konformation im BaCrP_2O_7 . Die Strukturen scheinen einen Wandel von einem Mischkristall hin zu einem Diphosphatochromat(II) durchzumachen. Dabei wird aus isolierten Diphosphatanionen in $\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ein komplexes anionisches Netzwerk aus $[\text{Cr}_2\text{P}_4\text{O}_{14}]^{4-}$ -Einheiten in BaCrP_2O_7 . Auf die Phosphor-Sauerstoff-Abstände ist kein direkter Einfluß zu erkennen. Die Bindungslängen der terminalen O-Atome ($146,9 \leq d(\text{P}-\text{O}_{\text{terminal}}) \leq 153,9 \text{ pm}$) und die Abstände der Brückensauerstoffatome ($158,4 \leq d(\text{P}-\text{O}_{\text{bridge}}) \leq 162,0 \text{ pm}$) liegen im Rahmen der Werte bekannter Diphosphate und zeigen keinen signifikanten Gang.

Tabelle 6.12 Bindungswinkel P-O-P, Konfiguration der Diphosphatgruppe und Wellenzahl der Valenzschwingung der Diphosphatgruppe.

Substanz	$\angle(\text{P},\text{O},\text{P})$	Torsionswinkel	$\nu_s [\text{cm}^{-1}]$
$\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$179,8^\circ$	$\approx 60^\circ$	731,1
$(\text{Mg}_{0,54}\text{Cr}_{0,46})_2\text{P}_2\text{O}_7$			
$\beta\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\approx 153,3^\circ$	$\approx 60^\circ$	734,2
$\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$143,5^\circ$	$\approx 60^\circ$	
	$146,3^\circ$	$\approx 60^\circ$	740,6
CaCrP_2O_7	$135,3^\circ$	$22^\circ - 25^\circ$	
SrCrP_2O_7	$128,0^\circ$	$15^\circ - 20^\circ$	
BaCrP_2O_7	$124,6^\circ$	$0^\circ - 10^\circ$	

6.5 Spektroskopische und magnetische Untersuchungen

Die vorliegenden drei neuen Verbindungen und die Mischkristallreihe eignen sich besonders für spektroskopische und magnetische Untersuchungen, da sie alle vier nur eine kristallchemische Position für Cr^{2+} in reiner Sauerstoffkoordination enthalten, d.h. die gemessenen Effekte lassen sich direkt mit der Koordination korrelieren.

6.5.1 Magnetische Messungen

Die magnetischen Messungen wurden an ausgesuchten Kristallen von CaCrP_2O_7 , SrCrP_2O_7 , BaCrP_2O_7 sowie 4 Vertretern der Mischkristallreihe zwischen 298 und 75,8 K ($\text{N}_{2,l}$) (bei BaCrP_2O_7 und einer Probe der Mischkristallreihe zwischen 298 und 3,6 K (He_l)) an einer Faradaywaage durchgeführt. Die korrigierten Meßwerte zu den Messungen finden sich im Anhang E. Sie wurden im Bereich 298 – 75,8 K nach dem Curie-Weiß'schen Gesetz aufgetragen (Abbildung 6.13).

Die für die Cr^{2+} -Ionen der Mischkristallreihe ermittelten Suszeptibilitäten liegen mit $4,80 - 4,89 \mu_B$ nahe dem „spin-only“ Wert von $\mu_{s.o.} = 4,92 \mu_B$ (Tabelle 6.13). Bei der chromärmsten Probe ($\text{Mg}_{0,92}\text{Cr}_{0,08}$) $_2\text{P}_2\text{O}_7$ liegt das ermittelte magnetische Moment deutlich niedriger ($\mu_{\text{exp}} = 4,49 \mu_B$). Dieser Wert kann jedoch nicht als signifikant angesehen werden, da das Verhältnis Mg/Cr aus den Einwaagen der Versuche abgeleitet wurde und nicht genauer bestimmt werden konnte. Unter Annahme einer durchaus möglichen Variation der in der Probe vorhandenen Chrommenge ($x = 0,07$ anstatt $x = 0,08$) ergibt sich in der Auswertung mit $\mu_{\text{exp}}(\text{Cr}^{2+}) = 4,80 \mu_B$ eine Suszeptibilität nahe dem „spin-only“ Wert.

Die Suszeptibilitäten von CaCrP_2O_7 ($\mu_{\text{exp}}(\text{Cr}^{2+}, 1.\text{Messung}) = 4,37 \mu_B$), SrCrP_2O_7 ($\mu_{\text{exp}}(\text{Cr}^{2+}) = 4,75 \mu_B$) und BaCrP_2O_7 ($\mu_{\text{exp}}(\text{Cr}^{2+}) = 4,68 \mu_B$) liegen deutlich unter dem „spin-only“-Wert. Die Abweichungen sind dabei signifikant größer als die Fehlergrenzen der Messungen. Eine Wiederholung der Messung an CaCrP_2O_7 ($\mu_{\text{exp}}(\text{Cr}^{2+}, 2.\text{Messung}) = 4,66 \mu_B$) ergab zwar eine höhere Suszeptibilität, der Wert bleibt aber ebenfalls deutlich unter dem „spin-only“-Wert. Fehler bei der diamagnetischen, der Glaskorrektur oder bei der Einwaage können ebenfalls ausgeschlossen werden.

Die gemessenen Suszeptibilitäten aller untersuchten Proben weisen ein magnetischen Verhalten auf, das auf eine d^4 -high-spin Elektronenkonfiguration zurückzuführen ist. Die Suszeptibilitäten der Mischkristalle entsprechen im Rahmen der Genauigkeit der Messungen dem „spin-only“-Wert $\mu_{s.o.} = 4,92 \mu_B$. Die erhaltenen Werte für $\mu_{s.o.}(Cr^{2+})$ sind so niedrig, daß auch eine Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung nicht ausreicht, die Werte zu verstehen. Eine mögliche Erklärung könnte durch die aus spektroskopischen Untersuchungen an Cr^{2+} und anderen Jahn-Teller-aktiven Ionen abgeleitete [129, 130] Hybridisierung zwischen dem $3d(z^2)$ und dem $4s$ -Orbital (sog. ds-mixing [131]) gefunden werden. Entsprechende Rechnungen wurden im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt.

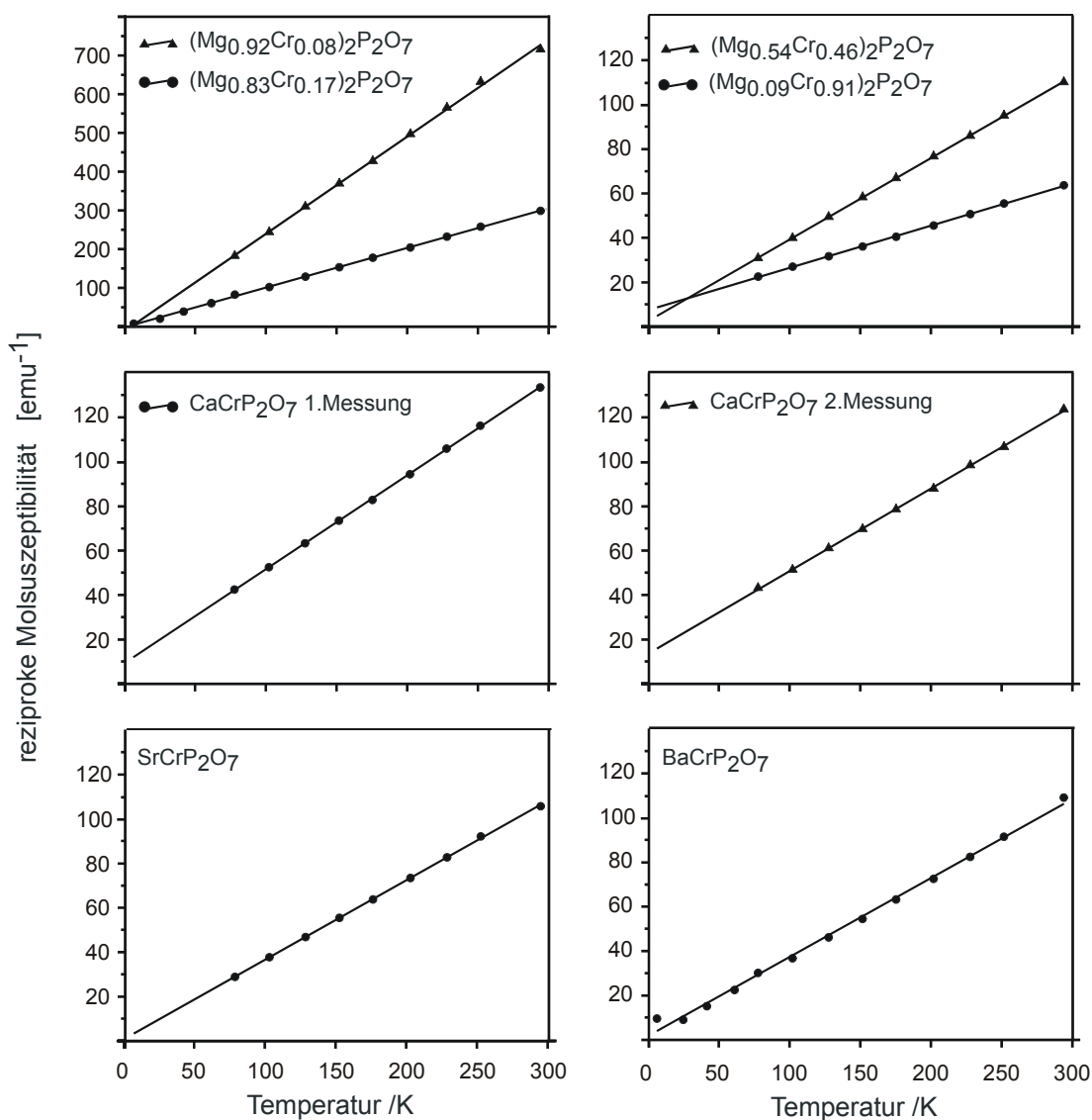


Abbildung 6.13 Magnetische Messungen an $(Mg_{0.09}Cr_{0.91})_2P_2O_7$, $(Mg_{0.54}Cr_{0.46})_2P_2O_7$, $(Mg_{0.83}Cr_{0.17})_2P_2O_7$, $(Mg_{0.92}Cr_{0.08})_2P_2O_7$, $CaCrP_2O_7$ (2 Messungen), $SrCrP_2O_7$ und $BaCrP_2O_7$.

Die ermittelten negativen Weiss-Konstanten bei $(\text{Mg}_{0,09}\text{Cr}_{0,91})_2\text{P}_2\text{O}_7$ und CaCrP_2O_7 deuten auf antiferromagnetische Kopplungen zwischen den paramagnetischen Cr^{2+} -Ionen hin. Innerhalb der Mischkristallreihe nähert sich θ_P mit fallendem Chromgehalt erwartungsgemäß Null an. Bei den höheren Homologen tritt mit zunehmender Größe des Erdalkalimetalls der gleiche Effekt auf.

Tabelle 6.13 Experimentelle magnetische Momente μ_{exp} [μ_B] und Curie-Temperaturen der Diphosphate.

Substanz	μ_{exp} [μ_B]	θ_P [K]
$(\text{Mg}_{0,92}\text{Cr}_{0,08})_2\text{P}_2\text{O}_7$	4,49	1,14
$(\text{Mg}_{0,83}\text{Cr}_{0,17})_2\text{P}_2\text{O}_7$	4,80	-1,54
$(\text{Mg}_{0,54}\text{Cr}_{0,46})_2\text{P}_2\text{O}_7$	4,89	-10,13
$(\text{Mg}_{0,09}\text{Cr}_{0,91})_2\text{P}_2\text{O}_7$	4,83	-43,14
$\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	4,90	-74,90
CaCrP_2O_7	1. Messung	4,37
	2. Messung	4,66
SrCrP_2O_7	4,75	-7,07
BaCrP_2O_7	4,68	-1,22

Die Weiss'schen Konstanten θ_P der untersuchten Mischkristalle zeigen den erwarteten Verlauf. Da mit zunehmendem Cr^{2+} -Gehalt in der Probe die paramagnetischen Ionen einen immer stärkeren Einfluß auf ein gegebenes Aufatom ausüben, sinkt θ_P weiter ab. Vergleicht man diesen Effekt mit $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($\theta_P = -90$ K) [119, 132], so kann man eine Vorstellung des magnetischen Verhaltens bekommen. Auch in $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ sind die Koordinationspolyeder von Cr^{2+} über „kurze“ Kanten verknüpft. Bei 60 – 70 K kommt es zu einer paarweisen antiferromagnetischen Kopplung der Cr^{2+} -Ionen. Unterhalb von 17,3 K setzt dann eine dreidimensionale, durch Diphosphatgruppen vermittelte, antiferromagnetische Fernordnung ein [73]. Die Koordinationsgeometrie und die Verknüpfung über „kurze“ oder „lange“ Kanten hat offensichtlich entscheidenden Einfluß auf das magnetische Verhalten der untersuchten Phasen. So kann die in $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ sowie in den Phosphathalogeniden $\text{Cr}_2(\text{PO}_4)\text{Br}$ und $\text{Cr}_2(\text{PO}_4)\text{I}$ [19], bei denen ebenfalls Verknüpfungen über „kurze“ Kanten vorliegen (Abbildung 6.14), beobachtete paarweise antiferromagnetische Kopplung bei vergleichsweise hohen

Temperaturen ($T \approx 60 \text{ K}$) über eine „lange“ Kante nicht gegeben sein. Der magnetische Austauschpfad muß ein anderer sein.

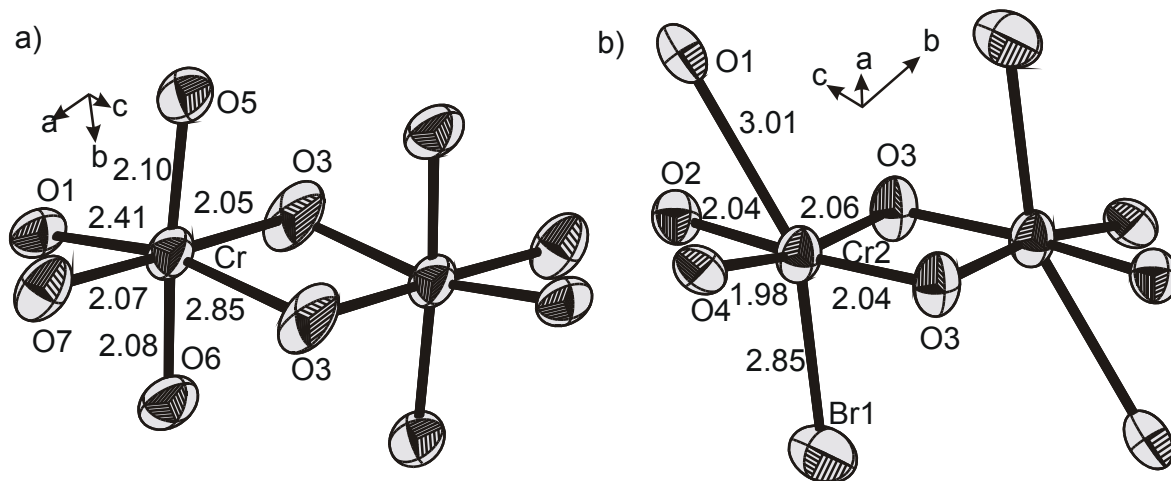


Abbildung 6.14 Unterschiedliche Verknüpfung von Koordinationspolyedern mit Cr^{2+} als Zentralteilchen a) $[\text{Cr}_2\text{O}_{10}]$ in CaCrP_2O_7 über „lange“ Kante b) $[\text{Cr}_2\text{O}_8\text{Br}_2]$ in $\text{Cr}_2\text{PO}_4\text{Br}$ [19] über „kurze“ Kante.

6.5.2 Auswertung der IR-Spektren

An zuvor pulverisierten kristallinen Proben von $(\text{Mg}_{0,54}\text{Cr}_{0,46})_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaCrP_2O_7 , SrCrP_2O_7 und BaCrP_2O_7 wurden IR-Spektren gemessen (s. Abbildung 6.15). In allen Spektren sind drei Banden zu finden, die auf Schwingungen der Diphosphatgruppe zurückzuführen sind. Die symmetrische P-O-P-Valenzschwingung findet man bei ca. 750 cm^{-1} , die asymmetrische P-O-P-Valenzschwingung bei ca. 950 cm^{-1} und die P-O-Valenzschwingungen im Bereich von $1000 - 1250 \text{ cm}^{-1}$.

Das Vorhandensein der symmetrischen Valenzschwingung in allen aufgenommenen Spektren zeigt das Vorliegen von gewinkelten Diphosphatgruppen, da die Schwingung in einer linearen Gruppierung keine Änderung des Dipolmoments hervorrufen würde und damit IR-inaktiv wäre. Der aus Strukturverfeinerungen zunächst für viele Vertreter des Thortveitit-Typs gefundene Brückenwinkel von 180° [127, 128] widerspricht diesen Beobachtungen. Für $\beta\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ konnte indes gezeigt werden, dass die Position des Brückensauerstoffs richtiger mit Hilfe einer Splittlage verfeinert werden muß

($\angle(\text{P},\text{O},\text{P}) = 153^\circ$). Das IR-Spektrum von $(\text{Mg}_{0,54}\text{Cr}_{0,46})_2\text{P}_2\text{O}_7$ unterstützt durch das Auftreten der Bande bei 731 cm^{-1} diese Beobachtung.

Mit kleiner werdendem Winkel $\angle(\text{P},\text{O},\text{P})$ nimmt $\nu_s(\text{P},\text{O},\text{P})$ zu. Die gleichzeitig auftretende Änderung der Torsion hat ebenfalls eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen zur Folge.

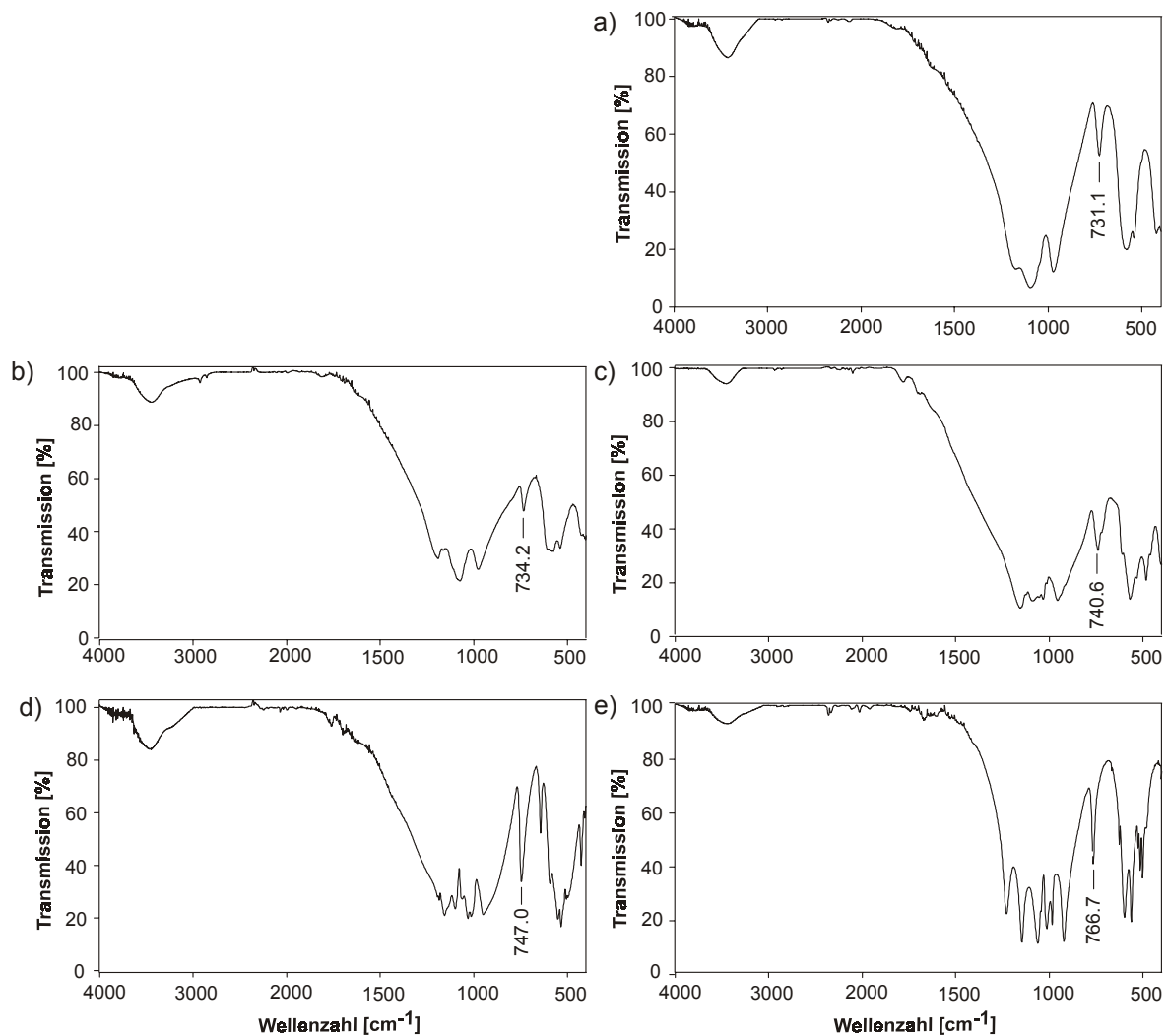


Abbildung 6.15 IR-Spektren von a) $(\text{Mg}_{0,54}\text{Cr}_{0,46})_2\text{P}_2\text{O}_7$, b) $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$, c) CaCrP_2O_7 , d) SrCrP_2O_7 und e) BaCrP_2O_7 .

6.5.3 Remissionsspektren

Zur Messung der Remissionsspektren wurden von jeder Substanz 2-3 g pulverförmige Probe benötigt. Von $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$, das zum Vergleich verwendet wurde, SrCrP_2O_7 und BaCrP_2O_7 konnten diese problemlos dargestellt werden. Von CaCrP_2O_7 wurden die Experimente mit den am Pulver optisch erkennbar

geringsten Verunreinigungsmengen pulverisiert und im Verhältnis 1:2 mit dem Weißstandard BaSO_4 verdünnt, um eine ausreichend große Probenmenge zu erhalten. Die Qualität des Spektrums genügt für qualitative Aussagen. Die Meßwerte zu den Remissionmessungen finden sich im Anhang F.

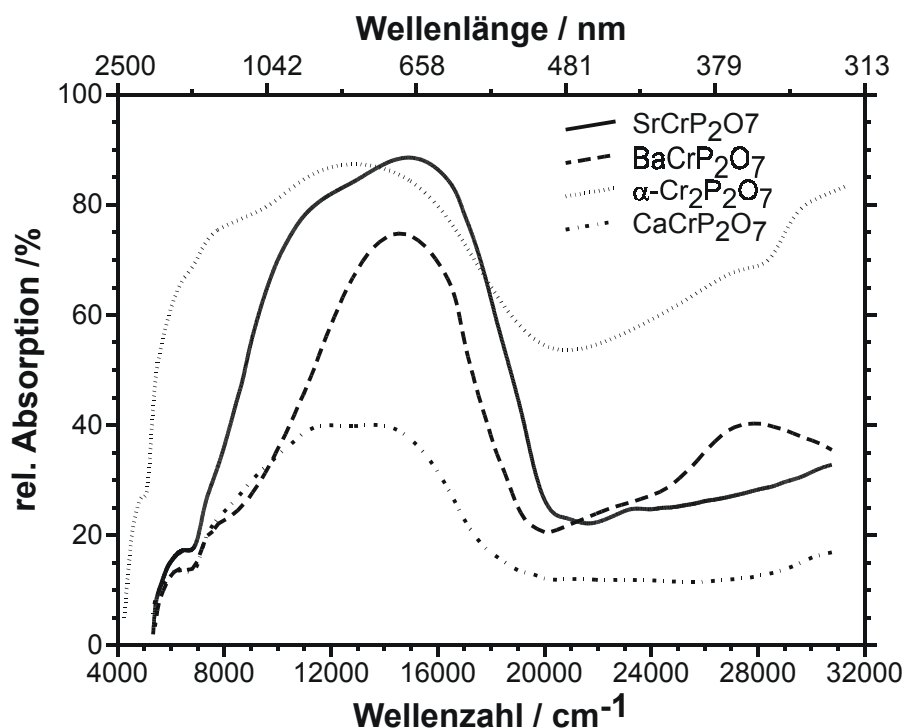


Abbildung 6.16 Remissionsspektren von $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaCrP_2O_7 , SrCrP_2O_7 und BaCrP_2O_7 .

Die Remissionsspektren von CaCrP_2O_7 , SrCrP_2O_7 und BaCrP_2O_7 zeigen die für ein hellblaue Chrom(II)-Verbindungen zu erwartende starke Bande im Bereich zwischen 10000 cm^{-1} und 17000 cm^{-1} (Abbildung 6.16). Diese findet sich ebenfalls im zum Vergleich angegebenen Spektrum von $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$, allerdings um ca. 1500 bis 2000 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben. Das $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Ion zeigt ein vergleichbares Spektrum [129, 133]. Eine weitere zwar wesentlich schwächere aber dennoch deutlich ausgeprägte Bande findet sich bei allen vier Verbindungen zwischen 6000 cm^{-1} und 8000 cm^{-1} . Diese Bande kann beim Hexaaqua-Komplex nicht beobachtet werden, ist jedoch im Spektrum von ebenfalls hellblauem $\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{ H}_2\text{O}$ [131] zu sehen. Cr^{2+} ist hier genau wie in den untersuchten Verbindungen verzerrt oktaedrisch koordiniert. Bei CaCrP_2O_7 und SrCrP_2O_7 taucht eine weitere Schulter bei ca. 11000 cm^{-1} auf, die bei BaCrP_2O_7 nur noch als Basisverbreiterung der Hauptbande zu erkennen ist.

Die beobachteten Elektronenübergänge stehen im Einklang mit der typischen energetischen Abfolge $[E(d(xz,yz)) < E(d(xy)) < E(d(z^2)) < E(d(x^2-y^2))]$ der 3d-Orbitale bei gestreckt-oktaedrischer Koordination (Abbildung 6.17) [129]. Eine $[4 + 1]$ und eine $[4 + 2]$ -Koordination um das zentrale Cr^{2+} unterscheiden sich dabei grundsätzlich nicht.

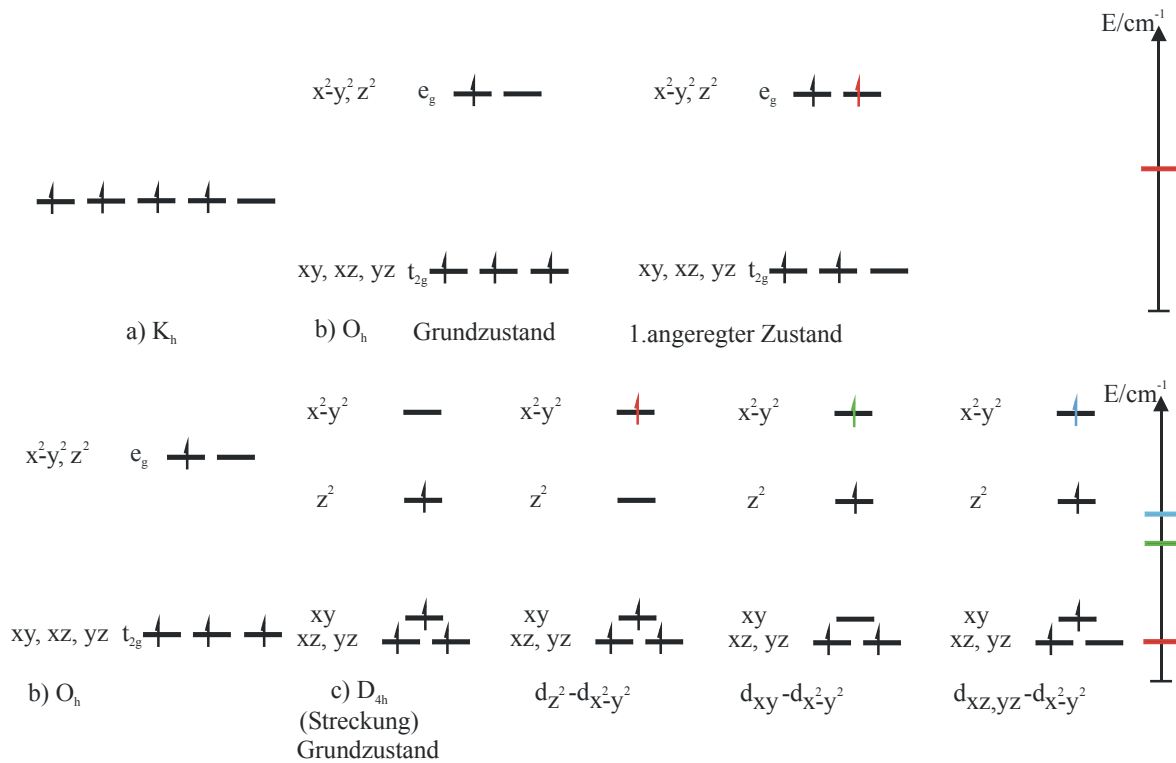


Abbildung 6.17 Aufspaltungsmuster der 3d-Orbitale bei gestreckt oktaedrischer Koordination.

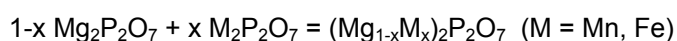
Kapitel 7 Synthese und Eigenschaften weiterer quaternärer Phosphate

Zur Ergänzung der bereits in den Kapiteln 4 und 5 beschriebenen Synthesen der quaternären Chrom(II)-Phosphate, um weitergehende Untersuchungen bezüglich des Einflusses der 3d-Metalle auf die vorliegenden Strukturtypen durchzuführen und um vergleichende spektroskopische Untersuchungen machen zu können, wurden in enger Zusammenarbeit mit Brahim El Bali weitere Verbindungen in den o.g. Systemen z.T. erstmalig dargestellt und kristallographisch charakterisiert.

So konnten von SrNiP_2O_7 , $\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [134] und $\text{Sr}_2\text{Mn}_4(\text{PO}_4)_4$ [135] Kristalle synthetisiert und die Strukturen mit Hilfe der Einkristalle bestimmt werden. Von weiteren Verbindungen bzw. Mischkristallreihen konnten, ebenfalls zum ersten Mal, einphasige pulverförmige Proben erhalten werden. Hier wurden mittels Guinieraufnahmen die Gitterkonstanten bestimmt.

7.1 Die Mischkristallreihen $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Die Synthesen ausgewählter Zusammensetzungen der Mischkristallreihen (s. Tabelle 7.1) wurden analog den Versuchen zur Darstellung der Mischkristallreihe $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ durchgeführt. Dazu wurden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung (s. Gl. 7.1) Einwaagen von Magnesiumdiphosphat und dem zuvor separat dargestellten Diphosphat von Mangan bzw. Eisen erstellt. Diese wurden mit dem entsprechenden Metallphosphid (MnP oder FeP) und ca. 130 mg Iod als Mineralisator in evakuierten Quarzglasampullen für 10 d bei 950 °C isotherm getempert. Nach dem Abschrecken wurden die Bodenkörper mit Natronlauge vom anhaftenden Iod befreit, mit Wasser gewaschen und im Trockenschrank getrocknet. Die erhaltenen Proben der Mischkristallreihe $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ waren fleischfarben, die der Mischkristallreihe $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ blaßrosa.



Gl. 7.1

Tabelle 7.1 Ausgewählte Experimente zur Darstellung der Mischkristallreihen $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Nr.	Edukte [mg, mmol]	Verhältnis Mg : M (ohne MP)	Iod [mg]	Temp [°C]	Dauer [d]	Bodenkörper (nach Guinier- aufnahmen)
AG1	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (111,2; 0,50) $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (142,8; 0,50) FeP (5,0; 0,06)	0,50 : 0,50	129,5	950	7	$(\text{Mg}_{0,50}\text{Fe}_{0,50})_2\text{P}_2\text{O}_7$ fleischfarben
AG2	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (167,0; 0,75) $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (71,3; 0,25) FeP (5,3; 0,06)	0,75 : 0,25	130,9	950	7	$(\text{Mg}_{0,75}\text{Fe}_{0,25})_2\text{P}_2\text{O}_7$ fleischfarben
AG3	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (55,7; 0,25) $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (214,3; 0,75) FeP (5,0; 0,06)	0,25 : 0,75	130,1	950	7	Ampulle defekt
AG4	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (44,5; 0,20) $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (227,1; 0,80) MnP (4,9; 0,06)	0,20 : 0,80	130,0	950	7	Ampulle defekt
AG5	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (89,0; 0,40) $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (170,3; 0,60) MnP (4,8; 0,06)	0,40 : 0,60	130,4	950	7	$(\text{Mg}_{0,40}\text{Mn}_{0,60})_2\text{P}_2\text{O}_7$ blaßrosa
AG6	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (178,2; 0,80) $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (56,8; 0,20) MnP (4,9; 0,06)	0,80 : 0,20	130,5	950	7	Ampulle defekt
AG7	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (111,2; 0,50) $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (141,9; 0,50) MnP (5,2; 0,06)	0,50 : 0,50	130,1	950	7	$(\text{Mg}_{0,50}\text{Mn}_{0,50})_2\text{P}_2\text{O}_7$ blaßrosa ¹⁾

¹⁾ Die Proben verfärbten sich nach dem Waschen mit Natronlauge nach beige-braun.

Die Auswertung der vier Experimente AG1, AG2, AG5 und AG7 mittels Guinieraufnahmen ergab bei beiden Mischkristallreihen analog der Mischkristallreihe $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ eine Isotypie zu den β -Modifikationen (s. Tabelle 7.2) der Randphasen. Die Diagramme konnten in Analogie zu den Randphasen indiziert werden. Mit dem Programm SOS wurden die Gitterkonstanten ermittelt.

Auf eine ausführlichere Behandlung beider Mischkristallreihen wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet, da lediglich die Existenz sowie die Struktur der Mischkristalle gezeigt werden sollte.

Tabelle 7.2 Gitterkonstanten ausgewählter Proben der Mischkristallreihen $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Phase	Anzahl der Reflexe		kristallographische Daten		
	gemessen	indiziert			
$\text{Mg}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}\text{P}_2\text{O}_7$	13	11	$a = 654,1(6)$	C2/m $b = 836,6(6)$ $\beta = 103,74(8)^\circ$ $c = 448,7(5)$	
$\text{Mg}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7$	15	13	$a = 650,8(3)$	C2/m $b = 831,0(5)$ $\beta = 103,80(5)^\circ$ $c = 448,6(3)$	
$\text{Mg}_{1,0}\text{Mn}_{1,0}\text{P}_2\text{O}_7$	19	17	$a = 654,8(2)$	C2/m $b = 840,5(2)$ $\beta = 103,35(2)^\circ$ $c = 451,9(1)$	
$\text{Mg}_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{P}_2\text{O}_7$	15	14	$a = 657,1(2)$	C2/m $b = 845,5(3)$ $\beta = 103,14(3)^\circ$ $c = 452,6(1)$	

7.2 Synthese pulverförmiger Proben AMP_2O_7 und $\text{AM}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($\text{A} = \text{Ca, Sr, Ba, M} = \text{Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$)

Von allen den drei Chromverbindungen CaCrP_2O_7 , SrCrP_2O_7 und BaCrP_2O_7 analogen Verbindungen der 3d-Übergangsmetalle sollten im weiteren pulverförmige Proben für vergleichende kristallographische und spektroskopische Untersuchungen hergestellt werden. Insbesondere für die Remissionsmessungen wurden dazu ca. 2-3 g Substanz benötigt. Die Synthesen der Eisenverbindungen wurden analog den Chromverbindungen in geschlossenen Quarzglasampullen durchgeführt, um eine Oxidation an Luft zu verhindern. Alle weiteren Proben wurden im offenen Tiegel präpariert. Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen an BaCuP_2O_7 (s. Abschnitt 7.6) erforderten die Synthese der Mischkristallreihe $\text{Ba}(\text{Cu,Zn})\text{P}_2\text{O}_7$, die ebenfalls im offenen System durchgeführt wurde.

7.2.1 Synthese der Eisenverbindungen

Für die Darstellung der Eisenverbindungen wurden äquimolare Mengen an $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und den Erdalkalimetalldiphosphaten $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ zusammen mit 5-10 mg FeP und 130 mg Iod für 10 d bei 950 °C isotherm in geschlossenen Quarzglasampullen getempert.



Gl. 7.2

Tabelle 7.3 Ausgewählte Experimente zur Darstellung von $MFeP_2O_7$ ($M = Ca, Sr, Ba$).

Nr.	Edukte [mg, mmol]	Verhältnis M : Fe (ohne FeP)	Iod [mg]	Temp [°C]	Dauer [d]	Bodenkörper (nach Guinier- aufnahmen)
AD1	$Ca_2P_2O_7$ (254,2; 1,00)	1 : 1	130,4	900	10	$CaFeP_2O_7$
	$Fe_2P_2O_7$ (285,8; 1,00)					beige
	FeP (9,9; 0,11)					
AD10	$Sr_2P_2O_7$ (349,1; 1,00)	1 : 1	129,5	900	10	$SrFeP_2O_7$
	$Fe_2P_2O_7$ (285,6; 1,00)					beige
	FeP (10,3; 0,12)					
AD3	$Ba_2P_2O_7$ (448,5; 1,00)	1 : 1	133,2	900	10	$BaFeP_2O_7$
	$Fe_2P_2O_7$ (285,5; 1,00)					beige
	FeP (9,9; 0,11)					

Die bereits beim ersten Ansatz erhaltenen einphasigen Proben wurden nach dem Öffnen der Ampullen mit Natronlauge vom anhaftenden Iod gereinigt und im Trockenschrank bei 130 °C getrocknet. Zur Identifizierung wurden von den hellbeigen Proben Guinieraufnahmen angefertigt.

Die Guinieraufnahmen von $SrFeP_2O_7$ konnten anhand von Simulationen [86] identifiziert werden. Die Aufnahmen von $CaFeP_2O_7$ und $BaFeP_2O_7$ zeigten Isotypien mit den bereits länger bekannten Cobaltverbindungen [87, 89]. Da keine hinreichend geeigneten Einkristalle beider Phasen erhalten werden konnten, wurden lediglich die Gitterkonstanten aus Guinieraufnahmen bestimmt.

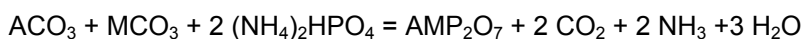
7.2.2 Synthese im offenen System

Als Ausgangsstoffe für die Synthese der Verbindungen AMP_2O_7 ($M = Mn, Co, Cu, Zn$) dienten Carbonate (für Cu und Zn Oxide) und Diammoniumhydrogenphosphat. Dazu wurden äquimolare Mengen an Erdalkalimetall- und Übergangsmetallcarbonat zusammen mit der doppelten Stoffmenge $(NH_4)_2HPO_4$ in einem Mörser innig verrieben. Die Reaktionsmischungen wurden in Halbampullen aus Quarzglas gefüllt und in 50 °C Schritten (Dauer 6-12 h) bis 900 °C erhitzt. Nach 24 h wurden die Proben jeweils aus dem Ofen genommen,

auf Raumtemperatur abgekühlt und erneut gemörsert, um während der gesamten Reaktionsdauer homogene Reaktionsmischungen vorliegen zu haben.

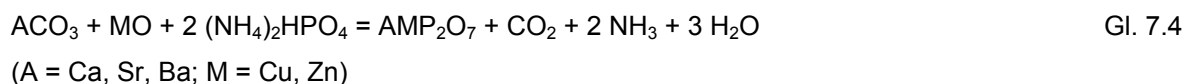
Tabelle 7.4 Experimente zur Darstellung von AMP_2O_7 (A = Ca, Sr, Ba; M = Mg, Mn, Co, Cu, Zn). Alle Experimente wurden von Raumtemperatur in 50 °C-Schritten aufgeheizt. Alle 24 Stunden wurde die Probe gemörsert.

Nr.	Edukte [mg, mmol]	t _{Start} [°C]	t _{Ende} [°C]	Dauer je Temperatur- niveau [h]	Bodenkörper (nach Guinier- aufnahmen)
ADP2	CaCO ₃ (400,4; 4,00) MnCO ₃ ·H ₂ O (531,8; 4,00) (NH ₄) ₂ HPO ₄ (1056,5; 8,00)	25	900	6 bzw. 12	CaMnP ₂ O ₇ blaßrosa
ADP3	CaCO ₃ (400,4; 4,00) CoCO ₃ (475,8; 4,00) (NH ₄) ₂ HPO ₄ (1056,5; 8,00)	25	900	6 bzw. 12	CaCoP ₂ O ₇ violett
ADP4	CaCO ₃ (400,4; 4,00) CuO (318,2; 4,00) (NH ₄) ₂ HPO ₄ (1056,5; 8,00)	25	900	6 bzw. 12	CaCuP ₂ O ₇ blaßblau
ADP5	CaCO ₃ (220,4; 4,00) ZnO (325,5; 4,00) (NH ₄) ₂ HPO ₄ (1056,5; 8,00)	25	900	6 bzw. 12	CaZnP ₂ O ₇ farblos
ADP6	SrCO ₃ (590,5; 4,00) MgCO ₃ (337,3; 4,00) (NH ₄) ₂ HPO ₄ (1056,5; 8,00)	25	900	6 bzw. 12	SrMgP ₂ O ₇ farblos
ADP7	SrCO ₃ (590,5; 4,00) MnCO ₃ ·H ₂ O (531,8; 4,00) (NH ₄) ₂ HPO ₄ (1056,5; 8,00)	25	900	6 bzw. 12	SrMnP ₂ O ₇ blaßrosa
ADP8	SrCO ₃ (590,5; 4,00) CoCO ₃ (475,8; 4,00) (NH ₄) ₂ HPO ₄ (1056,5; 8,00)	25	900	6 bzw. 12	SrCoP ₂ O ₇ violett
ADP9	SrCO ₃ (590,5; 4,00) CuO (318,2; 4,00) (NH ₄) ₂ HPO ₄ (1056,5; 8,00)	25	900	6 bzw. 12	SrCuP ₂ O ₇ blaßblau
ADP10	SrCO ₃ (590,5; 4,00) ZnO (325,5; 4,00) (NH ₄) ₂ HPO ₄ (1056,5; 8,00)	25	900	6 bzw. 12	SrZnP ₂ O ₇ farblos
ADP11	BaCO ₃ (789,4; 4,00) MgCO ₃ (337,3; 4,00) (NH ₄) ₂ HPO ₄ (1056,5; 8,00)	25	900	6 bzw. 12	BaMgP ₂ O ₇ farblos
ADP12	BaCO ₃ (789,4; 4,00) MnCO ₃ ·H ₂ O (531,8; 4,00) (NH ₄) ₂ HPO ₄ (1056,5; 8,00)	25	900	6 bzw. 12	BaMnP ₂ O ₇ blaßrosa
ADP13	BaCO ₃ (789,4; 4,00) CoCO ₃ (475,8; 4,00) (NH ₄) ₂ HPO ₄ (1056,5; 8,00)	25	900	6 bzw. 12	BaCoP ₂ O ₇ violett
ADP14	BaCO ₃ (789,4; 4,00) CuO (318,2; 4,00) (NH ₄) ₂ HPO ₄ (1056,5; 8,00)	25	900	6 bzw. 12	BaMnP ₂ O ₇ blaßblau
ADP15	BaCO ₃ (789,4; 4,00) ZnO (325,5; 4,00) (NH ₄) ₂ HPO ₄ (1056,5; 8,00)	25	900	6 bzw. 12	BaMnP ₂ O ₇ farblos



Gl. 7.3

(A = Ca, Sr, Ba; M = Ca, Mn, Co)



Die Mischkristallreihe $\text{BaCu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$ wurde analog dargestellt (s. Tabelle 7.5):

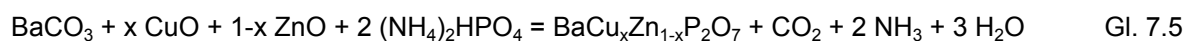
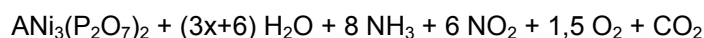
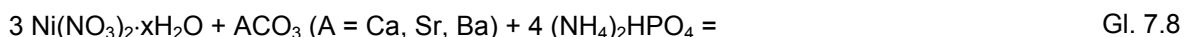
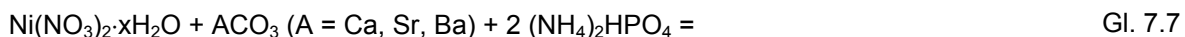


Tabelle 7.5 Experimente zur Darstellung der Mischkristallreihe $\text{Ba}(\text{Cu,Zn})\text{P}_2\text{O}_7$.

Alle Gemenge wurden von Raumtemperatur in 50 °C-Schritten aufgeheizt. Alle 24 Stunden wurde die Probe gemörsert.

Nr.	Edukte [mg, mmol]	t _{Start} [°C]	t _{Ende} [°C]	Dauer je Temperatur -niveau [h]	Bodenkörper (nach Guinier- aufnahmen)
ADP16	BaCO ₃ (197,4; 1,00) CuO (63,8; 0,80) ZnO (16,3; 0,20) (NH ₄) ₂ HPO ₄ (264,1; 1,00)	25	900	6 bzw. 12	BaCu _{0,8} Zn _{0,2} P ₂ O ₇ blaßblau
ADP17	BaCO ₃ (197,4; 1,00) CuO (47,6; 0,60) ZnO (32,0; 0,20) (NH ₄) ₂ HPO ₄ (264,0; 1,00)	25	900	6 bzw. 12	BaCu _{0,6} Zn _{0,4} P ₂ O ₇ blaßblau
ADP18	BaCO ₃ (197,5; 1,00) CuO (31,9; 0,40) ZnO (48,5; 0,60) (NH ₄) ₂ HPO ₄ (264,4; 1,00)	25	900	6 bzw. 12	BaCu _{0,4} Zn _{0,6} P ₂ O ₇ blaßblau
ADP19	BaCO ₃ (197,3; 1,00) CuO (16,0; 0,20) ZnO (65,6; 0,80) (NH ₄) ₂ HPO ₄ (264,1; 1,00)	25	900	6 bzw. 12	BaCu _{0,2} Zn _{0,8} P ₂ O ₇ blaßblau

Zur Darstellung der Nickelverbindungen SrNiP_2O_7 , BaNiP_2O_7 , $\text{CaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ und $\text{BaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ wurden zunächst Nickelpulver, Erdalkalimetallcarbonat und Diammoniumhydrogenphosphat in Salpetersäure aufgelöst. Die erhaltene Lösung wurde zur Trockene eingedampft, der Rückstand verrieben und bei 600 °C, 800 °C, 1000 °C und schließlich bei 1100 °C für jeweils 24 h im Ofen getempert. Vor jeder Temperaturerhöhung wurden die Proben erneut durch Verreiben homogenisiert. CaNiP_2O_7 konnte weder auf trockenem Wege noch durch Auflösen der Edukte in Salpetersäure erhalten werden. Es entstand in allen Fällen (ca. 10 Experimente) $\text{CaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Andere Reaktionsprodukte konnten nicht nachgewiesen werden.



Nach dem Abkühlen wurden die erhaltenen Phasen nochmals verrieben und die Reinheit mittels Guinieraufnahmen überprüft (s. Anhang C). Alle erhaltenen Proben waren phasenrein. Genaue Einwaagen finden sich in Tabelle 7.6.

Tabelle 7.6 Experimente zur Darstellung der Nickelverbindungen SrNiP_2O_7 , BaNiP_2O_7 , $\text{CaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ und $\text{BaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

Nr.	Edukte [mg, mmol]	t _{Start} [°C]	t _{Ende} [°C]	Dauer je Temperatur -niveau [h]	Bodenkörper (nach Guinier- aufnahmen)
ADP21	SrCO ₃ (1476,3; 10,00) Ni (587,0; 10,00) (NH ₄) ₂ HPO ₄ (2641,1; 20,00)	600	1100	24	SrNiP ₂ O ₇ rot-orange
ADP22	BaCO ₃ (1973,5; 10,00) Ni (587,0; 10,00) (NH ₄) ₂ HPO ₄ (2641,1; 20,00)	600	1100	24	BaNiP ₂ O ₇ orange
ADP23	CaCO ₃ (197,4; 5,00) Ni (880,5; 15,00) (NH ₄) ₂ HPO ₄ (2641,1; 20,00)	600	1100	24	CaNi ₃ (P ₂ O ₇) ₂ gelbgrün
ADP24	SrCO ₃ (738,2; 5,00) Ni (880,5; 15,00) (NH ₄) ₂ HPO ₄ (2641,1; 20,00)	600	1100	24	SrNi ₃ (P ₂ O ₇) ₂ zitronengelb
ADP25	BaCO ₃ (986,7; 5,00) Ni (880,5; 15,00) (NH ₄) ₂ HPO ₄ (2641,1; 20,00)	600	1100	24	BaNi ₃ (P ₂ O ₇) ₂ gelb-orange

7.3 Bestimmung der Gitterkonstanten pulverförmiger Proben

Von den im vorangegangenen Abschnitt dargestellten Phasen, konnten einige erstmalig synthetisiert werden. Zu deren weiterer Charakterisierung wurden aus Guinieraufnahmen die Gitterkonstanten bestimmt. Dazu wurden die Beugungsdiagramme auf einem Guinier-Viewer (Fa. Nonius, Delft) ausgemessen und die Reflexe mit dem Programm SOS1 anhand des internen Standards α -Quarz korrigiert. Die Reflexlagen wurden anhand der Simulationen der isotypen Chrom- bzw. Cobaltverbindungen indiziert und mit dem Programm SOS2 die Gitterkonstanten berechnet. Tabellarische Aufstellungen der gemessenen

Reflexlagen und Zuordnungen für die definierten Verbindungen finden sich im Anhang D, die entsprechenden Tabellen für die Mischkristallreihe $\text{Ba}(\text{Zn,Cu})\text{P}_2\text{O}_7$ im Anhang B.

CaFeP_2O_7 kristallisiert isotyp zu CaCrP_2O_7 . Dagegen gehört CaZnP_2O_7 genau wie alle neuen Phasen SrMP_2O_7 zur $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -Strukturfamilie. Die Gitterkonstanten nehmen dabei von Ca bis zu Zn den erwarteten Verlauf.

Tabelle 7.7 Gitterkonstanten neuer Phasen AMP_2O_7 aus Guinieraufnahmen

Verbindung	Anzahl der Reflexe		kristallographische Daten		
	gemessen	indiziert			
CaFeP_2O_7	41	35	$a = 657,1(2)$ $\alpha = 66,91(3)^\circ$	P-1, $Z = 2$ $b = 654,3(2)$ $\beta = 82,74(4)^\circ$	$c = 655,8(4)$ $\gamma = 87,24(3)^\circ$
CaZnP_2O_7	36	35	$a = 517,5(2)$	$P2_1/n$, $Z = 4$ $b = 806,9(2)$ $\beta = 90,93(3)^\circ$	$c = 1258,5(4)$
SrCaP_2O_7	48	40	$a = 538,7(2)$	$P2_1/n$, $Z = 4$ $b = 872,5(3)$ $\beta = 90,22(3)^\circ$	$c = 1285,1(2)$
SrMnP_2O_7	31	29	$a = 537,8(2)$	$P2_1/n$, $Z = 4$ $b = 842,4(2)$ $\beta = 90,23(3)^\circ$	$c = 1277,0(3)$
SrFeP_2O_7	37	21	$a = 535,9(5)$	$P2_1/n$, $Z = 4$ $b = 826,2(4)$ $\beta = 90,44(8)^\circ$	$c = 1268,6(7)$
SrZnP_2O_7	41	36	$a = 530,9(2)$	$P2_1/n$, $Z = 4$ $b = 822,5(2)$ $\beta = 90,22(3)^\circ$	$c = 1249,9(6)$
BaFeP_2O_7	55	36	$a = 539,1(1)$ $\alpha = 102,32(3)^\circ$	P-1, $Z = 2$ $b = 760,0(2)$ $\beta = 86,10(4)^\circ$	$c = 717,4(2)$ $\gamma = 88,70(2)^\circ$
$\text{BaCu}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{P}_2\text{O}_7$	24	24	$a = 734,7(6)$ $\alpha = 91,19(6)^\circ$	P-1, $Z = 2$ $b = 758,1(6)$ $\beta = 95,34(6)^\circ$	$c = 524,2(3)$ $\gamma = 102,87(7)^\circ$
$\text{BaCu}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{P}_2\text{O}_7$	35	32	$a = 734,6(4)$ $\alpha = 91,38(5)^\circ$	P-1, $Z = 2$ $b = 758,1(3)$ $\beta = 94,93(4)^\circ$	$c = 525,9(3)$ $\gamma = 102,80(4)^\circ$
$\text{BaCu}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{P}_2\text{O}_7$	33	29	$a = 734,1(4)$ $\alpha = 91,57(4)^\circ$	P-1, $Z = 2$ $b = 759,4(4)$ $\beta = 94,75(5)^\circ$	$c = 529,3(2)$ $\gamma = 102,68(6)^\circ$
$\text{BaCu}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{P}_2\text{O}_7$	21	20	$a = 732,0(6)$ $\alpha = 91,75(7)^\circ$	P-1, $Z = 2$ $b = 758,6(4)$ $\beta = 94,32(8)^\circ$	$c = 530,3(3)$ $\gamma = 102,66(7)^\circ$

Die Mischkristallreihe $\text{Ba}(\text{Zn,Cu})\text{P}_2\text{O}_7$ kristallisiert genau wie ihre Randphasen BaCuP_2O_7 und BaZnP_2O_7 triklin. Alle drei Gitterkonstanten und Winkel ändern sich dabei im Rahmen der Fehlergrenzen der Bestimmungsmethode linear zwischen den Werten der Randphasen (s. Abbildung 7.1).

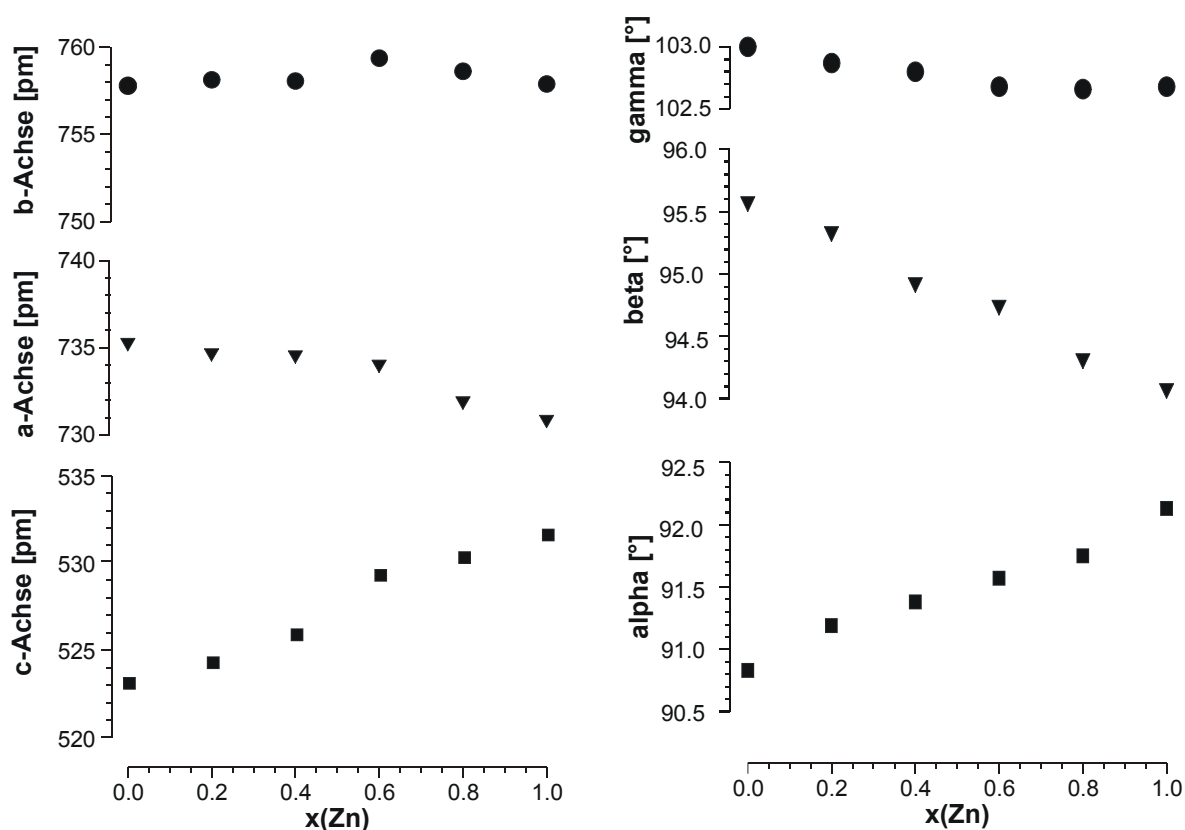


Abbildung 7.1 Änderung der Gitterkonstanten innerhalb der Mischkristallreihe $\text{Ba}(\text{Zn,Cu})\text{P}_2\text{O}_7$.

Die Mischkristallreihe wurde synthetisiert, um das Auftreten einer schwachen Bande im Remissionsspektrum von BaCuP_2O_7 zwischen 20000 cm^{-1} und 25000 cm^{-1} zu klären (s. 7.6).

Alle aus Einkristalldaten verfeinerten Strukturen der Reihe SrMP_2O_7 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Cr} - \text{Zn}, \text{Cd}$) zeigen eine 5-fache Koordination des einzigen unabhängigen in der Struktur vorhandenen Übergangsmetallkations. Dabei liegen bei allen Phasen vier Sauerstoffatome des $[\text{MO}_5]$ -Polyeders nahezu quadratisch in einer Ebene, das fünfte Sauerstoffatom bildet die Spitze einer quadratischen Pyramide. In der Struktur sind diese Pyramiden nahezu parallel der kristallographischen a-Achse gestapelt ($\varphi = 8,42^\circ$ in SrCrP_2O_7). In Abbildung 7.2 sind die Gitterkonstanten aller Verbindungen abgetragen. Es fällt auf, daß die besondere Stereochemie von Cr^{2+} und Cu^{2+} , resultierend aus dem Jahn-Teller-Effekt, im Vergleich zu den anderen Phasen zu einer Verlängerung der kristallographischen a-Achse führt. Gleichzeitig nähern sich bei beiden Phasen die vier Sauerstoffatome in der Ebene dem zentralen Ion an, was mit der Abnahme der Gitterkonstanten b und c sichtbar wird. Auch bei SrFeP_2O_7 , das mit Fe^{2+} ein Ion mit einem Jahn-Teller-Effekt zweiter

Ordnung beinhaltet, zeigt den gleichen, wenn auch deutlich schwächer ausgeprägten Effekt.

Betrachtet man ausschließlich das Zellvolumen, so ist der Verlauf direkt mit den aus der Literatur bekannten Ionenradien der 3d-Metalle korrelierbar [58]. Die unterschiedliche Veränderung der drei Achsen ist jedoch durch den anisotropen Einfluß des Übergangsmetallions mit unterschiedlicher Anzahl von nichtbindenden d-Elektronen zu verstehen.

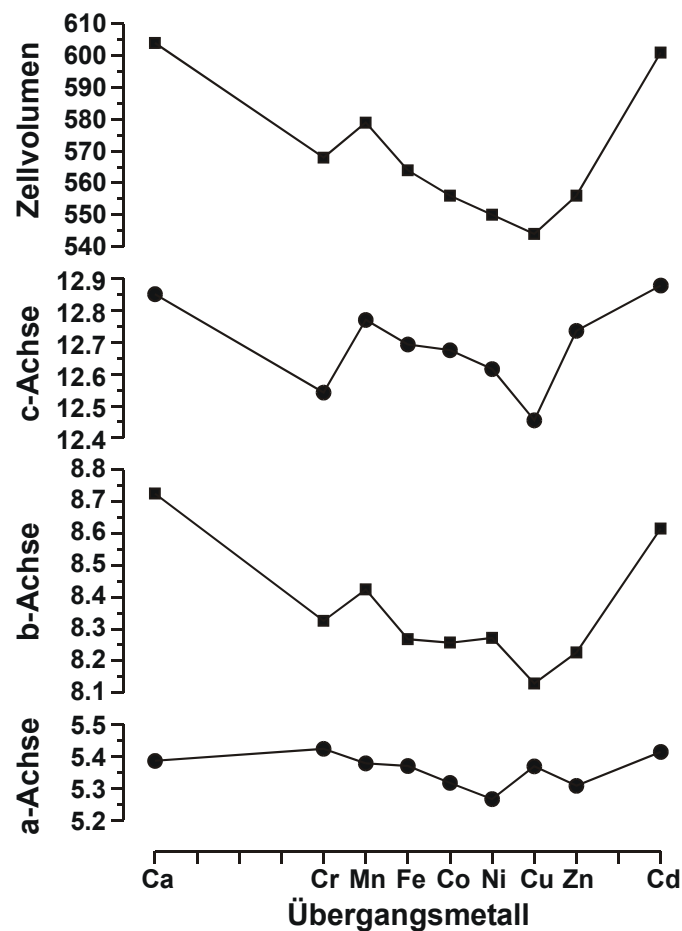


Abbildung 7.2 Die Zellkonstanten der Diphosphate SrMP_2O_7 ($M = \text{Ca}, \text{Cr} - \text{Zn}, \text{Cd}$).

7.4 Synthese und Strukturbestimmung von SrNiP_2O_7 und $\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Beide Verbindungen konnten erstmalig von El-Bali synthetisiert werden. In gemeinsamer Arbeit wurden die Synthesen optimiert. Einkristalle beider Phasen wurden in den USA von C. Day und A. Lachgar an der Wake Forest University in North Carolina untersucht. Die Qualität des Datensatzes von SrNiP_2O_7 machte eine erneute Messung notwendig, die in Gießen vorgenommen wurde. Die Ergebnisse sind in [134] veröffentlicht.

7.4.1 Synthese der Einkristalle

Für die Synthese der Einkristalle wurde nicht das Verfahren angewandt, das zur Darstellung der Pulver benutzt wurde. Eine Mischung aus SrCO_3 (4,4288 g, 30 mmol), NiO (2,2410 g, 30 mmol) und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (7,9233 g, 60 mmol) wurde in einem Mörser sorgfältig verrieben und in einen Porzellantiegel gegeben. Die Probe wurde zunächst auf 900 °C erhitzt, um NH_3 , H_2O und CO_2 auszutreiben. Das erhaltene Zwischenprodukt wurde in einen Platintiegel überführt und bei 1200 °C aufgeschmolzen. Nach langsamem Abkühlen (Abkühlrate 10 °/h) auf 500 °C wurde die Probe auf Raumtemperatur abgeschreckt. Im Produkt konnten orangerote Kristalle von SrNiP_2O_7 und gelbgrüne Kristalle von $\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ gefunden werden.

7.4.2 Einkristalluntersuchungen

Von beiden Substanzen wurden geeignete Einkristalle ausgesucht und ein Datensatz gemessen. $\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ wurde an einem Vierkreisdiffraktometer gemessen, die Absorptionskorrektur erfolgte empirisch mittels psi-scans. SrNiP_2O_7 wurde am IPDS (Fa. Stoe) gemessen, die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch mittels HABITUS [45].

Für die Strukturlösung und Verfeinerung wurden in beiden Fällen als Startlagen die Atompositionen isotyper Verbindungen eingesetzt. Für $\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ diente $\text{CaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [95] als Vorlage, bei SrNiP_2O_7 wurde SrCrP_2O_7 verwendet. Die anschließenden Verfeinerungen verliefen ohne Probleme. Die Angaben zur

Datensammlung und Strukturverfeinerungen finden sich in Tabelle 7.10, die Strukturbeschreibungen in den folgenden Abschnitten.

7.4.3 Die Struktur von SrNiP_2O_7

SrNiP_2O_7 ist isotyp zu allen anderen Verbindungen SrMP_2O_7 [86, 88, 92]. Eine ausführliche Diskussion der strukturellen Merkmale, d.h. das Koordinationsverhalten und Verknüpfungen der Polyeder untereinander, ist bereits in Abschnitt 6.3.4 bei der Beschreibung der Struktur von SrCrP_2O_7 gegeben.

Tabelle 7.8 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für SrNiP_2O_7 .

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}} [10^6 \text{ pm}^2]^{\text{a})}$
Sr	0,28354(6)	0,34289(4)	0,28098(3)	0,0079(2)
Ni	0,81377(9)	0,14740(5)	0,11300(4)	0,0063(2)
P1	0,7511(2)	0,5374(1)	0,16305(7)	0,0052(2)
P2	0,3122(2)	0,1969(1)	0,98233(7)	0,0057(2)
O1	0,6782(5)	0,3617(3)	0,1511(2)	0,0082(5)
O2	0,6723(5)	0,4026(3)	0,3988(2)	0,0099(5)
O3	0,9457(5)	0,1212(3)	0,2668(2)	0,0078(5)
O4	0,7661(5)	0,1171(4)	0,4518(2)	0,0088(5)
O5	0,4849(5)	0,0641(3)	0,2939(2)	0,0119(5)
O6	0,0963(5)	0,3346(3)	0,4789(2)	0,0083(5)
O7	0,1952(5)	0,1808(3)	0,0911(2)	0,0086(5)

Tabelle 7.9 SrNiP_2O_7 . Interatomare Abstände [pm] in den Polyedern $[\text{SrO}_9]$, $[\text{NiO}_5]$ und $[\text{PO}_4]$. Standardabweichungen in Klammern.

[SrO ₉]		[NiO ₅]		[P1O ₄]		[P2O ₄]	
Sr-O5	249,5(3)	Ni-O1	197,1(2)	P1-O5	150,7(2)	P2-O7	151,2(3)
Sr-O5	254,2(3)	Ni-O2	203,1(3)	P1-O1	151,0(2)	P2-O6	152,0(3)
Sr-O3	256,1(3)	Ni-O6	204,4(3)	P1-O3	153,1(3)	P2-O2	152,4(2)
Sr-O2	257,4(2)	Ni-O7	204,8(2)	P1-O4	159,4(3)	P2-O4	160,4(3)
Sr-O1	265,8(3)	Ni-O3	207,0(3)				
Sr-O6	268,9(3)	Ni-O5 ¹	295,2(3)				
Sr-O3	277,5(3)						
Sr-O7	278,2(3)						
Sr-O7	322,8(3)						
Sr-O1 ¹	358,3(3)						

¹) Nächstes Atom, das nicht zur Koordinationssphäre des Kations gerechnet wird.

Tabelle 7.10 Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von SrNiP_2O_7 und $\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

I. Kristallographische Daten		
Formel	SrNiP_2O_7	$\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/c$
Gitterparameter	$a = 526,91(5) \text{ pm}$	$a = 740,92(9) \text{ pm}$
(aus Einkristall-	$b = 826,74(8) \text{ pm}$	$b = 765,94(8) \text{ pm}$
untersuchungen)	$c = 1261,4(1) \text{ pm}$	$c = 944,7(1) \text{ pm}$
	$\beta = 90,246(9)^\circ$	$\beta = 112,216(9)^\circ$
Z; μ	4; $13,698 \text{ cm}^{-1}$	2, $11,688 \text{ cm}^{-1}$
$V(10^6 \text{ pm}^3)$:	549,48(9)	496,3(1)
Dichte _{rön}	$3,871 \text{ g/cm}^3$	$4,093 \text{ g/cm}^3$
Farbe	orangerot	gelbgrün
Molgewicht	320,27	611,63
II. Intensitätsmessungen		
Temperatur [K]	293(2)	293(2)
Wellenlänge (MoK α)	71,073 pm	71,073 pm
Meßbereich θ	$2,95^\circ - 28,00^\circ$	$2,97 - 31,84^\circ$
Absorptionskorrektur	numerisch / HABITUS [45]	empirisch
Anzahl der Reflexe		
gemessen	4748	2288
unabhängig	1184	1484
$h_{\min}-h_{\max}$	-6 – 6	-1 – 10
$k_{\min}-k_{\max}$	-10 – 10	-11 – 1
$l_{\min}-l_{\max}$	-15 – 16	-14 – 13
III. Verfeinerung		
benutztes Programm	SHELX-97 [44]	SHELX-97 [44]
Unabhängige Parameter	101	104
Gütefaktoren $R_1^{\text{a)}$	0,027	0,027
$wR_2^{\text{b)}$	0,068	0,063
Wichtungsschema	$A = 0,0555$	$A = 0,0403$
	$B = 0,0000$	$B = 0,0000$

a) $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$, $F^2 > 2\sigma(F^2)$.

b) Wichtungsschema $w = 1/[\sigma^2(F^2) + (AP)^2 + BP]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.

Die Atompositionen und isotropen Auslenkungsparameter finden sich in Tabelle 7.8. Die Abstände innerhalb der Koordinationspolyeder in Tabelle 7.9. Im Anhang G sind die anisotropen Auslenkungsparameter verzeichnet. Der auffälligste Unterschied zwischen SrNiP_2O_7 und SrCrP_2O_7 liegt in der Geometrie

des Koordinationspolyeders $[\text{MO}_5]$. Während sowohl das $[\text{SrO}_9]$ -Polyeder ($249,5 \text{ pm} \leq d_{\text{Sr-O}} \leq 322,8 \text{ pm}$) wie auch die Diphosphatgruppe ($150,7 \text{ pm} \leq d_{\text{P-O}} \leq 160,4 \text{ pm}$) nur unwesentlich deformiert sind, ist die Verzerrung des $[\text{MO}_5]$ -Polyeders auffällig. In SrCrP_2O_7 liegt eine 4+1-Koordination vor, in der das zentrale Cr^{2+} nicht im Zentrum der 5 Liganden liegt, sondern deutlich zur Basisfläche der quadratischen Pyramide hin verschoben ist. In SrNiP_2O_7 ist das Ni^{2+} fast im Zentrum der 5 Sauerstoffatome zu finden (Abbildung 7.3) ($197,1 \text{ pm} \leq d_{\text{Ni-O}} \leq 207,0 \text{ pm}$), so daß die Koordination auch als trigonal-bipyramidal verstanden werden könnte. Eine vergleichende Betrachtung aller Koordinationspolyeder der Verbindungen SrMP_2O_7 findet sich in Abschnitt 7.3.

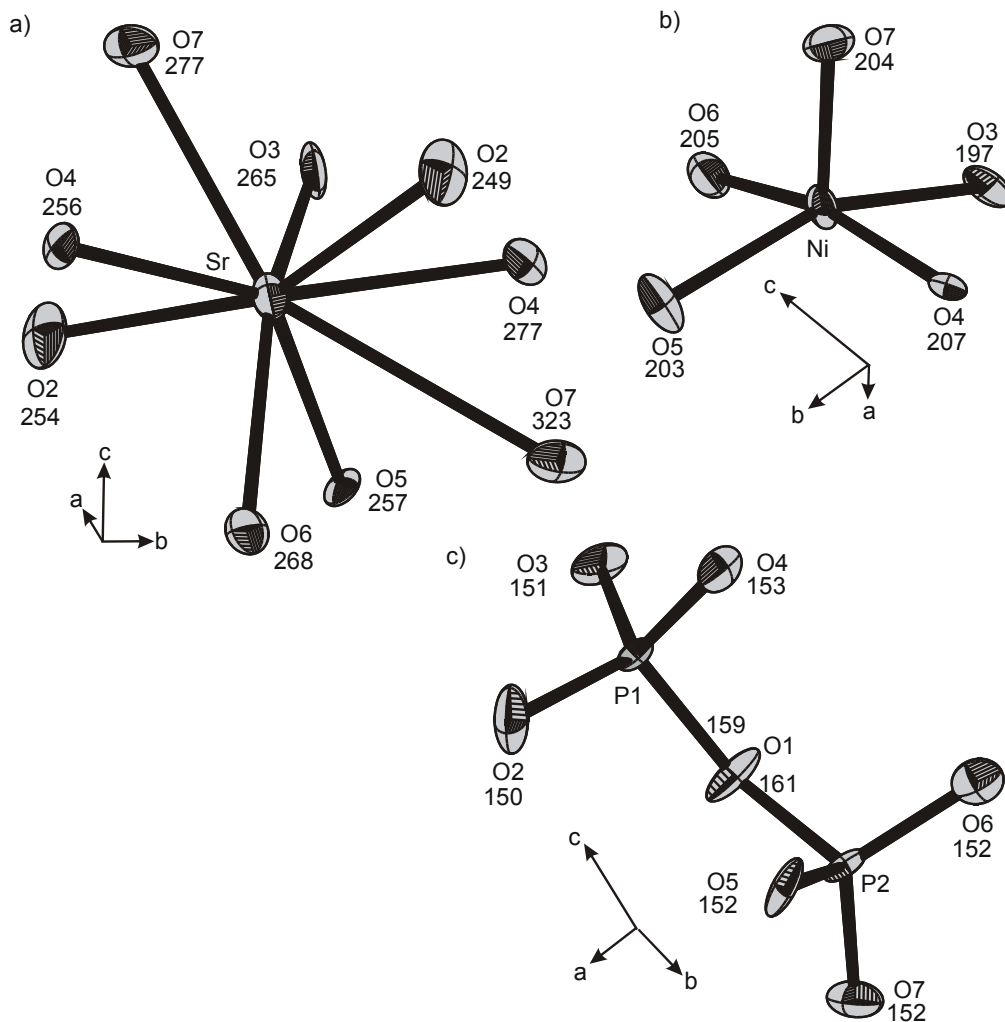


Abbildung 7.3 SrNiP_2O_7 . Ortep-Plots der Polyeder a) $[\text{SrO}_9]$, b) $[\text{NiO}_5]$ und c) $[\text{P}_2\text{O}_7]$.

7.4.4 Die Struktur von $\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

In der Struktur von $\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ finden sich 2 Übergangsmetalllagen (s. Tabelle 7.11), auf denen Nickel von je 6 Sauerstoffatomen umgeben ist. Die mittleren Abstände $d_{\text{Ni-O}}$ in beiden $[\text{MO}_6]$ -Polyedern betragen 209,1 pm bzw. 207,4 pm (s. Tabelle 7.12).

Tabelle 7.11 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}} [10^6 \text{ pm}^2]^{\text{a)}$
Sr	0,5000	0,0000	0,0000	0,0070(1)
Ni1	0,18413(5)	0,62595(5)	0,02554(4)	0,0049(1)
Ni2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0044(1)
P1	0,88817(9)	0,70383(9)	0,19365(7)	0,0038(1)
P2	0,6027(1)	0,44108(9)	0,20091(7)	0,0040(1)
O1	0,3978(3)	0,4787(3)	0,1923(2)	0,0072(4)
O2	0,0017(3)	0,2106(3)	0,1339(2)	0,0062(3)
O3	0,9739(3)	0,5750(3)	0,1130(2)	0,0059(3)
O4	0,6804(3)	0,6295(3)	0,1776(2)	0,0068(3)
O5	0,6245(3)	0,3185(3)	0,0830(2)	0,0068(3)
O6	0,2684(3)	0,8822(3)	0,1352(2)	0,0057(3)
O7	0,8447(3)	0,8766(3)	0,1110(2)	0,0066(3)

a) $U_{\text{eq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$.

Tabelle 7.12 $\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Interatomare Abstände [pm] in den Polyedern $[\text{SrO}_8]$, $[\text{NiO}_6]$ und $[\text{PO}_4]$. Standardabweichungen in Klammern.

	[SrO₈]		[Ni1O₆]		[Ni2O₆]		[P1O₄]		[P2O₄]
Sr-O7	254,8(2)	Ni1-O2	204,1(2)	Ni2-O2	204,7(2)	P1-O7	150,8(2)	P2-O5	151,1(2)
Sr-O7	254,8(2)	Ni1-O3	205,8(2)	Ni2-O2	204,7(2)	P1-O2	152,3(2)	P2-O1	151,7(2)
Sr-O5	262,1(2)	Ni1-O3	207,2(2)	Ni2-O7	205,7(2)	P1-O3	152,5(2)	P2-O6	154,7(2)
Sr-O5	262,1(2)	Ni1-O5	208,4(2)	Ni2-O7	205,7(2)	P1-O4	159,4(2)	P2-O4	159,9(2)
Sr-O6	265,9(2)	Ni1-O1	209,1(2)	Ni2-O6	211,7(2)				
Sr-O6	265,9(2)	Ni1-O6	219,7(2)	Ni2-O6	211,7(2)				
Sr-O1	271,8(2)	Ni1-O4 ¹⁾	315,9(2)	Ni2-O4 ¹⁾	322,7(2)				
Sr-O1	271,8(2)								
Sr-O4 ¹⁾	331,1(2)								

¹⁾ Nächstes Atom, das nicht zur Koordinationssphäre des Kations gerechnet wird.

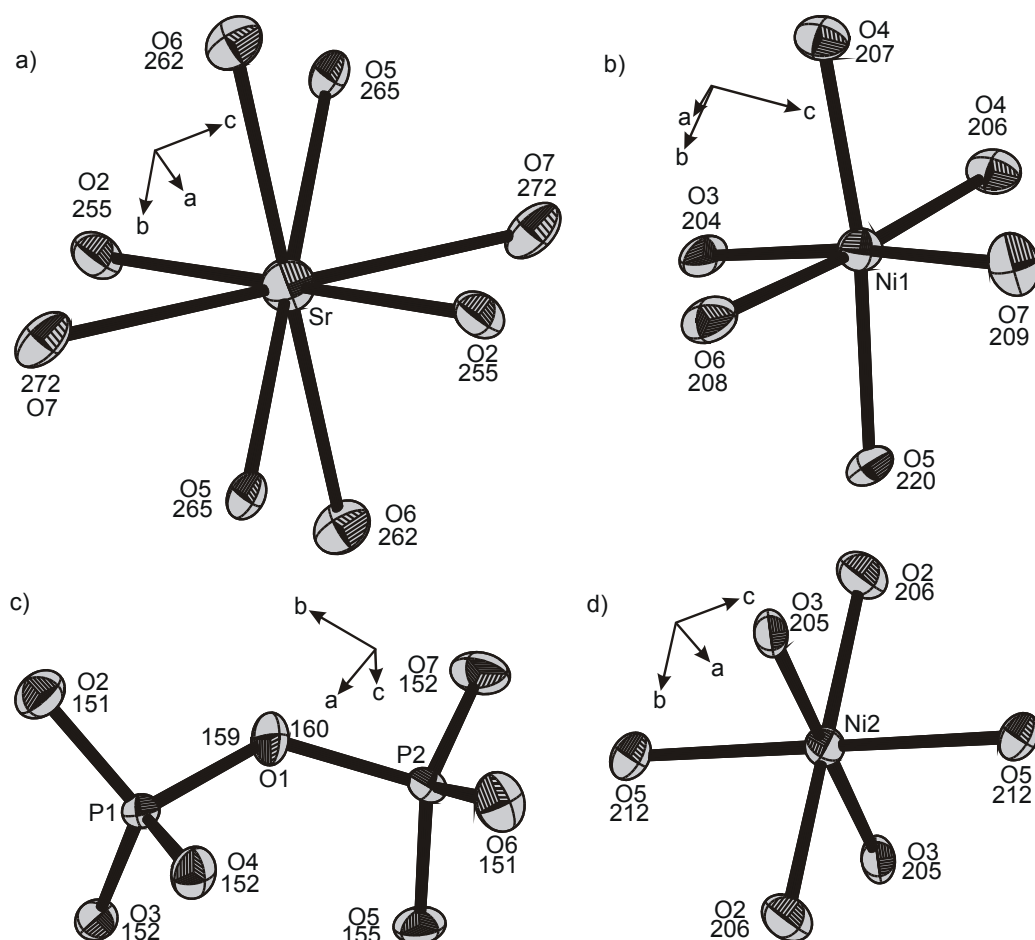


Abbildung 7.4 $\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Ortep-Plots der Polyeder a) $[\text{SrO}_8]$, b) $[\text{Ni}_1\text{O}_6]$, c) $[\text{Ni}_2\text{O}_6]$ und d) $[\text{P}_2\text{O}_7]$.

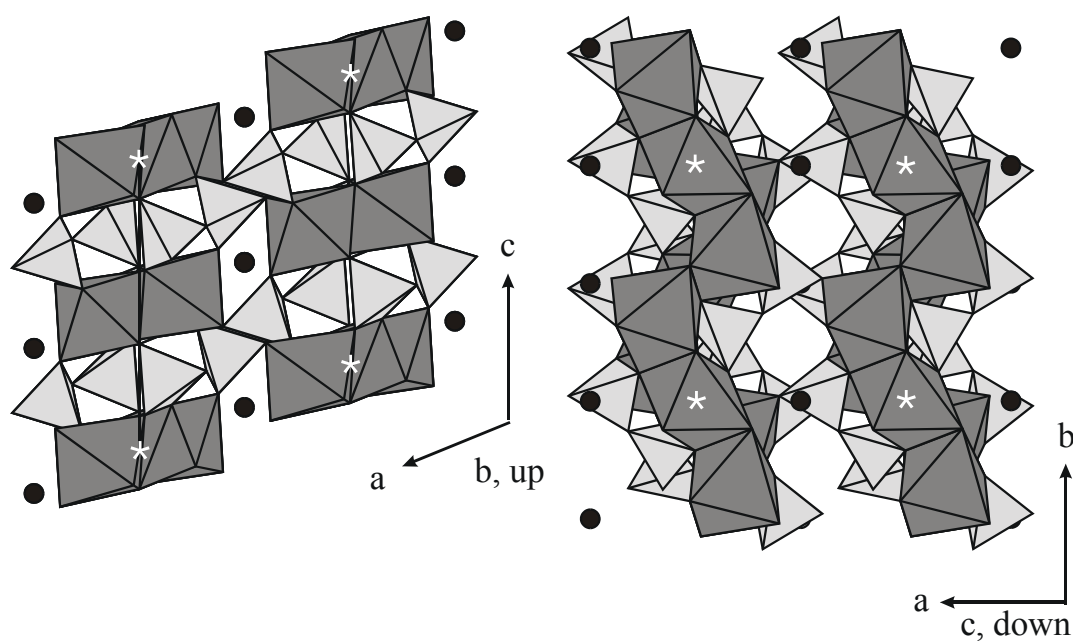


Abbildung 7.5 Die Kristallstruktur von $\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ projiziert entlang der a- und der b-Achse. Hellgrau: $[\text{PO}_4]$, dunkelgrau $[\text{NiO}_6]$, schwarze Kreise: Sr.

Damit liegen diese Abstände im Bereich anderer, aus weiteren Phosphaten bekannter $[\text{MO}_6]$ -Polyeder ($\alpha\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$: 207,7 pm [136], $\sigma\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$: 209,8 pm [137], $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$: 207,8 pm, 209,1 pm [138], $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$: 204,5 pm, 206,7 pm [139], $\text{NiP}_4\text{O}_{11}$: 204,0 pm [140]). Strontium ist im Gegensatz zur Koordination in SrNiP_2O_7 von acht Sauerstoffatomen umgeben. Die Abstände ($254,8 \text{ pm} \leq d_{\text{Sr-O}} \leq 271,8 \text{ pm}$) variieren weniger als in SrNiP_2O_7 . Die Abstände und Winkel innerhalb der Diphosphatgruppe entsprechen den von anderen Diphosphaten bekannten Werten ($150,8 \text{ pm} \leq d_{\text{P-O}} \leq 159,9 \text{ pm}$, $\angle_{(\text{P,O,P})} = 134,0^\circ$) [136, 137]. Die $[\text{NiO}_6]$ -Einheiten sind über gemeinsame Kanten verknüpft und bilden unendlich lange Ketten entlang der kristallographischen b-Achse (s. Abbildung 7.5). Diese Ketten werden von den $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Einheiten zu einem Netzwerk verknüpft. In den entstehenden Zwischenräumen liegen die Sr^{2+} -Ionen.

7.5 Synthese und Strukturbestimmung von $\text{SrMn}_2(\text{PO}_4)_2$

Bei der Suche nach neuen Verbindungen der Zusammensetzung $\text{SrM}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ konnten aus einem Ansatz blaßrosa Kristalle gewonnen werden. Nachdem der Datensatz aufgenommen und ausgewertet war, gelang auf der Grundlage der Formel $\text{SrMn}_2(\text{PO}_4)_2$ auch die gezielte Synthese von Einkristallen. Die Synthese pulverförmiger Proben ergab zwei verschiedenfarbige Substanzen mit identischen Guinierdiagrammen.

7.5.1 Synthese von Pulvern und Einkristallen

Stöchiometrische Mengen an $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ wurden gemeinsam in destilliertem Wasser gelöst und auf einem Heizrührer bis zur Trockene eingedampft. Der erhaltene Bodenkörper wurde anschließend bei 873 K für 6 Stunden und bei 1173 K für 24 Stunden getempert. Das so erhaltene Pulver war phasenrein. Eine Probe des Pulvers wurde bei 1373 K aufgeschmolzen und mit einer Abkühlrate von $10^\circ/\text{h}$ bis auf 873 K abgekühlt. Nach dem anschließenden schnellen Abkühlen auf Raumtemperatur konnten aus der erstarrten Schmelze Einkristalle isoliert werden. Verwendet man andere Edukte als Manganquelle (Mangan(II)-nitrat, Mangan(II)-chlorid), so wird die Reinheit und

die blaßrosa Farbe des erhaltenen Produkts nicht beeinflußt. Setzt man dagegen MnO_2 als Edukt ein, so erhält man unter identischen Reaktionsbedingungen, auch nach dem Schmelzen, einen gelben Bodenkörper mit dem gleichen Guinierdiagramm.

Die Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse wurden aus einem Ansatz gewonnen, der das Produkt $\text{SrMn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ als Ziel hatte. Unter identischen Versuchsbedingungen entstehen blaßrosa Kristalle, die als $\text{SrMn}_2(\text{PO}_4)_2$ identifiziert wurden, und farblose Kristalle, die bisher nicht weiter untersucht worden sind. $\text{SrMn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ist bis heute nicht bekannt.

7.5.2 Einkristalluntersuchungen

Geeignete Einkristalle von $\text{SrMn}_2(\text{PO}_4)_2$ wurden aus der erstarrten Schmelze ausgesucht und auf einem Vierkreisdiffraktometer vermessen. Die Strukturverfeinerung mit allen anisotropen Auslenkungsparametern wurde mit dem Programm SHELXL-97 [44] durchgeführt. Während der Verfeinerung der Struktur stellte sich heraus, daß es sich bei dem Kristall um einen pseudomeroedrischen Zwilling handelte (Matrix $T = -1\ 0\ 0, 0\ -1\ -1, 0\ 0\ -1$). Unter Berücksichtigung dieser Matrix für die weitere Verfeinerung verbesserte sich das Ergebnis deutlich. Die Absorptionskorrektur wurde empirisch mittels psi-scans durchgeführt. Die Daten zur Messung und Strukturverfeinerung sind in Tabelle 7.13 zusammengefasst.

7.5.3 Die Struktur von $\text{SrMn}_2(\text{PO}_4)_2$

Die Struktur von $\text{SrMn}_2(\text{PO}_4)_2$ enthält vier unabhängige Mn^{2+} -Ionen, die alle verzerrt oktaedrisch koordiniert sind (s. Tabelle 7.14). Das Polyeder $[\text{Mn}4\text{O}_6]$ zeigt einen sehr langen Abstand zum 6. Sauerstoffatom ($d_{\text{Mn-O}} = 309,5\text{ pm}$) und sollte deshalb besser als quadratisch pyramidal mit einem mittleren Sauerstoffabstand $d_{\text{mean}} = 214,4\text{ pm}$ beschrieben werden (s. Tabelle 7.15). Die mittleren Abstände in den anderen drei Polyedern $[\text{Mn}1\text{O}_6]$, $[\text{Mn}2\text{O}_6]$ und $[\text{Mn}3\text{O}_6]$ betragen $d_1 = 217,8\text{ pm}$, $d_2 = 224,5\text{ pm}$ und $d_3 = 223,5\text{ pm}$. Diese Abstände sind vergleichbar mit den Abständen der Polyeder in anderen Mangan(II)-phosphaten [73, 141].

Tabelle 7.13 Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von $\text{SrMn}_2(\text{PO}_4)_2$.

I. Kristallographische Daten	
Formel	$\text{SrMn}_2(\text{PO}_4)_2$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Gitterparameter	$a = 886,0(6) \text{ pm}$
(aus Einkristall-	$b = 905,4(6) \text{ pm}$
untersuchungen)	$c = 1026,0(7) \text{ pm}$
	$\alpha = 124,27(5)^\circ$
	$\beta = 90,23(5)^\circ$
	$\gamma = 90,26(6)^\circ$
Z; μ	4; $11,951 \text{ cm}^{-1}$
$V(10^6 \text{ pm}^3)$:	680,1(8)
Dichte _{rön}	$3,784 \text{ g/cm}^3$
Farbe	blaßrosa
Molgewicht	442,372
II. Intensitätsmessungen	
Temperatur [K]	293(2)
Wellenlänge (MoK α)	71,073 pm
Meßbereich θ	$2,30^\circ - 33,01^\circ$
Absorptionskorrektur	empirisch / psi-scan
Anzahl der Reflexe	
gemessen	10245
unabhängig	5126
$h_{\min}$ bis $h_{\max}$	-13 bis 13
$k_{\min}$ bis $k_{\max}$	-13 bis 13
$l_{\min}$ bis $l_{\max}$	-15 bis 15
III. Verfeinerung	
benutztes Programm	SHELX-97 [44]
Zwillingsmatrix	$T = -1 \ 0 \ 0, \ 0 \ -1 \ -1, \ 0 \ 0 \ -1$
Unabhängige Parameter	237
Gütefaktoren $R_1^{\text{a)}$	0,0464
$wR_2^{\text{b)}$	0,1118
Wichtungsschema	$A = 0,0536$
	$B = 9,0714$

a) $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$, $F^2 > 2\sigma(F^2)$.

b) Wichtungsschema $w = 1/\left[\sigma^2(F^2) + (AP)^2 + BP\right]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.

Tabelle 7.14 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}} [10^6 \text{ pm}^2]^{\text{a})}$
Sr1	0,25565(8)	0,0093(1)	0,80801(9)	0,0179(1)
Sr2	0,24826(9)	0,0020(1)	0,39276(8)	0,0187(1)
Mn1	0,0713(1)	1,2557(1)	1,2438(2)	0,0140(2)
Mn2	0,2406(1)	0,4936(1)	1,1232(1)	0,0132(2)
Mn3	0,6115(1)	0,2705(1)	1,0165(1)	0,0142(2)
Mn4	0,7162(1)	0,4942(2)	1,3896(1)	0,0171(2)
P1	0,0682(2)	1,6889(2)	1,4687(2)	0,0114(3)
P2	0,0639(2)	0,8003(2)	1,0554(2)	0,0107(3)
P3	0,4264(2)	0,3063(2)	0,7740(2)	0,0116(3)
P4	0,4192(2)	1,1910(2)	1,2344(2)	0,0111(3)
O11	0,106(1)	1,8567(8)	1,4808(9)	0,047(2)
O12	-0,1005(6)	1,6822(9)	1,5005(8)	0,033(2)
O13	0,1122(6)	1,5191(7)	1,3098(6)	0,018(1)
O14	-0,1512(8)	1,3093(9)	1,3975(7)	0,032(2)
O21	0,0907(5)	0,2866(7)	0,9701(6)	0,018(1)
O22	0,1169(6)	0,7964(8)	0,9116(6)	0,020(1)
O23	0,0502(6)	0,9951(7)	1,1981(6)	0,0168(9)
O24	0,1874(5)	0,7114(6)	1,0950(6)	0,0142(8)
O31	0,3523(6)	0,1283(7)	0,6526(6)	0,019(1)
O32	0,4071(5)	0,6936(7)	1,2618(6)	0,0159(9)
O33	0,6545(6)	0,5377(7)	1,2156(6)	0,018(1)
O34	0,4101(5)	0,3325(7)	0,9376(6)	0,0142(8)
O41	0,3848(8)	1,3001(9)	1,4084(7)	0,030(1)
O42	0,5769(6)	1,2422(8)	1,2075(7)	0,019(1)
O43	0,2985(6)	1,2116(8)	1,1380(7)	0,019(1)
O44	0,5706(6)	0,0065(7)	0,8207(7)	0,022(1)

a) $U_{\text{eq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} \mathbf{a}_i^* \mathbf{a}_j^* \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j$.

Einen vergleichbaren mittleren Abstand der Sauerstoffatome vom zentralen Strontium findet man in $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\bar{d} = 269,9 \text{ pm}$) [142]. Die mittlere Bindungslängen innerhalb der vier unabhängigen Phosphattetraeder ($d_1 = 152,8 \text{ pm}$, $d_2 = 153,4 \text{ pm}$, $d_3 = 153,4 \text{ pm}$, $d_4 = 153,5 \text{ pm}$) sind alle sehr ähnlich und in gutem Einklang mit den Werten aus $\text{SrCo}_2(\text{PO}_4)_2$ ($d = 153,3 \text{ pm}$) [106] und aus $\text{SrNi}_2(\text{PO}_4)_2$ ($d = 154,5 \text{ pm}$) [107]. Auch von CORBRIDGE wird als durchschnittlicher Wert $d = 153 \text{ pm}$ genannt [143]. Strontium ist in zwei unterschiedlichen Koordinationen in der Struktur zu finden und bildet $[\text{Sr1O}_{10}]$ und $[\text{Sr2O}_8]$ -Einheiten mit mittleren Bindungslängen von $d_4 = 274,9 \text{ pm}$ für das

[Sr1O₁₀]-Polyeder und $d_5 = 264,3$ pm für das [Sr2O₈]-Polyeder. Auffällig kurz sind die Abstände zu den Sauerstoffatomen O11 ($d = 149,0$ pm) und O41 ($d = 151,0$ pm), die beide nur an Phosphor und ein weiteres Metallzentrum koordiniert sind. Während einfaches Abzählen der Koordinationszahlen am Sauerstoff in SrMn₂(PO₄)₂ Werte zwischen 2 und 4 liefert, lassen sich mit dem Programm MAPLE [60] effektive Koordinationszahlen [125] zwischen ECoN(O11) = 1,97 und ECoN(O42) = 3,47 ermitteln.

Tabelle 7.15 SrMn₂(PO₄)₂. Interatomare Abstände [pm] in den Polyedern [SrO_x], [MO₆] und [PO₄]. Standardabweichungen in Klammern.

[Sr1O ₁₀]		[Sr2O ₈]		[Mn1O ₆]		[Mn2O ₆]		[Mn3O ₆]	
Sr1-O31	252,5(6)	Sr2-O11	233,7(6)	Mn1-O13	210,9(5)	Mn2-O21	209,5(5)	Mn3-O44	211,1(6)
Sr1-O21	256,1(6)	Sr2-O31	240,9(6)	Mn1-O23	213,8(5)	Mn2-O13	212,9(5)	Mn3-O42	213,8(5)
Sr1-O14	259,5(7)	Sr2-O23	262,7(6)	Mn1-O22	216,1(6)	Mn2-O32	213,0(5)	Mn3-O33	214,3(6)
Sr1-O42	265,2(6)	Sr2-O44	268,6(6)	Mn1-O43	222,0(6)	Mn2-O24	220,1(5)	Mn3-O34	215,9(5)
Sr1-O23	271,0(6)	Sr2-O32	272,2(6)	Mn1-O12	236,6(8)	Mn2-O34	221,9(5)	Mn3-O24	217,6(5)
Sr1-O34	278,8(6)	Sr2-O24	273,3(6)	Mn1-O14	240,4(8)	Mn2-O43	269,3(6)	Mn3-O22	268,4(6)
Sr1-O44	279,4(6)	Sr2-O12	275,8(8)	Mn1-O21 ¹	298,0(8)	Mn2-O33 ¹	345,7(6)	Mn3-O32 ¹	305,4(6)
Sr1-O43	282,1(6)	Sr2-O41	287,3(8)						
Sr1-O22	294,2(6)	Sr2-O11 ¹	337,5(8)						
Sr1-O11	311(1)								
Sr1-O41 ¹	401(1)								
[Mn4O ₆]		[P1O ₄]		[P2O ₄]		[P3O ₄]		[P4O ₄]	
Mn4-O41	206,1(7)	P1-O11	149,0(6)	P2-O21	152,2(5)	P3-O31	151,7(5)	P4-O41	151,0(6)
Mn4-O14	208,7(6)	P1-O13	153,7(6)	P2-O22	153,1(5)	P3-O32	152,1(5)	P4-O43	153,6(6)
Mn4-O33	210,4(6)	P1-O12	153,9(6)	P2-O23	153,8(6)	P3-O33	153,6(6)	P4-O42	154,4(5)
Mn4-O12	214,7(6)	P1-O14	154,8(6)	P2-O24	154,4(5)	P3-O34	156,5(5)	P4-O44	154,6(6)
Mn4-O42	231,8(6)								
Mn4-O22	309,4(6)								
Mn4-O41 ¹	347,6(6)								

¹) Nächstes Atom das nicht zur Koordinationssphäre des Kations gerechnet wird.

Der dreidimensionale Aufbau der Struktur von SrMn₂(PO₄)₂ lässt sich am besten beschreiben als dichte Packung von [PO₄]-Tetraedern, deren leicht gewölbte Schichten parallel zur ac-Ebene liegen. Die Stapelfolge der Schichten (nahezu entlang [0 2 1]) entspricht einer hexagonalen Packung. Aufgrund der unterschiedlichen Wölbung ist eine Schichtenabfolge A, B, A', B', A, B, A', B', ... zu beobachten.

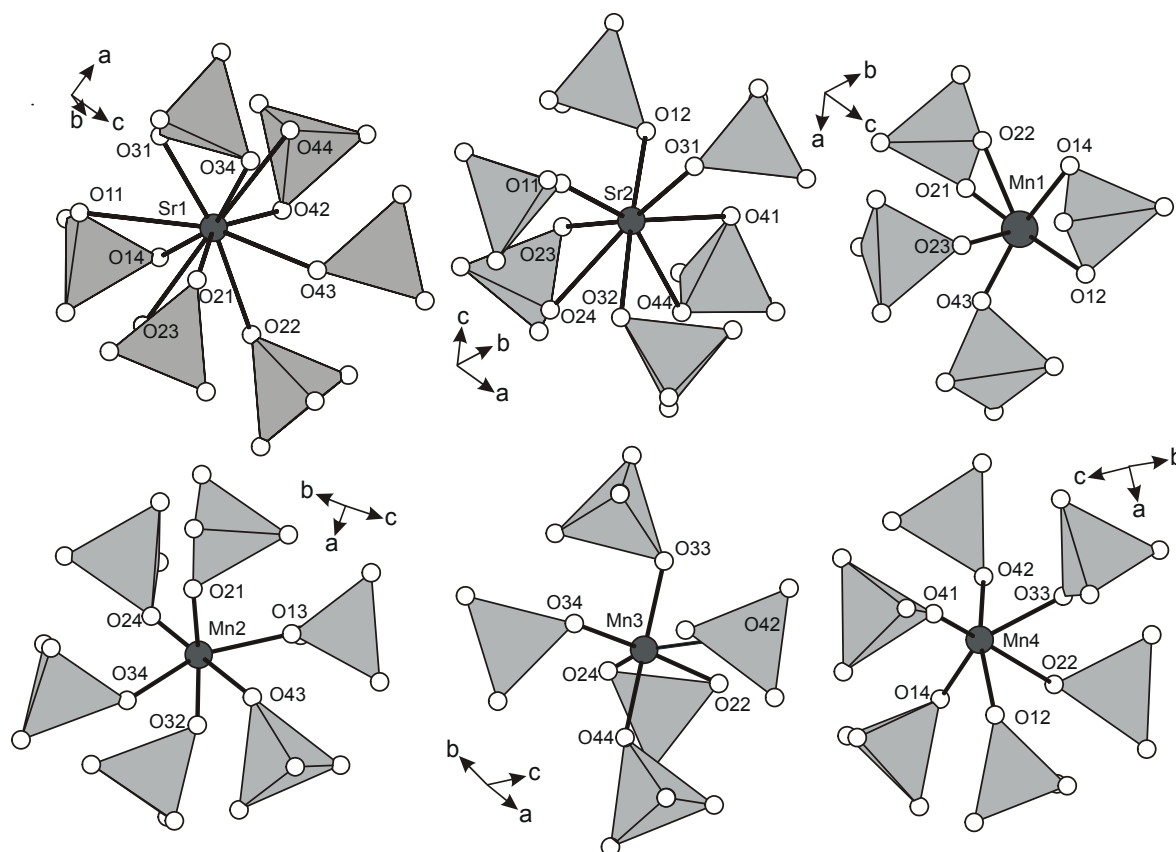


Abbildung 7.6 $\text{SrMn}_2(\text{PO}_4)_2$ Koordination von Sr^{2+} und Mn^{2+} durch Phosphatgruppen.

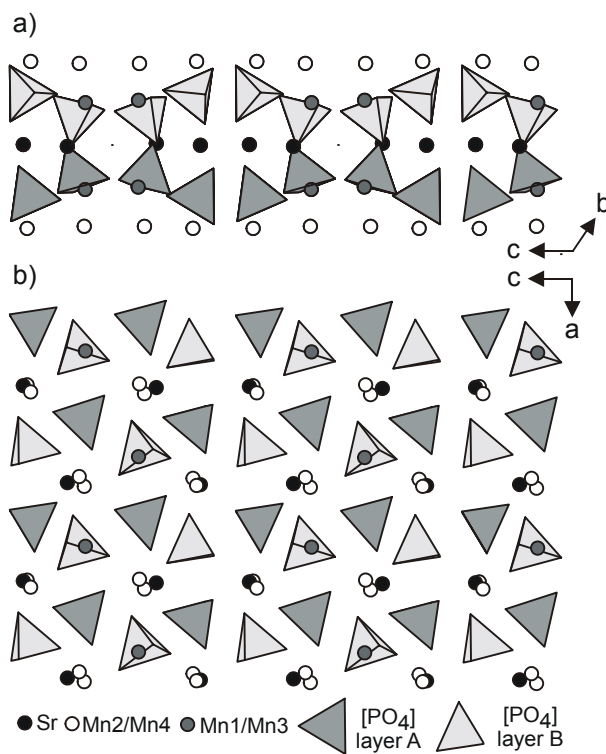


Abbildung 7.7 $\text{SrMn}_2(\text{PO}_4)_2$. Projektion der Struktur a) parallel und b) senkrecht zu den Schichten der dichten Packung.

Die Kationen besetzen die Lücken der hexagonalen Packung. Sr sitzt auf der Hälfte der Oktaederlücken. Mn²⁺ und Mn⁴⁺ besetzen die restlichen Oktaederlücken. Die verbleibenden Manganatome sitzen auf $\frac{1}{8}$ der Tetraederlücken und auf $\frac{1}{4}$ der trigonal bipyramidalen Lücken. In Summe könnte man die Struktur also als $\text{Mn}_1^{\text{tbpy}}\text{Mn}_1^{\text{tet}}\text{Mn}_2^{\text{oct}}\text{Sr}_2^{\text{oct}}(\text{PO}_4)_4$ formulieren. Die reale Koordination der Sr^{2+} und Mn^{2+} -Ionen resultiert aus der Lage der $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder innerhalb der Packung. Diese fungieren entweder als einzähnige oder zweizähnige Liganden (s. Abbildung 7.6). Die Pseudosymmetrie der Kristallstruktur und die quasi-hexagonale Anordnung der $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder sind der kristallchemische Grund für die Zwillingsbildung bei $\text{SrMn}_2(\text{PO}_4)_2$. In Abbildung 7.7 a) läßt sich die 2-zählige Achse parallel zur kristallographischen c-Achse, die beide Zwillingsindividuen ineinander überführt, erkennen.

7.5.4 Remissionsspektren

Von zwei einphasigen Proben des blaßrosa und des gelben Pulvers wurden Remissionsspektren aufgenommen. Obwohl die Auflösung nicht besonders hoch ist, zeigt das Spektrum des rosafarbenen $\text{SrMn}_2(\text{PO}_4)_2$ die für Mn^{2+} typischen Absorptionsbanden [144]. Im Spektrum der gelben Phase sind die Banden dagegen nicht zu erkennen, da sie durch den Anstieg in den UV-Bereich zwischen 19000 cm^{-1} und 25000 cm^{-1} überdeckt sind. Die Farbe des Pulvers ist derzeit nicht erklärbar. Das Auftreten von Verunreinigungen sowie eine nicht-stöchiometrische Zusammensetzung der Probe konnten nach sorgfältigem Vergleich von Guinieraufnahmen beider Phasen nicht bestätigt werden. Zusätzlich kann ausgeschlossen werden, daß die breite Bande bei 10000 cm^{-1} im Absorptionsspektrum das Resultat eines d-d-Übergangs von Mn^{3+} bzw. Mn^{4+} ist. Diese sind bei deutlich höheren Wellenzahlen zu erwarten [144]. Auch die Stabilisierung von Mn^{5+} oder Mn^{6+} bei Temperaturen bis 1300 K auf den P^{5+} -Positionen in tetraedrischer Sauerstoffumgebung sollte nicht für die gelbe Farbe verantwortlich sein. Mangan(V)- bzw. Mangan(VI)-Verbindungen zeigen normalerweise eine grüne bis blaue Farbe mit Absorptionsbanden zwischen 12000 cm^{-1} und 17000 cm^{-1} [145, 146, 147], die ca. 5000 cm^{-1} höher liegen als bei gelbem $\text{SrMn}_2(\text{PO}_4)_2$.

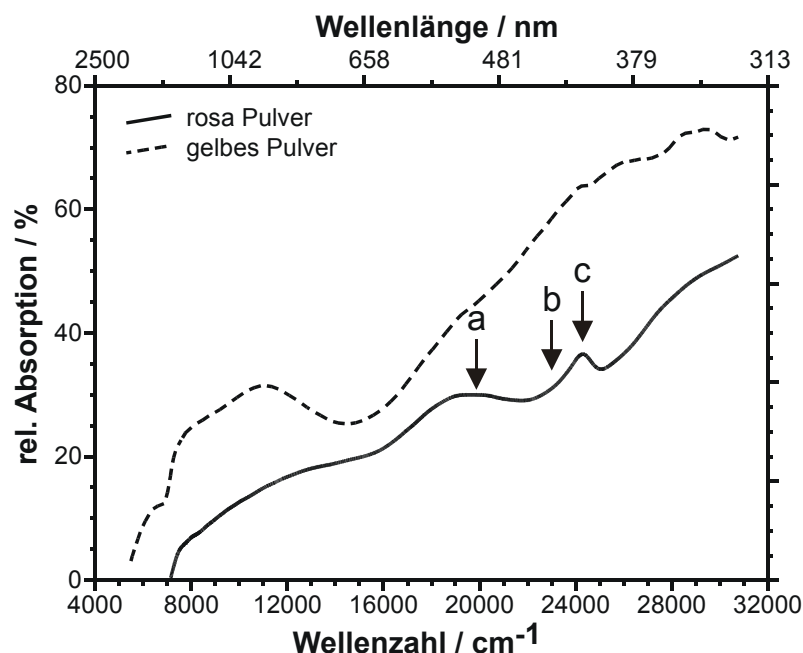


Abbildung 7.8 Remissionsspektrum von „rosa“ und „gelbem“ $\text{SrMn}_2(\text{PO}_4)_2$.

a) ${}^4\text{T}_{1g}(\text{G}) \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}$, b) ${}^4\text{T}_{2g}(\text{G}) \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}$, c) ${}^4\text{A}_{1g}(\text{G}) \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}$, ${}^4\text{E}_g(\text{G}) \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}$.

7.6 IR-Spektroskopische Untersuchungen in den Systemen AMP_2O_7

An pulverförmigen Proben aller zuvor dargestellter Vertreter des Systems AMP_2O_7 ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{M} = \text{Mn} - \text{Zn}$) wurden IR-Spektren gemessen. Diese gleichen denen der drei quaternären Phosphate CaCrP_2O_7 , SrCrP_2O_7 und BaCrP_2O_7 (s. Abschnitt 6.5.2). Jedes Spektrum (Abbildung 7.9 bis Abbildung 7.12) weist die drei auf die Schwingungen der Diphosphatgruppe ($\nu_s(\text{P},\text{O},\text{P}) \approx 750\text{cm}^{-1}$, $\nu_{as}(\text{P},\text{O},\text{P}) \approx 950\text{cm}^{-1}$, $\nu(\text{P}-\text{O}) \approx 1000 - 1250\text{cm}^{-1}$) zurückzuführenden Banden auf. Die Daten in Tabelle 7.16 belegen wie bei den Chromverbindungen, daß mit kleiner werdendem Brückenwinkel $\angle(\text{P},\text{O},\text{P})$ die Frequenz $\nu_s(\text{P},\text{O},\text{P})$ auch für alle weiteren Verbindungen AMP_2O_7 zunimmt. CaCuP_2O_7 und CaZnP_2O_7 gehören beide zum Strukturtyp der Strontiumverbindungen. Bei ihnen sind aufgrund des kleineren Erdalkalimetalls die Diphosphatgruppen stärker gewinkelt als in den entsprechenden Strontiumverbindungen SrCuP_2O_7 und SrZnP_2O_7 . Die Energien der Valenzschwingungen liegen bei den beiden Calciumverbindungen infolgedessen höher als bei SrCuP_2O_7 und SrZnP_2O_7 .

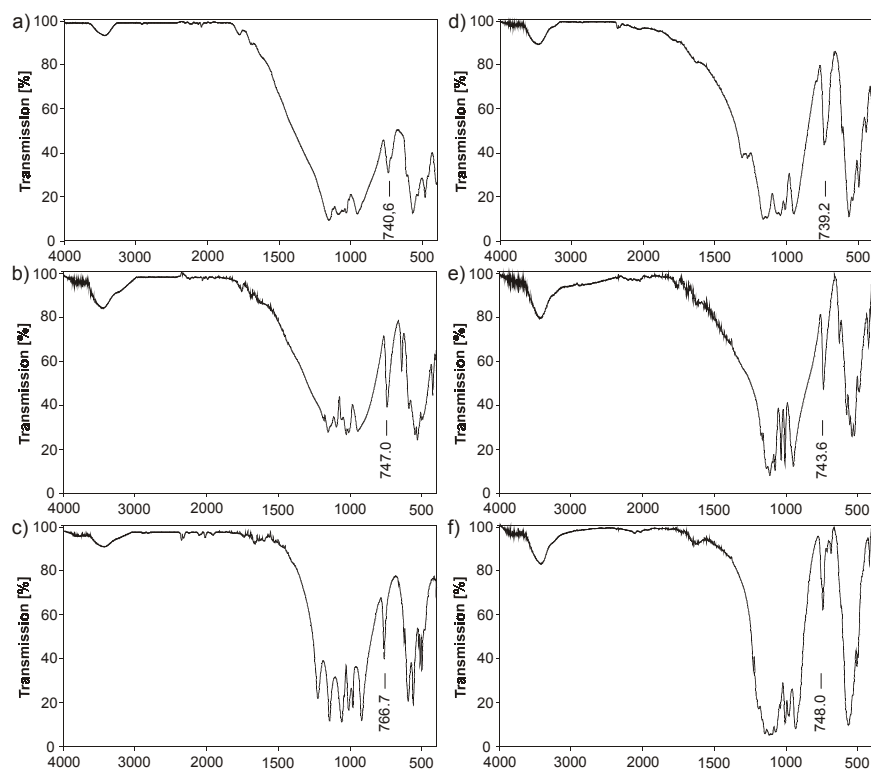


Abbildung 7.9 IR-Spektren der Chrom- und der Manganverbindungen.

a) CaCrP_2O_7 , b) SrCrP_2O_7 , c) BaCrP_2O_7 , d) CaMnP_2O_7 , e) SrMnP_2O_7 , f) BaMnP_2O_7 .

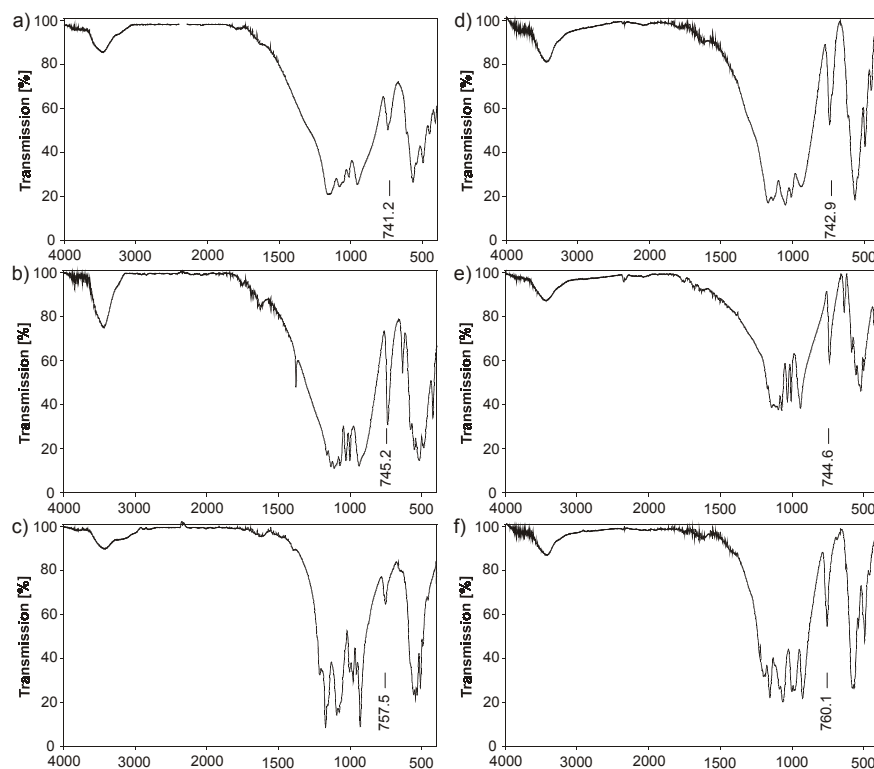


Abbildung 7.10 IR-Spektren der Eisen- und der Cobaltverbindungen.

a) CaFeP_2O_7 , b) SrFeP_2O_7 , c) BaFeP_2O_7 , d) CaCoP_2O_7 , e) SrCoP_2O_7 , f) BaCoP_2O_7 .

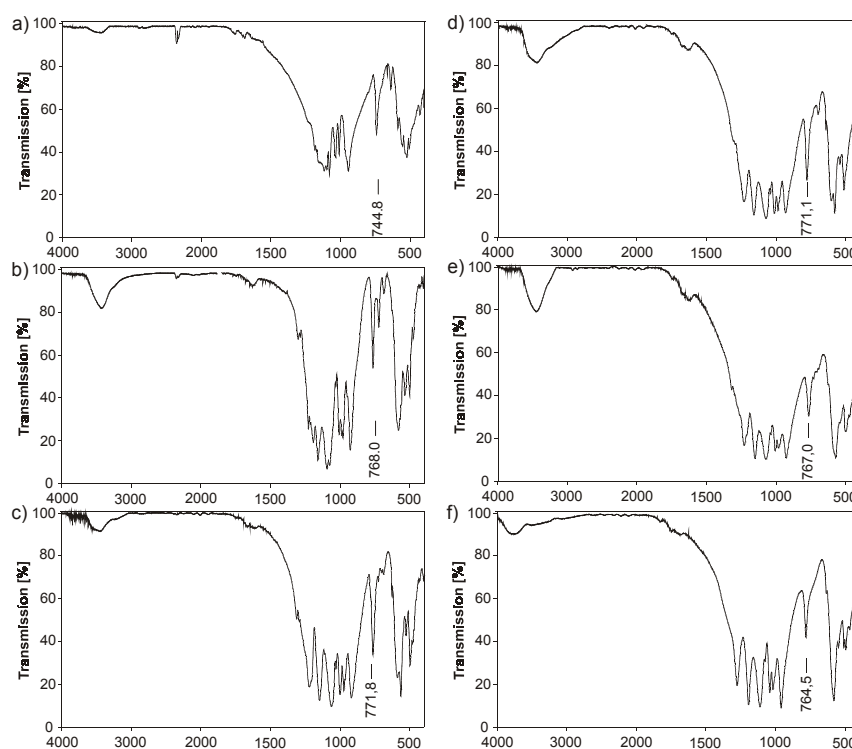


Abbildung 7.11 IR-Spektren der Nickelverbindungen und der Mischkristallreihe $\text{BaCu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$.
a) SrNiP_2O_7 , b) BaNiP_2O_7 , c) $\text{BaCu}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{P}_2\text{O}_7$, d) $\text{BaCu}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{P}_2\text{O}_7$, e) $\text{BaCu}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{P}_2\text{O}_7$,
f) $\text{BaCu}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{P}_2\text{O}_7$.

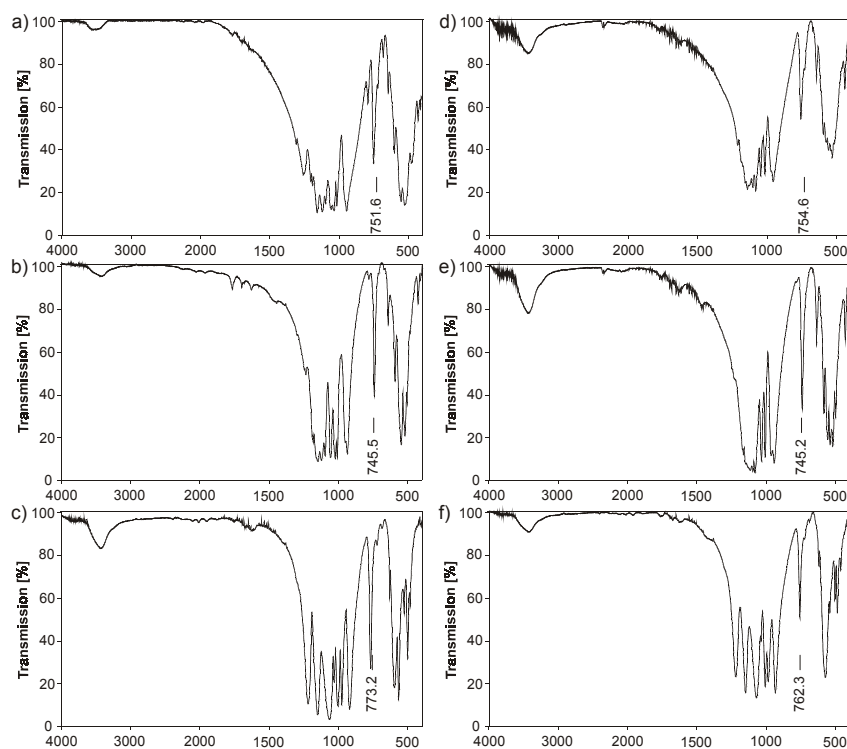


Abbildung 7.12 IR-Spektren der Kupfer- und der Cobaltverbindungen.
a) CaCuP_2O_7 , b) SrCuP_2O_7 , c) BaCuP_2O_7 , d) CaZnP_2O_7 , e) SrZnP_2O_7 , f) BaZnP_2O_7 .

Bei allen drei Strukturtypen ist innerhalb der Perioden von Cr bis Zn kein systematischer Gang der Bande erkennbar. Bei den Calcium- und den Strontiumverbindungen ändert sich die Bandenlage fast nicht, bei den Bariumverbindungen zeigen die elektronisch isotropen Übergangsmetalle Mangan und Zink die kleinsten Wellenzahlen. Die Messungen an den Proben der Mischkristallreihe $\text{BaCu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$ (Tabelle 7.17) bestätigen den erwarteten regelmäßigen Gang der Bandenlage zwischen den Randphasen.

Tabelle 7.16 Energien der symmetrischen Valenzschwingung P-O-P in AMP_2O_7 .

A	M	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
		ν_s / cm^{-1}	ν_s / cm^{-1}	ν_s / cm^{-1}	ν_s / cm^{-1}	ν_s / cm^{-1}	ν_s / cm^{-1}	ν_s / cm^{-1}
Ca		740,6	739,2	741,2	742,9	---	751,6	754,6
Sr		747,0	743,6	745,2	744,6	744,8	745,5	745,2
Ba		766,7	748,0	757,5	760,1	768,0	773,2	762,3

Tabelle 7.17 Energien der symmetrischen Valenzschwingung P-O-P in $\text{BaCu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$.

Verbindung	Energie der Valenzschwingung ν_s / cm^{-1}
$\text{BaCu}_{1,0}\text{Zn}_{0,0}\text{P}_2\text{O}_7$	773,2
$\text{BaCu}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{P}_2\text{O}_7$	771,8
$\text{BaCu}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{P}_2\text{O}_7$	771,1
$\text{BaCu}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{P}_2\text{O}_7$	767,0
$\text{BaCu}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{P}_2\text{O}_7$	764,5
$\text{BaCu}_{0,0}\text{Zn}_{1,0}\text{P}_2\text{O}_7$	762,3

7.7 Remissionsmessungen in den Systemen AMP_2O_7

Von pulverförmigen Proben aller Verbindungen AMP_2O_7 (A = Ca, Sr, Ba; M = Cr - Zn) wurden Remissionsspektren aufgenommen (s. Abbildung 7.13 bis Abbildung 7.19). Die Meßwerte zu den Remissionsmessungen finden sich im Anhang F. Die Messungen zeigen die aus den Spektren der Aquakomplexe der zweiwertigen Übergangsmetallionen bekannten Banden.

Die Remissionsspektren der drei Chromverbindungen CaCrP_2O_7 , SrCrP_2O_7 und BaCrP_2O_7 weisen, wie für hellblaue Cr^{2+} -Verbindungen zu erwarten, eine starke Bande zwischen 10000 cm^{-1} und 17000 cm^{-1} auf (s. Abbildung 7.13). Eine ausführlichere Diskussion der Spektren findet sich in Abschnitt 6.5.3.

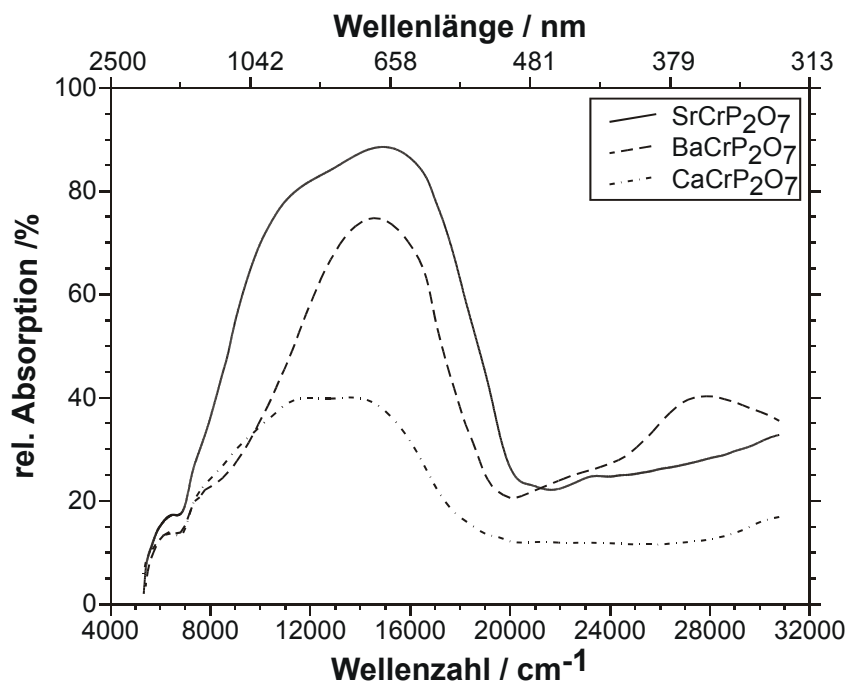


Abbildung 7.13 Remissionsspektren von CaCrP_2O_7 , SrCrP_2O_7 und BaCrP_2O_7 .

Die Elektronenspektren der drei blaßrosa Manganverbindungen CaMnP_2O_7 , SrMnP_2O_7 und BaMnP_2O_7 zeigen nur intensitätsschwache Absorptionen (s. Abbildung 7.14). Aus dem ${}^6\text{A}_{1g}$ -Grundterm (d^5 -Konfiguration, jedes d-Orbital ist einfach besetzt) sind keine spin-erlaubten Übergänge möglich. Bei ca. 19000 cm^{-1} und 24000 cm^{-1} liegen zwei schwache Banden, die den spin-verbotenen Übergängen ${}^4\text{T}_{1g}(\text{G}) \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}$, ${}^4\text{A}_{1g}(\text{G}) \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}$ und ${}^4\text{E}_g(\text{G}) \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}$ zugeordnet werden können.

Charakteristisches Merkmal der Remissionsspektren (s. Abbildung 7.15) der beige-braunen Eisen(II)-Verbindungen CaFeP_2O_7 , SrFeP_2O_7 und BaFeP_2O_7 ist eine Bande bei ca. 10000 cm^{-1} (${}^5\text{T}_{2g} \leftarrow {}^5\text{E}_g$). Diese Bande zeigt bereits bei $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ eine Dublett-Struktur mit einer Aufspaltung von 2000 cm^{-1} . Bei CaFeP_2O_7 , mit einem verzerrt oktaedrischen Chromophor $[\text{FeO}_6]$, ist diese Aufspaltung deutlich größer. In den beiden Spektren von SrFeP_2O_7 und BaFeP_2O_7 sind zwei getrennte Banden bei 5000 cm^{-1} und 12000 cm^{-1} zu erkennen.

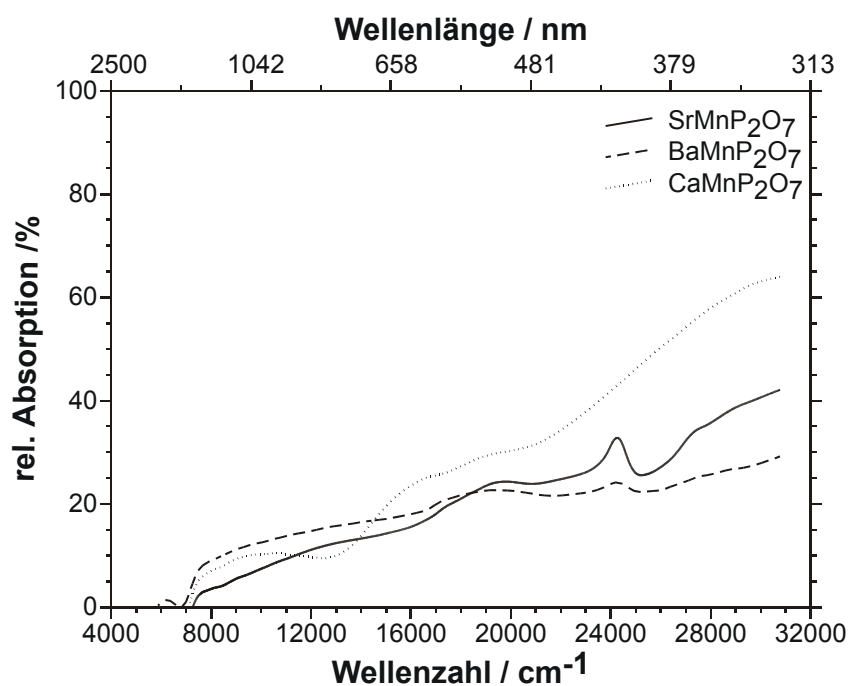


Abbildung 7.14 Remissionsspektren von CaMnP_2O_7 , SrMnP_2O_7 und BaMnP_2O_7 .

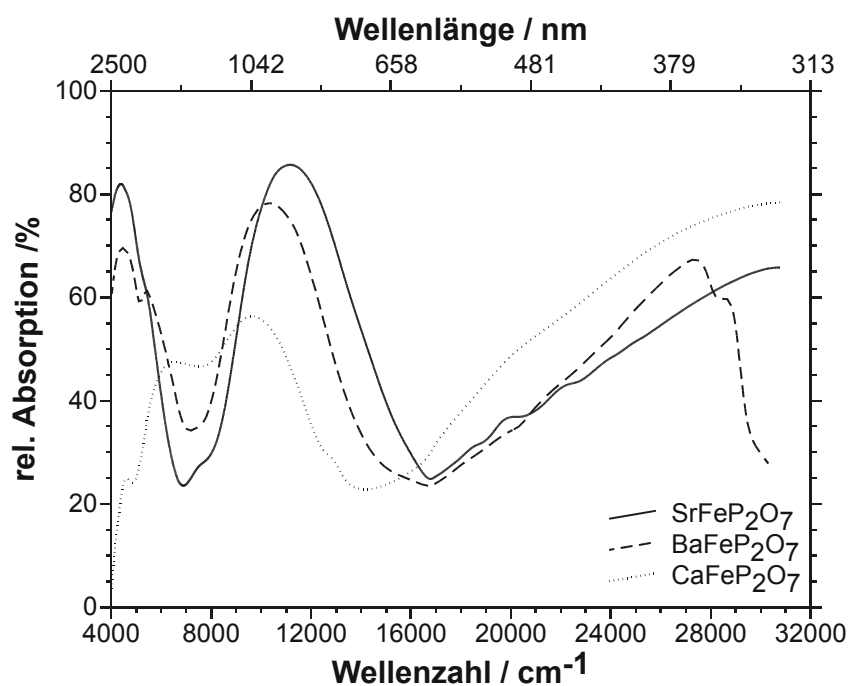


Abbildung 7.15 Remissionsspektren von CaFeP_2O_7 , SrFeP_2O_7 und BaFeP_2O_7 .

Das Elektronenspektrum von $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ weist je eine Bande bei 8100 cm^{-1} und bei 20000 cm^{-1} auf. Diese finden sich auch in den Spektren der violetten Verbindungen CaCoP_2O_7 , SrCoP_2O_7 und BaCoP_2O_7 bei 8000 cm^{-1} (${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}$) und im Bereich von 16000 cm^{-1} bis 23000 cm^{-1} (${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}$) (s. Abbildung

7.16). Zusätzlich findet man eine weitere Bande bei ca. 12000 cm^{-1} (${}^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}$). Ausführliche Beschreibung der Spektren und Modellrechnungen finden sich in [26].

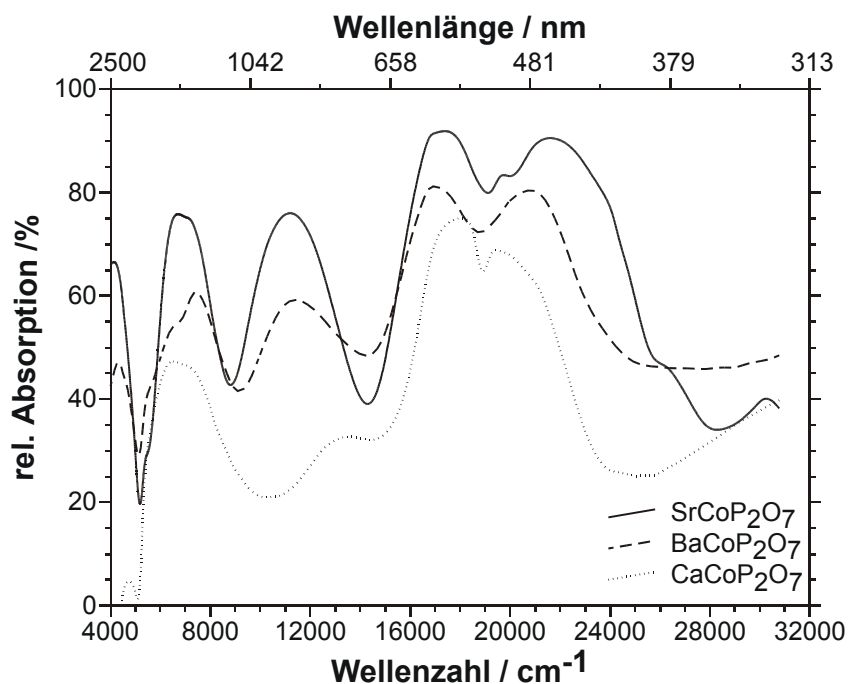


Abbildung 7.16 Remissionsspektren von CaCoP_2O_7 , SrCoP_2O_7 und BaCoP_2O_7 .

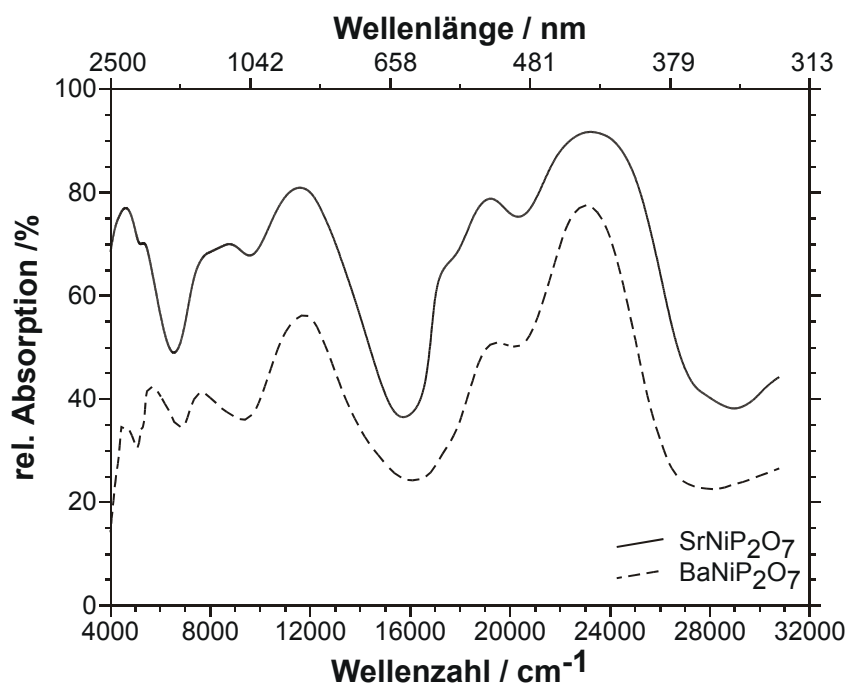


Abbildung 7.17 Remissionsspektren von SrNiP_2O_7 und BaNiP_2O_7 .

Die Spektren der Nickelverbindungen SrNiP_2O_7 (rot) und BaNiP_2O_7 (orange) zeigen drei Banden bei 5000 cm^{-1} (${}^3\text{T}_{2g} \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$), bei 10000 cm^{-1} (${}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$) und bei 21000 cm^{-1} (${}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$) (s. Abbildung 7.17). Die weiteren Aufspaltungen sind durch die niedrigere Symmetrie der beiden Chromophore $[\text{NiO}_5]$ zu erklären. Modellrechnungen und Interpretationen zu den Remissionsspektren beider Diphosphate stehen im nachfolgenden Kapitel 8.

Die Messungen an den blauen Kupferverbindungen CaCuP_2O_7 , SrCuP_2O_7 und BaCuP_2O_7 ergaben Spektren mit einer breiten Absorptionsbande bei ca. 12000 cm^{-1} (s. Abbildung 7.18). Die Bande weist eine Feinstruktur auf, die sich durch den Jahn-Teller-Effekt erklären läßt. Da die Entartungen des Grund- und des ersten angeregten Zustands aufgehoben sind, werden drei Übergänge möglich. Bei ca. 24000 cm^{-1} kann man bei CaCuP_2O_7 und BaCuP_2O_7 eine weitere schwache Absorptionsbande erkennen.

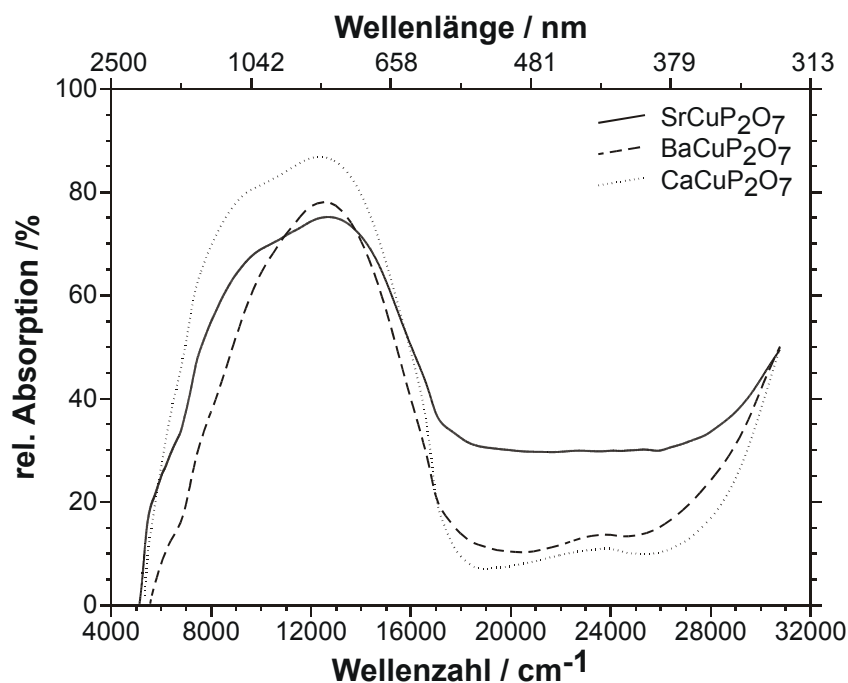


Abbildung 7.18 Remissionsspektren von CaCuP_2O_7 , SrCuP_2O_7 und BaCuP_2O_7 .

Um die Vermutung zu bestätigen, diese könnte durch eine Doppelanregung in zwei benachbarten, durch eine gemeinsame Kante verknüpften $[\text{CuO}_6]$ -Chromophoren hervorgerufen werden, wurden ebenfalls Remissionsmessungen an Proben der Mischkristallreihe $\text{BaCu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$ durchgeführt. Bei den Messungen (s. Abbildung 7.19) fällt auf, daß die Intensität der Bande bei

$\text{BaCu}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{BaCu}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{P}_2\text{O}_7$, d. h. bei Ausdünnung von Cu^{2+} (und damit bei geringerer Konzentration an $[\text{Cu}_2\text{O}_{10}]$ -Doppeloktaedern), zurückgeht.

Die Remissionsmessungen an den Zinkverbindungen SrZnP_2O_7 und BaZnP_2O_7 (s. Abbildung 7.20) dienen zur Feststellung des Untergrunds bei den Messungen.

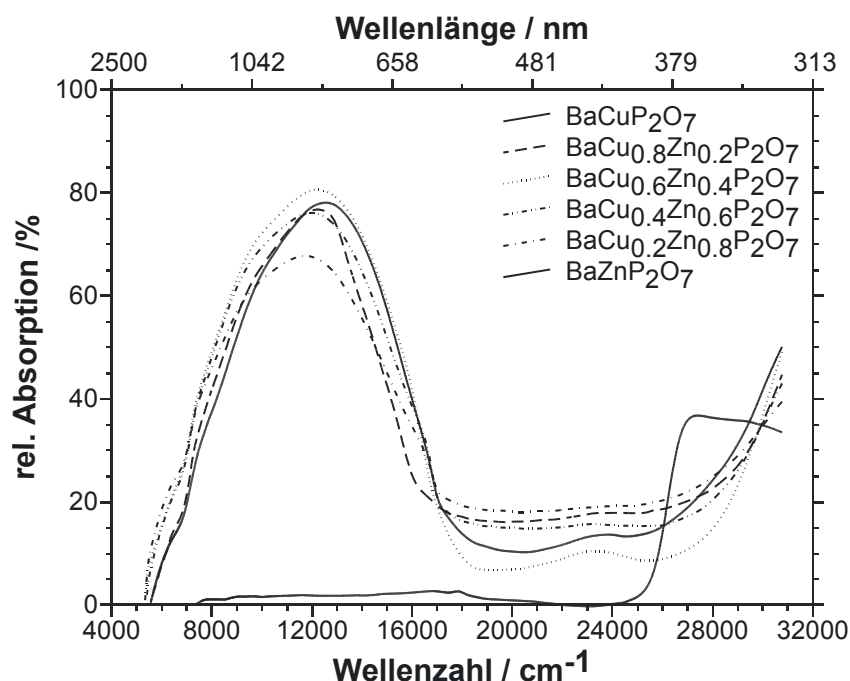


Abbildung 7.19 Remissionsspektren der Mischkristallreihe $\text{BaCu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$

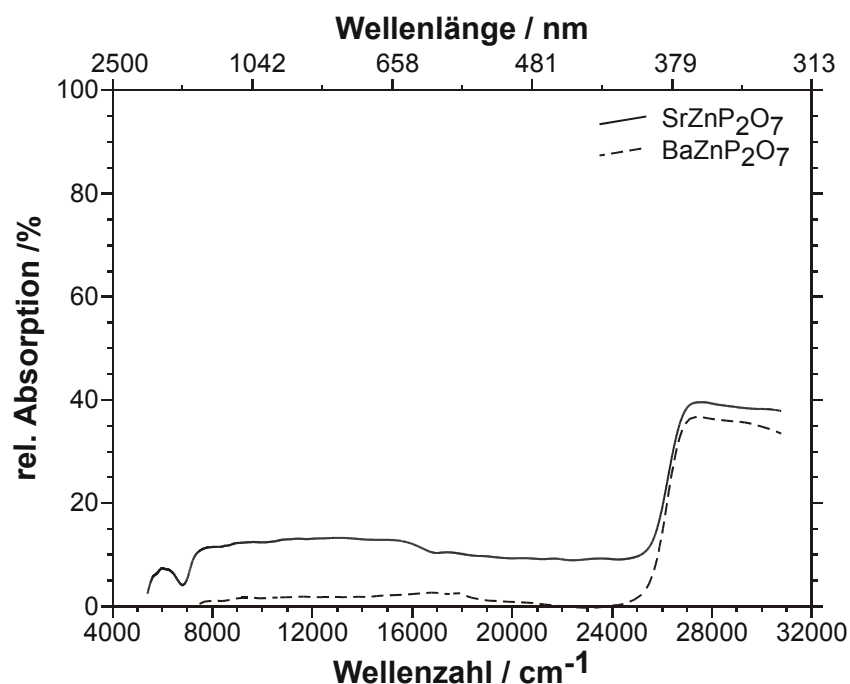


Abbildung 7.20 Remissionsspektren von SrZnP_2O_7 und BaZnP_2O_7 .

Kapitel 8 Untersuchung der Elektronenspektren von Nickel-Oxoverbindungen

Trotz einer Vielzahl neuer Erkenntnisse und Fortschritte bei der Anwendung von Ligandenfeldbetrachtungen und MO-Berechnungen ist es bis heute nicht möglich, die Farbe einer Verbindung bei Kenntnis ihrer Kristallstruktur präzise vorherzusagen. Besonders bei niedersymmetrischen Koordinationspolyedern, für welche die klassische Ligandenfeldtheorie [148] nur noch mit Einschränkungen anwendbar ist, gelingt die Modellierung der d-Elektronenniveaus kaum. Dies gilt erst recht, wenn es nicht um molekulare Komplexe sondern um oxidische Kristallgitter geht, bei denen die weiteren Bindungspartner der Liganden zum Teil merkliche Einflüsse auf die Lage der Energieniveaus eines zentralen Übergangsmetallions haben. In einigen neueren Arbeiten [119, 149, 150] ist dieser „*second-sphere ligand field effect*“ bereits behandelt worden. Eine breite experimentelle Basis zur Beschreibung der verschiedenen Effekte, welche das Koordinationsverhalten der Liganden der ersten Sphäre modifizieren, fehlt aber bislang. Parallel zur Modellierung der Spektren von Cobalt(II)-phosphaten durch Anette Schmidt [26] wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit vierzehn Nickel(II)-Oxoverbindungen untersucht, deren Farbe von rot über gelb bis nach grün variiert. Im einzelnen wurden Elektronenspektren von einphasigen, pulverförmigen Proben aufgenommen und die Übergänge im Rahmen des Angular Overlap Modells [51] mit dem Computerprogramm CAMMAG [52, 53] unter Vernachlässigung („isotrope“ Berechnung) und unter Berücksichtigung („anisotrope“ Berechnung) der zweiten Koordinationssphäre des $[\text{NiO}_n]$ -Chromophors modelliert.

8.1 Einteilung der untersuchten Chromophore

Zum besseren Verständnis der Elektronenspektren von Nickel(II)-Oxoverbindungen wurden zunächst geometrische Einflüsse auf die Energieniveaus der Chromophore $[\text{NiO}_n]$ betrachtet. Im einzelnen wurden dabei radiale (Übergang von O_h nach C_{4v} bzw. D_{4h}) und angulare (Übergang von O_h nach C_{2v} bzw. C_{2h}) Verzerrungen eines idealen Oktaeders simuliert.

Tabelle 8.1 Einteilung der Ni^{2+} -Koordinationspolyeder nach Geometrien.

Verbindung	Koordination von Ni^{2+}	Beschreibung des Koordinationspolyeders Symmetrie (radial / angular) ²	reale Symmetrie des $[\text{NiO}_n]$ -Polyeders	Grp. Nr. ³	Farbe
$\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$[\text{Ni1O}_6]$	gestauchtes Oktaeder (D_{4h} / O_h)	C_i , zentrisch	I	gelb
	$[\text{Ni2O}_6]$	verzerrtes Oktaeder ($---$ / C_{2v})	C_2 , azentrisch		
$\text{NiSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{NiO}_6]$	gestrecktes Oktaeder (D_{4h} / C_{2v})	C_1 , azentrisch	I	grün
$\text{CaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	$[\text{Ni1O}_6]$	verzerrtes Oktaeder ($---$ / $---$)	C_1 , azentrisch	I	blaßgelb
	$[\text{Ni2O}_6]$	verzerrtes Oktaeder (O_h / C_{2h})	C_i , zentrisch		
$\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	$[\text{Ni1O}_6]$	verzerrtes Oktaeder ($---$ / $---$)	C_1 , azentrisch	I	zitronengelb
	$[\text{Ni2O}_6]$	verzerrtes Oktaeder (O_h / C_{2h})	C_i , zentrisch		
$\text{BaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	$[\text{Ni1O}_6]$	verzerrtes Oktaeder ($---$ / $---$)	C_1 , azentrisch	I	orange
	$[\text{Ni2O}_6]$	verzerrtes Oktaeder (O_h / C_{2h})	C_i , zentrisch		
$\text{Ni}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	$[\text{NiO}_6]$	gestauchtes Oktaeder (D_{4h} / C_{2h})	C_1 , azentrisch	II	orange
NiSO_4	$[\text{NiO}_6]$	gestauchtes Oktaeder (D_{4h} / O_h)	C_{2h} , azentrisch	II	gelb
SrNiP_2O_7	$[\text{NiO}_5]$	quadratisch-pyramidal ($C_{4v} / ---$)	C_1 , azentrisch	III	rot
$\alpha\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$[\text{Ni1O}_5]$	quadratisch-pyramidal ($C_{4v} / ---$)	C_1 , azentrisch	III	orange
	$[\text{Ni2O}_6]$	verzerrt ($---$ / C_{2v})	C_1 , azentrisch		
BaNiP_2O_7	$[\text{Ni}'\text{O}_5]^1$	quadratisch-pyramidal ($C_{4v} / ---$)	C_1 , azentrisch	III	orange
	$[\text{Ni}''\text{O}_6]^1$	verzerrtes Oktaeder ($---$ / C_{2v})	C_1 , azentrisch		
$\sigma\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$[\text{NiO}_6]$	verzerrtes Oktaeder ($---$ / C_{2v})	C_1 , azentrisch	IV	orange
$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	$[\text{Ni1O}_6]$	gestrecktes Oktaeder (D_{4h} / C_{2h})	C_i , zentrisch	IV	gelb
	$[\text{Ni2O}_6]$	verzerrtes Oktaeder ($---$ / C_{2v})	C_1 , azentrisch		
Ni_2SiO_4	$[\text{Ni1O}_6]$	gestrecktes Oktaeder (D_{4h} / C_{2h})	C_i , zentrisch	IV	grün
	$[\text{Ni2O}_6]$	verzerrtes Oktaeder ($---$ / C_{2v})	C_s , azentrisch		
$\text{NiTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$	$[\text{NiO}_6]$	gestauchtes Oktaeder (D_{4h} / C_{2h})	C_i , zentrisch	IV	grün

¹⁾ $[\text{Ni}'\text{O}_5]$ und $[\text{Ni}''\text{O}_6]$ sind Splitpositionen zur Beschreibung einer modulierten Struktur.²⁾ angenäherte Symmetrie des Polyeders bei radialer bzw. angularer Verzerrung zur Klassifizierung der Verbindungen.³⁾ Einteilung der Verbindungen in Gruppen für die Diskussion der Spektren.

Die Simulationen zeigen je nach Koordinationsgeometrie deutlich unterschiedliche Energieniveaus für Ni^{2+} . Es erscheint deshalb zweckmäßig, die Nickel-Oxoverbindungen zur Diskussion ihrer Elektronenspektren entsprechend ihrer Geometrie in Gruppen einzuteilen. Die Angaben zur Symmetrie der Chromophore (s. Tabelle 8.1) sind Näherungen, die real auftretenden Symmetrien sind in allen Fällen niedriger. Folgende Gruppen wurden zur Einteilung gewählt:

- I. wenig verzerrte $[\text{NiO}_6]$ -Oktaeder
- II. $[\text{NiO}_6]$ -Oktaeder mit tetragonaler Verzerrung (gestauchte oder gestreckte Chromophore)
- III. $[\text{NiO}_5]$ -Chromophore mit quadratisch-pyramidaler Koordination
- IV. radial und angular verzerrte $[\text{NiO}_6]$ -Oktaeder
- V. trigonal verzerrte $[\text{NiO}_6]$ -Chromophore

III. stellt einen Extremfall von II. dar, bei dem einer der beiden axialen Liganden vollständig aus der Koordinationssphäre des Kations entfernt wurde. Innerhalb der Gruppen treten zusätzlich unterschiedliche angular Verzerrungen auf. Zur Einteilung der Verbindungen in die verschiedenen Gruppen wurden neben den Betrachtungen der Koordinationspolyeder auch das Aussehen der Spektren herangezogen. Besonders bei den Spektren der Gruppen II und III sind Aufspaltungen der drei Hauptbanden zu beobachten. Einige der untersuchten Verbindungen (z.B. $\alpha\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$, s. Tabelle 8.1) besitzen zwei Chromophore $[\text{NiO}_n]$. Hier wird das Spektrum wesentlich nur von den stärker verzerrten Polyedern bestimmt.

8.2 Experimentelles

8.2.1 Synthese der untersuchten Verbindungen

Zur Messung der Remissionsspektren mußten von jeder Substanz 2-5 g pulverförmige Proben dargestellt werden. Die Synthese von SrNiP_2O_7 , BaNiP_2O_7 , $\text{CaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{SrNi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ und $\text{BaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ wurde bereits in Kapitel 7 ausführlich beschrieben. Die Synthesen aller weiteren hier untersuchten Nickel(II)-oxoverbindungen sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst.

8.2.2 Aufnahme der Remissionsspektren

Die Elektronenspektren der pulverförmigen Proben wurden bei Raumtemperatur in einem Spektrometer PMQ-II mit Reflexionsaufsatz RA2 (Fa. Zeiss) gegen BaSO_4 als Weißstandard in Remission aufgenommen. Der gemessene Wellenlängenbereich lag bei $325 \text{ nm} \leq \lambda \leq 2500 \text{ nm}$ (s. Abschnitt 2.4.3.1). Bei

Ni_2SiO_4 wurde die Probe im Verhältnis 1:3 mit dem Weißstandard BaSO_4 verdünnt, da keine ausreichende Probenmenge für die Messung zur Verfügung stand.

Tabelle 8.2 Darstellung der spektroskopisch untersuchten Nickel(II)-oxoverbindungen.

Substanz ¹	Edukte	Bemerkungen	Farbe	Literatur
SrNiP₂O₇	Ni-Pulver, SrCO ₃ (NH ₄) ₂ HPO ₄	Auflösen in HNO ₃ , Eindampfen, Tempern bei 1000°C	rot	diese Arbeit, [134]
σ-Ni₂P₂O₇³	Ni(NO ₃) ₂ , (NH ₄) ₂ HPO ₄	Auflösen in HNO ₃ , Eindampfen, Tempern	orange	[137]
α-Ni₂P₂O₇³	Ni(NO ₃) ₂ , (NH ₄) ₂ HPO ₄	Auflösen in HNO ₃ , Eindampfen, Tempern	orange	[136]
BaNiP₂O₇	Ni-Pulver, SrCO ₃ (NH ₄) ₂ HPO ₄	Auflösen in HNO ₃ , Eindampfen, Tempern bei 1000°C	orange	diese Arbeit
Ni₂Si(P₂O₇)₂	Ni ₂ P ₄ O ₁₂ , SiO ₂	Tempern bei 1050°C, NH ₄ Cl als Mineralisator	orange	[26]
Ni₃(PO₄)₂³	Ni(NO ₃) ₂ , (NH ₄) ₂ HPO ₄	Auflösen in HNO ₃ , Eindampfen, Tempern	gelb	[138]
NiSO₄³	NiSO ₄ ·6H ₂ O	Entwässern des Hydrats	gelb	[151], [152]
Ni₂P₄O₁₂	Ni(NO ₃) ₂ , (NH ₄) ₂ HPO ₄	Auflösen in HNO ₃ , Eindampfen, Tempern bei 800°C	gelb	[139]
NiT₂O₂(PO₄)₂	Ni ₂ P ₄ O ₁₂ , TiO ₂	Tempern bei 1200 °C	grün	[153]
Ni₂SiO₄³	NiO, SiO ₂	Tempern bei 1250 °C	grün	[154]
NiSeO₃·H₂O²	Ni(NO ₃) ₂ , H ₂ SeO ₃	Fällen aus wässriger Lösung	grün	[155]
CaNi₃(P₂O₇)₂	Ni-Pulver, SrCO ₃ (NH ₄) ₂ HPO ₄	Auflösen in HNO ₃ , Eindampfen, Tempern bei 1000°C	bläugelb	diese Arbeit, [134]
SrNi₃(P₂O₇)₂	Ni-Pulver, SrCO ₃ (NH ₄) ₂ HPO ₄	Auflösen in HNO ₃ , Eindampfen, Tempern bei 1000°C	zitronengelb	diese Arbeit, [134]
BaNi₃(P₂O₇)₂	Ni-Pulver, SrCO ₃ (NH ₄) ₂ HPO ₄	Auflösen in HNO ₃ , Eindampfen, Tempern bei 1000°C	orange	diese Arbeit, [134]

¹) Die Reinheit der hergestellten Proben wurde mittels Guinieraufnahmen bestätigt.

²) Die Probe von K. Underweide und B. Engelken (Uni Siegen, 1998).

³) Proben aus den Arbeitskreisen von Prof. R. Gruehn und Prof. R. Glaum.

8.3 Elektronenspektren von Ni^{2+} -Oxoverbindungen

Das Ni^{2+} -Ion besitzt die Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}] 3d^8$. Bei 8 d-Elektronen werden entsprechend den Hund'schen Regeln drei d-Orbitale doppelt und zwei einfach besetzt. Es folgt für das gasförmige Ion der Grundzustand ${}^3\text{F}$ mit der größten Spinmultiplizität ($m_s = 3$) und dem maximalen Bahndrehimpuls ($L = 3$). Als angeregte Zustände treten weitere Triplett- ($m_s = 3$) und Singulett-Zustände ($m_s = 1$) auf. In der Abfolge ihrer Energie folgen dem Grundzustand ${}^1\text{D}$ ($m_s = 1, L = 2$), ${}^3\text{P}$ ($m_s = 3, L = 1$), ${}^1\text{G}$ ($m_s = 1, L = 4$) und ${}^1\text{S}$ ($m_s = 0, L = 0$) (s. Abbildung 8.1). Bedingt durch die Liganden kommt es in Komplexen zu einer Ligandenfeldstörung und damit zu einer Aufspaltung der Terme des freien Ions in Folgeterme, deren Abfolge von der Art der Liganden und ihrer räumlichen Anordnung abhängt. Entsprechend der Stellung von Sauerstoff in der spektrochemischen Reihe ergibt sich für die Chromophoren $[\text{NiO}_n]$ ein schwaches Ligandenfeld, so daß high-spin-Konfigurationen die energetisch bevorzugten Zustände darstellen. Magnetische Messungen an einigen der hier untersuchten Verbindungen belegen dies [132]. In Abbildung 8.1 ist die Termabfolge des freien Ni^{2+} -Ions und des Ions im oktaedrischen Ligandenfeld in Abhängigkeit der Stärke des Ligandenfelds dargestellt. In den Spektren der untersuchten Ni^{2+} -Oxoverbindungen sind im wesentlichen 3 Banden zu beobachten, die je nach Abweichung der Koordinationsgeometrie vom idealen Oktaeder aufgespalten sind. Sie liegen bei $\nu_1 \approx 8000 \text{ cm}^{-1}$ (${}^3\text{T}_{2g} \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$), $\nu_2 \approx 12000 \text{ cm}^{-1}$ (${}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$) und $\nu_3 \approx 24000 \text{ cm}^{-1}$ (${}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$) und sind den drei spinerlaubten Übergängen aus dem Grundzustand zuzuordnen. Abbildung 8.2 zeigt die Abfolge der Terme für verschiedene Symmetrien des Ligandenfelds. Bei radialen Verzerrungen entlang einer Oktaederachse kommt es zu einer Aufspaltung der ${}^3\text{T}$ -Terme in je einen ${}^3\text{E}$ - und einen ${}^3\text{A}$ - bzw. ${}^3\text{B}$ -Term, die besonders bei den Spektren mit annähernd C_{4v} -Symmetrie zu beobachten ist (s. z.B. SrNiP_2O_7). Neben den spinerlaubten treten auch spinverbotene Elektronenübergänge bei Ni^{2+} -Ionen auf. Diese sind insbesondere in polarisierten Einkristallspektren als scharfe, jedoch weniger intensive Peaks zu beobachten [133, 156]. Aufgrund der verwendeten Aufnahmetechnik sind sie hier nur als Schultern der Hauptbanden zu erkennen.

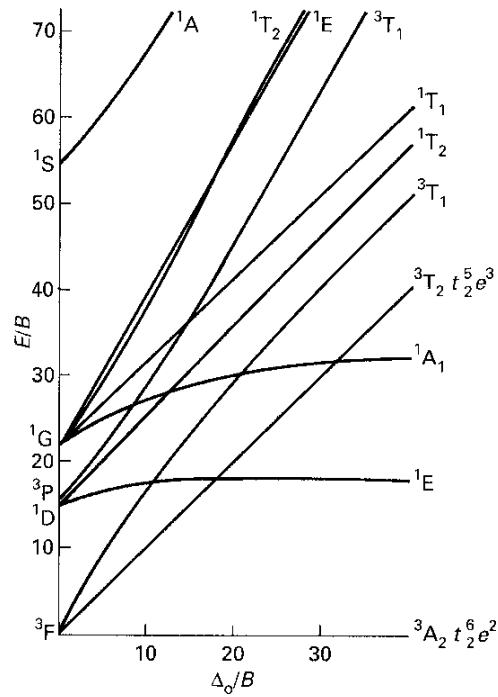


Abbildung 8.1 Tanabe – Sugano Diagramm für eine d^8 -Elektronenkonfiguration [160].

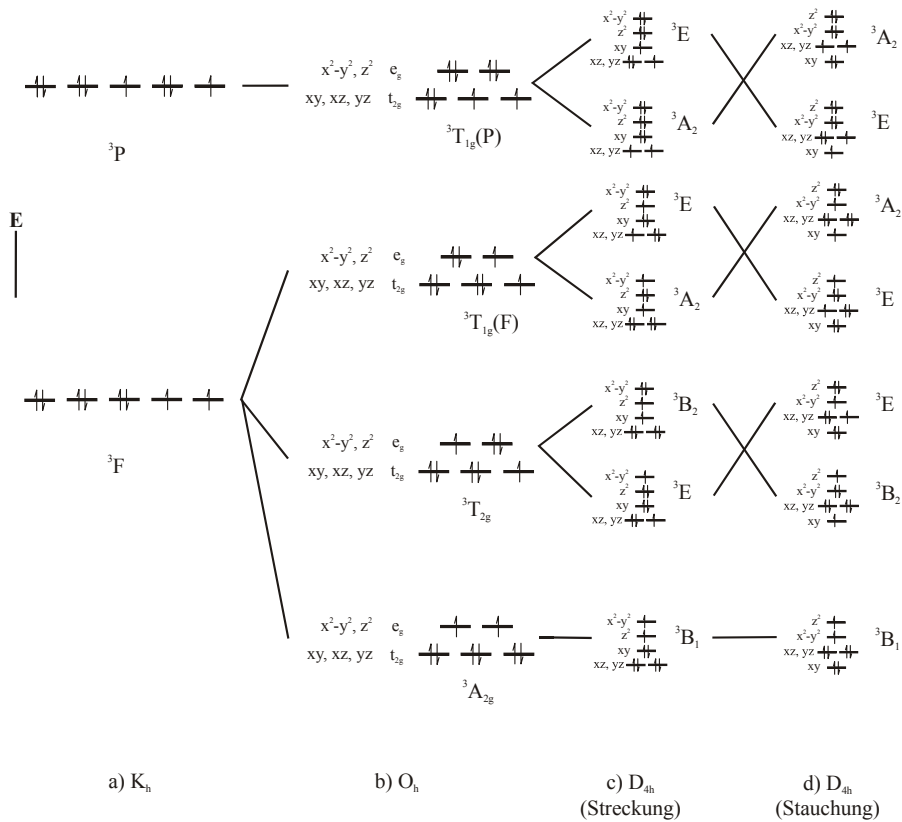


Abbildung 8.2 Elektronenkonfigurationen für das Ni^{2+} -Ion (d^8 -high-spin) in der Starkfeldnäherung [157].

8.4 Das Angular-Overlap-Modell AOM

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Angular-Overlap-Modell (AOM) wird bereits seit den sechziger Jahren zur Modellierung von Absorptionsspektren der Übergangsmetalle verwendet [158]. Grundlage ist die Zerlegung des gesamten Ligandenfelds (in der klassischen Kristallfeldtheorie ausgedrückt durch den Parameter Δ bzw. $10 Dq$) in Beiträge der einzelnen Liganden. Dazu werden den Wechselwirkungen zwischen Liganden und Zentralteilchen entsprechend ihres Bindungscharakters Energien e_σ , e_π und e_δ zugeordnet. Der Betrag der Wechselwirkungsenergien ist proportional zum Quadrat der zugehörigen Überlappungs-Integrale der Orbitale von Ligand und Zentralteilchen. Diese nehmen mit zunehmendem Abstand des Liganden vom Zentralteilchen und auch in der Reihe $e_\sigma > e_\pi > e_\delta$ ab. Für homoleptische oktaedrische Chromophore $[\text{NiO}_6]$ läßt sich die Ligandenfeldaufspaltung $10 Dq$ berechnen aus 6 σ - und 12 π -Wechselwirkungen der umgebenden O^{2-} -Teilchen durch:

$$10 Dq = 3 \cdot e_\sigma - 4 \cdot e_\pi \quad \text{Gl. 8.1}$$

Die sich aus den δ -Wechselwirkungen ergebenden Energien können aufgrund ihres geringen Betrages vernachlässigt werden und wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht berücksichtigt. Das Überlappungsintegral wird in einen Radial- und einen Angularanteil zerlegt. Der Radialteil steckt in den e_σ und e_π , der Angularanteil nimmt Werte zwischen 0 und 1 an und folgt aus der Geometrie des Chromophors. Neben der Geometrie spielt die weitere kristallchemische Umgebung der Liganden eine große Rolle für deren Koordinationsverhalten. Dieser sog. „second-sphere ligand field effect“ ist erst in jüngerer Zeit in die Betrachtungen im Rahmen des Angular-Overlap-Modell aufgenommen worden und führt entsprechend dem für das Sauerstoffteilchen anzunehmenden Hybridisierungszustand zu einer Reduzierung der π -Wechselwirkungen. Bei zwei Nachbarn (vgl. sp -Hybridisierung) stehen noch zwei p -Orbitale für π -Bindungen zur Verfügung. Sind drei trigonal planar angeordnete Bindungspartner vorhanden, verbleibt nur eine π -Wechselwirkung und besteht die Umgebung eines Sauerstoffatoms aus vier nächsten Nachbarn, so steht kein p -Orbital für eine Wechselwirkung mit den d -Orbitalen des Zentralteilchens zur Verfügung.

8.5 AOM – Parameter

8.5.1 Globale Parameter B, C, ζ

Die in der vorliegende Arbeit erstellten Modellrechnungen wurden mit dem Programm CAMMAG (PC-Version 4.0) [53, 54] durchgeführt. Neben dem kompletten Basissatz der d^8 -Elektronenkonfiguration (1S , 1D , 1G , 3P und 3F) sind für einen oktaedrischen Komplex $[\text{NiO}_6]$ zur Modellierung 22 Parameter notwendig, um eine möglichst vollständige Beschreibung der elektronischen Zustände zu ermöglichen. Für die sechs Liganden benötigt man jeweils drei Wechselwirkungsenergien ($1 \times e_\sigma$ und $2 \times e_\pi$). Dazu kommen die Racah-Parameter B und C [159, 160], die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ζ und der Stevens-Orbital-Reduktionsfaktor k. Um die Zahl der Parameter überschaubar zu halten, wurden zusätzliche Beziehungen angenommen.

Für alle Überlegungen im Rahmen des AOM werden schwache Wechselwirkungen zwischen Zentralteilchen und Ligand vorausgesetzt. Die Elektronenzustände eines Kations ergeben sich aus denen des freien Ions, wobei die Wechselwirkungen mit den Liganden als Störpotentiale auftreten. Die Elektronenübergänge freier Ionen lassen sich durch Spektroskopie in der Gasphase messen [161]. Eine mathematische Beschreibung ist mit den **Racah-Parametern** B und C möglich [159]. Für Ni^{2+} wurden $B = 1080 \text{ cm}^{-1}$ und $C = 4860 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt [129]. Die aus experimentellen Daten gewonnenen Werte weisen ein nahezu konstantes Verhältnis auf ($C/B \approx 4,5$). Messungen an Hexaquo-komplexen der Übergangsmetalle (z.B. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) haben ergeben, daß die Werte für B und C auf ca. 80 % gegenüber den freien gasförmigen Ionen absinken [129]. Auch bei den meisten anderen Komplexen der Übergangsmetalle tritt mit Zunahme des kovalenten Bindungsanteils der nephelauxetische Effekt [160], d.h. eine Reduktion der Racah-Parameter, ein. Man beschreibt die Reduktion durch den Parameter β (Gl. 8.2):

$$\beta = \frac{B_{\text{kompl. Ion}}}{B_{\text{freies Ion}}} = \frac{B}{B_0} \quad \text{Gl. 8.2}$$

Die **Spin-Bahn-Kopplungskonstante** ζ spielt für die Anpassung der Spektren der untersuchten Verbindungen nur eine untergeordnete Rolle. Da aufgrund der Auflösung derartige Feinheiten nicht beobachtet werden konnten, wurde genau wie bei den interelektronischen Abstoßungsparametern B und C eine Reduktion berücksichtigt. Für das gasförmige freie Ion wurde $\zeta = 630 \text{ cm}^{-1}$ gemessen [161], in Komplexen verkleinert sich der Wert. Beschreiben läßt sich die Reduktion durch den Stevens-Orbital-Reduktionsfaktor k [162]. Die Reduktionsparameter k und β müssen nicht notwendigerweise gleich groß sein, sie besitzen aber ähnliche physikalische Begründungen. Für die Modellrechnungen zur Anpassung der Spektren wurden beide Werte deshalb gleich gewählt. Damit lassen sich die Einflüsse aller vier Parameter B, C, k und ζ durch den Parameter β (bzw. durch den Racah-Parameter B) beschreiben.

Die nachfolgenden Modellrechnungen an einem homoleptischen, idealisiert-oktaedrischen Komplex wurden jedoch ohne Spin-Bahnkopplung ($\zeta = 0$) durchgeführt. Die Modellrechnungen zum Einfluß von β ($\beta = 1.0$ entspricht $B = 1080 \text{ cm}^{-1}$ und $C = 4860 \text{ cm}^{-1}$, $\beta = 0.5$ entspricht $B = 540 \text{ cm}^{-1}$ und $C = 2430 \text{ cm}^{-1}$) auf die Lage der Übergänge sind in Abbildung 8.3 dargestellt.

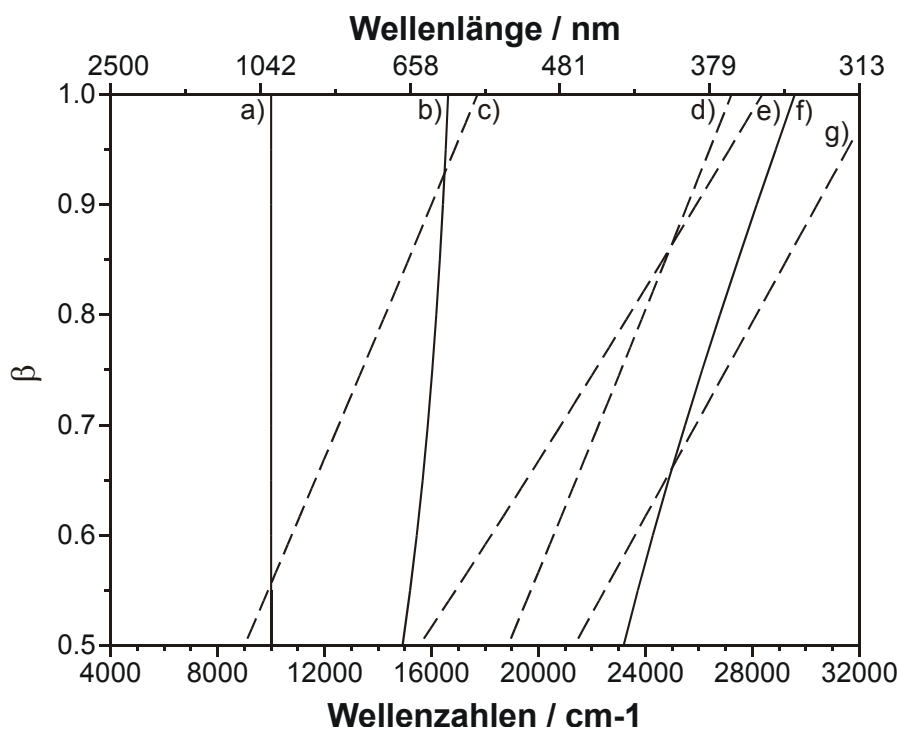


Abbildung 8.3 Einfluß von β auf das Elektronenspektrum von $[\text{NiO}_6]$. $e_\sigma = 5000 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\pi,x} = e_{\pi,y} = \frac{1}{4} \cdot e_\sigma$, $\zeta = 0$, Übergänge: a) ${}^3\text{T}_{2g} \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$, b) ${}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$, c) ${}^1\text{E}_g \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$, d) ${}^1\text{T}_{2g} \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$, e) ${}^1\text{A}_{1g} \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$, f) ${}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$, g) ${}^1\text{T}_{1g} \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$.

Deutliche Verschiebungen ergeben sich nur beim energiereichsten spinerlaubten Übergang ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$ und bei den spinverbotenen Übergängen ${}^1E_g \leftarrow {}^3A_{2g}$, ${}^1A_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ und ${}^1T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$, die mit geringerem β allesamt zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben werden, so daß das gesamte Spektrum enger zusammenrückt.

8.5.2 σ -Wechselwirkungen

Die verbleibenden 18 Parameter zur Beschreibung der Wechselwirkungsenergien ($6 \times e_\sigma$ und $12 \times e_\pi$) lassen sich ebenfalls durch verschiedene Überlegungen zusammenfassen. Messungen zur Druckabhängigkeit [163] und theoretische Berechnungen [164] ergaben den Zusammenhang $\Delta = d(M-L)^{-n}$ mit $4 \leq n \leq 6$. Für alle weiteren Modellierungen wurde deshalb die Beziehung $e_\sigma \sim d(\text{Ni-O})^{-5,00}$ verwendet. Aus Berechnungen verschiedener Überlappungsintegrale ergibt sich für π -Wechselwirkungen zwischen p-Orbitalen der Liganden und d-Orbitalen des Zentralions der Zusammenhang $e_{\pi,x} \approx e_{\pi,y} \approx \frac{1}{4} \cdot e_\sigma$. Damit lassen sich alle Wechselwirkungen zwischen Zentralatom und Liganden durch einen einzigen Parameter $e_{\sigma,\max}$ für $d(M-L)_{\min}$ beschreiben.

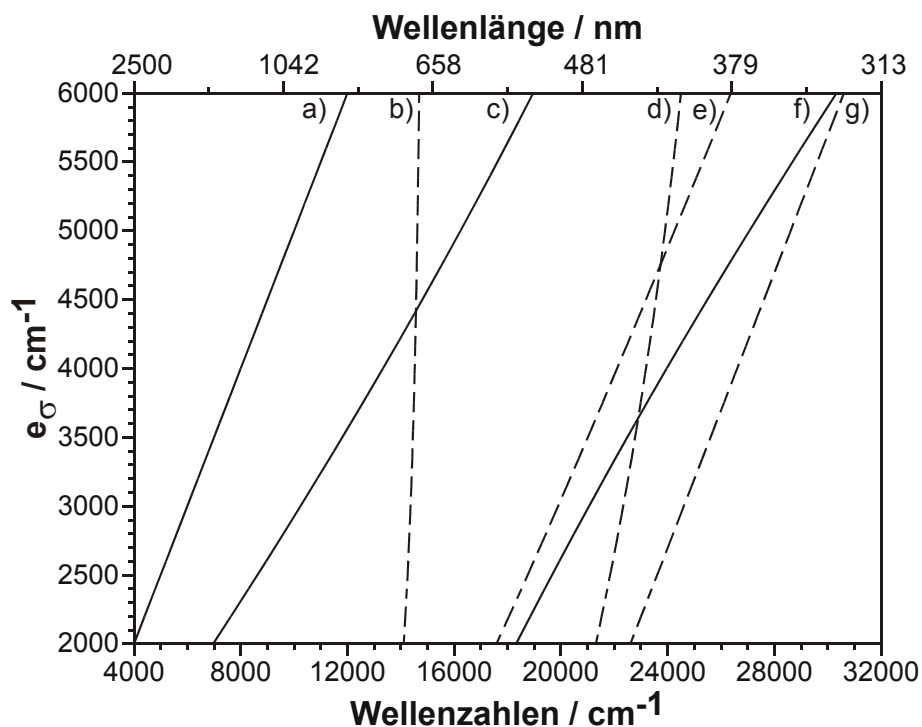


Abbildung 8.4 Einfluß von $e_{\sigma,\max}$ auf das Elektronenspektrum von $[\text{NiO}_6]$.

$\beta = 0,82$, $e_{\pi,x} = e_{\pi,y} = \frac{1}{4} \cdot e_\sigma$, $\zeta = 0$, Übergänge: a) ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$, b) ${}^1E_g \leftarrow {}^3A_{2g}$, c) ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$, d) ${}^1T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$, e) ${}^1A_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$, f) ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$, g) ${}^1T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$.

Eine Reihe von Modellrechnungen zeigt den Einfluß von $e_{\sigma, \max}$ auf die Lage der berechneten d-Elektronenübergänge für ein oktaedrisch koordiniertes Ni^{2+} -Ion (s. Abbildung 8.4). Mit Ausnahme der spinverbotenen Übergänge ${}^1E_g \leftarrow {}^3A_{2g}$ (b) und ${}^1T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ (d) werden bei Abnahme von $e_{\sigma, \max}$ sowohl die Triplett- wie auch die Singulett-Übergänge zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Ebenso wie bei den Modellrechnungen zum Einfluß von β (B) rücken die Banden dichter zusammen. Mit den o.g. Einschränkungen lassen sich die Elektronenspektren im Rahmen des AOM mit nur zwei Parametern (B und $e_{\sigma, \max}$) beschreiben. Alle Modellrechnungen wurden durch Anpassung dieser beiden Parameter durchgeführt.

8.5.3 π -Wechselwirkungen

Für die Betrachtungen der π -Wechselwirkungen zwischen den Liganden und dem Zentralteilchen sind mehrere Modelle vorstellbar. Im einfachsten, dem hier „isotrop“ genannten Modell, besitzt der Ligand zwei σ -Wechselwirkungen, je eine zum Zentralteilchen und bei den hier untersuchten Verbindungen eine zum hochgeladenen Kation des komplexen Anions. Für jedes Sauerstoffatom wird, in starker Vereinfachung, sp -Hybridisierung angenommen. Daraus resultiert eine isotrope π -Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Nickel mit $e_{\pi, \text{iso}} = \frac{1}{4} \cdot e_{\sigma}$. Eine Variation des Verhältnisses e_{π} / e_{σ} wurde nicht vorgenommen. Bei isotroper π -Wechselwirkung bleibt die Symmetrie des Chromophors, gegeben durch die erste Koordinationssphäre (σ -Bindungen), erhalten. Daraus folgt, daß keine zusätzlichen Aufspaltungen der bahnentarteten Zustände erzeugt werden. Da sich die resultierende Ligandenfeldaufspaltung $10 Dq$ nach Gl. 8.1 berechnen läßt, bestimmen die 12 π -Wechselwirkungen allerdings die Größe von e_{σ} in den Anpassungsrechnungen.

Berücksichtigt man die reale Koordinationsgeometrie, so kann man feststellen, daß die Koordinationszahl der umgebenden Sauerstoffanionen in vielen Fällen größer ist als zwei. Neben den bereits beschriebenen gibt es häufig noch Wechselwirkungen mit einem oder zwei weiteren Metallzentren (bzw. mit Wasserstoffatomen in $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Die Koordinationszahl dieser O^{2-} beträgt drei bzw. vier, so daß die Zahl der verbleibenden π -Wechselwirkungen sinkt. Für die „anisotropen“ Modellrechnungen wurde bei Sauerstoffatomen mit C.N. = 3 $e_{\pi, x} = 0$

und $e_{\pi,y} = \frac{1}{4} \cdot e_{\sigma}$ gesetzt, für Sauerstoffatome mit C.N. = 4 galt $e_{\pi,x} = e_{\pi,y} = 0$. Mit dem Wegfall einiger π -Wechselwirkungen sinkt auch die mittlere Energie und damit nach Gl. 8.1 auch $e_{\sigma,max}$. Für die Modellierung tritt noch ein weiterer Effekt auf. Ordnet man die Liganden um das zentrale Kation entlang der Achsen eines „molekularen“ Koordinatensystems an, stehen für die Wechselwirkungen mit den p-Orbitalen die drei Orbitale d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} zur Verfügung. Jedes der drei Orbitale wechselwirkt also mit max. vier p-Orbitalen der umgebenden O^{2-} -Ionen. Sinkt die Anzahl der Wechselwirkungen eines d-Orbitals, kommt es zu einer Aufspaltung der berechneten Elektronenzustände. Abbildung 8.5 zeigt die Aufspaltung des Übergangs ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ mit der Anzahl der Wechselwirkungen. Beginnend mit einer π -Wechselwirkung zwischen dem d_{xz} -Orbital des Zentralteilchens und einem Ligandenorbital bis hin zu insgesamt sechs π -Wechselwirkungen zwischen dem d_{xz} - und d_{yz} -Orbital und verschiedenen Ligandenorbitalen. Bei den anderen Triplett-Übergängen ist ebenfalls eine Aufspaltung zu beobachten, diese ist aber deutlich geringer.

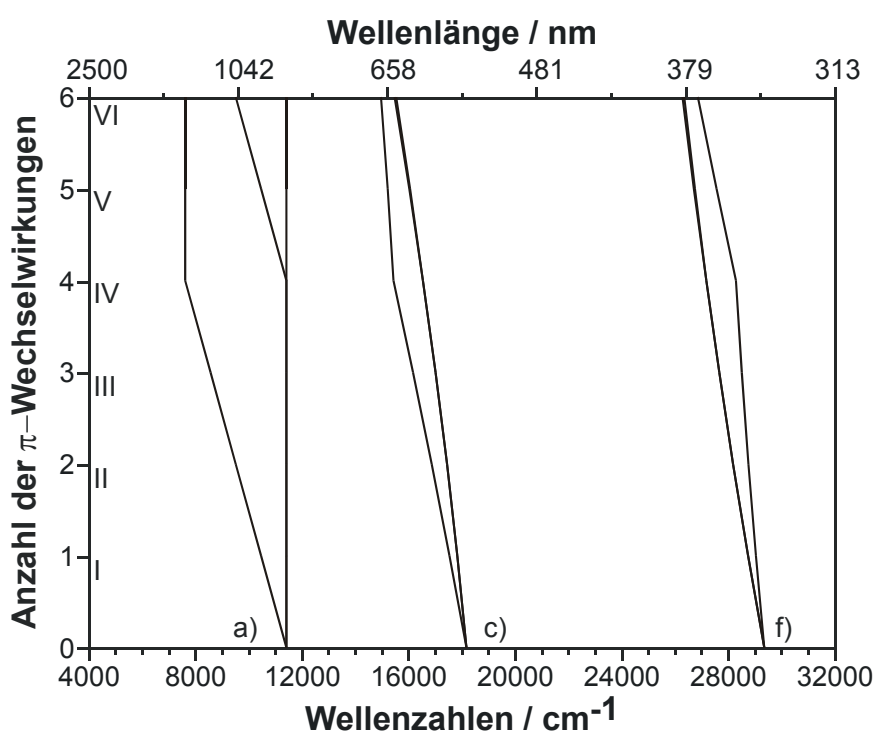


Abbildung 8.5 Einfluß der Anzahl der π -Wechselwirkungen auf die Triplett-Übergänge im Elektronenspektrum von $[NiO_6]$.

$\beta = 0,82$, $e_{\sigma} = 3800 \text{ cm}^{-1}$, $\zeta = 0$, Übergänge: a) ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ c) ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$, f) ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$; I)-IV) eine bis vier π -Wechselwirkungen mit dem d_{xz} -Orbital, V)-VI) vier π -Wechselwirkungen mit dem d_{xz} -Orbital und eine bzw. zwei π -Wechselwirkungen mit dem d_{yz} -Orbital.

8.6 Einfluß der Geometrie auf die simulierten Spektren

Alle bisher diskutierten Einflüsse auf die Lage der Elektronenübergängen gingen von einer idealen Oktaedersymmetrie aus. Da die real auftretenden Koordinationsgeometrien der untersuchten Verbindungen aber niedriger symmetrisch sind, wurden an einem $[\text{NiO}_6]$ -Polyeder unabhängig voneinander die zu erwartenden Aufspaltungen betrachtet. Im einzelnen wurden vier Symmetrierniedrigungen untersucht (vgl. Abbildung 8.6):

1. Übergang von O_h nach C_{4v} , d.h. schrittweises Entfernen eines Liganden von der idealen Oktaedersymmetrie bis hin zur quadratischen Pyramide.
2. Übergang von O_h nach D_{4h} , d.h. schrittweises Entfernen zweier gegenüberliegender Liganden bis hin zu quadratisch planarer Koordination.
3. Übergang von O_h nach C_{2h} , d.h. gleichsinnige Bewegung zweier gegenüberliegender Liganden auf einem Einheitskreis.
4. Übergang von O_h nach C_{2v} , d.h. gegensinnige Bewegung zweier gegenüberliegender Liganden auf einem Einheitskreis.

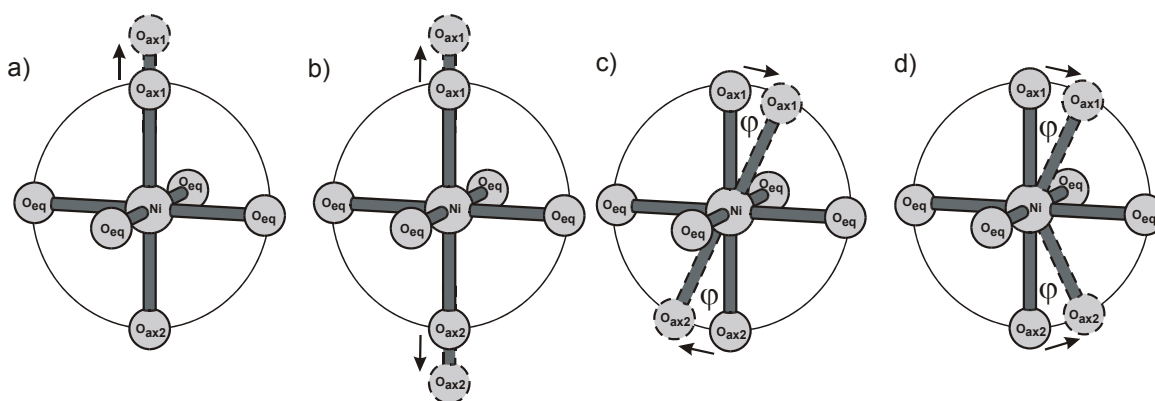


Abbildung 8.6 Veranschaulichung der Symmetrierniedrigungen eines idealen Oktaeders.

a) Übergang von O_h nach C_{4v} , b) Übergang von O_h nach D_{4h} , c) Übergang von O_h nach C_{2h} , d) Übergang von O_h nach C_{2v} .

Als Basis für die Modellrechnungen wurde ein ideales Oktaeder verwendet. Die weiteren Parameter waren: $e_{\sigma, \max} = 4800 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\pi, \text{iso}} = \frac{1}{4} \cdot e_{\sigma}$, $\beta = 0,82$. Auch hier wurde die Spin-Bahnkopplung ($\zeta = 0$) nicht berücksichtigt.

Die aus den Modellrechnungen hervorgehenden Aufspaltungsmuster sollten als Hilfestellung bei der Interpretation der Bandenlagen und -strukturierungen der gemessenen Spektren dienen.

8.6.1 Radiale Verzerrung bei Übergang nach C_{4v}

Die Symmetrierniedrigung von O_h nach C_{4v} führt zu einer Aufspaltung der T-Terme in je einen E- und einen A- oder B-Term. Die Simulationen zeigen, daß sich die Folgeterme der Triplett-Übergänge auch bei vollständiger Entfernung des 6. Sauerstoffatoms nicht überlagern. Für eine Streckung des Oktaeders ergibt sich die Termabfolge: $E(^3E \leftarrow ^3B_1) < E(^3B_2 \leftarrow ^3B_1)$ für die Folgeterme des Übergangs $^3T_{2g} \leftarrow ^3A_{2g}$ und $E(^3A_2 \leftarrow ^3B_1) < E(^3E \leftarrow ^3B_1)$ für die Folgeterme des Übergangs $^3T_{1g}(F) \leftarrow ^3A_{2g}$. Bei einer Stauchung kehren sich die Verhältnisse um. Alle Triplett-Terme werden zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, da die Summe der Wechselwirkungsenergien (vgl. Gl. 8.1) zwischen Ni^{2+} und den Liganden bei Entfernung eines Sauerstoffatoms sinkt.

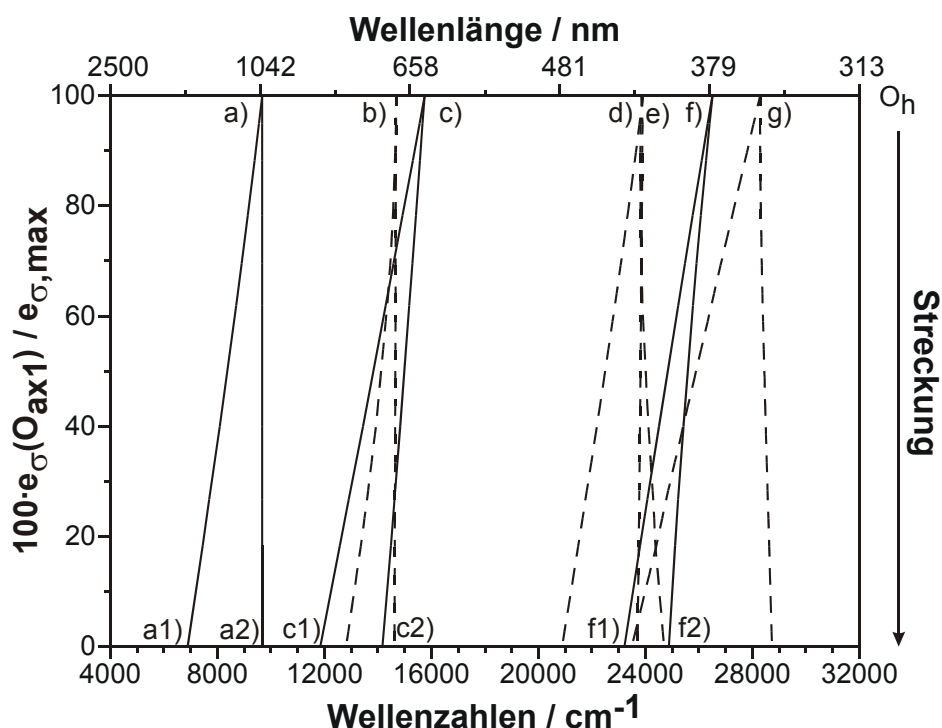


Abbildung 8.7 Aufspaltung im Elektronenspektrum von $[NiO_6]$ beim Übergang von O_h nach C_{4v} . $e_{\sigma,max} = 4800 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\pi,iso} = \frac{1}{4} \cdot e_{\sigma}$, $\beta = 0,82$, $\zeta = 0$, Übergänge: a) $^3T_{2g} \leftarrow ^3A_{2g}$, a1) $^3E \leftarrow ^3B_1$, a2) $^3B_2 \leftarrow ^3B_1$, b) $^1E_g \leftarrow ^3A_{2g}$, c) $^3T_{1g}(F) \leftarrow ^3A_{2g}$, c1) $^3A_2 \leftarrow ^3B_1$, c2) $^3E \leftarrow ^3B_1$, d) $^1T_{2g} \leftarrow ^3A_{2g}$, e) $^1A_{1g} \leftarrow ^3A_{2g}$, f) $^3T_{1g}(P) \leftarrow ^3A_{2g}$, f1) $^3A_2 \leftarrow ^3B_1$, f2) $^3E \leftarrow ^3B_1$, g) $^1T_{1g} \leftarrow ^3A_{2g}$.

8.6.2 Radiale Verzerrung bei Übergang nach D_{4h}

Bei einer tetragonalen Streckung eines idealen Oktaeders entlang einer der drei Hauptachsen sind die gleichen Effekte zu beobachten wie beim Übergang nach C_{4v} , da für die gleichen Orbitale (d_{z^2} , d_{xz} und d_{yz}) Wechselwirkungen verringert werden. Die auftretenden Verschiebungen sind jedoch deutlich stärker, da hier zwei Liganden entfernt werden. Sind nur noch ca. 20 % der Wechselwirkungen vorhanden, kommt es zu einem Abfolgewechsel bei den Folgetermen der Übergänge ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ und ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$ (vgl. Abbildung 8.8).

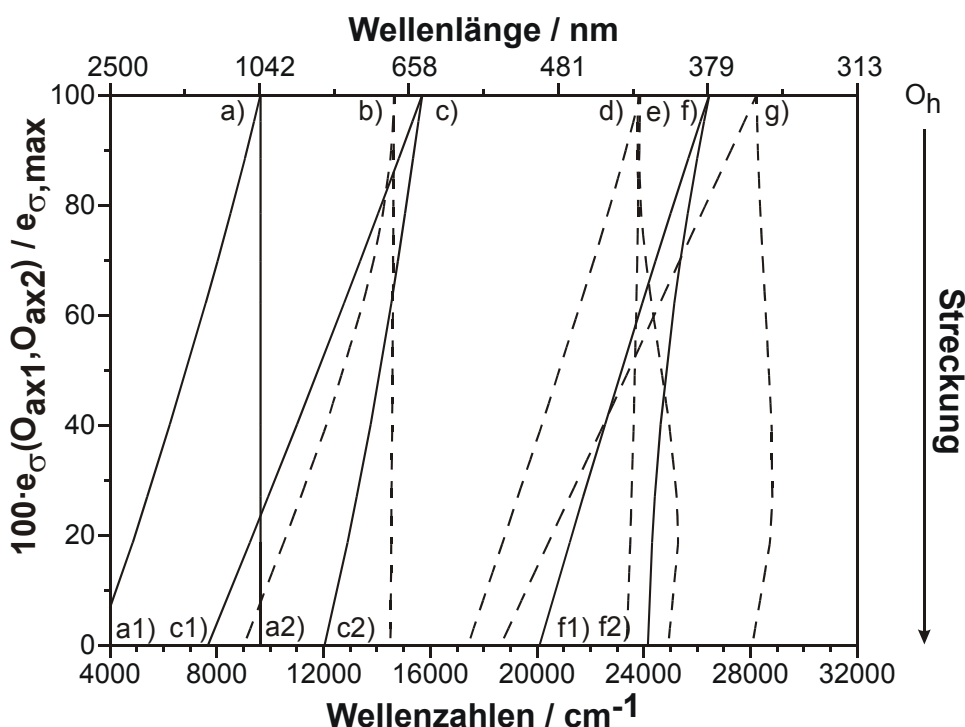


Abbildung 8.8 Aufspaltung im Elektronenspektrum von $[NiO_6]$ beim Übergang von O_h nach D_{4h} . $e_{\sigma, \max} = 4800 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\pi, \text{iso}} = \frac{1}{4} e_{\sigma}$, $\beta = 0,82$, $\zeta = 0$, Übergänge: a) ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$, a1) ${}^3E \leftarrow {}^3B_1$, a2) ${}^3B_2 \leftarrow {}^3B_1$, b) ${}^1E_g \leftarrow {}^3A_{2g}$, c) ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$, c1) ${}^3A_2 \leftarrow {}^3B_1$, c2) ${}^3E \leftarrow {}^3B_1$, d) ${}^1T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$, e) ${}^1A_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$, f) ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$, f1) ${}^3A_2 \leftarrow {}^3B_1$, f2) ${}^3E \leftarrow {}^3B_1$, g) ${}^1T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$.

8.6.3 Angulare Verzerrung bei Übergang nach C_{2h}

Bei dieser angularen Verzerrung des idealen Oktaeders kommt es zur Aufhebung der Entartung der drei 3T -Terme. Die Aufspaltung des Übergangs ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$ bei ca. 24000 cm^{-1} ist am größten. Abbildung 8.9 zeigt die Aufspaltungsmuster für die gleichsinnige Auslenkung der axialen Liganden Oax1 und Oax2 (vgl. Abbildung 8.6) auf einem Einheitskreis in der yz -Ebene des Polyeders $[NiO_6]$. Auf

die Darstellung der Singulett-Übergänge wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

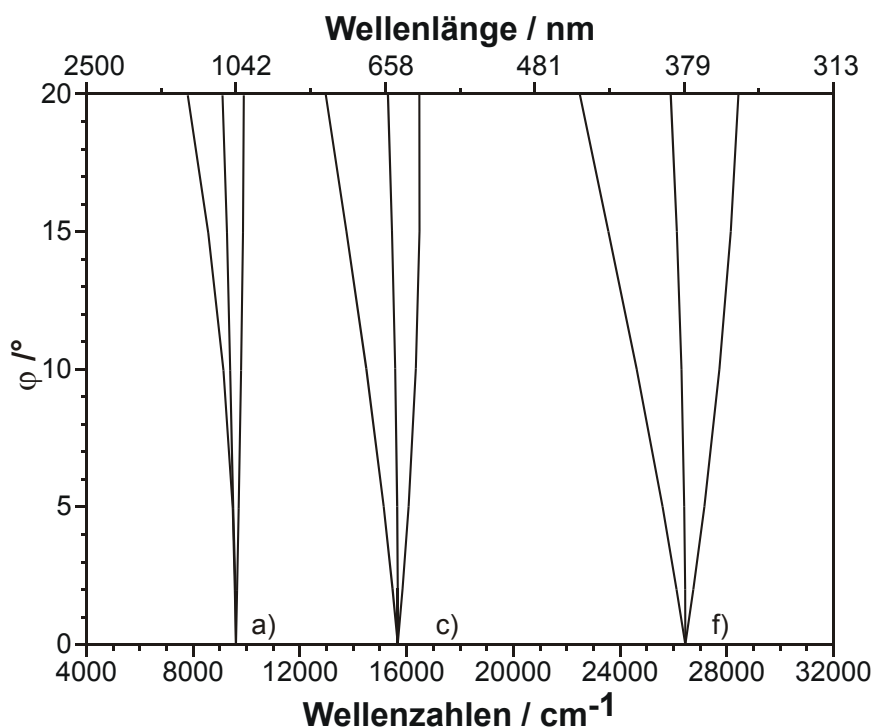


Abbildung 8.9 Aufspaltung im Elektronenspektrum von $[\text{NiO}_6]$ beim Übergang von O_h nach C_{2h} . $e_{\sigma, \text{max}} = 4800 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\pi, \text{iso}} = \frac{1}{4} \cdot e_{\sigma}$, $\beta = 0,82$, $\zeta = 0$, Übergänge: a) ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ c) ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$, f) ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$.

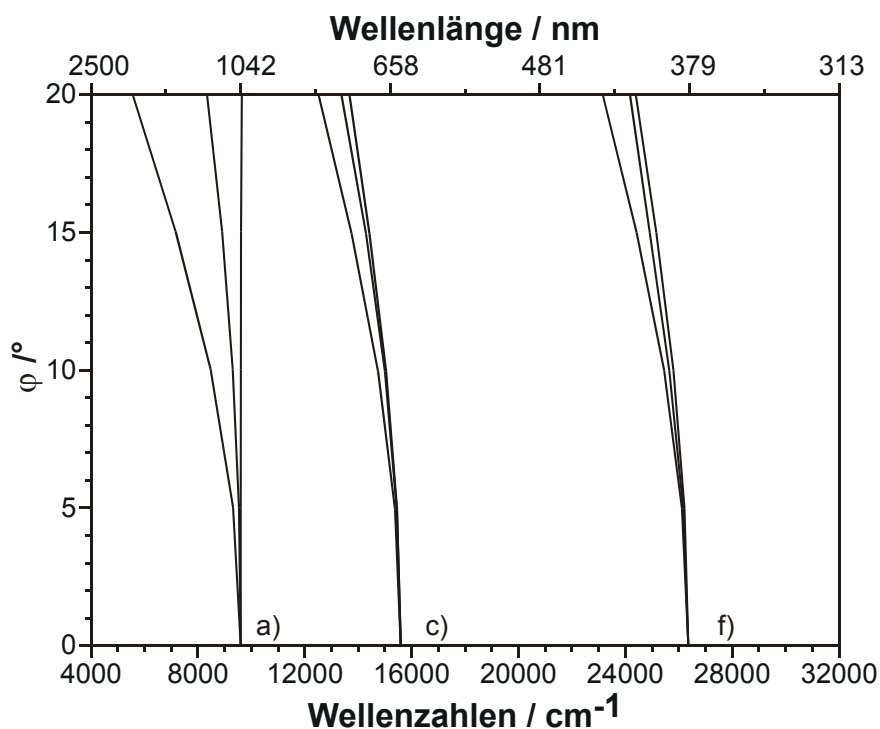


Abbildung 8.10 Aufspaltung im Elektronenspektrum von $[\text{NiO}_6]$ beim Übergang von O_h nach C_{2v} . $e_{\sigma, \text{max}} = 4800 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\pi, \text{iso}} = \frac{1}{4} \cdot e_{\sigma}$, $\beta = 0,82$, $\zeta = 0$, Übergänge: a) ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ c) ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$, f) ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$.

8.6.4 Angulare Verzerrung bei Übergang nach C_{2v}

Auch bei einer gegensinnigen Auslenkung der Sauerstoffatome kommt es zur kompletten Aufhebung der Entartung der drei 3T -Terme. Die größte Aufspaltung erfährt hier der energieärmste Übergangs $^3T_{2g} \leftarrow ^3A_{2g}$ bei ca. 8000 cm^{-1} . Auf die Darstellung der Singulett-Übergänge wurde in Abbildung 8.10 ebenfalls verzichtet.

8.7 Modellierung der Spektren

Die Modellierung der Remissionsspektren wurde mit dem Computerprogramm CAMMAG (PC-Version 4.0) durchgeführt. Für die Rechnungen sind zwei Eingabedateien notwendig. Im Setup-File wurden die Elektronenkonfiguration, die Gitterkonstanten, die Koordinaten und das Koordinatensystem des Zentralteilchens, der Liganden sowie der zweiten Koordinationssphäre festgelegt. Um in den „anisotropen“ Modellrechnungen für alle untersuchten Verbindungen vergleichbare Ausrichtungen der p-Orbitale der Sauerstoffatome zu erhalten, wurden die Koordinatensystem der Liganden wie folgt festgelegt. Die Verbindung Ligand-Zentralteilchen bildet die z-Achse, senkrecht zur Ebene aus Zentralteilchen, Ligand und hochgeladenem Kation des komplexen Anions steht die y-Achse, die x-Achse steht senkrecht auf der y- und der z-Achse. Alle Parameter des Setup-Files sind für die Modellrechnungen konstant, so daß dieser Programmteil für jeden Chromophor nur einmal ausgeführt werden brauchte. Ein zweiter Satz an Parametern wurde dem Programm im Run-File übergeben. Hier finden sich die AOM-Parameter. Über die Abhängigkeiten $e_{\sigma} \sim d^{-5}$ und $e_{\pi} = \frac{1}{4} e_{\sigma}$ wurden aus den Abständen die für die Liganden zu verwendenden Anteile an $e_{\sigma, \max}$ berechnet und ebenfalls konstante Parameter übergeben. Als veränderliche Parameter werden dem Programm die Racah-Parameter B und C, die Spin-Bahn-Kopplungskonstante und der Stevens-Orbital-Reduktionsfaktor k übergeben (s. Abschnitt 8.5). Nach der ersten Modellrechnung wurden die berechneten Übergänge mit dem gemessenen Spektrum verglichen, ggf. die Parameter B oder $e_{\sigma, \max}$ verändert und erneut eine Modellrechnung durchgeführt, bis eine gute Übereinstimmung erzielt werden konnte. Beispiele für Setup- und Run-Files sind in Anhang H zu finden.

8.8 Beschreibung von Spektren und Modellrechnungen

Die Spektren aller untersuchten Verbindungen weisen drei starke Banden auf, die je nach Koordinationsgeometrie der Chromophore unterschiedlich stark strukturiert sind. Für ein nahezu ideales Oktaeder $[\text{NiO}_6]$ liegen diese Banden bei $\nu_1 \approx 8000 \text{ cm}^{-1}$ (${}^3\text{T}_{2g} \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$), $\nu_2 \approx 12000 \text{ cm}^{-1}$ (${}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$) und $\nu_3 \approx 24000 \text{ cm}^{-1}$ (${}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$). Daneben sind ebenfalls bei fast allen Verbindungen an den Hauptbanden zwei Schultern bei ca. 15000 cm^{-1} (${}^1\text{E}_g \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$) und bei ca. 20000 cm^{-1} (${}^1\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$; ${}^1\text{A}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$) zu erkennen, die sich spinverbotenen Übergängen zuordnen lassen. Die Intensität dieser Banden ist in Pulverspektren überproportional stark. Messungen an Einkristallen von Nickelphosphaten [156] zeigen diese Übergänge als scharfe, aber intensitätsschwache Signale. Zwischen $4000 - 5000 \text{ cm}^{-1}$ ist in den Spektren einiger Verbindungen (z.B. $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) eine weitere Bande zu erkennen, die auf Feuchtigkeitsspuren in den Proben und nicht auf d-Elektronenübergänge zurückzuführen ist. Die „isotropen“ und die „anisotropen“ Modellrechnungen geben bei allen betrachteten Verbindungen eine passable Anpassung an die gemessenen Spektren.

Zum besseren Verständnis der Spektren wurden alle Verbindungen nach der Koordinationsgeometrie ihrer Chromophore klassifiziert. Die Einteilung (s. Tabelle 8.1) erscheint auf den ersten Blick willkürlich, da besonders die Übergänge von nahezu oktaedrischer zu gestreckter oder gestauchter Koordination fließend sind.

8.8.1 Gruppe I: wenig verzerrte $[\text{NiO}_6]$ -Oktaeder

Zu dieser Gruppe gehören $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{ANi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) und $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die Spektren mit den best-fit Modellrechnungen und die Daten zu den Koordinationspolyedern sind in Abbildung 8.11 bis Abbildung 8.17 und in Tabelle 8.3 bis Tabelle 8.7 dargestellt. Bei $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ und $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sind keine oder nur sehr schwache Strukturierungen der drei Banden zu erkennen. Die Schultern bei 15000 cm^{-1} und bei 20000 cm^{-1} sind auf die spin-verbotenen Übergänge zurückzuführen. Gegenüber $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (gelb) ist das Spektrum von $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (grün) deutlich blauverschoben. Diese Verschiebung deutet auf die schwächere effektive Ligandenfeldstärke von H_2O im Vergleich zum O^{2-} hin und findet ihre Begründung im modifizierten π -Bindungsverhalten von Sauerstoff im Wassermolekül.

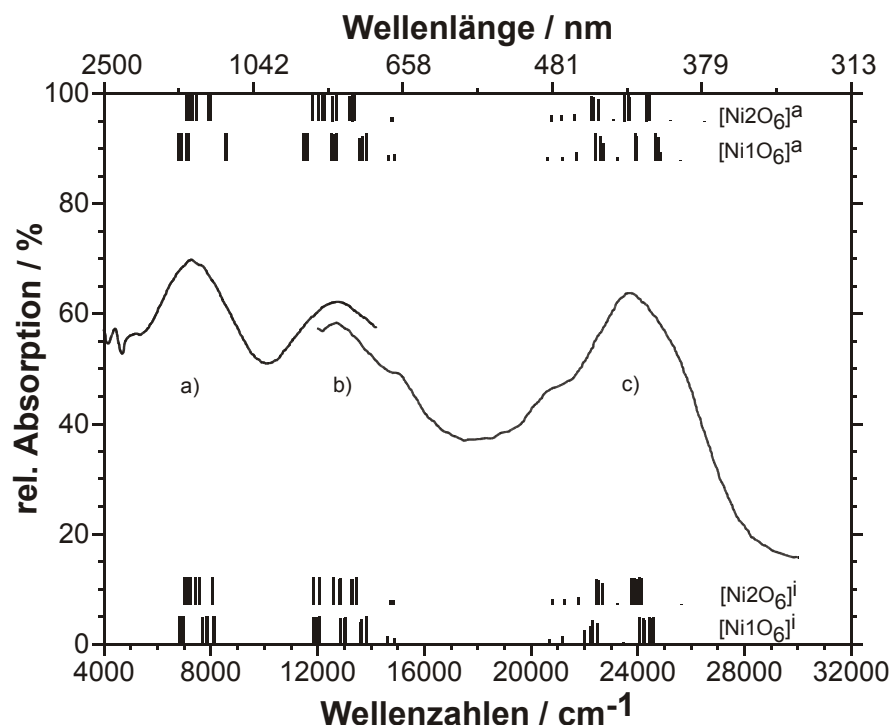


Abbildung 8.11 Elektronenspektrum von $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (gelb).

Termsymbole für O_h -Symmetrie: a) ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ b) ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$ c) ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$. Simulationen: i ("isotrope Rechnung") $[\text{Ni1O}_6]$ (PG: C_i , $\beta = 0,82$, $e_{\sigma,\text{max}} = 4400 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\sigma}(200 \text{ pm}) = 4326 \text{ cm}^{-1}$), $[\text{Ni2O}_6]$ (PG: C_2 , $\beta = 0,82$, $e_{\sigma,\text{max}} = 4600 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\sigma}(200 \text{ pm}) = 4531 \text{ cm}^{-1}$), a ("anisotrope Rechnung") $[\text{Ni1O}_6]$ (PG: C_i , $\beta = 0,82$, $e_{\sigma,\text{max}} = 3800 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\sigma}(200 \text{ pm}) = 3736 \text{ cm}^{-1}$), $[\text{Ni2O}_6]$ (PG: C_2 , $\beta = 0,82$, $e_{\sigma,\text{max}} = 4000 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\sigma}(200 \text{ pm}) = 3940 \text{ cm}^{-1}$).

Tabelle 8.3 Chromophor $[\text{Ni1O}_6]$ in $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.
L - Ligand (erste Koordinationssphäre),
N - Nachbar (zweite Koordinationssphäre).

L	N	d(Ni1-L) / pm	d(L-N) / pm	$e_{\sigma} / e_{\sigma,\text{max}}$
O3		199,33		1,000
	P1		146,15	
O3		199,33		1,000
	P1		146,15	
O4		206,51		0,838
	P1		150,57	
	Ni2		209,02	
O4		206,51		0,838
	P1		150,57	
	Ni2		209,02	
O5		207,79		0,812
	P2		151,06	
	Ni2		211,56	
O5		207,79		0,812
	P2		151,06	
	Ni2		211,56	

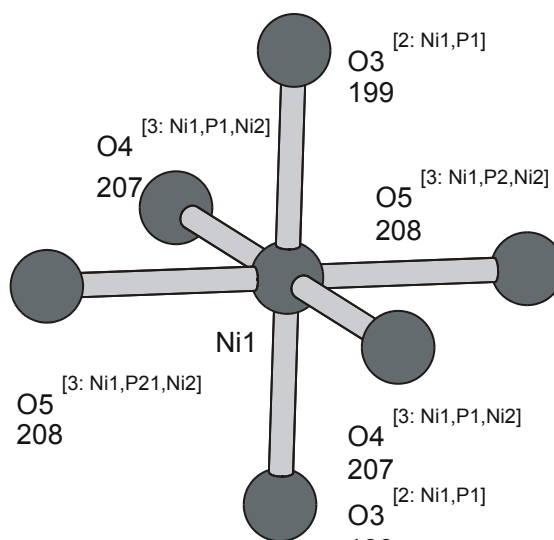
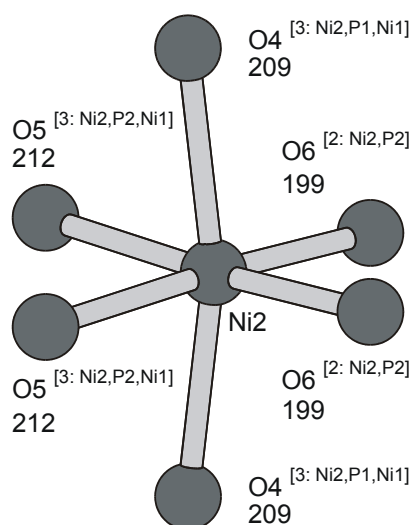
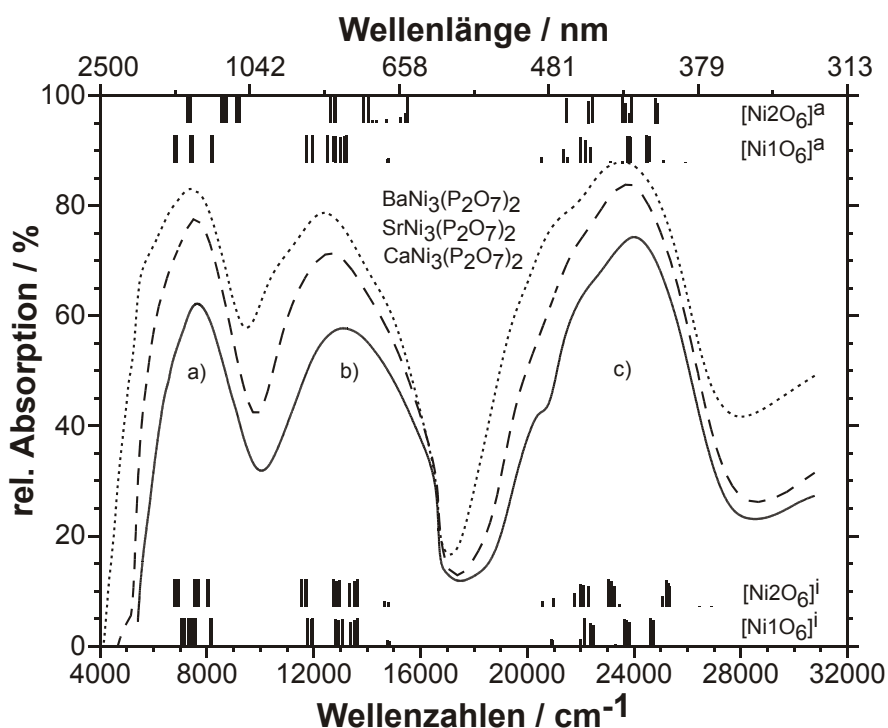


Abbildung 8.12 Chromophor $[\text{Ni1O}_6]$ in $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.
Abstände in pm, hochgestellt: Koordinationszahl am Sauerstoff, Nachbarn.

Tabelle 8.4 Chromophor $[\text{Ni}_2\text{O}_6]$ in $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.

L - Ligand (erste Koordinationssphäre), N - Nachbar (zweite Koordinationssphäre).

L	N	$d(\text{Ni1-L})$ / pm	$d(\text{L-N})$ / pm	$e_{\sigma} / e_{\sigma, \max}$
O6		199,39		1,000
	P2		145,86	
O6		199,39		1,000
	P2		145,86	
O4		209,02		0,790
	P1		150,57	
	Ni1		206,51	
O4		209,02		0,790
	P1		150,57	
	Ni1		206,51	
O5		211,56		0,744
	P2		151,06	
	Ni1		207,79	
O5		211,56		0,744
	P2		151,06	
	Ni1		207,79	

**Abbildung 8.13** Chromophor $[\text{Ni}_2\text{O}_6]$ in $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre. Abstände in pm, hochgestellt: Koordinationszahl am Sauerstoff, Nachbarn.**Abbildung 8.14** Elektronenspektrum von $\text{CaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (blaßgelb), $\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (zitronengelb) und $\text{BaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (orange), Modellrechnungen für $\text{CaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

Termsymbole für O_h -Symmetrie: a) ${}^3\text{T}_{2g} \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$ b) ${}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$ c) ${}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$. Simulationen: i ("isotrope Rechnung") $[\text{Ni1O}_6]$ (PG: C_1 , $\beta = 0,82$, $e_{\sigma, \max} = 4400 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\sigma}(200 \text{ pm}) = 4999 \text{ cm}^{-1}$), $[\text{Ni2O}_6]$ (PG: C_i , $\beta = 0,82$, $e_{\sigma, \max} = 4400 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\sigma}(200 \text{ pm}) = 4855 \text{ cm}^{-1}$), a ("anisotrope Rechnung") $[\text{Ni1O}_6]$ (PG: C_1 , $\beta = 0,82$, $e_{\sigma, \max} = 3400 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\sigma}(200 \text{ pm}) = 3863 \text{ cm}^{-1}$), $[\text{Ni2O}_6]$ (PG: C_i , $\beta = 0,82$, $e_{\sigma, \max} = 3600 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\sigma}(200 \text{ pm}) = 3973 \text{ cm}^{-1}$).

Tabelle 8.5 Chromophor $[\text{Ni1O}_6]$ in $\text{CaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.
L - Ligand (erste Koordinationssphäre),
N - Nachbar (zweite Koordinationssphäre).

L	N	d(Ni1-L) / pm	d(L-N) / pm	$e_\sigma / e_{\sigma,\text{max}}$
O2	P1	205,17	151,85	1,000
	Ni2		203,98	
O3	P1	205,42	152,09	0,994
	Ni1		206,67	
O3	P1	206,67	152,09	0,964
	Ni1		205,42	
O1	P2	210,12	150,95	0,888
	Ca1		268,43	
O5	P2	212,74	151,21	0,834
	Ca1		251,25	
O6	P2	215,20	154,66	0,788
	Ni2		211,41	
	Ca1		258,52	

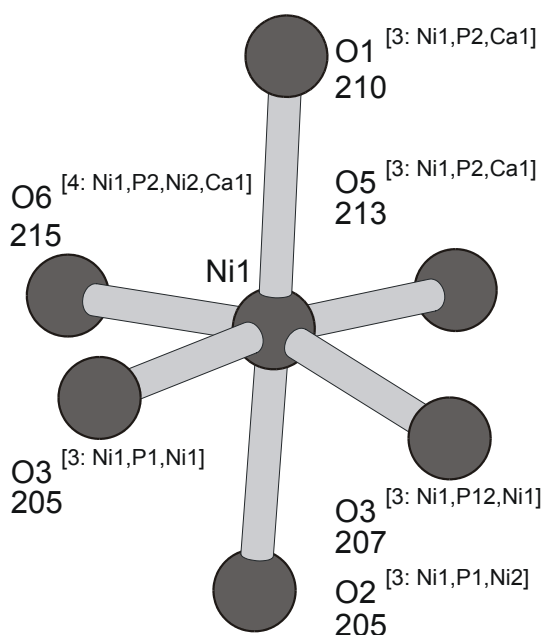


Abbildung 8.15 Chromophor $[\text{Ni1O}_6]$ in $\text{CaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.
Abstände in pm, hochgestellt: Koordinationszahl am Sauerstoff, Nachbarn.

Tabelle 8.6 Chromophor $[\text{Ni2O}_6]$ in $\text{CaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.
L - Ligand (erste Koordinationssphäre),
N - Nachbar (zweite Koordinationssphäre).

L	N	d(Ni2-L) / pm	d(L-N) / pm	$e_\sigma / e_{\sigma,\text{max}}$
O2	P1	203,98	151,85	1,000
	Ni1		205,17	
O2	P1	203,98	151,85	1,000
	Ni1		205,17	
O7	P1	207,80	151,19	0,911
	Ca1		243,86	
O7	P1	207,80	151,19	0,911
	Ca1		243,86	
O6	P2	211,41	154,66	0,836
	Ni1		215,20	
	Ca1		258,52	
O6	P2	211,41	154,66	0,836
	Ni1		215,20	
	Ca1		258,52	

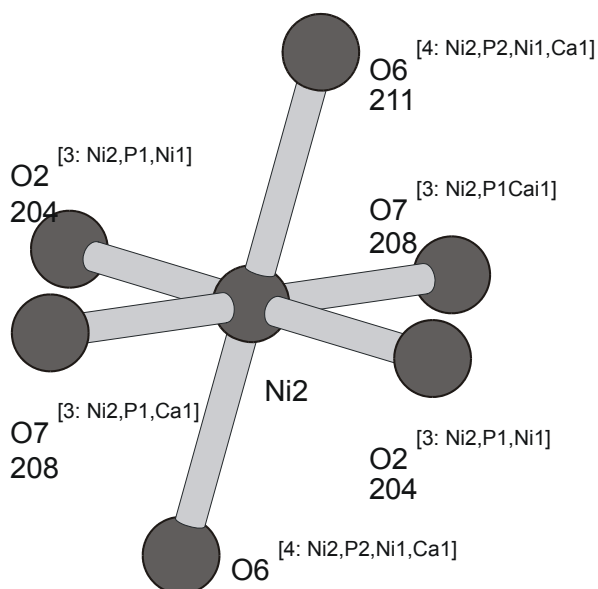


Abbildung 8.16 Chromophor $[\text{Ni2O}_6]$ in $\text{CaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.
Abstände in pm, hochgestellt: Koordinationszahl am Sauerstoff, Nachbarn.

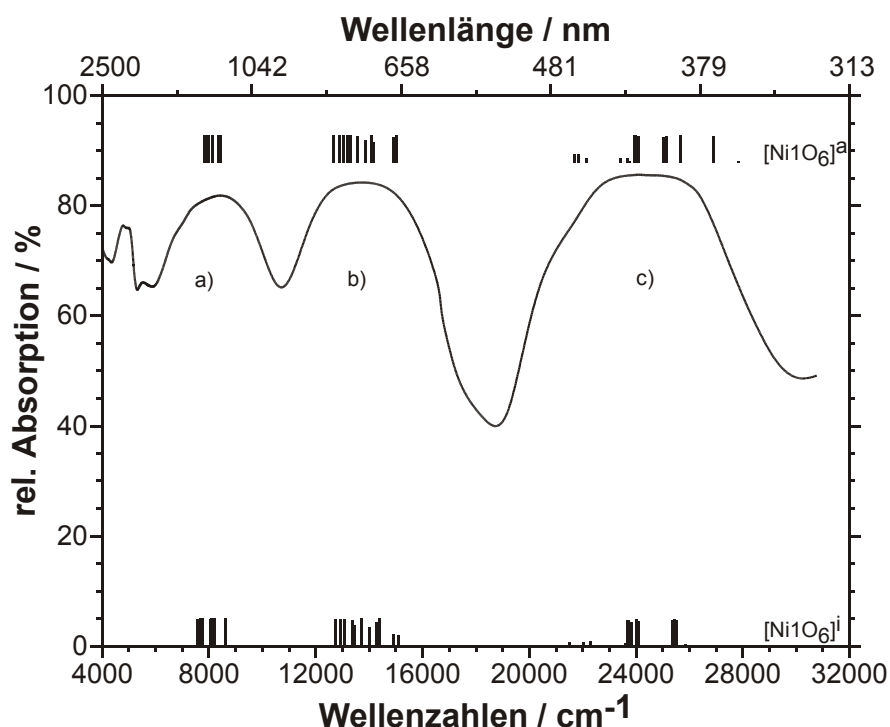


Abbildung 8.17 Elektronenspektrum von $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (grün).

Termsymbole für O_h -Symmetrie: a) ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ b) ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$ c) ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$. Simulationen: i ("isotrope Rechnung") $[\text{NiO}_6]$ (PG: C_1 , $\beta = 0,82$, $e_{\sigma, \max} = 4800 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\sigma}(200 \text{ pm}) = 5014 \text{ cm}^{-1}$), a ("anisotrope Rechnung") $[\text{NiO}_6]$ (PG: C_1 , $\beta = 0,82$, $e_{\sigma, \max} = 3600 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\sigma}(200 \text{ pm}) = 3760 \text{ cm}^{-1}$).

Tabelle 8.7 Chromophor $[\text{NiO}_6]$ in $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.

L - Ligand (erste Koordinationssphäre),
N - Nachbar (zweite Koordinationssphäre).

L	N	d(Ni1-L) / pm	d(L-N) / pm	$e_{\sigma} / e_{\sigma, \max}$
O5		201,75		1,000
	H4		96,34	
	H3		85,18	
O2		204,78		0,928
	Se1		170,82	
	Ni1		208,25	
O3		205,26		0,918
	H2		174,55	
	Se1		168,67	
O2		208,25		0,853
	Se1		170,82	
	Ni1		204,78	
O4		212,65		0,769
	H2		106,12	
	H1		84,86	
	Ni1			
O1		213,47		0,754
	H4		182,56	
	Se1		170,57	
	H1		199,79	

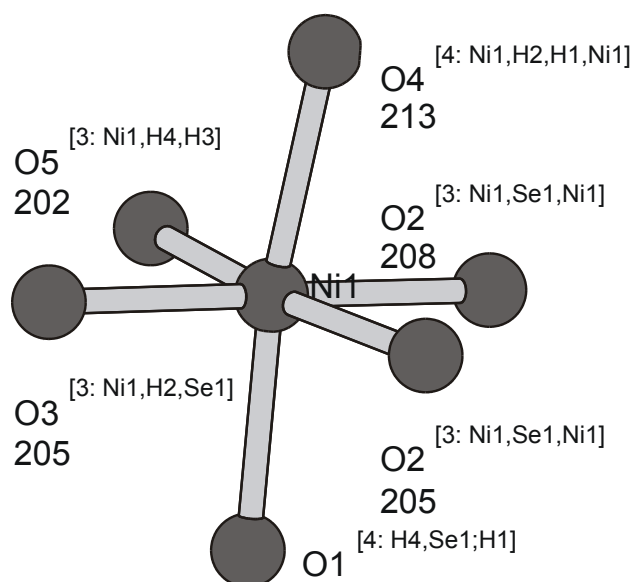


Abbildung 8.18 Koordinationspolyeder $[\text{NiO}_6]$ in $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.

Abstände in pm, hochgestellt: Koordinationszahl am Sauerstoff, Nachbarn.

Die visuell wahrnehmbare Farbabstufung in der Reihe der drei Homologen $\text{CaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ und $\text{BaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ zeigt sich in den Spektren durch Verschiebung des Absorptionsmaximums von 17500 cm^{-1} bei $\text{CaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ nach 17000 cm^{-1} für $\text{BaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ entsprechend dem Farbverlauf von blaßgelb nach orange. In den drei Spektren ist zusätzlich eine Strukturierung der Banden bei 8000 cm^{-1} und bei 23000 cm^{-1} zu erkennen. Aus den Betrachtungen der radialen Verzerrungen an idealisierten Chromophoren $[\text{NiO}_6]$ (vgl. Abschnitt 8.6.2, Abbildung 8.8) lassen sich für die entsprechend verzerrten Oktaeder ($74,4\% \leq e_{\sigma,\text{min}} / e_{\sigma,\text{max}} \leq 89,9\%$) Aufspaltungen von maximal 1500 cm^{-1} erwarten. Dieser Betrag fällt unter die Halbwertsbreite der beobachteten Banden. Die azentrischen Polyeder $[\text{Ni}_2\text{O}_6]$ in $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ und $[\text{Ni}_1\text{O}_6]$ in $\text{CaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ weisen zusätzlich angulare Verzerrungen auf. Die Modellrechnungen für Verzerrungen eines idealen Oktaeders nach C_{2h} (s. Abbildung 8.8) bzw. nach C_{2v} (s. Abbildung 8.9) lassen auch hier nur Aufspaltungen erwarten, die unter die Halbwertsbreite der gemessenen Banden fallen. Die Modellrechnungen an $\text{CaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ wurden stellvertretend auch für $\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ und $\text{BaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ durchgeführt, da alle drei Verbindungen isotyp sind. Bei $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{ANi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) und $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ geben die „isotropen“ und „anisotropen“ Modellrechnungen das Aufspaltungsmuster und auch die Lage der spinverbotenen Übergänge gut wieder. Die normierten Werte für e_{σ} (s. Tabelle 8.21) liegen bei $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ nur für die „anisotropen“ Modellrechnungen im Bereich der anderen Verbindungen, bei den „isotropen“ liegen sie deutlich niedriger.

8.8.2 Gruppe II: $[\text{NiO}_6]$ -Oktaeder mit tetragonaler Verzerrung

Zu dieser Gruppe gehören NiSO_4 und $\text{Ni}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Die Spektren mit den best-fit Modellrechnungen und die Daten zu den Koordinationspolyedern sind in Abbildung 8.19 bis Abbildung 8.22 und in Tabelle 8.8 bis Tabelle 8.9 dargestellt. Im Spektrum von NiSO_4 sind in guter Übereinstimmung mit den Modellrechnungen bei ca. 7000 cm^{-1} , bei 11000 cm^{-1} und 28000 cm^{-1} an den Flanken der drei großen Absorptionsbanden mehrere kleine Schultern zu erkennen. Insgesamt sind die Banden jedoch sehr schmal, da das $[\text{NiO}_6]$ -Polyeder keine zusätzliche starke angulare Verzerrung aufweist.

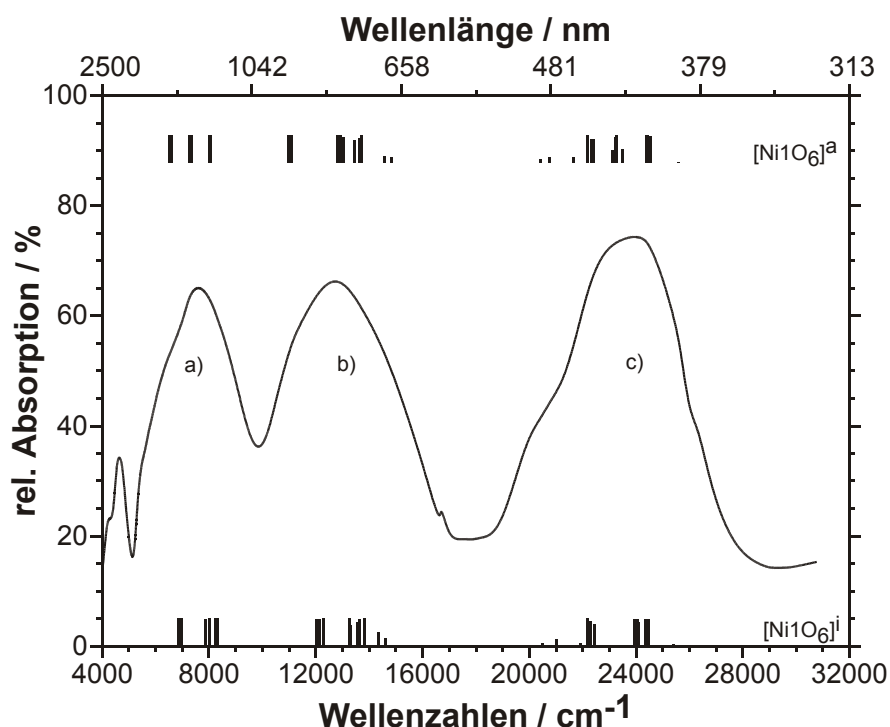


Abbildung 8.19 Elektronenspektrum von NiSO_4 (gelb).

Termsymbole für O_h -Symmetrie: a) ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ b) ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$ c) ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$. Simulationen: i ("isotrope Rechnung") $[\text{NiO}_6]$ (PG: C_{2h} , $\beta = 0,80$, $e_{\sigma, \max} = 4600 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\sigma}(200 \text{ pm}) = 4831 \text{ cm}^{-1}$), a ("anisotrope Rechnung") $[\text{NiO}_6]$ (PG: C_{2h} , $\beta = 0,82$, $e_{\sigma, \max} = 3800 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\sigma}(200 \text{ pm}) = 3991 \text{ cm}^{-1}$).

Tabelle 8.8 Chromophor $[\text{NiO}_6]$ in NiSO_4 mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.

L - Ligand (erste Koordinationssphäre), N - Nachbar (zweite Koordinationssphäre).

L	N	$d(\text{Ni1-L})$ / pm	$d(\text{L-N})$ / pm	$e_{\sigma} / e_{\sigma, \max}$
O1		201,97		1,000
	S1		145,49	
O1		201,97		1,000
	S1		145,49	
O4		211,80		0,788
	S1		149,48	
	Ni1		211,80	
O4		211,80		0,788
	S1		149,48	
	Ni1		211,80	
O4		211,80		0,788
	S1		149,48	
	Ni1		211,80	
O4		211,80		0,788
	S1		149,48	
	Ni1		211,80	

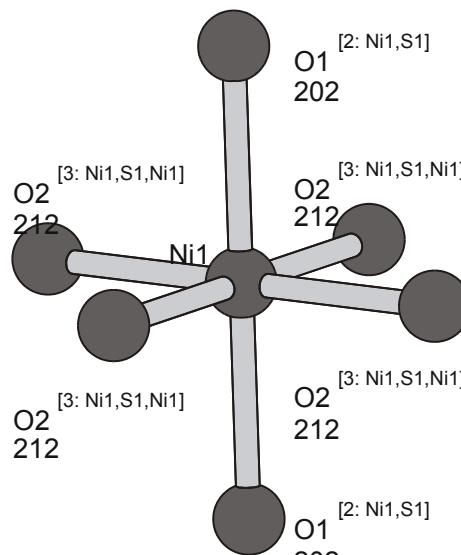


Abbildung 8.20 Chromophor $[\text{NiO}_6]$ in NiSO_4 mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre. Abstände in pm, hochgestellt: Koordinationszahl am Sauerstoff, Nachbarn.

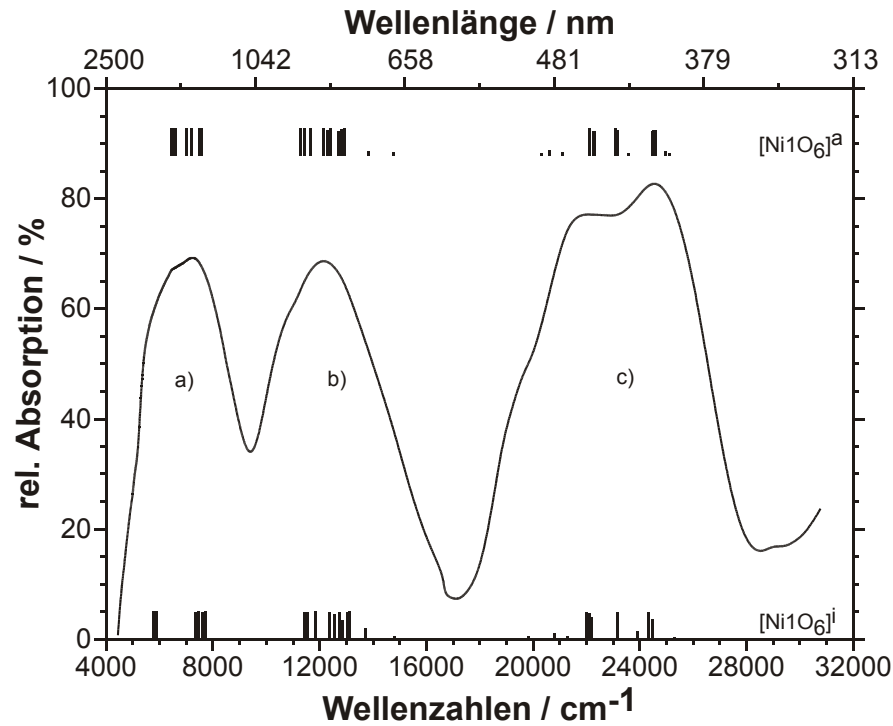


Abbildung 8.21 Elektronenspektrum von $\text{Ni}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (orange).
Termsymbole für O_h -Symmetrie: a) ${}^3\text{T}_{2g} \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$ b) ${}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$ c) ${}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$. Simulationen:
i ("isotrope Rechnung") $[\text{NiO}_6]$ (PG: C_1 , $\beta = 0,82$, $e_{\sigma, \max} = 5000 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\sigma}(200 \text{ pm}) = 4575 \text{ cm}^{-1}$),
a ("anisotrope Rechnung") $[\text{NiO}_6]$ (PG: C_1 , $\beta = 0,82$, $e_{\sigma, \max} = 4400 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\sigma}(200 \text{ pm}) = 4026 \text{ cm}^{-1}$).

Tabelle 8.9 Chromophor $[\text{NiO}_6]$ in $\text{Ni}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.
L - Ligand (erste Koordinationssphäre),
N - Nachbar (zweite Koordinationssphäre).

L	N	$d(\text{Ni1-L})$ / pm	$d(\text{L-N})$ / pm	$e_{\sigma} / e_{\sigma, \max}$
O2		196,48		1,000
	P1		148,06	
O5		196,83		0,991
	P2		148,11	
O6		212,84		0,670
	P2		151,01	
	Ni1		215,41	
O3		214,51		0,645
	P1		151,96	
	Ni1		223,95	
O6		215,41		0,631
	P2		151,01	
	Ni1		212,84	
O3		223,95		0,520
	P1		151,96	
	Ni1		214,51	

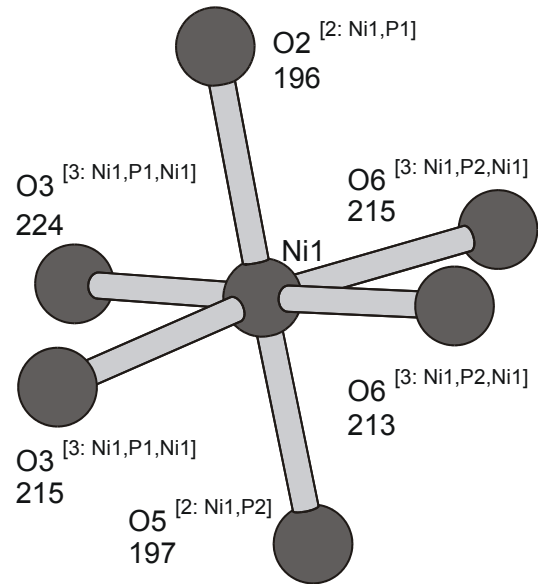


Abbildung 8.22 Chromophor $[\text{NiO}_6]$ in $\text{Ni}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.
Abstände in pm, hochgestellt: Koordinationszahl am Sauerstoff, Nachbarn.

Im Spektrum von $\text{Ni}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ sind die Schultern noch besser zu erkennen. Besonders beim Übergang ${}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$ ist die Aufspaltung in die Folgeterme ${}^3\text{E} \leftarrow {}^3\text{B}_1$ und ${}^3\text{A}_2 \leftarrow {}^3\text{B}_1$ schon deutlich sichtbar. Eine Aussage über die energetische Abfolge beider Terme ist schwierig, bei Nickelsulfat liegt der ${}^3\text{E}$ -Übergang gemäß den Modellrechnungen bei höheren Wellenzahlen. Bei $\text{Ni}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ wird die Zuordnung der Termabfolge schwieriger, da der radialen Verzerrung des Polyedes eine angulare überlagert ist. $[\text{NiO}_6]$ in $\text{Ni}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ hat eine angenähert C_{2h} -Symmetrie, die sich besonders in einer Verbreiterung des zuvor diskutierten Übergangs zeigt (s. Abbildung 8.9).

8.8.3 Gruppe III: $[\text{NiO}_5]$ -Chromophore mit quadratisch-pyramidalen Koordination

Sinkt die Koordinationszahl am zentralen Ni-Atom von 6 auf 5, so bekommen die Spektren ein differenziertes Aussehen. Wie es nach den Modellrechnungen für ein Polyeder $[\text{NiO}_6]$ mit tetragonaler Verzerrung (s. Abbildung 8.7) zu erwarten war, sind bei SrNiP_2O_7 und BaNiP_2O_7 alle drei spinerlaubten Übergänge in zwei getrennte Banden aufgespalten. Das Spektrum von $\alpha\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ist weniger gut aufgelöst, da sich hier die Übergänge der beiden Chromophoren $[\text{NiO}_5]$ und des ebenfalls azentrischen $[\text{Ni}_2\text{O}_6]$ überlagern. Die Spektren mit den zugehörigen Termsymbolen und die Koordinationspolyeder sind in Abbildung 8.23 bis Abbildung 8.30 und Tabelle 8.10 bis Tabelle 8.14 wiedergegeben. Alle drei Verbindungen zeigen die nach den Modellrechnungen (s. Abschnitt 8.5.1 u. Abbildung 8.4) zu erwartende Rotverschiebung des gesamten Spektrums mit sinkender Summe aller σ -Wechselwirkungsenergien. BaNiP_2O_7 und $\alpha\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ sind leuchtend orange, SrNiP_2O_7 ist rot. Letzteres eignet sich als Modells substanz für 5-fach koordiniertes Nickel. Es besitzt nur eine kristallchemisch unabhängige Position für Ni^{2+} mit isolierten $[\text{NiO}_5]$ -Polyedern. Im Spektrum ist die Aufspaltung aller drei Übergänge aufgelöst. Die beiden Folgeterme ${}^3\text{B}_2 \leftarrow {}^3\text{B}_1$ (aus ${}^3\text{T}_{2g}$) und ${}^3\text{A}_2 \leftarrow {}^3\text{B}_1$ (aus ${}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$) rücken stark aufeinander zu, überlappen aber nach den Modellrechnungen (s. Abbildung 8.7) nicht, so daß die in Abbildung 8.23 wiedergegebene Termabfolge sehr wahrscheinlich ist. Die „anisotrope“ Anpassung ist hier deutlich schlechter als die „isotrope“.

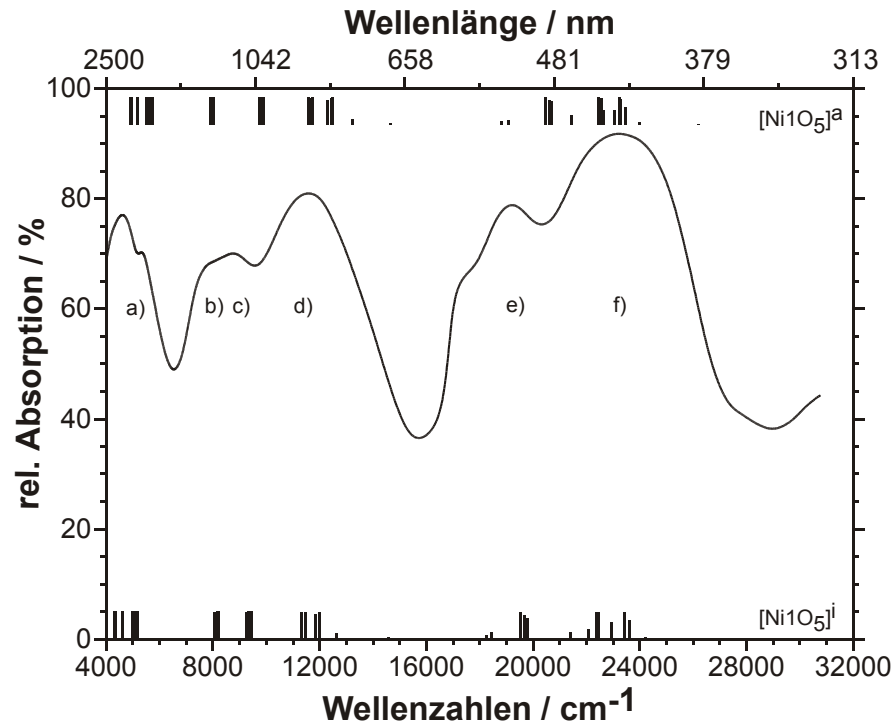


Abbildung 8.23 Elektronenspektrum von SrNiP_2O_7 (rot).
Termsymbole für O_h -Symmetrie: a) ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ b) ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$ c) ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$. Simulationen:
i ("isotrope Rechnung") $[\text{Ni}1\text{O}_5]$ (PG: C_1 , $\beta = 0,82$, $e_{\sigma,\text{max}} = 5200 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\sigma}(200 \text{ pm}) = 4721 \text{ cm}^{-1}$),
a ("anisotrope Rechnung") $[\text{Ni}1\text{O}_5]$ (PG: C_1 , $\beta = 0,82$, $e_{\sigma,\text{max}} = 4100 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\sigma}(200 \text{ pm}) = 3723 \text{ cm}^{-1}$).

Tabelle 8.10 Chromophor $[\text{NiO}_5]$ in SrNiP_2O_7 mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.
L - Ligand (erste Koordinationssphäre),
N - Nachbar (zweite Koordinationssphäre).

L	N	d(Ni1-L) / pm	d(L-N) / pm	$e_{\sigma} / e_{\sigma,\text{max}}$
O5		196,17		1,000
	P2		151,62	
	Sr1		265,74	
O3		202,34		0,857
	P1		152,66	
	Sr1		257,15	
O1		204,76		0,807
	P1		152,79	
	Sr1		267,82	
O4		205,22		0,798
	P1		150,84	
	Sr1		322,44	
	Sr1		278,81	
O7		207,07		0,763
	P2		154,14	
	Sr1		278,31	
	Sr1		254,96	

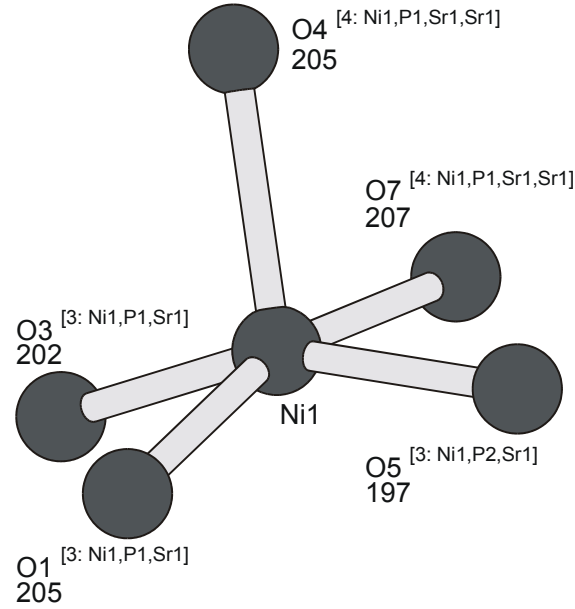


Abbildung 8.24 Chromophor $[\text{NiO}_5]$ in SrNiP_2O_7 mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.
Abstände in pm, hochgestellt: Koordinationszahl am Sauerstoff, Nachbarn.

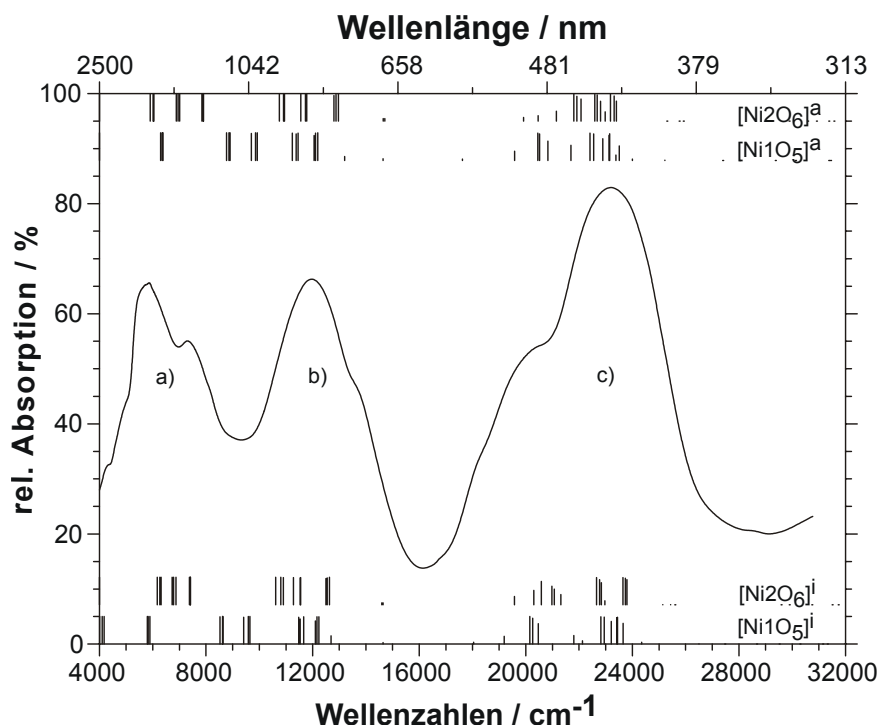


Abbildung 8.25 Elektronenspektrum von α -Ni₂P₂O₇ (orange).

Termsymbole für O_h-Symmetrie: a) ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ b) ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$ c) ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$. Simulationen: i ("isotrope Rechnung") [Ni₁O₅] (PG: C₁, $\beta = 0,82$, $e_{\sigma, \max} = 5600 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\sigma}(200 \text{ pm}) = 4734 \text{ cm}^{-1}$), [Ni₂O₆] (PG: C₁, $\beta = 0,82$, $e_{\sigma, \max} = 4600 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\sigma}(200 \text{ pm}) = 4608 \text{ cm}^{-1}$), a ("anisotrope Rechnung") [Ni₁O₅] (PG: C₁, $\beta = 0,82$, $e_{\sigma, \max} = 4600 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\sigma}(200 \text{ pm}) = 3889 \text{ cm}^{-1}$), [Ni₂O₆] (PG: C₁, $\beta = 0,82$, $e_{\sigma, \max} = 3800 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\sigma}(200 \text{ pm}) = 3809 \text{ cm}^{-1}$).

Tabelle 8.11 Chromophor [Ni₁O₅] in α -Ni₂P₂O₇ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.

L – Ligand (erste Koordinationssphäre), N – Nachbar (zweite Koordinationssphäre).

L	N	d(Ni1-L) / pm	d(L-N) / pm	$e_{\sigma} / e_{\sigma, \max}$
O7		193,39		1,000
	P1		151,70	
O2		198,88		0,869
	P2		154,11	
	Ni2		211,00	
O6		199,06		0,866
	P2		152,67	
	Ni2		211,09	
O3		205,41		0,740
	P1		153,50	
	Ni2		200,19	
O4		206,56		0,719
	P2		154,45	
	Ni2		214,18	

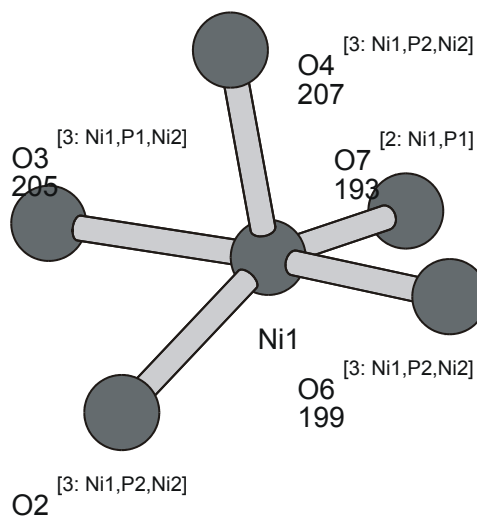


Abbildung 8.26 Chromophor [Ni₁O₅] in α -Ni₂P₂O₇ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre. Abstände in pm, hochgestellt: Koordinationszahl am Sauerstoff, Nachbarn.

Tabelle 8.12 Chromophor $[\text{Ni}_2\text{O}_6]$ in $\alpha\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.

L - Ligand (erste Koordinationssphäre),
N - Nachbar (zweite Koordinationssphäre).

L	N	d(Ni1-L) pm	d(L-N) pm	$e_\sigma / e_{\sigma,\text{max}}$
O5		200,08		1,000
	P1		155,77	
	Ni2		209,78	
O3		200,19		0,997
	P1		153,50	
	Ni1		205,41	
O5		209,78		0,789
	P1		155,77	
	Ni2		200,08	
O2		211,00		0,767
	P2		154,11	
	Ni1		198,88	
O6		211,09		0,765
	P2		152,67	
	Ni1		199,06	
O4		214,18		0,711
	P2		154,45	
	Ni1		206,56	

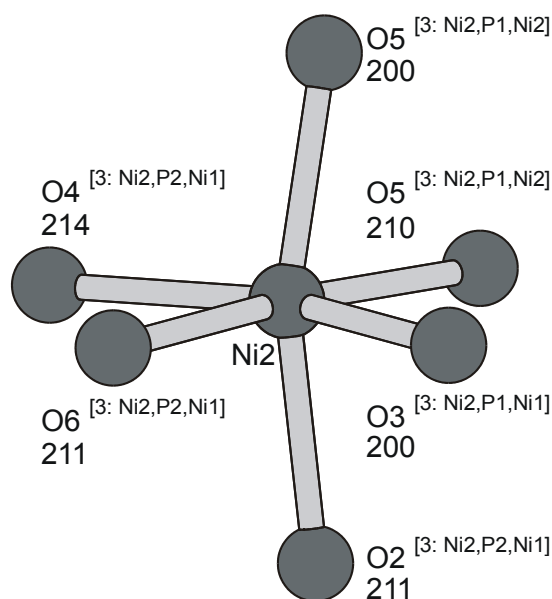


Abbildung 8.27 Chromophor $[\text{Ni}_2\text{O}_6]$ in $\alpha\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre. Abstände in pm, hochgestellt: Koordinationszahl am Sauerstoff, Nachbarn.

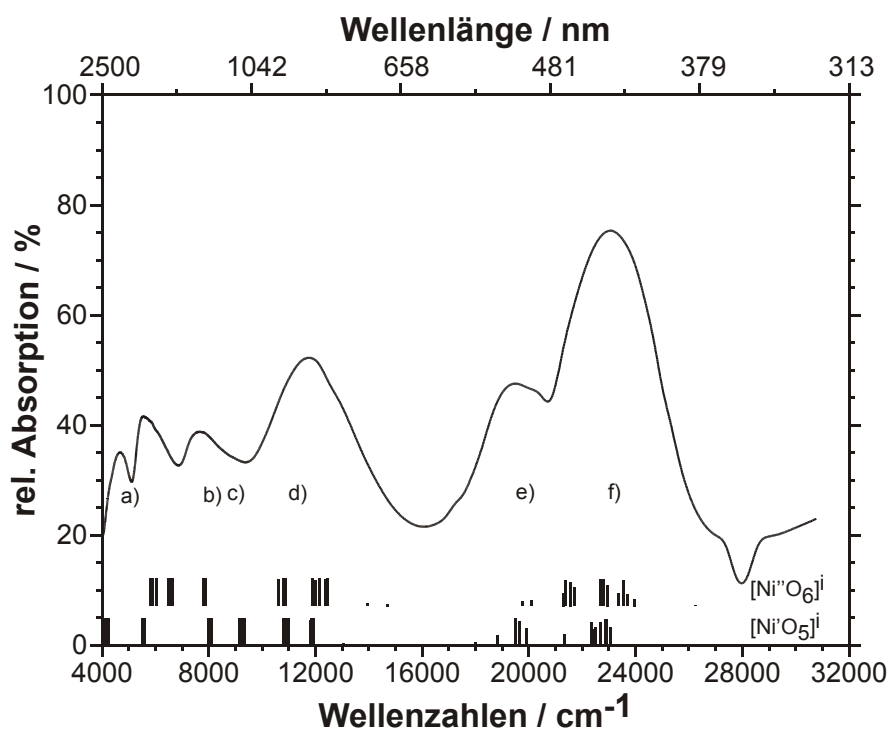


Abbildung 8.28 Elektronenspektrum von BaNiP_2O_7 (orange).

Termsymbole für O_h -Symmetrie: a) ${}^3E \leftarrow {}^3B_1$ b) ${}^3B_2 \leftarrow {}^3B_1$ c) ${}^3A_2 \leftarrow {}^3B_1$ d) ${}^3E \leftarrow {}^3B_1$ e) ${}^3A_2 \leftarrow {}^3B_1$ f) ${}^3E \leftarrow {}^3B_1$. Simulationen: i ("isotrope Rechnung") $[\text{Ni}^{II}\text{O}_5]$ (PG: C_1 , $\beta = 0,82$, $e_{\sigma,\text{max}} = 5200 \text{ cm}^{-1}$, $e_\sigma(200 \text{ pm}) = 5354 \text{ cm}^{-1}$), $[\text{Ni}^{II}\text{O}_6]$ (PG: C_1 , $\beta = 0,82$, $e_{\sigma,\text{max}} = 4800 \text{ cm}^{-1}$, $e_\sigma(200 \text{ pm}) = 4227 \text{ cm}^{-1}$).

Tabelle 8.13 Chromophor $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}_5]$ in BaNiP_2O_7 .
L - Ligand (erste Koordinationssphäre).

L	N	d(Ni1-L) / pm	d(L-N) / pm	$e_{\sigma} / e_{\sigma, \text{max}}$
O9		201,2		1,000
O5		207,4		0,861
O6		208,2		0,843
O1		210,5		0,798
O2		211,7		0,775

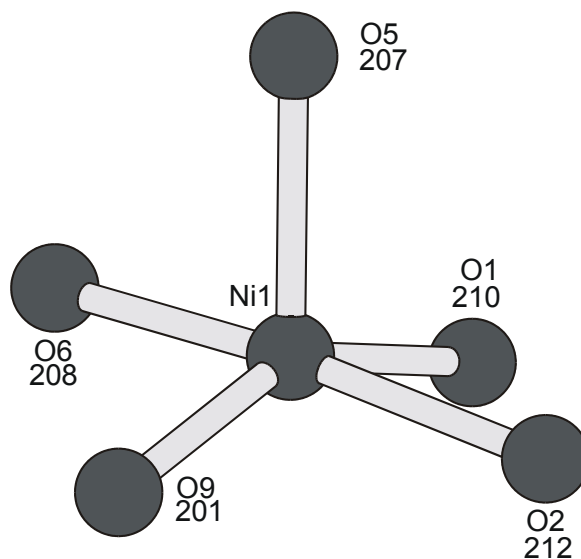


Abbildung 8.29 Chromophor $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}_5]$ in BaNiP_2O_7 .
Abstände in pm.

Tabelle 8.14 Chromophor $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}_6]$ in BaNiP_2O_7 .
L - Ligand (erste Koordinationssphäre).

L	N	d(Ni1-L) / pm	d(L-N) / pm	$e_{\sigma} / e_{\sigma, \text{max}}$
O1		195,0		1,000
O2		195,4		0,990
O9		204,1		0,795
O6		209,6		0,697
O5		217,3		0,581
O7		233,5		0,406

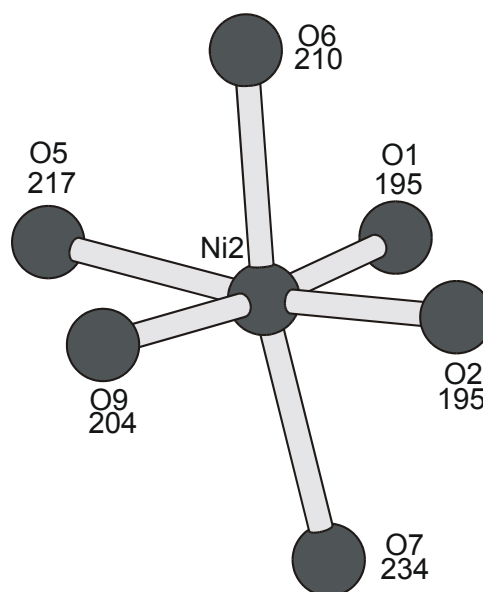


Abbildung 8.30 Chromophor $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}_6]$ in BaNiP_2O_7 .
Abstände in pm.

Die Modellrechnungen für $\alpha\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ stehen nicht vollständig mit dem gemessenen Spektrum in Einklang. Besonders die für die Region zwischen 8000 cm^{-1} und 10000 cm^{-1} berechneten Übergänge finden sich nicht als Banden im Spektrum wieder. Die Strukturierung des gesamten Spektrums ist vom niedersymmetrischen $[\text{NiO}_5]$ bestimmt, wird aber durch $[\text{NiO}_6]$ geglättet.

BaNiP₂O₇ ist als modulierte Struktur verfeinert worden. [Ni' O₅] und [Ni'' O₆] stellen deshalb Grenzstrukturen desselben Polyeders zur angenäherten Beschreibung dar. Auf „anisotrope“ Modellrechnungen wurde hier ganz verzichtet, da eine Bestimmung der zweiten Koordinationssphäre nur unbefriedigend möglich ist. Die „isotropen“ Modellrechnungen für beide Polyeder zeigen jedoch eine hinreichend gute Anpassung des Spektrums. Nach der Strukturierung der beobachteten Banden sollte das Polyeder eher als [NiO₅] beschrieben werden. Die aus den Modellrechnungen erhaltenen normierten e_{σ} -Werte ($e_{\sigma}([\text{Ni}'\text{O}_5], 200\text{pm}) = 5354\text{ cm}^{-1}$ und $e_{\sigma}([\text{Ni}''\text{O}_6], 200\text{pm}) = 4227\text{ cm}^{-1}$) differieren sehr stark und bilden den Minimal- und den Maximalwert der erhaltenen Ergebnisse – ein deutlicher Hinweis darauf, daß das wahre Koordinationspolyeder „zwischen“ den Grenzstrukturen zu suchen ist.

8.8.4 Gruppe IV: radial und angular verzernte [NiO₆]-Oktaeder

Die Spektren und Koordinationspolyeder der Verbindungen Ni₃(PO₄)₂ (gelb), σ -Ni₂P₂O₇ (orange) und Ni₂SiO₄ (grün) sind in Abbildung 8.32 bis Abbildung 8.38 und in Tabelle 8.15 bis Tabelle 8.19 beschrieben. Alle drei lassen sich nur mit Mühe in eine der drei anderen Gruppen einordnen. σ -Ni₂P₂O₇ besitzt ein stark verzerntes Koordinationspolyeder mit einer radialen Verzerrung in Richtung C_{2v}. Die „isotrope“ Modellrechnung gibt die Aufspaltung der Bande bei 22000 cm⁻¹ besser wieder, beide Simulationen beschreiben das gemessene Spektrum jedoch hinreichend. Ähnliche Polyeder finden sich mit [Ni₂O₆] in Ni₃(PO₄)₂ und [Ni₂O₆] in Ni₂SiO₄. Die Spektren beider Verbindungen haben vergleichbare Aufspaltungsmuster. Wesentliche Unterschiede sind nur in der Verbreiterung des Übergangs ${}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$ zu erkennen. Bei Ni₂SiO₄ und Ni₃(PO₄)₂ wird das Aufspaltungsmuster der Absorptionsbanden durch die Modellrechnungen zu den azentrischen Chromophoren [Ni₂O₆] besser wiedergegeben als durch die Chromophore [Ni₁O₆]. Insbesondere der Peak bei 26000 cm⁻¹ im Spektrum von Ni₂SiO₄ ist nach Literaturangaben [165, 166] einem spin-verbotenen Übergang zuzuordnen, was sowohl in den „isotropen“ als auch in den „anisotropen“ Modellrechnungen für [Ni₂O₆] bestätigt wird.

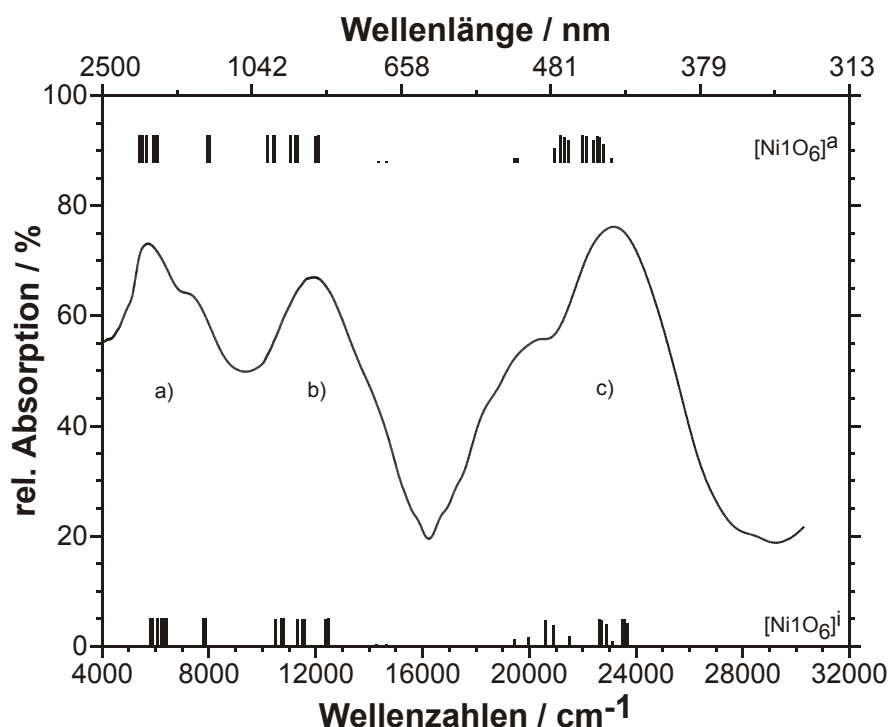


Abbildung 8.31 Elektronenspektrum von σ -Ni₂P₂O₇ (orange).

Termsymbole für O_h-Symmetrie: a) ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ b) ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$ c) ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$. Simulationen: i ("isotrope Rechnung") [Ni1O₆] (PG: C₁, $\beta = 0,82$, $e_{\sigma, \max} = 4600 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\sigma}(200 \text{ pm}) = 4942 \text{ cm}^{-1}$), a ("anisotrope Rechnung") [Ni1O₆] (PG: C₁, $\beta = 0,82$, $e_{\sigma, \max} = 3600 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\sigma}(200 \text{ pm}) = 3868 \text{ cm}^{-1}$).

Tabelle 8.15 Chromophor [Ni1O₆] in σ -Ni₂P₂O₇ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.

L - Ligand (erste Koordinationssphäre), N - Nachbar (zweite Koordinationssphäre).

L	N	d(Ni1-L) / pm	d(L-N) / pm	$e_{\sigma} / e_{\sigma, \max}$
O1		202,89		1,000
	P1		152,49	
	Ni1		217,24	
O2		203,33		0,989
	P1		152,67	
	Ni1		209,76	
O3		205,25		0,944
	P1		152,78	
	Ni1		220,27	
O2		209,76		0,847
	P1		152,67	
	Ni1		203,33	
O1		217,24		0,711
	P1		152,49	
	Ni1		202,89	
O3		220,27		0,663
	P1		152,78	
	Ni1		205,25	

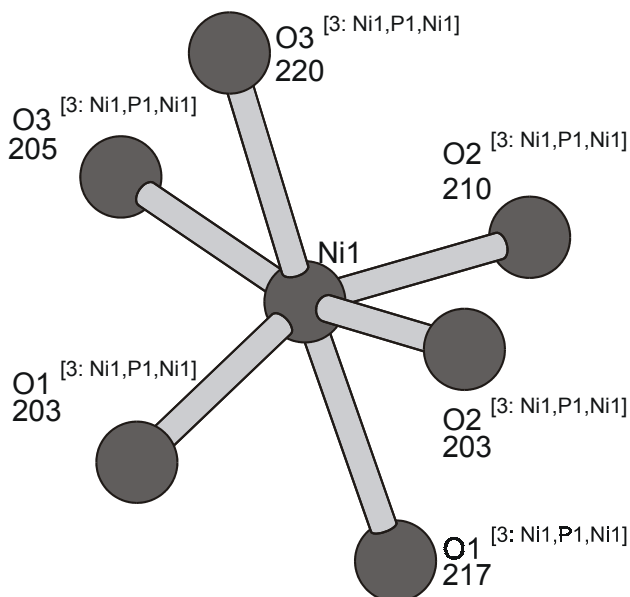


Abbildung 8.32 Chromophor [Ni1O₆] in σ -Ni₂P₂O₇ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre. Abstände in pm, hochgestellt: Koordinationszahl am Sauerstoff, Nachbarn.

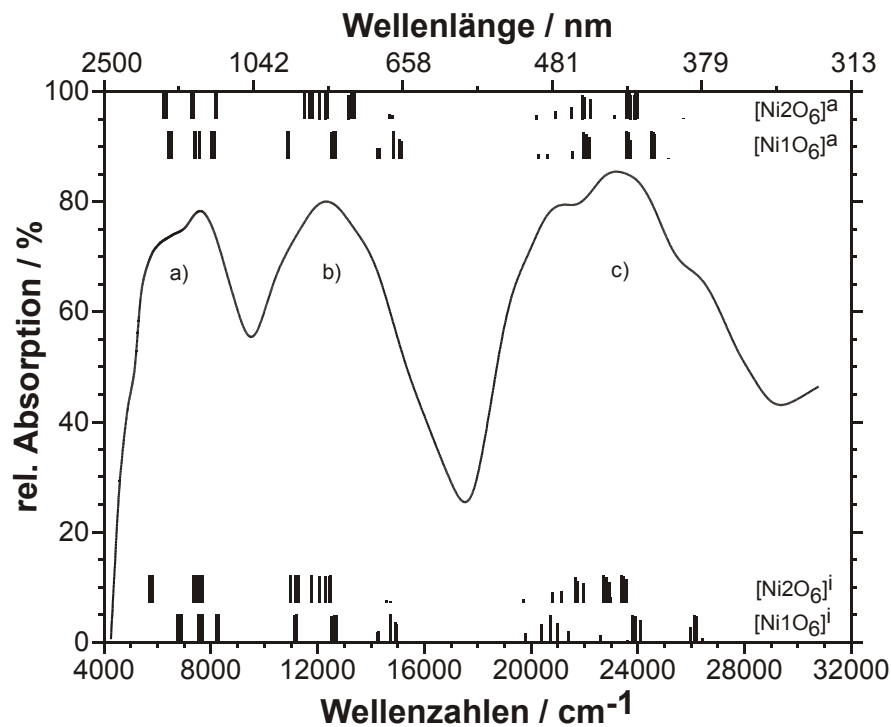


Abbildung 8.33 Elektronenspektrum von $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ (orange).
Termsymbole für O_h -Symmetrie: a) ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ b) ${}^3T_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3A_{2g}$ c) ${}^3T_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3A_{2g}$. Simulationen: i ("isotrope Rechnung") $[\text{Ni1O}_6]$ (PG: C_i , $\beta = 0,82$, $e_{\sigma, \text{max}} = 4200 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\sigma}(200 \text{ pm}) = 4942 \text{ cm}^{-1}$), $[\text{Ni2O}_6]$ (PG: C_1 , $\beta = 0,82$, $e_{\sigma, \text{max}} = 5000 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\sigma}(200 \text{ pm}) = 4983 \text{ cm}^{-1}$), a ("anisotrope Rechnung") $[\text{Ni1O}_6]$ (PG: C_i , $\beta = 0,82$, $e_{\sigma, \text{max}} = 3200 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\sigma}(200 \text{ pm}) = 3765 \text{ cm}^{-1}$), $[\text{Ni2O}_6]$ (PG: C_1 , $\beta = 0,82$, $e_{\sigma, \text{max}} = 4000 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\sigma}(200 \text{ pm}) = 3986 \text{ cm}^{-1}$).

Tabelle 8.16 Chromophor $[\text{Ni1O}_6]$ in $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.

L - Ligand (erste Koordinationssphäre),
N - Nachbar (zweite Koordinationssphäre).

L	N	$d(\text{Ni1-L})$ / pm	$d(\text{L-N})$ / pm	$e_{\sigma} / e_{\sigma, \text{max}}$
O2		206,61		1,000
	P1		148,88	
	Ni2		208,90	
O2		206,61		1,000
	P1		148,88	
	Ni2		208,90	
O4		206,89		0,993
	P1		159,45	
	Ni2		208,24	
	Ni2		219,00	
O4		206,89		0,993
	P1		159,45	
	Ni2		208,24	
	Ni2		219,00	
O1		209,80		0,926
	P1		152,06	
	Ni2		208,78	
O1		209,80		0,926
	P1		152,06	
	Ni2		208,78	

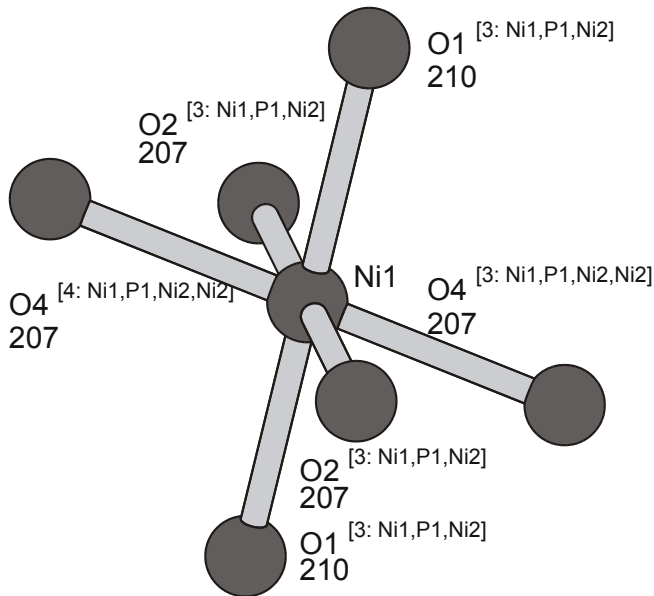
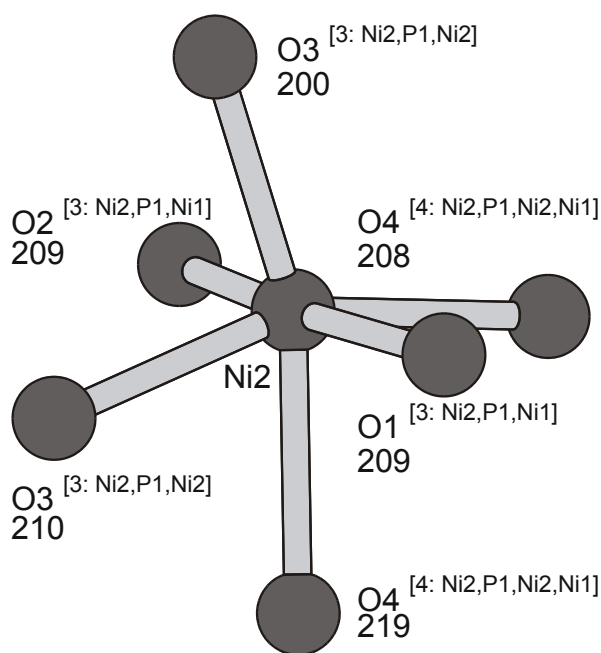
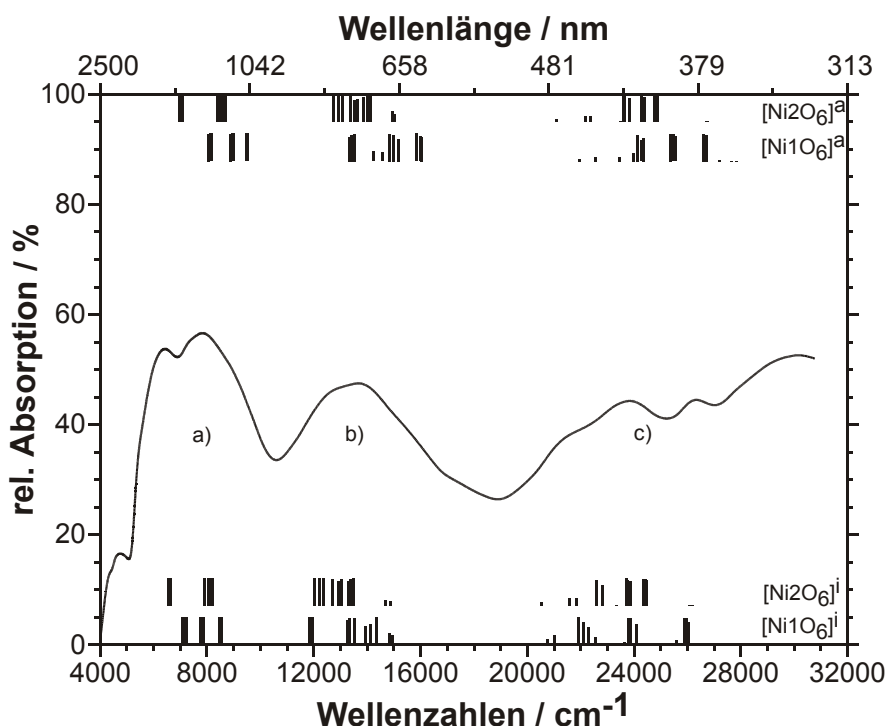


Abbildung 8.34 Chromophor $[\text{Ni1O}_6]$ in $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre. Abstände in pm, hochgestellt: Koordinationszahl am Sauerstoff, Nachbarn.

Tabelle 8.17 Chromophor $[\text{Ni}_2\text{O}_6]$ in $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.

L - Ligand (erste Koordinationssphäre), N - Nachbar (zweite Koordinationssphäre).

L	N	d(Ni1-L) / pm	d(L-N) / pm	$e_\sigma / e_{\sigma,\text{max}}$
O3	P1	199,86	153,90	1,000
	Ni2		209,97	
O4	P1	208,24	159,45	0,814
	Ni2		219,00	
	Ni1		206,89	
O1	P1	208,78	152,06	0,804
	Ni1		209,80	
O2	P1	208,90	148,88	0,802
	Ni1		206,61	
O3	P1	209,97	153,90	0,781
	Ni2		199,86	
O4	P1	219,00	159,45	0,633
	Ni2		208,24	
	Ni1		206,89	

**Abbildung 8.35** Chromophor $[\text{Ni}_2\text{O}_6]$ in $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre. Abstände in pm, hochgestellt: Koordinationszahl am Sauerstoff, Nachbarn.**Abbildung 8.36** Elektronenspektrum von Ni_2SiO_4 (grün).

Termsymbole für O_h -Symmetrie: a) ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ b) ${}^3T_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3A_{2g}$ c) ${}^3T_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3A_{2g}$. Simulationen: i ("isotrope Rechnung") $[\text{Ni}_1\text{O}_6]$ (PG: C_i , $\beta = 0,82$, $e_{\sigma,\text{max}} = 4200 \text{ cm}^{-1}$, $e_\sigma(200 \text{ pm}) = 4961 \text{ cm}^{-1}$), $[\text{Ni}_2\text{O}_6]$ (PG: C_s , $\beta = 0,82$, $e_{\sigma,\text{max}} = 4800 \text{ cm}^{-1}$, $e_\sigma(200 \text{ pm}) = 5232 \text{ cm}^{-1}$), a ("anisotrope Rechnung") $[\text{Ni}_1\text{O}_6]$ (PG: C_i , $\beta = 0,82$, $e_{\sigma,\text{max}} = 3200 \text{ cm}^{-1}$, $e_\sigma(200 \text{ pm}) = 3780 \text{ cm}^{-1}$), $[\text{Ni}_2\text{O}_6]$ (PG: C_s , $\beta = 0,82$, $e_{\sigma,\text{max}} = 3400 \text{ cm}^{-1}$, $e_\sigma(200 \text{ pm}) = 3708 \text{ cm}^{-1}$).

Tabelle 8.18 Chromophor $[\text{Ni}1\text{O}_6]$ in Ni_2SiO_4 mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.

 L - Ligand (erste Koordinationssphäre),
 N - Nachbar (zweite Koordinationssphäre).

L	N	d(Ni1-L) pm	d(L-N) pm	$e_\sigma / e_{\sigma,\text{max}}$
O2		206,77		1,000
	Si1		165,89	
	Ni2		203,50	
O2	Ni1	206,77	206,77	1,000
	Si1		165,89	
	Ni2		203,50	
O1	Ni1	206,85	206,85	0,998
	Si1		161,56	
	Ni2		210,85	
O1	Ni1	206,85	206,85	0,998
	Si1		161,56	
	Ni2		210,85	
O2	Ni2	210,38	206,85	0,917
	Si1		164,27	
	Ni2		205,70	
O2	Ni2	210,38	217,17	0,917
	Si1		164,27	
	Ni2		205,70	
O2	Ni2	210,38	217,17	0,917
	Si1		164,27	
	Ni2		205,70	

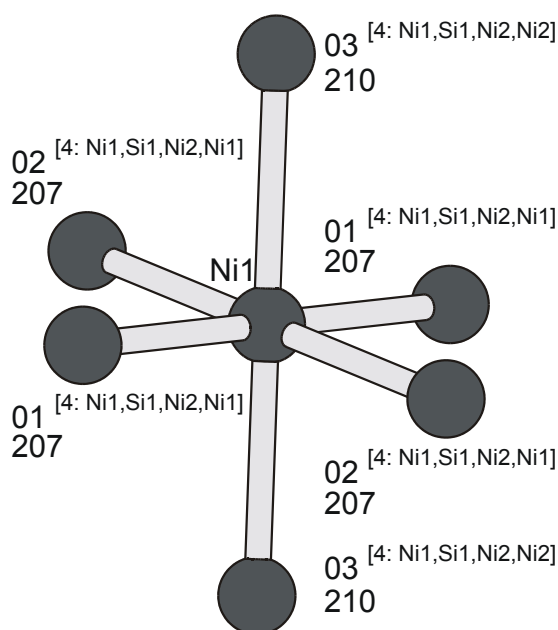
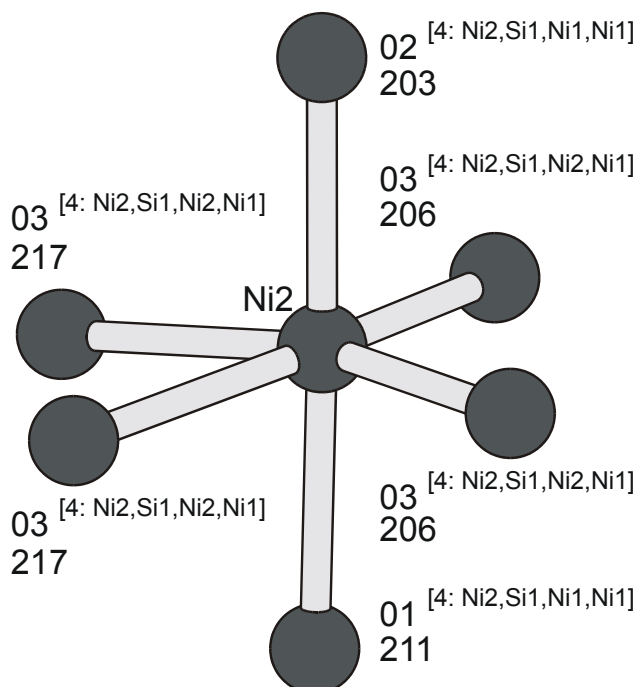

Abbildung 8.37 Chromophor $[\text{Ni}1\text{O}_6]$ in Ni_2SiO_4 mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre. Abstände in pm, hochgestellt: Koordinationszahl am Sauerstoff, Nachbarn.

Tabelle 8.19 Chromophor $[\text{Ni}2\text{O}_6]$ in Ni_2SiO_4 mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.

 L - Ligand (erste Koordinationssphäre),
 N - Nachbar (zweite Koordinationssphäre).

L	N	d(Ni1-L) pm	d(L-N) pm	$e_\sigma / e_{\sigma,\text{max}}$
O2		203,50		1,000
	Si1		165,89	
	Ni1		206,77	
O3	Ni1	205,70	206,77	0,948
	Si1		164,27	
	Ni2		217,17	
O3	Ni1	205,70	210,38	0,948
	Si1		164,27	
	Ni2		217,17	
O1	Ni1	210,85	210,38	0,838
	Si1		161,56	
	Ni1		206,85	
O3	Ni1	217,17	206,85	0,723
	Si1		164,27	
	Ni2		205,70	
O3	Ni1	217,17	210,38	0,723
	Si1		164,27	
	Ni2		205,70	
O3	Ni1	217,17	210,38	0,723
	Si1		164,27	
	Ni2		205,70	


Abbildung 8.38 Chromophor $[\text{Ni}2\text{O}_6]$ in Ni_2SiO_4 mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre. Abstände in pm, hochgestellt: Koordinationszahl am Sauerstoff, Nachbarn.

Das Spektrum von Ni_2SiO_4 weist genau wie das von $\text{NiTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ oberhalb von 28000 cm^{-1} ein weiteres Absorptionsmaximum auf, das mit den Modellrechnungen nicht erklärt werden kann. Ni_2SiO_4 stellt das Extrem der „anisotropen“ Modellrechnungen dar. Da alle drei kristallographisch unabhängigen Sauerstoffatome neben der kovalenten Bindung zum Silicium auch noch zur Koordinationssphäre von drei Nickelatomen gehören, verbleiben keine weiteren Orbitale am Sauerstoff, die zur Ausbildung von π -Bindungen zur Verfügung stehen. Die „anisotropen“ Modellrechnungen stellen also lediglich ein modifiziertes „isotropes“ Modell ohne π -Wechselwirkungen dar. Das Aufspaltungsmuster der berechneten Übergänge hängt hier also nur noch von $e_{\sigma,\text{max}}$ ab.

8.8.5 Gruppe V: trigonal verzernte $[\text{NiO}_6]$ -Chromophore

Das Spektrum und das Koordinationspolyeder des einzigen Vertreters dieser Gruppe, $\text{NiTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ (grün), sind in Abbildung 8.39 und Tabelle 8.20 beschrieben. Die drei Hauptbanden des Spektrums sind nur wenig aufgespalten, lediglich die Bande zwischen 11000 cm^{-1} und 15000 cm^{-1} weist eine leichte Strukturierung auf. Die Schulter bei 21000 cm^{-1} ist in guter Übereinstimmung mit den Modellrechnungen spin-verbotenen Übergängen zuzuordnen. Oberhalb von 28000 cm^{-1} tritt eine weitere Absorptionsbande auf. Ob diese einem d-Elektronenübergang zuzuordnen ist konnte nicht geklärt werden. Die zusätzliche Bande läßt sich in den „isotropen“ Modellrechnungen für $\text{NiTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ nur bei größeren Werten für β ($\beta = 0,95$, s. Abbildung 8.39) als für die übrigen Nickel(II)-oxoverbindungen befriedigend anpassen. Die Begründung für den deutlich ionischeren Charakter der Ni-O-Bindungen könnte in der starken π -Akzeptorwirkung des Ti^{4+} liegen, da jedes Sauerstoffatom auch zur Koordinationssphäre von einem oder zwei Ti^{4+} (d^0 -Konfiguration) gehört. Inwieweit der hohe Wert für β physikalisch sinnvoll ist, konnte nicht geklärt werden. Bei den „anisotropen“ Modellrechnungen konnte auch mit $\beta = 0,82$, dem Wert für die Anpassung der Spektren der übrigen Nickel(II)-oxoverbindungen ein brauchbarer Fit erzielt werden, ohne daß jedoch die zusätzliche Bande bei 28000 cm^{-1} erklärt werden konnte.

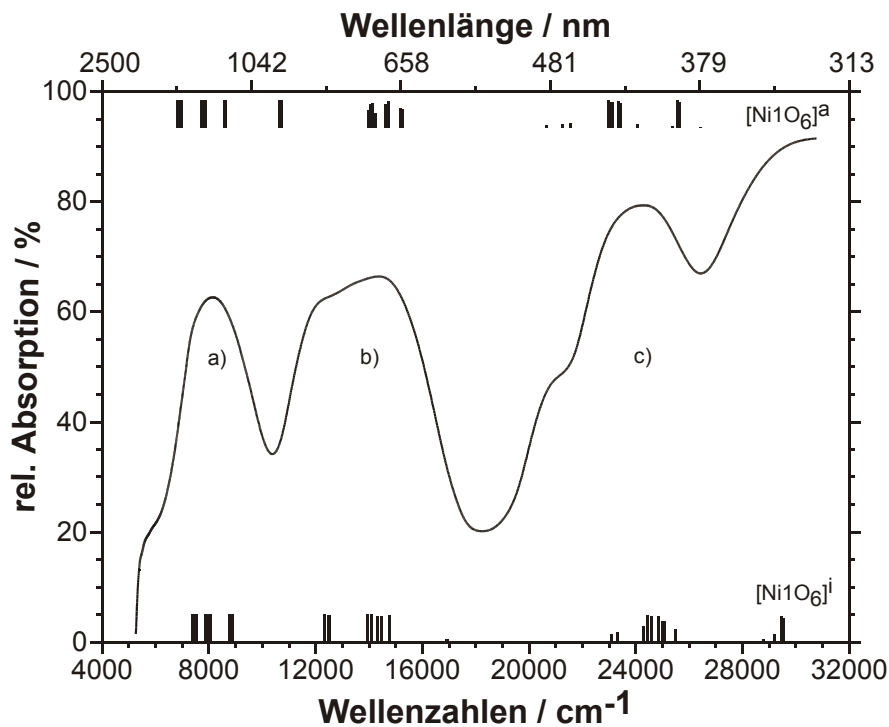


Abbildung 8.39 Elektronenspektrum von $\text{NiTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ (grün).
Termsymbole für O_h -Symmetrie: a) ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$, b) ${}^3T_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3A_{2g}$, c) ${}^3T_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3A_{2g}$. Simulationen:
i ("isotrope Rechnung") $[\text{NiO}_6]$ (PG: C_i , $\beta = 0,95$, $e_{\sigma,\text{max}} = 4600 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\sigma}(200 \text{ pm}) = 5079 \text{ cm}^{-1}$),
a ("anisotrope Rechnung") $[\text{NiO}_6]$ (PG: C_i , $\beta = 0,82$, $e_{\sigma,\text{max}} = 3600 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\sigma}(200 \text{ pm}) = 3975 \text{ cm}^{-1}$).

Tabelle 8.20 Chromophor $[\text{NiO}_6]$ in $\text{NiTi}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_2$ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.

L - Ligand (erste Koordinationssphäre),
N - Nachbar (zweite Koordinationssphäre).

L	N	d(Ni1-L) pm	d(L-N) pm	$e_{\sigma} / e_{\sigma,\text{max}}$
O5	P1	204,00	152,68	1,000
	Ti1		210,35	
O5	P1	204,00	152,68	1,000
	Ti1		210,35	
O1	Ti1	207,71	170,31	0,914
	Ti1		223,14	
O1	Ti1	207,71	170,31	0,914
	Ti1		223,14	
O2	P1	208,37	154,43	0,899
	Ti1		206,68	
O2	P1	208,37	154,43	0,899
	Ti1		206,68	

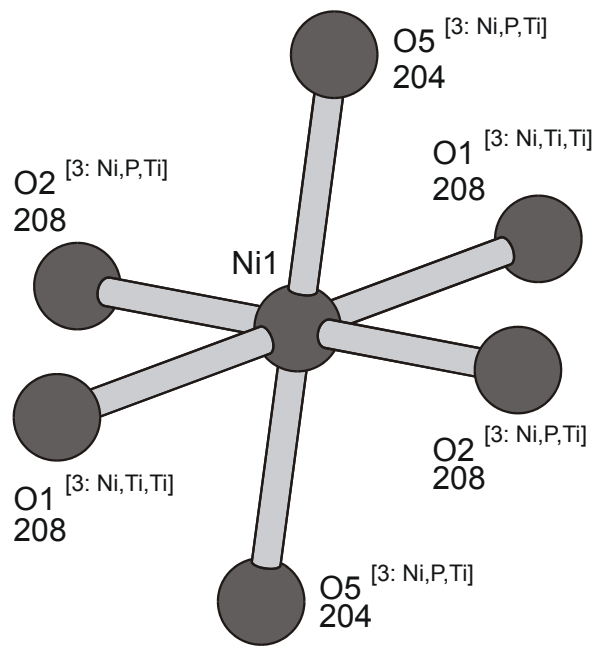


Abbildung 8.40 Chromophor $[\text{NiO}_6]$ in $\text{NiTi}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_2$ mit Angaben zur zweiten Koordinationssphäre.
Abstände in pm, hochgestellt: Koordinationszahl am Sauerstoff, Nachbarn.

8.8.6 Vergleichende Betrachtung aller Spektren

Die Farben der untersuchten Nickel(II)-oxoverbindungen variieren im weiten Bereich zwischen rot (SrNiP_2O_7) und grün (Ni_2SiO_4) (s. Abbildung 8.41). Dabei ist mit den beiden verwendeten Modellen („isotrop“, d.h. mit isotroper π -Wechselwirkung der Liganden und „anisotrop“, d.h. mit reduzierter π -Wechselwirkung) kein direkter Zusammenhang von Farbe und Koordinationsgeometrie zu erkennen.

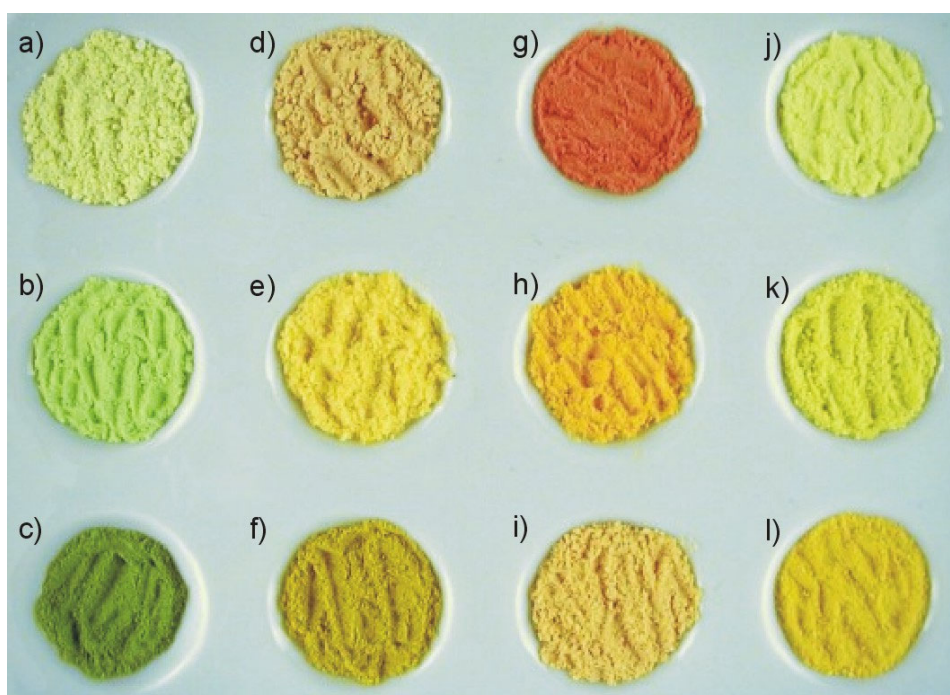


Abbildung 8.41 Farben der untersuchten Nickel(II)-oxoverbindungen.

Das Bild wurde digital nachgearbeitet, um die tatsächlichen Farbtöne möglichst gut wiederzugeben. Substanzen: a) $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, b) $\text{NiTi}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_2$, c) Ni_2SiO_4 , d) BaNiP_2O_7 , e) $\text{Ni}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, f) $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, g) SrNiP_2O_7 , h) $\sigma\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$, i) $\alpha\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$, j) $\text{CaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, k) $\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, l) $\text{BaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

Die vorliegenden Koordinationspolyeder $[\text{NiO}_n]$ reichen von wenig verzerrten Polyedern mit einer Symmetrie nahe O_h (z.B. in $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$) über gestreckte oder gestauchte Oktaeder $[\text{NiO}_6]$ (z.B. in NiSO_4) bis zu quadratischen Pyramiden $[\text{NiO}_5]$ (z.B. in SrNiP_2O_7). Neben den radialen Verzerrungen treten zudem angulare Verzerrungen mit Symmetrieabbau nach C_{2v} bzw. C_{2h} (z.B. in $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$) auf. In $\text{NiTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ kommt es zu einer trigonalen Verzerrung des Chromophors $[\text{NiO}_6]$.

Die Bandenlagen und Aufspaltungsmuster (soweit diese in den Spektren eindeutig zuzuordnen sind) werden durch die „isotropen“ Modellrechnungen mit einem sehr einfachen Parametrisierungsschema, das gerade noch zwei Variable zulässt ($e_{\sigma,\max}$, B) befriedigend wiedergegeben. Problematisch sind die Unterschiede zwischen den normierten e_{σ} -Werten aus diesen Anpassungen (vgl. Tabelle 8.21). Berücksichtigung von „anisotroper“ π -Wechselwirkung führt zu einer Anpassung der Spektren bei niedrigerem $e_{\sigma,\max}$. Die resultierenden $e_{\sigma,\text{norm}}$ sind von einer Nickel(II)-oxoverbindung auf die nächste übertragbar. Die Aufspaltung der Banden steht jedoch in weniger guter Übereinstimmung mit den Spektren. Das Modell $e_{\pi,x} = 0$ und $e_{\pi,x} = \frac{1}{4} e_{\sigma}$ für Sauerstoffatome mit C.N. = 3 ist folglich eine zu starke Vereinfachung.

Tabelle 8.21 Normierte e_{σ} -Werte der untersuchten Nickel(II)-oxoverbindungen.

Verbindung	Polyeder	$d_{\min}(\text{Ni-O})$ / pm	β_{iso}	β_{aniso}	$e_{\sigma,\text{iso}}$ / cm^{-1}	$e_{\sigma,\text{aniso}}$ / cm^{-1}	$e_{\sigma,\text{iso,norm}}$ / cm^{-1}	$e_{\sigma,\text{aniso,norm}}$ / cm^{-1}
NiSO ₄	[Ni1O ₆]	202,0	0,80	0,82	4600	3800	4831	3991
SrNiP ₂ O ₇	[Ni1O ₅]	196,2	0,82	0,82	5200	4100	4721	3723
α -Ni ₂ P ₂ O ₇	[Ni1O ₅]	193,4	0,82	0,82	5600	4600	4734	3889
	[Ni2O ₆]	200,1	0,82	0,82	4600	3800	4609	3808
Ni ₂ P ₄ O ₁₂	[Ni1O ₆]	199,3	0,82	0,82	4400	3800	4326	3736
	[Ni2O ₆]	199,4	0,82	0,82	4600	4400	4531	3940
Ni ₂ Si(P ₂ O ₇) ₂	[Ni1O ₆]	196,5	0,82	0,82	5000	4400	4575	4026
Ni ₂ SiO ₄	[Ni1O ₆]	206,8	0,82	0,82	4200	3200	4961	3780
	[Ni2O ₆]	203,5	0,82	0,82	4800	3400	5235	3708
NiT ₂ O ₂ (PO ₄) ₂	[Ni1O ₆]	204,0	0,95	0,82	4600	3600	5079	3975
σ -Ni ₂ P ₂ O ₇	[Ni1O ₆]	202,9	0,82	0,82	4600	3600	4942	3868
NiSeO ₃ ·2H ₂ O	[Ni1O ₆]	201,8	0,82	0,82	4800	3600	5014	3760
CaNi ₃ (P ₂ O ₇) ₂	[Ni1O ₆]	205,7	0,82	0,82	4400	3400	4999	3863
	[Ni2O ₆]	204,0	0,82	0,82	4400	3600	4855	3973
Ni ₃ (PO ₄) ₂	[Ni1O ₆]	206,6	0,82	0,82	4200	3200	4942	3765
	[Ni2O ₆]	199,9	0,82	0,82	5000	4000	4983	3986
BaNiP ₂ O ₇	[Ni'O ₅]	201,2	0,82	0,82	5200	---	5354	---
	[Ni''O ₆]	195,0	0,82	0,82	4800	---	4227	---

Die Modellrechnungen zu $\text{NiTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ lassen unterschiedliche Interpretationen des Elektronenspektrums zu. Die große Aufspaltung des Übergangs ${}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$ ist nur mit den „isotropen“ Modellrechnungen befriedigend zu erklären, die „anisotropen“ Modellrechnungen liefern keine Anpassung des zusätzlichen Maximums oberhalb von 28000 cm^{-1} .

Die Spektren aller Nickel(II)-oxoverbindungen werden durch die azentrischen Chromophore bestimmt. Eine Ausnahme bildet $\alpha\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Hier überlagern sich die Absorptionen des radial verzerrten Chromophors $[\text{NiO}_5]$ und des angular verzerrten Chromophors $[\text{NiO}_6]$.

In der Reihe der untersuchten Nickel(II)-oxoverbindungen fehlt eine Modellsubstanz für ein isoliertes Oktaeder mit sechs Sauerstoffatomen. Ein derartiges Chromophor findet sich in $\text{NiP}_4\text{O}_{11}$ [140]. Hier ist jedes Sauerstoffatom nur von einem Nickel- und einem Phosphoratom umgeben, so daß sich „isotrope“ und „anisotrope“ Modellrechnungen nicht unterscheiden würden. Bisher konnten jedoch keine ausreichenden Mengen des phasenreinen Produkts hergestellt werden, um Remissionsmessungen am Pulver zu ermöglichen.

Nach Modellrechnungen an idealisierten Chromophoren $[\text{NiO}_6]$ und durch Vergleich mit den Spektren von SrNiP_2O_7 und $\alpha\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ kann das Aufspaltungsmuster des Remissionsspektrums von BaNiP_2O_7 eher durch eine 5-fach Koordination des Ni^{2+} als durch ein $[\text{NiO}_6]$ -Chromophor beschrieben werden. Die schlechte Übereinstimmung der normierten e_g -Werte für die Anpassungsrechnungen mit $[\text{Ni}'\text{O}_5]$ und $[\text{Ni}''\text{O}_6]$ untereinander und mit den Werten der anderen Ni(II)-Oxoverbindungen zeigt jedoch, daß die Struktur des realen Koordinationspolyeders „zwischen“ den Grenzstrukturen zu suchen ist.

Kapitel 9 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden systematische Untersuchungen an quaternären Phosphaten der Übergangsmetalle durchgeführt. Im ersten Teil lag der Schwerpunkt auf Synthese und Untersuchung der Eigenschaften von Chrom(II)-Verbindungen. Im zweiten Teil wurden die Untersuchungen auf isotype Verbindungen der anderen 3d-Übergangsmetalle ausgedehnt und die Eigenschaften der untersuchten Phasen verglichen. Der dritte Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigte sich mit dem Zusammenhang zwischen Farben und Kristallstrukturen von Nickel(II)-Oxoverbindungen.

Die systematische Suche nach neuen Phasen in den **Systemen A / Cr / P / O (A = Mg, Ca, Sr, Ba)** lieferte mehrere neue Verbindungen und eine Mischkristallreihe. Aufbauend auf den Ergebnissen der vorangestellten Diplomarbeit wurden erstmalig die neuen **Orthophosphate** $\text{Ca}_2\text{Cr}_4(\text{PO}_4)_4$, $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ und $\text{Mg}_{3,75}\text{Cr}_{2,25}(\text{PO}_4)_4$ dargestellt und ihre Strukturen anhand von Einkristalluntersuchungen aufgeklärt. $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ ist strukturell eng verwandt mit $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, das von der Zusammensetzung zwischen den beiden Phasen liegende $\text{Mg}_{3,75}\text{Cr}_{2,25}(\text{PO}_4)_4$ zeigt einen neuen Strukturtyp. Beide Verbindungen zeigen eine Kationenfehlordnung von Mg und Cr auf allen Metallpositionen. $\text{Ca}_2\text{Cr}_4(\text{PO}_4)_4$, eng strukturell verwandt mit $\text{Ca}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ und $\text{Sr}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$, zeigt auf einer Metallposition eine Fehlordnung von Ca und Cr. Als Nebenprodukt bei den Untersuchungen entstand die neue Phase $\text{Ca}_9\text{Cr}(\text{PO}_4)_7$ mit dreiwertigem Chrom. Diese ist isotyp zur bereits bekannten Eisenverbindung. Die Gitterkonstanten konnten aus Pulverdaten bestimmt werden. Bei den **Diphosphaten** sind die Phasenverhältnisse deutlich einfacher. Im quaternären System Mg / Cr / P / O konnte die lückenlose Mischbarkeit der Diphosphate $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ im Bereich $0,01 \leq X(\text{Cr}) \leq 0,94$ gezeigt werden. Alle Proben kristallisieren isotyp zu den β -Modifikationen der Randphasen. In den quaternären Systemen mit den höheren Homologen Ca, Sr und Ba konnten erstmalig die Verbindungen CaCrP_2O_7 , SrCrP_2O_7 und BaCrP_2O_7 dargestellt und charakterisiert werden. Weitere Verbindungen auf den quasibinären Schnitten $\text{A}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (A = Ca, Sr, Ba) wurden nicht gefunden. Die drei neuen Diphosphate sind untereinander

nicht strukturell verwandt, zeigen aber jeweils Isotopie zu den entsprechenden Cobaltverbindungen. Jede der drei Verbindungen besitzt nur eine kristallchemische Position für Cr^{2+} , so daß hier 3 Modellsubstanzen z.B. für spektroskopische Untersuchungen gefunden wurden.

Zur Erweiterung des Phasenbestands in den Systemen **A / M / P / O** (A = Mg, Ca, Sr, Ba; M = Cr - Zn) wurden in enger Zusammenarbeit mit Dr. Brahim Elbali (Faculté des Sciences Dhar Mehraz, Fés, Marokko) **acht Verbindungen und drei Mischkristallreihen** erstmalig hergestellt.

Die Untersuchungen ergaben, daß alle bekannten Verbindungen **AMP_2O_7** (A = Ca, Sr, Ba; M = Cr - Zn) den o.g. drei Strukturtypen angehören. CaFeP_2O_7 , CaZnP_2O_7 , SrCaP_2O_7 , SrMnP_2O_7 und BaFeP_2O_7 sowie die Mischkristallreihe $\text{BaCu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$ konnten in Form einphasiger pulverförmiger Proben dargestellt werden. Die Gitterkonstanten der neuen Phasen wurden aus Guinieraufnahmen bestimmt. Aus Einkristalldaten wurde die Struktur von SrNiP_2O_7 verfeinert. Die Existenz der bisher nicht bekannten Mischkristallreihen $\text{Mg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$ konnte anhand orientierender Experimente ebenfalls nachgewiesen werden.

Bei der Suche nach weiteren ternären Diphosphaten mit der Summenformel **$\text{AM}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$** wurde $\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ synthetisiert und dessen Struktur anhand von Einkristalldaten gelöst. Ebenfalls konnte bei diesen Untersuchungen das neue Orthophosphat $\text{SrMn}_2(\text{PO}_4)_2$ dargestellt und dessen Struktur aus Einkristalldaten bestimmt und verfeinert werden.

Die Messungen der Remissionsspektren mit den zugehörigen Modellrechnungen zur Untersuchungen der **Farbe von Nickel(II)-oxoverbindungen** wurden an 14 Substanzen (SrNiP_2O_7 , BaNiP_2O_7 , $\text{CaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{BaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{Ni}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{NiTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$, NiSO_4 , Ni_2SiO_4 , $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\alpha\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\sigma\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) durchgeführt. Die Verbindungen wurden nach Aussehen der Spektren und anhand der Geometrie ihrer Chromophore $[\text{NiO}_n]$ ($n = 6, 5$) klassifiziert. Die Geometrie der Chromophore reichte von nahezu regulären über entlang einer Achse gestauchten bzw. gestreckten Oktaedern bis hin zu quadratischen Pyramiden $[\text{NiO}_5]$. Eine weitere Gruppe zeigte radiale und angulare Verzerrungen; bei $\text{NiTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_4$ tritt eine trigonale Verzerrung des Chromophors $[\text{NiO}_6]$ auf. Durch Modellrechnungen an idealisierten Polyedern konnten die

Zusammenhänge zwischen der Geometrie der Chromophore $[\text{NiO}_n]$ und den Aufspaltungsmustern der Banden in den Spektren aufgezeigt werden.

Die Anpassungsrechnungen zu jeder einzelnen Nickel(II)-oxoverbindung wurden mit zwei unterschiedlichen Modellen zur π -Wechselwirkung zwischen zentralem Ni^{2+} und den umgebenden Sauerstoffatomen durchgeführt. Neben den bereits länger verwendeten „isotropen“ Modellrechnungen mit je zwei Wechselwirkungen $e_{\pi,x}$ und $e_{\pi,y}$ wurden zusätzlich „anisotrope“ Modellrechnungen mit reduzierter π -Wechselwirkung durchgeführt. Die Verringerung der Wechselwirkungen richtete sich nach der Koordinationszahl am Sauerstoff ($\text{C.N.} = 2 \Rightarrow 2 \pi\text{-WW}$, $\text{C.N.} = 3 \Rightarrow 1 \pi\text{-WW}$, $\text{C.N.} = 4 \Rightarrow 0 \pi\text{-WW}$). Alle Modellrechnungen zeigten eine gute Anpassung an die Spektren. Aus den Anpassungsrechnungen im Rahmen des „isotropen“ Modells erhielt man normierte Wechselwirkungsenergien $e_{\sigma,\text{norm}}$, die nur bedingt auf andere Verbindungen der untersuchten Serie übertragbar waren. Durch die Einführung der „anisotropen“ Modellrechnungen konnte bei vergleichbar guter Anpassung der Spektren wie bei den „isotropen“ Rechnungen die Übertragbarkeit der Wechselwirkungsenergien zwischen den verschiedenen Nickel(II)-oxoverbindungen erreicht werden.

Kapitel 10 Literatur

- [1] H. BRÄKKEN
„Die Kristallstruktur von Titanmonoxyd“
Z. Kristallogr. **67** (1928) 547.
- [2] W. KLEMM, L. GRIMM
„Zur Kenntnis der niederen Vanadinoxyde“
Z. Anorg. Allg. Chem. **250** (1942) 42.
- [3] H. OTT
„Die Strukturen von MnO , MnS , AgF , NiS , SnJ_4 , $SrCl_2$, BaF_2 ;
Präzisionsmessungen einiger Alkalihalogenide“
Z. Kristallogr. **63** (1926) 222.
- [4] R.W.G. WYCKOFF, E.D. CRITTENDEN
„The Preparation and Crystal Structure of Ferrous Oxide“
J. Am. Chem. Soc. **47** (1925) 2876.
- [5] R.W. GRIMES, K.P.D. LAGERLÖF
„Polymorphs of Cobalt Oxide“
J. Am. Ceram. Soc **74** (1991) 270.
- [6] R.W. CAIRNS, E. OTT
„X-Ray Studies of the System Nickel-Oxygen-Water. I. Nickelous Oxide and Hydroxide“
J. Am. Chem. Soc. **55** (1933) 527.
- [7] S. ÅSBRINK, L.-J. NORRBY
„A Refinement of the Crystal Structure of Copper(II) Oxide with a Discussion of Some Exceptional E.s.d.'s“
Acta Cryst. **B26** (1970) 8.
- [8] S.C. ABRAHAMS, J.L. BERNSTEIN
„Remeasurement of the Structure of Hexagonal ZnO “
Acta Cryst. **B25** (1969) 1233.
- [9] H. LUX, G. ILLMANN
„Zur Kenntnis der Chrom(II)-Salze und des Chrom(II)-oxyds, I“
Chem. Ber. **91** (1958) 2143.
- [10] H. LUX, G. ILLMANN
„Zur Kenntnis der Chrom(II)-Salze und des Chrom(II)-oxyds, II“
Chem. Ber. **92** (1959) 2364.

- [11] A. SCHMIDT
„*Neues über Oxoverbindungen des zweiwertigen Chroms – Untersuchungen in den Systemen Cr/B/O/X und Cr/Si/O/X (X = Cl, Br, I)*“
Diplomarbeit, Universität Gießen (1995).
- [12] W.A. DOLLASE, F. SEIFERT, H.ST.C. O'NEILL
„*Structure of Cr₂SiO₄ and Possible Metal-Metal Interactions in Crystal and Melt*“
Phys. Chem. Minerals **21** (1994) 104.
- [13] R. GLAUM, M. WALTER-PETER, D. ÖZALP, R. GRUEHN
„*Zum chemischen Transport von Pyrophosphaten M₂P₂O₇ (M = Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) – Die erstmalige Darstellung von Chrom(II)-pyrophosphat*“
Z. Anorg. Allg. Chem. **601** (1991) 145.
- [14] R. GLAUM, A. SCHMIDT
„*Contributions on Thermal Behaviour and Crystal Chemistry of Anhydrous Phosphates XIX: Tri-chromium(II)-bis-phosphate Cr₃(PO₄)₂ (= Cr₆(PO₄)₄) – A Transition Metall(II)-Orthophosphate with a New Structure Type*“
Z. Anorg. Allg. Chem. **623** (1997) 1672.
- [15] A. MONNIER, G. BERSET, H. SCHMID, K. YVON
„*Cubic Structure of Chromium Iodine Boracite*“
Acta. Cryst. **C43** (1987) 1243.
- [16] R.J. NELMES, F.R. THORNLEY
„*Structural studies of boracites. The cubic phase of chromium chlorine boracite, Cr₃B₇O₁₃Cl*“
J. Phys. C: Solid State Phys. **7** (1974) 3855.
- [17] M. YOSHIDA, K. YVON, F. KUBEL, H. SCHMID
„*Cubic Structure of Chromium-Bromine Boracite at 298 and 113 K*“
Acta Cryst. **B48** (1992) 30.
- [18] A. SCHMIDT
„*Fortschritte in der Festkörperchemie des zweiwertigen Chroms*“
Dissertation, Universität Gießen (1998).
- [19] A. SCHMIDT, R. GLAUM
„*Darstellung, Kristallstrukturen und Eigenschaften der Chrom(II)-phosphat-halogenide Cr₂(PO₄)Br und Cr₂(PO₄)I*“
Z. Anorg. Allg. Chem. **625** (1999) 1762.
- [20] A. SCHMIDT, R. GLAUM, J. BECK
„*Preparation and Crystal Structure of Cr₄(Si₂O₇)X₂ (X = Cl, Br): The first Chromous Halide-Disilicates*“
J. Solid State Chem. **127** (1996) 331.

- [21] H. L. BELSKY, G.R. ROSSMAN, C.T. PREWITT, T. GASPARIK
„Crystal structure and optical spectroscopy of $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$.“
Am. Mineral. **69** (1984) 771.
- [22] R. MILETICH, D.R. ALLEN, R.J. ANGEL
„The synthetic Cr^{2+} silicates $\text{BaCrSi}_4\text{O}_{10}$ and $\text{SrCrSi}_4\text{O}_{10}$: The missing Links in the gillespite-type $\text{ABSi}_4\text{O}_{10}$ series.“
Am. Mineral. **82** (1997) 697.
- [23] K. MAAß, R. GLAUM, R. GRUEHN
„Beiträge zum thermischen Verhalten und zur Kristallchemie von wasserfreien Phosphaten XXXI:
($\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x$) $_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaCrP_2O_7 , SrCrP_2O_7 , BaCrP_2O_7 – Neue Diphosphate des zweiwertigen Chroms“
Z. Anorg. Allg. Chem. **627** (2001) 2081.
- [24] K. MAAß, R. GLAUM, R. GRUEHN
„Beiträge zum thermischen Verhalten und zur Kristallchemie von wasserfreien Phosphaten XXXII:
Neue Orthophosphate des zweiwertigen Chroms - $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Mg}_{3,75}\text{Cr}_{2,25}(\text{PO}_4)_4$, $\text{Ca}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ und $\text{Ca}_{2,00}\text{Cr}_{4,00}(\text{PO}_4)_4$ “
Z. Anorg. Allg. Chem. (2002) im Druck.
- [25] B.E. ROBERTSON, C. CALVO
„The Crystal Structure and Phase Transformation of $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ “
Acta Cryst. **22** (1967) 665.
- [26] A. SCHMIDT
„Phosphide und Phosphate des Cobalts – Kristallisation, Thermodynamik, Strukturen und Farben“
Dissertation, Universität Gießen (2002).
- [27] K. MAAß
„Untersuchungen zur Synthese und Kristallchemie neuer Oxoverbindungen des zweiwertigen Chroms“
Diplomarbeit, Universität Gießen (1997).
- [28] G. SCHMIDT, R. GRUEHN
„Zum Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Quarzglas gegenüber Wasser“
J. Cryst. Growth **57** (1982) 585.
- [29] W. STEMMER
„Ionenaustauschexperimente an Tantalaten und Niobaten mittels Halogenidschmelzen sowie Untersuchungen in den Systemen Pb/Ta/O und Bi/Ta/O “
Dissertation, Universität Gießen (1993).

- [30] R. GLAUM, R. GRUEHN
„Zum chemischen Transport von Chrom- und Manganmonophosphid mit Iod. Experimente und Modellrechnungen“
Z. Anorg. Allg. Chem. **573** (1989) 24.
- [31] R. GRUEHN, R. GLAUM
„Neues zum chemischen Transport als Methode zur Präparation und thermochemischen Untersuchungen von Festkörpern“
Angew. Chem. **112** (2000) 706.
- [32] H. SCHÄFER
„Chemische Transportreaktionen“
Verlag Chemie, Weinheim (1962).
- [33] W.H. ZACHARIASEN, H.A. PLETTINGER
„Extinction in quartz“
Acta Cryst. **18** (1965) 710.
- [34] K. YVON, W. JEITSCHKO, E. PARTHE
„Lazy Pulverix – A program to calculate theoretical X-Ray and neutron diffraction powder patterns“
J. Appl. Crystallogr. **10** (1977) 73.
- [35] R. HÜBENTHAL
„Neues über Oxobismutate und Oxoantimonate der Alkalimetalle mit Versuchen zur Darstellung von Supraleitern und der Erstellung von Computerprogrammen“
Dissertation, Universität Gießen (1991).
- [36] J. SOOSE
„Über ternäre Chloride vom Typ $Cs_2M'''Cl_5$ ($M''' = Dy - Lu, Y$)“
Staatsexamensarbeit, Universität Gießen (1981).
- [37] P. VISSER
„A fully automatic program for finding the unit cell from powder data“
J. Appl. Crystallogr. **2** (1966) 89.
- [38] Y. AMEMIYA, J. MIYAHARA
„Imaging Plate Illuminates Many Fields“
Nature **336** (1988) 89.
- [39] BASREADER 2.26 und AIDA 2.2 sind Programme der Fa. Raytest-Isotopenmessgeräte GmbH, **1999**.
- [40] I. TANAKA, M. YAO, M. SUZUKI, K. HIKICHI
„An Automatic Diffraction Data Collection System with an Imaging Plate“
J. Appl. Cryst. **23** (1990) 334.

-
- [41] Y. AMEMIYA, J. MIYAHARA
„*Imaging plate illuminates many fields*“
Nature **336**(1988) 89.
- [42] G.M. SHELDRICK
„*SHELXL-86: Program for Crystal Structure Solution*“
Göttingen (1986).
- [43] G.M. SHELDRICK
„*SHELXL-93: Program for Crystal Structure Refinement*“
Göttingen (1994).
- [44] G.M. SHELDRICK
„*SHELXL-97: A Program Package for Crystal Structure Solution and Refinement*“
Göttingen (1997).
- [45] W. HERRENDORF
„*HABITUS, ein Programm zur Optimierung der Kristallbeschreibung für die numerische Absorptionskorrektur anhand geeigneter, Ψ -abgetasteter Reflexe*“
Dissertation, Universität Karlsruhe (1993).
- [46] W. MASSA
„*Kristallstrukturbestimmung*“
Teubner Studienbücher, Stuttgart (1994).
- [47] H. KRISHNER, B. KOPPELHUBER-BITSCHNAU
„*Röntgenstrukturanalyse und Rietfeldmethode. Eine Einführung*“
Vieweg Verlag, Wiesbaden (2000).
- [48] A.C.T. NORTH, D.C. PHILLIPS, F.S. MATTHEWS
„*A Semi-empirical Method of Absorption Correction*“
Acta Cryst. **A24** (1968) 351.
- [49] G. KORTÜM
„*Reflexionsspektroskopie: Grundlagen, Methodik, Anwendungen*“
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1969).
- [50] I.-P. LORENZ
„*Werkheft: Gruppentheorie und Molekültheorie*“
Attempto Verlag, Tübingen (1992).
- [51] E. LARSEN, G.N. LA MAR
„*The Angular Overlap Model*“
J. Chem. Ed. **51** (1974) 633.

- [52] D.E. RICHARDSON
„The Angular Overlap Model as a Unified Bonding Model for Main Group and Transition Metal Compounds“
J. Chem. Ed. **70** (1993) 372.
- [53] M. GERLOCH
„Magnetism and Ligand Field Theory“
Cambridge Univ. Press (1983).
- [54] M. GERLOCH, R.F. MCMEEKING
„Parametric Properties of Unsymmetrical Transition-metal Complexes“
J. Chem. Soc. Dalton Trans (1975) 2443.
- [55] J. WEIDLEIN, U. MÜLLER, K. DEHNICKE
„Schwingungsfrequenzen I + II“
Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1981).
- [56] D. PAUS
„Untersuchungen an Metall-Fluoriden mit magnetischen Waagen im Temperaturbereich von 3 bis 1500 K“
Dissertation, Universität Gießen (1976).
- [57] D. PAUS
„Beschreibung und Anleitung zur Bedienung der magnetischen Waagen für den Temperaturbereich von 3 bis 300 K und 300 bis 1500 K“
Gießen (1976).
- [58] J. HUHEEY, E. KEITER, R. KEITER
„Anorganische Chemie“
de Gruyter Verlag (1995).
- [59] P.M. DE WOLFF
„On the determination of unit-cell dimensions from powder diffraction patterns“
Acta Cryst. **10** (1957) 590.
- [60] R. HÜBENTHAL
„Untersuchungen an Oxobismutaten(III) der Alkalimetalle“
Diplomarbeit, Gießen (1988).
- [61] E. DOWTY
„ATOMS for Windows. Version 4.1“
Shape Software, Kingsport, USA (1998).
- [62] PlotIT for Windows. Version 3.2
Scientific Programming Enterprises, Haslett (1996).

- [63] CorelDRAW 8
Corel Corporation (1988-1998).
- [64] MS-Office 97
Microsoft Corporation (1983-1997).
- [65] R. GLAUM, R. GRUEHN
„Zum chemischen Transport von Monophosphiden MP ($M = Ti, V, Cr, Mn, Fe$)“
Z. Kristallogr. **178** (1987) 70.
- [66] S. RUNDQVIST
„Phosphides of the $B31$ (MnP) Structure Type“
Acta Chem. Scand. **16** (1962) 287.
- [67] G. BRAUER
„Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie Band III“
Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1981) 1508.
- [68] L. CHEVRON, A. DROIXHE
Bl. Acad. Belg. [3] **16** (1888) 483, 485
(Wiedergabe in Gmelin, Teilband **27** Mg[B] 406).
- [69] TRAVERS, PERRON
Ann.Chim. **1** (1924) 1631
(Wiedergabe in Gmelin, Teilband **27** Mg[B] 398).
- [70] A.G. NORD, P. KIERKEGAARD
„The Crystal Structure of $Mg_3(PO_4)_2$ “
Acta Chem. Scand. **22** (1968) 1466.
- [71] G.F. WACH
Schw. J. **59** (1830) 304
(Wiedergabe in Gmelin, Teilband **27** Mg[B] 406).
- [72] C. CALVO
„The Crystal Structure of α - $Mg_2P_2O_7$ “
Acta Cryst. **23** (1967) 289.
- [73] G.O. MÜLLER
„Lehrbuch der angewandten Chemie Bd. III“
S. Hirzel Verlag, Leipzig (1987).
- [74] N. KRISHNAMACHARI, C. CALVO
„The Crystal Structure of Cobalt Diphosphate“
Acta Cryst. B28 (1972) 2883.

- [75] K. LUKASZEWICZ
„Crystal Structure of $\alpha\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ “
Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim. **15** (1967) 47.
- [76] B.E. ROBERTSON, C. CALVO
„Crystal structure of $\beta\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ “
Canad. J. Chem. **46** (1968) 605.
- [77] J.E. BARAN, A.G. NORD, E. DIEMANN, T. ERICSSON
„Electronic spectra of $(\text{Mg},\text{Co})_2\text{P}_2\text{O}_7$ Phases“
Acta Chem. Scand. **44** (1990) 513.
- [78] T. ERICSSON, A.G. NORD
„Solid Solutions of the Type $(\text{Ni},\text{M})_2\text{P}_2\text{O}_7$ “
Acta Chem. Scand. **44** (1990) 990.
- [79] A. BOUKHARI, A. MOQINE, S. FLANDROIS
„Synthesis and Characterization of New Copper (II) Mixed Diphosphates
 $(\text{M},\text{Cu})_2\text{P}_2\text{O}_7$ with $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{and Ba}$ “
J. Solid State Chem. **87** (1990) 251.
- [80] J.T. HOGGINS, J.S. SWINNEA, H. STEINKINK
„Crystal Structure of $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ “
J. Solid State Chem. **47** (1983) 278.
- [81] T. STEFANIDIS, A.G. NORD
„Structural Studies of Thortveitite-Like Dimanganese Diphosphate,
 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ “
Acta Cryst. **C40** (1984) 1995.
- [82] E.V. MURASHOVA, Y. A. VLIKODNYI, V.K. TRUNOV
„The crystal structures of BaMgP_2O_7 and PbZnP_2O_7 “
Russ. J. Inorg. Chem. **36** (1991) 481.
- [83] K. MAAß, R. GLAUM
„Strontium chromium(II) diphosphate SrCrP_2O_7 “
Acta Cryst. **C56** (2000) 404.
- [84] F. AMROUSSI, A. MOQINE, A. BOUKHARI, E.M. HOLT
„Synthesis and characterization of the solid solution, $\text{Ca}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7$,
 $0 \leq x \leq 2$ crystal structure of CaMnP_2O_7 “
Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **t.34** (1997) 161.
- [85] R.D. ADAMS, R. LAYLAND, C. PAYEN
„New Manganese Pyrophosphates: the syntheses, crystallographic
characterizations and magnetic properties of BaMnP_2O_7 and CaMnP_2O_7 “
Polyhedron **14/23-24** (1995) 3473.

- [86] J.-M. LE MEINS, G. COURBION
„*SrFeP₂O₇, a new homologue in the AMP₂O₇ series*“
Acta Cryst. **C55** (1999) 481.
- [87] D. RIOU, P. LABBE, M. GOREAUD
„*Les pyrophosphates A_xMP₂O₇: Synthèse et étude structurale de CaCoP₂O₇*“
C.R. Acad. Sci. Paris, **t.307 Série II** (1988) 1751.
- [88] D. RIOU, B. RAVEAU
„*Structure of SrCoP₂O₇*“
Acta Cryst. **C47** (1991) 1708.
- [89] D. RIOU, P. LABBE, M. GOREAUD
„*Les pyrophosphates A_xMP₂O₇: Synthèse et étude structurale de BaCoP₂O₇ et BaNiP₂O₇*“
C.R. Acad. Sci. Paris **t.307 Série II** (1988) 903.
- [90] D. RIOU, H. LELIGNY, C. PHAM, P. LABBE, B. RAVEAU
„*BaNiP₂O₇, a Triclinic Diphosphate with a Modulated Structure of the Displacive Type*“
Acta Cryst. **B47** (1991) 608.
- [91] D. RIOU, M. GOREAUD
„*CaCuP₂O₇: a Structure Closely Related to α-Ca₂P₂O₇*“
Acta Cryst. **C46** (1990) 1191.
- [92] A. MOQINE, A. BOUKHARI, L. ELAMMARI, J. DURAND
„*Structure Cristalline du Diphosphate SrCuP₂O₇*“
J. Solid State Chem. **107** (1993) 368.
- [93] A. MOQINE, A. BOUKHARI, E.M. HOLT
„*Structure of BaCuP₂O₇*“
Acta Cryst. **C47** (1991) 2294.
- [94] E.V. MURASHOVA, Y.A. VELIKODNYI, V.K. TRUNOV
„*The crystal structures of the double pyrophosphates BaM'P₂O₇ (M' = Zn, Cd)*“
Russ. J. Inorg. Chem. **36** (1991) 479.
- [95] K.-H. LII, P.-F. SHIH, T.-M. CHEN
„*AM₃(P₂O₇)₂ (A = Alkaline-Earth Metals; M = Fe, Co, Ni): Diphosphates Containing Infinite Chains of Edge-Sharing MO₆ Octahedra*“
Inorg. Chem. **32** (1993) 4373.
- [96] A. MOQINE, A. BOUKHARI, S. FLANDROIS
„*The Solid Solution and Magnetic Properties of (Mg,Cu)₃(PO₄)₂ Phosphates*“
Mat. Res. Bull. **22** (1987) 965.

- [97] A. MOQINE, A. BOUKAHRI, E.M. HOLT
„Cation Distribution in the $(\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x)_3(\text{PO}_4)_2$ Solid Solution, $x = 0.46$ and 0.79 “
J. Solid State Chem. **108** (1994) 193.
- [98] G.L. SHOEMAKER, J.B. ANDERSON, E. KOSTINER
„Copper(II) Phosphate“
Acta Cryst. **B33** (1977) 2969.
- [99] A.G. NORD, T. STEFANIDIS
„The Cation Distribution between five- and six-coordinated sites in some $(\text{Mg},\text{Me})_3(\text{PO}_4)_2$ solid solutions“
Mat. Res. Bull. **15** (1980) 1183.
- [100] P. BÉNARD, A.G. NORD, P.-E. WERNER, M. WESTDAHL
„Rietveld Refinement of Four $(\text{Zn},\text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2$ Solid Solutions“
J. Solid State Chem. **99** (1992) 290.
- [101] A.G. NORD
„The Cation Distribution in $\text{Zn}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$ Determined by X-Ray Profile-Fitting Refinements“
Mat. Res. Bull. **12** (1977) 563.
- [102] J.B. ANDERSON, E. KOSTINER, F.A. RUSZALA
„The Crystal Structure of $\text{Ca}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ “
J. Solid State Chem. **39** (1981) 29.
- [103] B. ELBALI, A. BOUKHARI, E.M. HOLT, J. ARIDE
„Calcium nickel orthophosphate: crystal structure of $\text{Ca}_{8,5}\text{Ni}_{9,5}(\text{PO}_4)_{12}$ “
Z. Kristallogr. **210** (1995) 838.
- [104] R.J.B. JAKEMAN, A.K. CHEETHAM
„Combined Single-Crystal X-ray Diffraction and Magic Angle Spinning NMR Study of $\alpha\text{-CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$ “
J. Am. Chem. Soc. **110** (1988) 1140.
- [105] H. EFFENBERGER
„ $\text{Sr}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Pb}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{BaCu}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, and $\text{Ba}_2\text{Cu}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Crystal Structures and Topological Relationships“
J. Solid State Chem. **142** (1999) 6.
- [106] B. ELBALI, A. BOUKHARI, E.M. HOLT, J. ARIDE
„Strontium dicobalt orthophosphate“
J. Crystallogr. Spectrosc. Res. **23/12** (1993) 1001.
- [107] B. ELBALI, A. BOUKHARI, J. ARIDE, F. ABRAHAM
„The Crystal Structure of $\text{SrNi}_2(\text{PO}_4)_2$ “
J. Solid State Chem. **104** (1993) 453.

- [108] A. HEMON, G. COURBION
„The Crystal Structure of α - $\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2$: A Hurlbutite Type“
J. Solid State Chem. **85** (1990) 164.
- [109] F. LUKAS, G. WALLEZ, S. JAULMES, A. ELFAKIR, M. QUARTON
„Dibarium Magnesium Phosphate“
Acta Cryst. **C53** (1997) 1741.
- [110] N. FAZA, W. TREUTMANN, D. BABEL
„Struktur- und magnetochemische Untersuchungen an den ternären Phosphaten $\text{Ba}_2\text{M}''(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}'' = \text{Mn}, \text{Co}$) und Strukturverfeinerung von $\text{BaNi}_2(\text{PO}_4)_2$ “
Z. Anorg. Allg. Chem. **627** (2001) 687.
- [111] B. ELBALI, A. BOUKHARI, J. ARIDE, M. BELAICHE, F. ABRAHAM, M. DRILLON
„Crystal structure and magnetic properties of $\text{Ba}_2\text{Ni}(\text{PO}_4)_2$ “
Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **t.31** (1994) 61.
- [112] K.M.S. ETHEREDGE, S.-J.HWU
„Synthesis and Characterization of a New Quasi-One-Dimensional Copper(II) Phosphate, $\text{Ba}_2\text{Cu}(\text{PO}_4)_2$ “
Inorg. Chem. **35** (1996) 1474.
- [113] B. ELBALI, M. BOLTE, A. BOUKHARI, J. ARIDE, M. TAIBE
„ $\text{BaNi}_2(\text{PO}_4)_2$ “
Acta Cryst. **C55** (1999) 701.
- [114] R. SCHMIDT, R. KNIEP
„Crystal structure of barium dizinc phosphate, $\text{BaZn}_2(\text{PO}_4)_2$ “
Z. Kristallogr. **196** (1991) 312.
- [115] M. MATHEW, L.W. SCHROEDER, B. DICKENS, W.E. BROWN
„The crystal structure of α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ “
Acta Cryst. **B33** (1977) 1325.
- [116] B. DICKENS, L.W. SCHROEDER, W.E. BROWN
„Crystallographic Studies of the Role of Mg as a Stabilising Impurity in β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. I The Crystal Structure of Pure β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.“
J. Solid State Chem. **10** (1974) 232.
- [117] B.I. LAZORYAK, V.A. MOROZOV, A.A. BELIK, S.S. KHASANOV, V.S. SHEKHTMAN
„Crystal Structures and Characterization of $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ and $\text{Ca}_9\text{FeH}_{0.9}(\text{PO}_4)_7$ “
J. Solid State Chem. **122** (1996) 15.

- [118] M.O. KEEFE
„*Modern Perspectives in Inorg. Crystal Chemistry*“
NATO ASI series C382 Ed. E. Parthé, Kluwer Academic Publisher
Dordrecht (1992).
- [119] R. GLAUM
„*Neue Untersuchungen an wasserfreien Phosphaten der
Übergangsmetalle*“
Habilitationsschrift, Gießen (1999).
- [120] C. CALVO
„*Refinement of the Crystal Structure of β - $Mg_2P_2O_7$* “
Canad. J. Chem. **43** (1965) 1139.
- [121] C. CALVO
„*The Crystal Structure of α - $Ca_2P_2O_7$* “
Inorg. Chem. **7** (1968) 1345.
- [122] N.C. WEBB
„*The Crystal Structure of β - $Ca_2P_2O_7$* “
Acta Cryst. **21** (1966) 942.
- [123] L.O. HAGMAN, I. JANSSON, C. MAGNELI
„*The Crystal Structure of α - $Sr_2P_2O_7$* “
Acta Chem. Scand. **22** (1968) 1419.
- [124] A.A. ELBEGHITTI, A. ELMARZOUKI, A. BOUKHARI, E.M. HOLT
„*Sigma-dibarium Pyrophosphate*“
Acta Cryst. **39** (1983) 1478.
- [125] R. HOPPE
„*Effective coordination numbers (ECoN) and mean fictive ionic radii
(MEFIR)*“
Z. Kristallogr. **150** (1979), 23.
- [126] M. WEIL, R. GLAUM
„*Mercury(II) Diphosphate, $Hg_2P_2O_7$* “
Acta Cryst. **C53** (1997) 1000.
- [127] W.H. ZACHARIASEN
„*The structure of Thortveitite, $Sc_2Si_2O_7$* “
Z. Kristallogr. **73** (1930) 1.
- [128] D.W.J. CRUICKSHANK, H. LYNTON, G.A. BARCLAY
„*A Reinvestigation of the Crystal Structure of Thortveitite $Sc_2Si_2O_7$* “
Acta Cryst. **15** (1962) 491.

- [129] B.N. FIGGIS, M.A. HITCHMAN
„Ligand field Theory and Ist Applications“
Wiley-VCH, New York (2000).
- [130] M. J. RILEY
„The effects of d-s mixing in low symmetry transition metal complexes“
Inorg. Chim. Acta **268** (1998) 55.
- [131] M.A. HITCHMAN, M. LICHON, R.G. McDONALD, P.W. SMITH, R. STRANGER, B.W. SKELTON, A.H. WHITE
„Crystal and Molecular Structure of Chromium(II)-sulfate Pentahydrate and Single Crystal Electronic Spectra and Bonding of $\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{D}_2\text{O}$ “
J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1987) 1817.
- [132] M. GERK
„Charakterisierung der magnetischen und elektronenspektroskopischen Eigenschaften von Phosphaten $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M}^{2+} = \text{Cr} - \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mg}$) und MP_2O_7 ($\text{M}^{4+} = \text{Ti}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Zr}$) sowie chemischer Transport der Diphosphate $\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und Kristallstrukturverfeinerungen von $\sigma\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\beta'\text{-Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ und $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ “
Dissertation, Gießen (1996).
- [133] A.B.P. LEVER
„Inorganic Electronic Spectroscopy“
Elsevier, Amsterdam (1984).
- [134] B. ELBALI, A. BOUKHARI, J. ARIDE K. MAAß, D. WALD, R. GLAUM, F. ABRAHAM
„Crystal structure and colour of SrNiP_2O_7 and $\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ “
Solid State Sciences **3** (2001) 669.
- [135] B. ELBALI, A. BOUKHARI, R. GLAUM, M. GERK, K. MAAß
„Contributions on Crystal Structures and Thermal Behaviour of Anhydrous Phosphates. XXIX: Preparation and Structure Determination of $\text{SrMn}_2(\text{PO}_4)_2$ and Redetermination of $\beta'\text{-Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ “
Z. Anorg. Allg. Chem **626** (2000) 2557.
- [136] K. LUKASZEWICZ
„Crystal Structure of $\alpha\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ “
Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chem **15** (1967) 47.
- [137] R.MASSE, J.C. GUITEL, A. DURIF
„Strucutre cristalline d'une nouvelle variete de Pyrophosphate de Nickel: $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ “
Matter Res. Bull **14** (1979) 337.

- [138] C. CALVO, R. FAGGIANI
„Structure of Nickel Orthophosphate“
Can. J. Chem. **53** (1975) 1516.
- [139] A.G. NORD
„The Crystal Structure of $Ni_2P_4O_{12}$ “
Acta Chem. Scand. **37** (1983) 539.
- [140] A. OLBERTZ, D. STACHEL, I. SVOBODA, H. FUESS
„Nickelultraphosphate NiP_4O_{11} “
Acta Cryst. **51** (1995) 1047.
- [141] M. BEUCHER, J.C. GRENIER
„Donnees crystallographiques sur les tetrametaphosphates du types $M_2^{II}P_4O_{12}$ ($M^{II} = Ni, Mg, Zn, Cu, Co, Mn$)“
Mat. Res. Bull. **3** (1968) 643.
- [142] K. SUGIYAMA, M. TOKONAMI
„The Crystal Structure Refinements of the Strontium and Barium Orthophosphates“
Mineralogical Journal **15** (1990) 141.
- [143] D.E.C. CORBRIDGE
„Phosphorus“
4th Ed. Elsevier, Amsterdam (1990).
- [144] A.B.P. LEVER
„Inorganic Electronic Spectroscopy“
2nd Ed, Elsevier, Amsterdam (1980).
- [145] J. MILSTEIN, S.L. HOLT
„The Electronic Structure of Manganese(V) in Ca_2PO_4Cl “
Inorg. Chem. **8** (1969) 1021.
- [146] H. LACHWA, D. REINEN
„Color and electronic structure of manganese(V) and manganese(VI) in tetrahedral oxo coordination. A spectroscopic investigation“
Inorg. Chem. **28** (1989) 1044.
- [147] D. REINEN, H. LACHWA, R. ALLMANN
„Farbe und Konstitution bei Mn^V in tetraedrischer Sauerstoffkoordination I. EPR- und ligandenfeldspektroskopische Untersuchungen an Mn^V -haltigen Apatiten sowie die Struktur von $Ba_5(MnO_4)_3Cl$ “
Z. Anorg. Allg. Chem. **542** (1986) 71.
- [148] H. BETHE
„Termaufspaltung in Kristallen“
Ann. Phys. **3** (1929) 133.

- [149] D. REINEN, M. ATANASOV, S.-L. LEE
„Second sphere ligand field effects on Oxygen ligator atoms and experimental evidence- the transition metal-oxygen bond in oxidic solids“
Coord. Chem. Rev. **175** (1998) 91.
- [150] R. GLAUM, M.A. HITCHMAN
„On the Bonding Behaviour of Transition Metal Ions in Inorganic Solids – Optical and E.P.R. Spectroscopic Studies on Anhydrous Phosphates and Phosphate-Silicates of Ti^{3+} “
Aust. J. Chem. **49** (1996) 1221.
- [151] M. WILDNER
„Crystal structure refinements of $CoSO_4$ and $NiSO_4$: very short interpolyhedra O-O contacts“
Z. Kristallogr. **191** (1990) 223.
- [152] V. PLIES, T. KOHLMANN, R. GRUEHN
„Eine Methode zur kontinuierlichen Bestimmung von Transportraten. Experimente im System $GeO_2/WO_2/H_2O$ und $NiSO_4/PbSO_4/PbCl_2$ “
Z. Anorg. Allg. Chem. **568** (1989) 62.
- [153] GRAVEREAU, J.P. CHAMINADE, B. MANOUN, S. KRIMI, A. EL JAZOULI
„Ab initio determination and Rietveld refinement of the crystal structure of $Ni_{0.5}TiO(PO_4)$ “
Powder Diffraction **14** (1999) 10.
- [154] O. TANADO, K. FUJINO, S. SASAKI
„Structures and Eletron Distributions of $\alpha-Co_2SiO_4$ and $\alpha-Ni_2SiO_4$ (olivine structure)“
Acta Cryst **B39** (1983) 692.
- [155] M. WILDNER
„Crystal Structure Refinement of Synthetic Cobaltomenite ($CoSeO_3 \cdot 2H_2O$) and Ahlfedite ($NiSeO_3 \cdot 2H_2O$)“
Neues Jahrbuch Mineralogie, Monatshefte **8** (1990) 353.
- [156] R. GLAUM
unveröffentlichte Einkristallspektren von Nickelphosphaten
Universität Bonn (2002).
- [157] I.-P. LORENZ
„Gruppentheorie und Molekülsymmetrie“
Attempto Verlag, Tübingen (1992).
- [158] C.K. JÖRGENSEN, R. PAPPALARDO, H.-H. SCHMIDTKE
„Do the Ligand Field Parameters in Lanthanides Represent Weak Covalent Bonding“
J. Chem. Phys. **39** (1963) 1422.

- [159] G. RACAH
„Theory of Complex Spectra. II“
Physic. Rev. **62** (1942) 438.
- [160] L.H. GADE
„Koordinationschemie“
Wiley-VCH, Weinheim (1998).
- [161] E.U. CONDON, G.H. SHORTLEY
„The Theory of Atomic Spectra“
Cambridge University Press (1957)
- [162] K.H.W. STEVENS
Proc. Roy. Soc. **A219** (1953) 542.
- [163] H.G. DRICKAMER, C.W. FRANK
„Electronic transitions an the High Pressure Chemistry and Physics of Solids“
Chapman and Hall, London (1973).
- [164] M.BERMEJO, L. PUEYO
„On the R_{ML} Dependence of $10 Dq$ “
J. Chem. Phys. **78** (1983) 854.
- [165] R.G. BURNS
„Mineralogical applications of crystal field Theory“
2nd Ed., Cambridge University Press, Melbourne (1993).
- [166] N. HU, K. LANGER, K. BOSTRÖM
„Polarized electronic spectra and Ni – Mg partitioning in olivines $(Mg_{1-x}Ni_x)_2[SiO_4]$ “
Eur. J. Mineral. **2** (1990) 29.
- [167] R. GLAUM, R. GRUEHN, M. MOELLER
„Darstellung und Struktur von α -CrPO₄“
Z. Anorg. Allg. Chem. **543** (1986) 111.
- [168] C. CALVO, H.N. NG
„Refinement of the crystal structure of the low-quartz modification of ferric phosphate“
Canad. J. Chem. **53** (1975) 2064.
- [169] T. STEFANIDIS, A.G. NORD
„The crystal structure of iron(II)-diphosphate $Fe_2P_2O_7$ “
Acta Cryst. **B42** (1986) 95.
- [170] T. STEFANIDIS, A.G. NORD
„Structural Studies of Thortveitite-like Dimanganese Diphosphate $Mn_2P_2O_7$ “
Acta Cryst. **C40** (1984) 1995.

Anhang

Anhang A: Guiniersimulationen der Zwischenprodukte

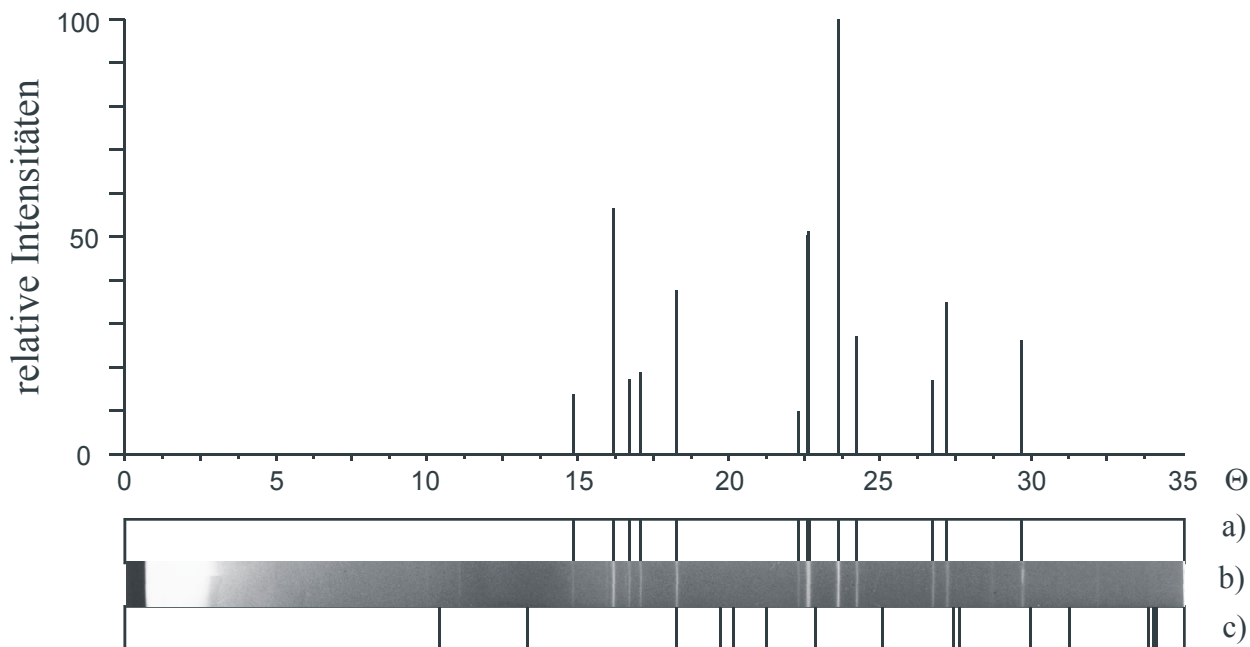


Abbildung A 1 Guiniersimulation von CrP.

- a) berechnetes Strichdiagramm von CrP [30, 66], $I_{\text{rel}} \geq 5$,
- b) beobachtetes Guinierdiagramm,
- c) Tiefquarz – Simulation.

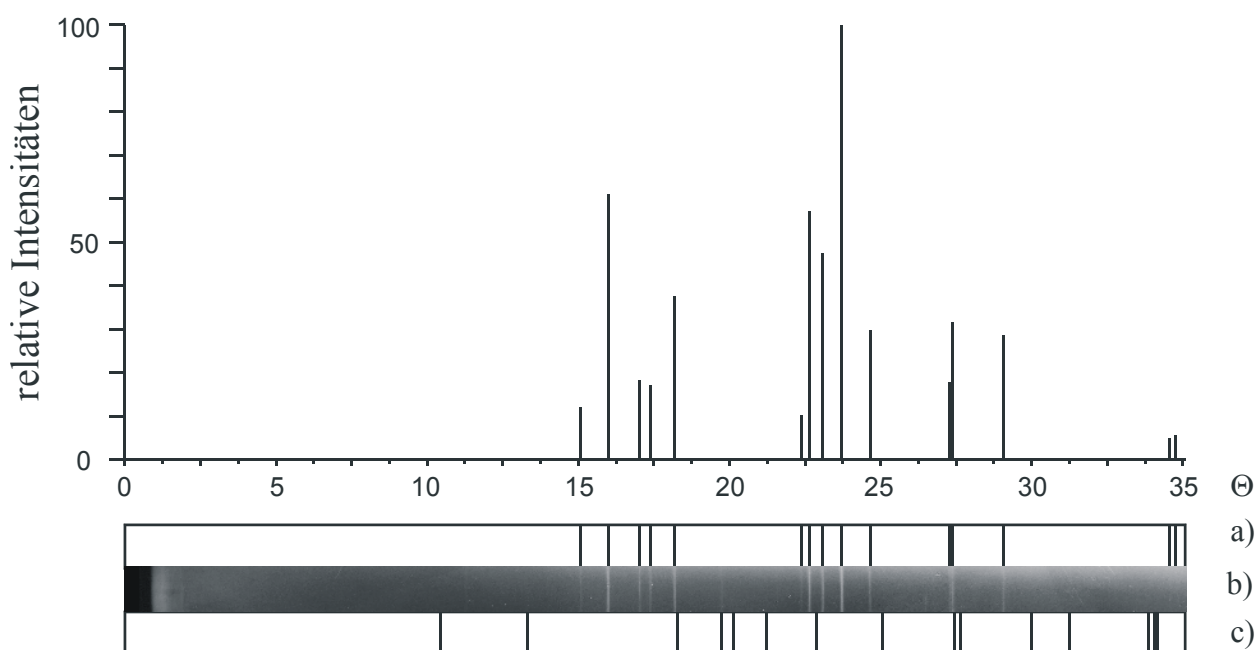


Abbildung A 2 Guiniersimulation von MnP.

- a) berechnetes Strichdiagramm von MnP [66], $I_{\text{rel}} \geq 5$,
- b) beobachtetes Guinierdiagramm,
- c) Tiefquarz – Simulation.

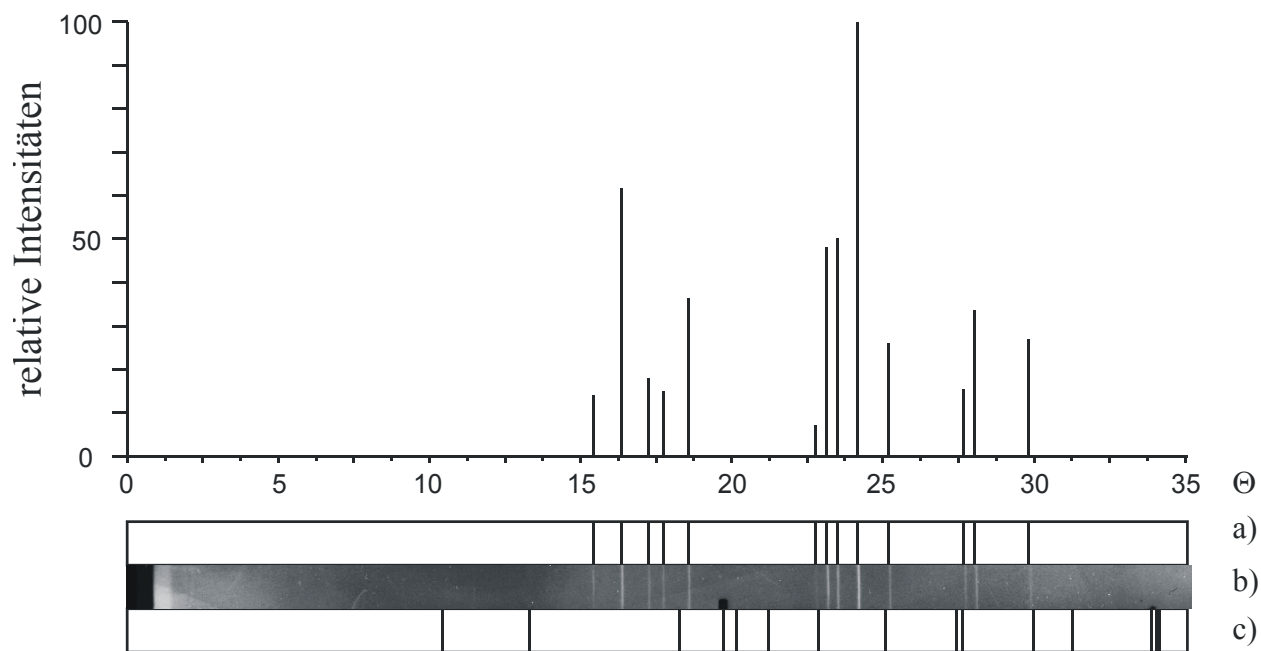


Abbildung A 3 Guiniersimulation von FeP.

- a) berechnetes Strichdiagramm von FeP [66], $I_{rel} \geq 5$,
- b) beobachtetes Guinierdiagramm,
- c) Tiefquarz – Simulation.

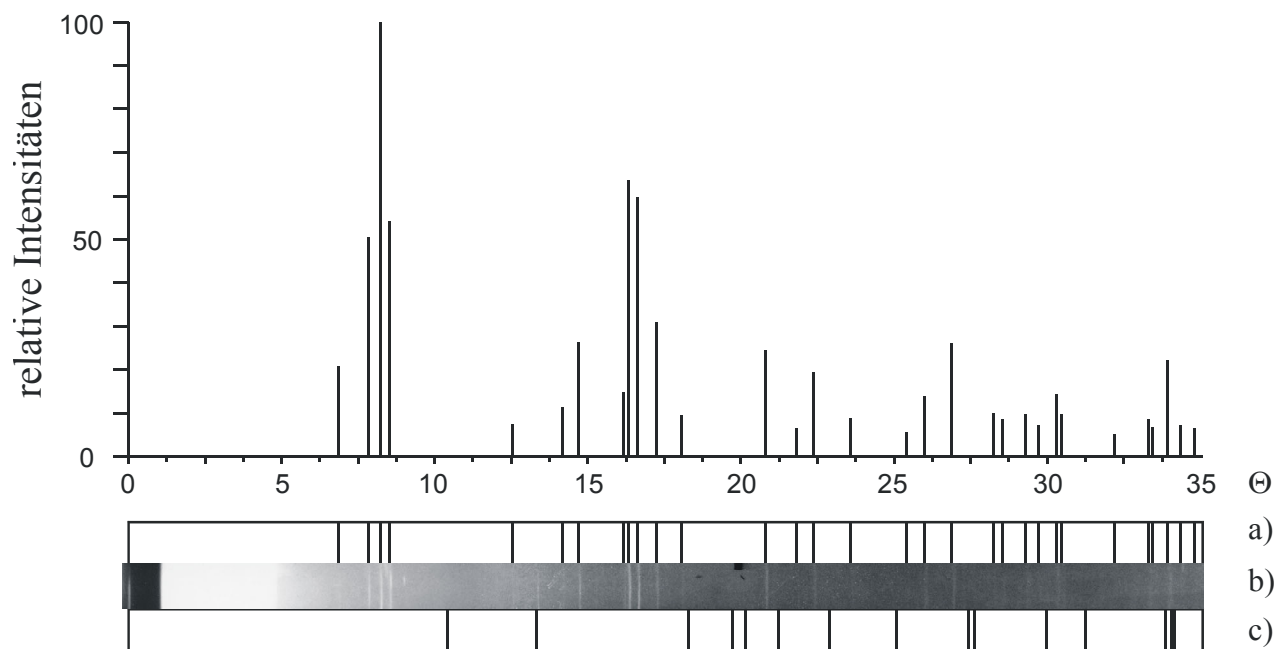


Abbildung A 4 Guiniersimulation von α -CrPO₄.

- a) berechnetes Strichdiagramm von α -CrPO₄ [167], $I_{rel} \geq 5$,
- b) beobachtetes Guinierdiagramm,
- c) Tiefquarz – Simulation.

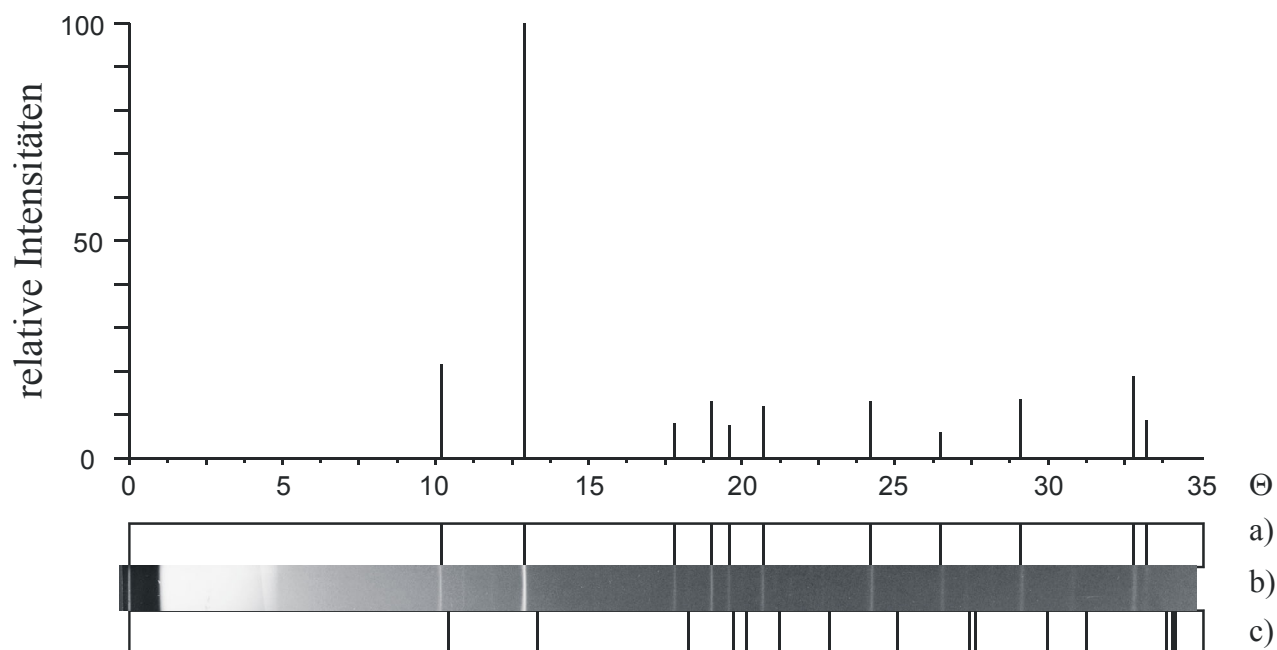


Abbildung A 5 Guiniersimulation von FePO_4 .

- a) berechnetes Strichdiagramm von FePO_4 [168], $I_{\text{rel}} \geq 5$,
 b) beobachtetes Guinierdiagramm,
 c) Tiefquarz – Simulation.

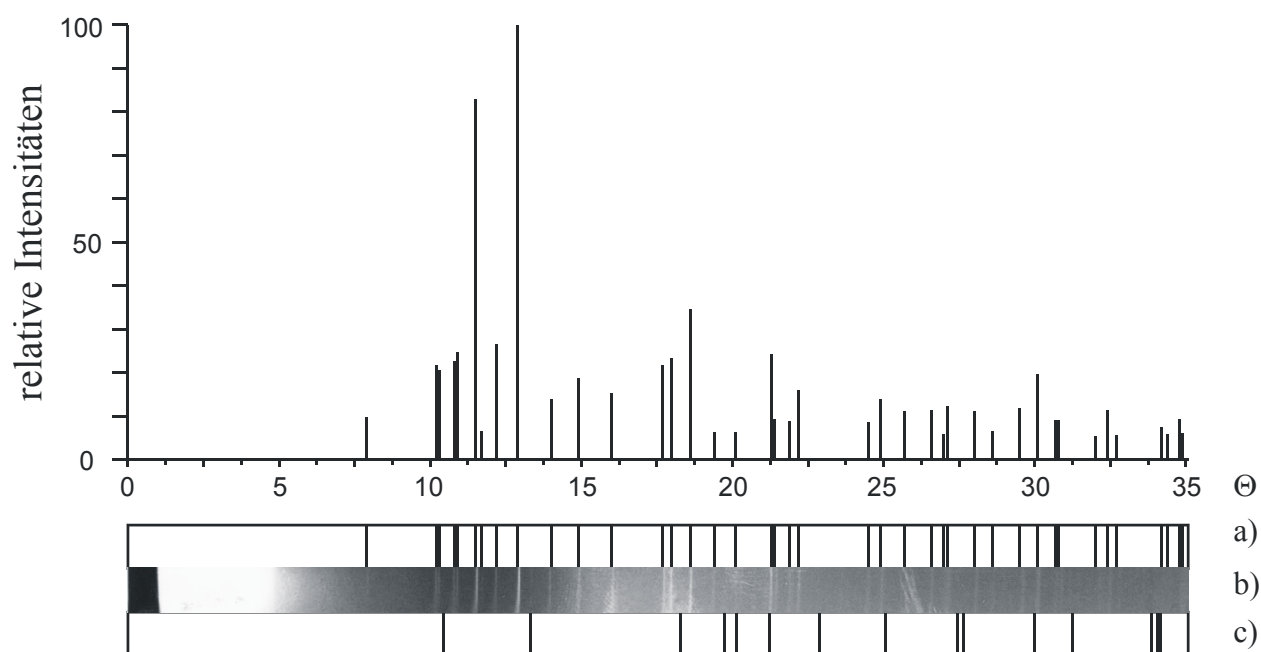


Abbildung A 6 Guiniersimulation von $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$.

- a) berechnetes Strichdiagramm von $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ [70], $I_{\text{rel}} \geq 5$,
 b) beobachtetes Guinierdiagramm,
 c) Tiefquarz – Simulation.

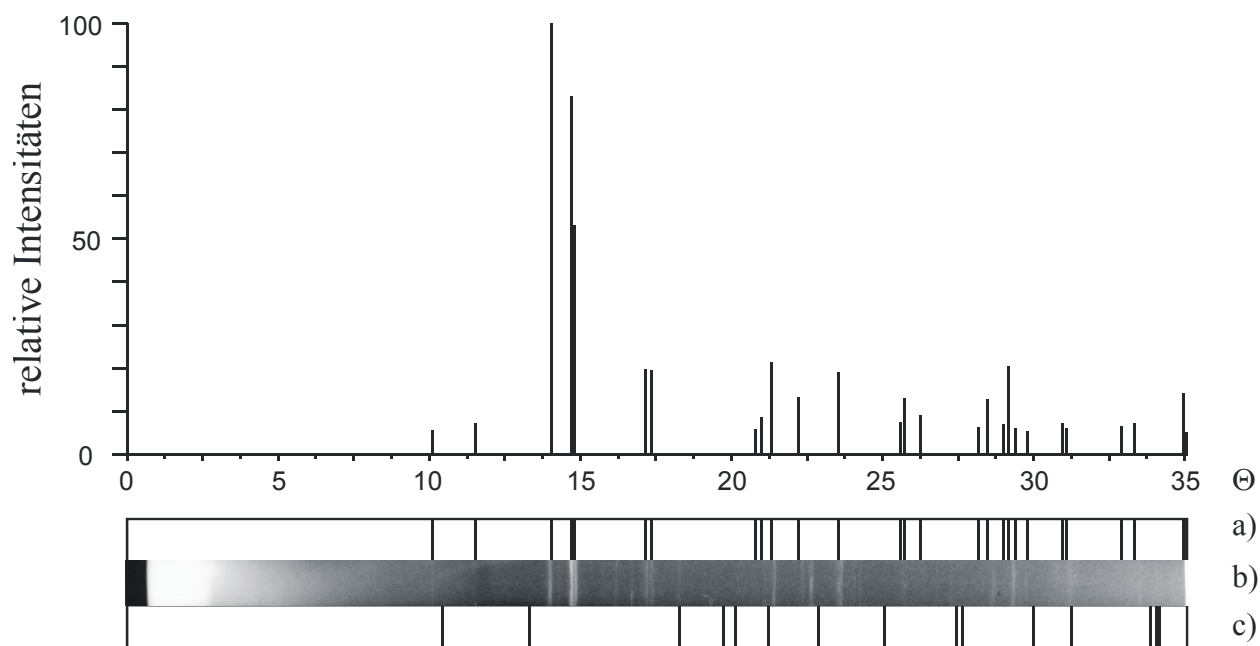


Abbildung A 7 Guiniersimulation von $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

- a) berechnetes Strichdiagramm von $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [13], $I_{\text{rel}} \geq 5$,
- b) beobachtetes Guinierdiagramm,
- c) Tiefquarz – Simulation.

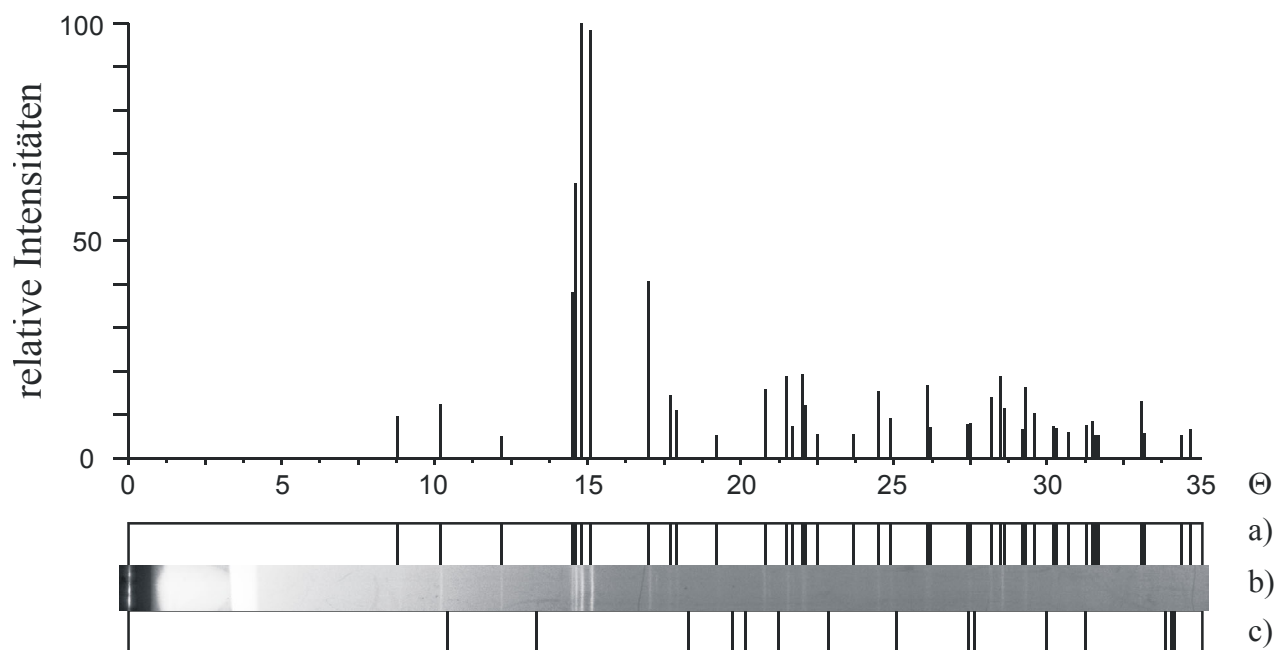


Abbildung A 8 Guiniersimulation von $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

- a) berechnetes Strichdiagramm von $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [169], $I_{\text{rel}} \geq 5$,
- b) beobachtetes Guinierdiagramm,
- c) Tiefquarz – Simulation.

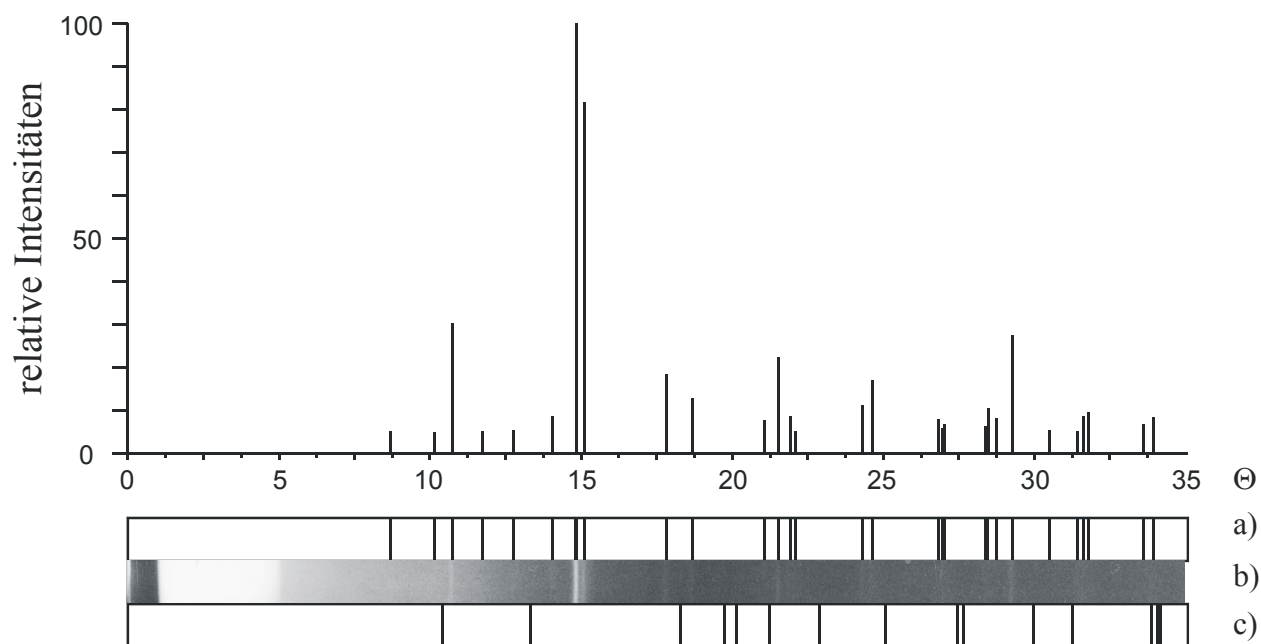


Abbildung A 9 Guiniersimulation von $\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

- a) berechnetes Strichdiagramm von $\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [72], $I_{\text{rel}} \geq 5$,
- b) beobachtetes Guinierdiagramm,
- c) Tiefquarz – Simulation.

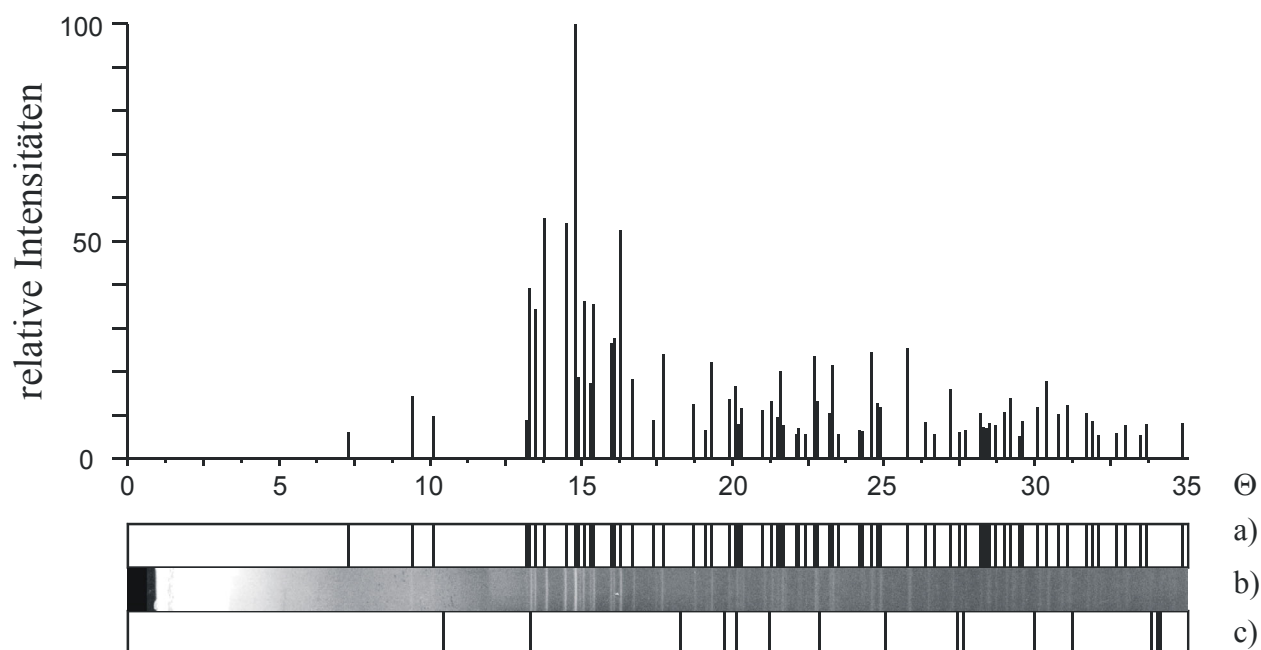


Abbildung A 10 Guiniersimulation von $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

- a) berechnetes Strichdiagramm von $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [122], $I_{\text{rel}} \geq 5$,
- b) beobachtetes Guinierdiagramm,
- c) Tiefquarz – Simulation.

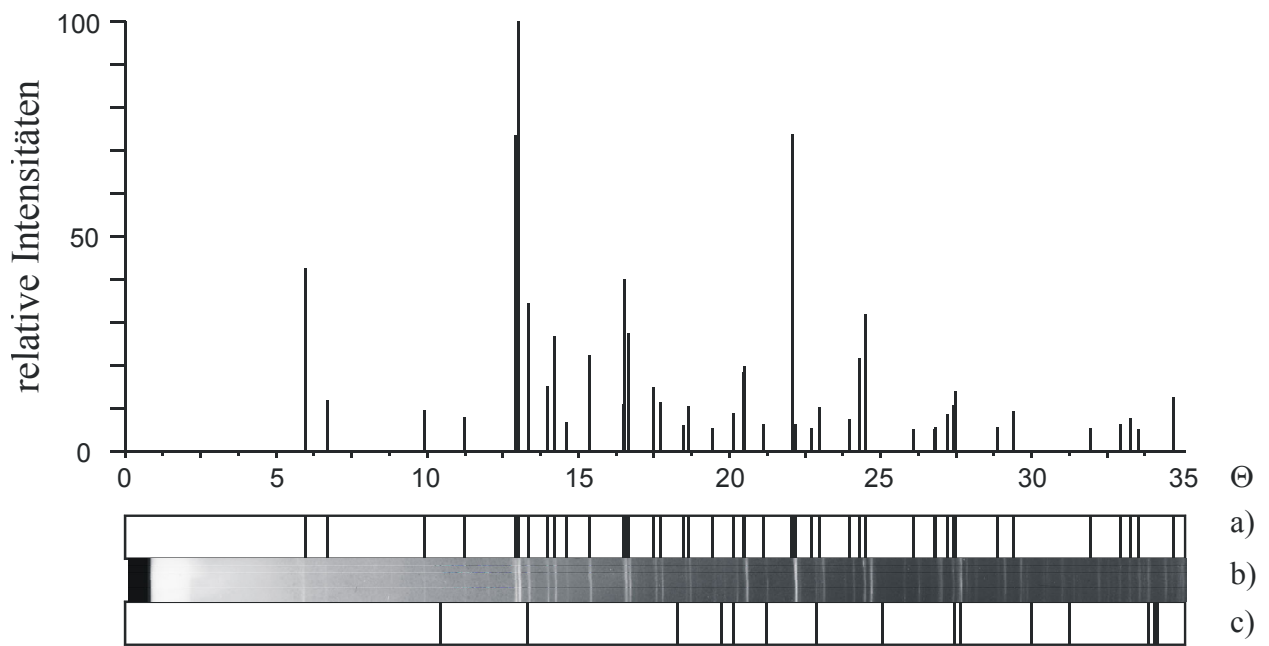


Abbildung A 11 Guiniersimulation von $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
 a) berechnetes Strichdiagramm von $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [123], $I_{\text{rel}} \geq 5$,
 b) beobachtetes Guinierdiagramm,
 c) Tiefquarz – Simulation.

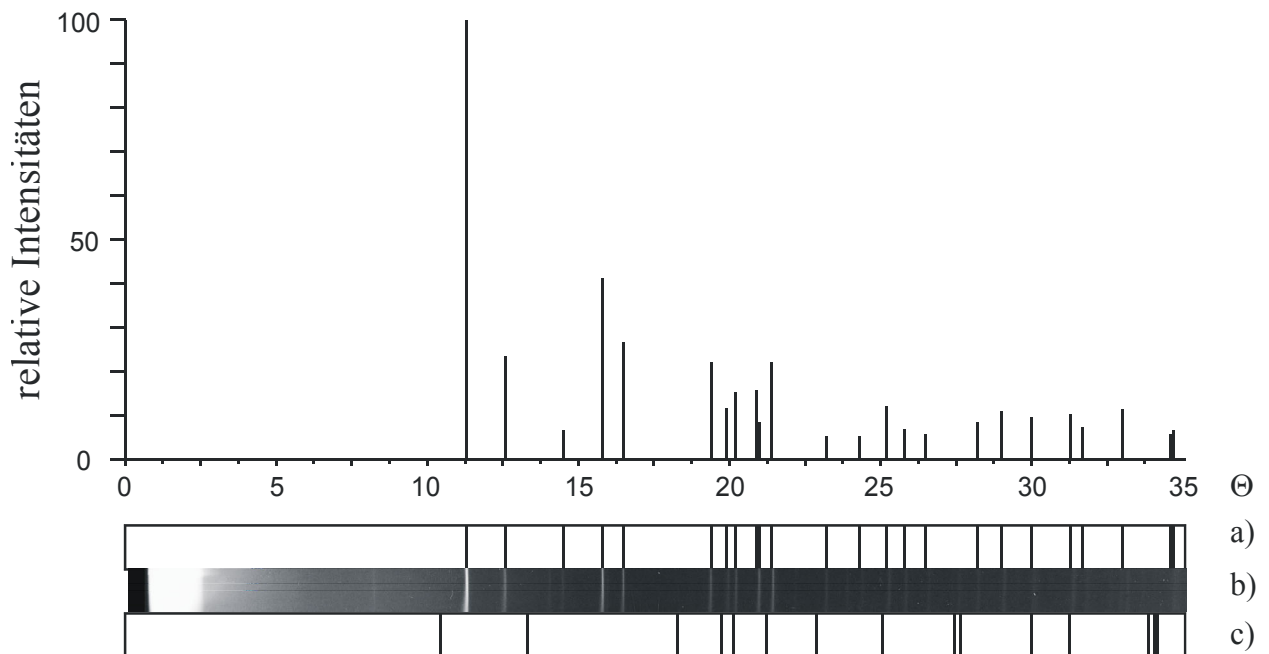


Abbildung A 12 Guiniersimulation von $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
 a) berechnetes Strichdiagramm von $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [124], $I_{\text{rel}} \geq 5$,
 b) beobachtetes Guinierdiagramm,
 c) Tiefquarz – Simulation.

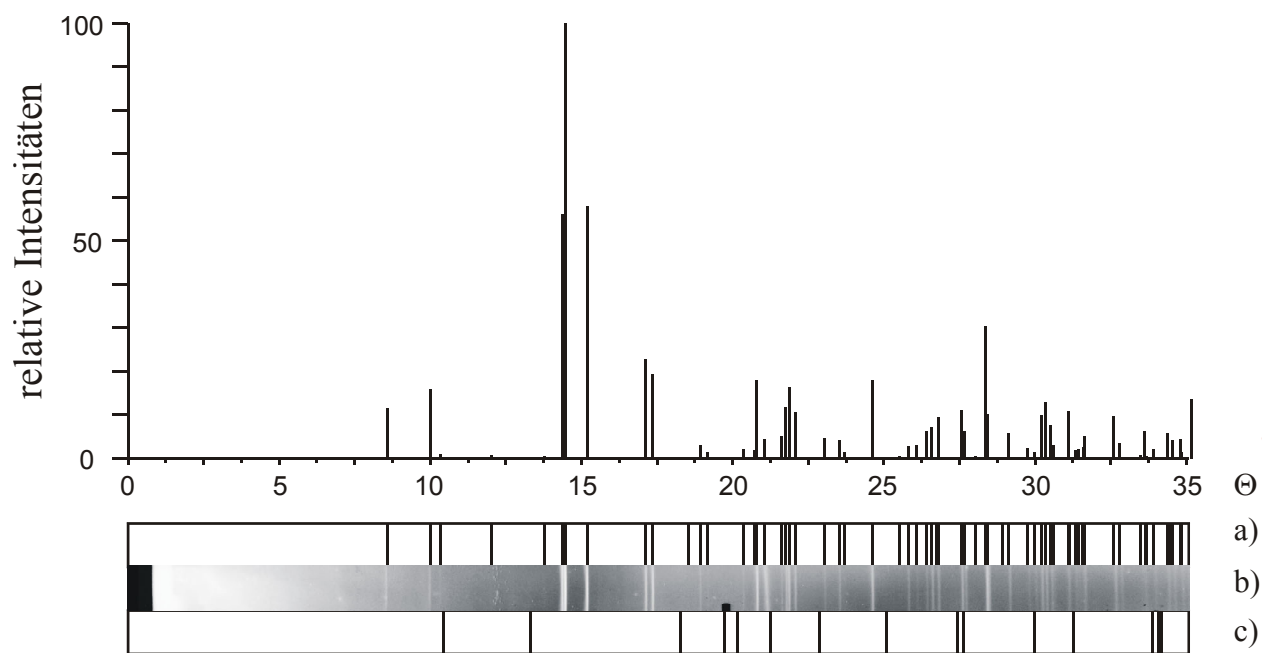


Abbildung A 13 Guiniersimulation von $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

- a) berechnetes Strichdiagramm von $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [170], $I_{\text{rel}} \geq 0$,
- b) beobachtetes Guinierdiagramm,
- c) Tiefquarz – Simulation.

Anhang B: Reflexlagen und Indizes der Mischkristalle

Tabelle B 1 Indizierte Reflexe für $(\text{Mg}_{0,99}\text{Cr}_{0,01})_2\text{P}_2\text{O}_7$,
indiziert nach $\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [120], $a = 650,9(3)$ pm, $b = 828,6(4)$ pm, $c = 450,6(5)$ pm, $\beta = 104,20(7)^\circ$.

$4\theta_{\text{obs}}$	h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}	$4\theta_{\text{obs}}$	h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}
41,847					1		88,561	3	1	-1	88,595	4	2,18
51,660					1		89,859	2	2	1	89,975	2	0,35
53,355					10		97,293	0	4	1	97,198	7	1,19
56,576	2	0	0	56,520	1	0,73	99,245	2	2	-2	99,302	3	2,09
59,183	1	1	1	59,172	6	6,09	107,927					2	
59,471	0	2	1	59,385	8	10,0	108,383	2	4	-1	108,482	1	0,56
61,176	2	0	-1	61,171	5	6,25	113,744	4	0	-1	113,877	3	0,05
70,859	1	3	0	70,890	0,5	0,69	114,943					1	
71,513	2	2	0	71,478	3	0,83	116,955	4	0	0	116,901	9	0,91
74,545					0,5		123,209	4	2	-1	123,097	4	0,64
75,339	2	2	-1	75,302	0,5	0,37	125,964	3	3	-2	125,961	3	0,72
85,984	1	3	1	85,997	3	1,27	127,846	2	4	-2	127,783	3	0,73
87,243	0	4	0	87,311	1	0,48							

Tabelle B 2 Indizierte Reflexe für $(\text{Mg}_{0,97}\text{Cr}_{0,03})_2\text{P}_2\text{O}_7$,
indiziert nach $\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [120], $a = 651,8(2)$ pm, $b = 830,0(2)$ pm, $c = 450,5(4)$ pm, $\beta = 104,27(5)^\circ$.

$4\theta_{\text{obs}}$	h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}	$4\theta_{\text{obs}}$	h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}
42,743	0	2	0	42,785	3	2,41	99,216	2	2	-2	99,212	6	2,10
56,498	2	0	0	56,459	1	0,69	104,925					0,5	
59,307	1	1	1	59,177	10	6,05	107,873					1	
61,060	2	0	-1	61,088	8	6,28	108,382	2	4	-1	108,302	3	0,56
70,736	1	3	0	70,776	1	0,72	109,332	3	3	0	109,469	3	0,56
71,442	2	2	0	71,384	5	0,85	113,667	4	0	-1	113,700	2	0,04
75,193	2	2	-1	75,190	1	0,35	114,758	1	5	0	114,679	5	0,22
78,516	1	3	-1	78,532	1	0,14	116,801	4	0	0	116,766	10	0,91
85,943	1	3	1	85,925	5	1,29	120,143	1	5	-1	120,181	1	0,20
86,410					0,5		122,939	4	2	-1	122,898	3	0,64
87,176	0	4	0	87,160	0,5	0,48	125,655	1	5	1	125,714	7	0,83
88,457	3	1	-1	88,460	8	2,17	126,120					2	
89,938	2	2	1	89,935	2	0,36	127,597	2	4	-2	127,620	2	0,72
97,101	0	4	1	97,068	6	1,18							

Tabelle B 3 Indizierte Reflexe für $(\text{Mg}_{0,94}\text{Cr}_{0,06})_2\text{P}_2\text{O}_7$,
indiziert nach $\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [120], $a = 650,1(6)$ pm, $b = 828,5(5)$ pm, $c = 451,8(3)$ pm, $\beta = 104,1(1)^\circ$.

$4\theta_{\text{obs}}$	h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}	$4\theta_{\text{obs}}$	h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}
42,810	0	2	0	42,864	1	2,40	89,951	2	2	1	89,914	1	0,36
59,211	1	1	1	59,069	10	6,07	97,138	0	4	1	97,157	5	1,17
59,370	0	2	1	59,305	10	10	98,269					0,5	
60,182					1		99,342	2	2	-2	99,198	1	2,09
60,896	2	0	-1	61,200	4	6,23	107,803					1	
71,164	1	3	0	70,912	4	0,71	108,498	2	4	-1	108,515	1	0,55
84,077					1		113,724					1	
85,942	1	3	1	85,932	5	1,29	114,817	1	5	0	114,910	1	0,22
87,311	0	4	0	87,327	1	0,47	116,904	4	0	0	117,027	7	0,90
88,145	2	0	-2	88,339	1	0,50	123,385	4	2	-1	123,243	1	0,64
88,721	3	1	-1	88,687	2	2,15							

Tabelle B 4 Indizierte Reflexe für $(\text{Mg}_{0,06}\text{Cr}_{0,94})_2\text{P}_2\text{O}_7$,
indiziert nach $\beta\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [119], $a = 692,3(4)$ pm, $b = 840,1(3)$ pm, $c = 458,6(2)$ pm, $\beta = 107,71(4)^\circ$.

$4\theta_{\text{obs}}$	h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}	$4\theta_{\text{obs}}$	h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}
55,989					0,5		94,984	2	2	-2	95,066	1	2,35
56,983	2	0	-1	57,002	7	8,21	96,090	0	4	1	96,047	0,5	0,71
58,920	0	2	1	58,946	10	10	103,090	1	3	-2	102,951	0,5	0,52
59,367	1	1	1	59,385	9	5,09	103,931	3	3	-1	103,932	0,5	1,00
69,039	2	2	0	69,102	0,5	1,73	105,888	3	3	0	105,809	1	0,99
69,407	1	3	0	69,550	6	2,00	112,916	1	5	0	112,938	3	0,53
82,630	0	0	2	82,584	0,5	0,26	114,403	2	0	2	114,355	3	0,87
84,267					0,5		116,941	1	3	2	116,978	7	2,87
85,489	1	3	1	85,522	8	2,01	118,002	1	5	-1	117,968	3	0,47
89,259	2	2	1	89,308	2	0,73	124,465	3	3	1	124,470	5	0,79
93,565	0	2	2	93,670	0,5	0,18							

Tabelle B 5 Indizierte Reflexe für $\text{BaCu}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{P}_2\text{O}_7$,
indiziert nach BaCuP_2O_7 [93], $a = 734,7(6)$ pm, $b = 758,1(6)$ pm, $c = 524,2(3)$ pm, $\alpha = 91,19(6)^\circ$,
 $\beta = 95,34(6)^\circ$, $\gamma = 102,87(7)^\circ$.

$4\theta_{\text{obs}}$	h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}	$4\theta_{\text{obs}}$	h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}
38,315	1	1	0	38,288	0,5	0,95	68,761	0	0	2	68,732	9	4,78
40,305	1	0	-1	40,094	0,5	3,48	70,847	1	0	-2	70,838	1	2,70
44,516	1	0	1	44,176	0,5	1,18	71,626	1	-3	0	71,551	2	2,75
46,896	1	-1	1	46,828	1	3,58	74,092	3	-1	0	74,027	2	2,94
49,067	1	-2	0	49,067	1	1,80	75,640	1	0	2	75,755	1	0,26
49,944	2	0	0	49,936	2	10,0	77,638	2	2	0	77,700	0,5	0,57
58,126	0	2	-1	58,005	4	4,51	83,035	0	2	-2	82,995	1	2,37
58,704	2	-1	-1	58,691	4	6,45	84,924	1	-2	-2	84,927	3	2,24
60,470	0	2	1	60,289	10	8,23	88,124	1	2	-2	88,209	3	0,58
61,327	2	-2	0	61,320	0,5	1,37	93,366	3	-3	0	93,456	2	2,09
63,352	2	-1	1	63,284	1	3,45	95,748	2	-2	2	95,768	2	1,16
66,306	1	2	-1	66,292	1	2,77	105,32	3	1	-2	105,31	0,5	1,00

Tabelle B 6 Indizierte Reflexe für $\text{BaCu}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{P}_2\text{O}_7$,
indiziert nach BaCuP_2O_7 [93], $a = 734,6(4)$ pm, $b = 758,1(3)$ pm, $c = 525,9(3)$ pm, $\alpha = 91,38(5)^\circ$,
 $\beta = 95,93(4)^\circ$, $\gamma = 102,80(4)^\circ$.

$4\theta_{\text{obs}}$	h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}	$4\theta_{\text{obs}}$	h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}
30,419	1	-1	0	30,395	0,5	1,18	71,599	1	-3	0	71,571	4	2,72
38,350	1	1	0	38,256	1	0,97	74,148	3	-1	0	74,007	3	2,95
40,290	1	0	-1	40,107	1	3,51	75,688	1	1	-2	75,807	0,5	0,37
42,678	0	1	1	42,446	0,5	0,89	77,549	2	2	0	77,633	0,5	0,56
46,669	1	-1	1	46,606	8	3,58	82,743	0	2	-2	82,704	8	2,40
46,968					2		84,375	3	-1	1	84,547	0,5	0,86
48,133	0	2	0	48,161	1	1,10	87,660	1	3	-1	87,655	1	1,06
49,020	1	-2	0	49,023	3	1,81	88,221	2	2	1	88,172	1	1,92
49,996	2	0	0	49,903	5	10,0	89,634	2	0	2	89,648	0,5	1,44
57,941	0	2	-1	57,877	6	4,55	93,443	3	-3	0	93,488	2	2,09
58,898	2	-1	-1	58,818	3	6,40	95,288	3	1	1	95,288	2	1,69
60,385	0	2	1	60,425	10	8,27	96,020	1	-4	0	96,015	2	1,26
61,433	2	-2	0	61,341	0,5	1,39	98,468	3	0	-2	98,483	0,5	0,76
63,179	2	-1	1	63,027	3	3,50	103,236					1	
66,304	1	2	-1	66,227	4	2,77	105,365	3	1	-2	105,363	0,5	1,00
68,532	0	0	2	68,474	8	4,83	106,621	2	-4	-1	106,652	1	0,85
70,160					0,5		117,671	2	3	-2	117,681	0,5	0,75
70,710	1	0	-2	70,739	2	2,70							

Tabelle B 7 Indizierte Reflexe für $\text{BaCu}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{P}_2\text{O}_7$,
indiziert nach BaCuP_2O_7 [93], $a = 734,1(4)$ pm, $b = 759,4(4)$ pm, $c = 529,3(2)$ pm, $\alpha = 91,57(4)^\circ$,
 $\beta = 94,75(5)^\circ$, $\gamma = 102,68(6)^\circ$.

$4\theta_{\text{obs}}$	h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}	$4\theta_{\text{obs}}$	h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}
30,320	1	-1	0	30,400	0,5	1,18	70,357	1	0	-2	70,386	1	2,75
38,228	1	1	0	38,186	2	1,01	71,474	1	-3	0	71,473	5	2,71
40,167	1	0	-1	40,003	1	3,57	74,087	3	-1	0	74,044	1	2,96
42,915					0,5		82,401	1	3	0	82,537	6	1,12
46,502	1	-1	1	46,331	4	3,64	84,224	3	-1	1	84,325	7	0,88
49,049	1	-2	0	48,981	1	1,83	87,662	1	2	-2	87,570	3	0,61
50,047	2	0	0	49,899	5	10,0	93,469	3	-3	0	93,505	3	2,09
57,645	0	2	-1	57,601	5	4,66	95,062	3	1	1	95,023	4	1,73
58,803	2	-1	-1	58,860	3	6,35	95,799	1	-4	0	95,857	4	1,27
59,801	1	-2	1	59,720	5	4,29	98,358	3	0	-2	98,373	1	0,75
60,380	0	2	1	60,263	10	8,39	103,175					4	
61,288	2	-2	0	61,352	1	1,40	105,275	2	-3	-2	105,300	0,5	0,52
62,805	2	-1	1	62,781	3	3,60	106,708	2	-4	-1	106,623	1	0,86
66,148	1	2	-1	65,993	3	2,80	117,301	1	2	-3	117,376	1	1,34
67,185					1		118,444	0	2	3	118,472	0,5	0,94
68,163	0	0	2	68,002	9	5,00	119,568					1	
69,240	2	-2	-1	69,202	0,5	2,68							

Tabelle B 8 Indizierte Reflexe für $\text{BaCu}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{P}_2\text{O}_7$,
indiziert nach BaCuP_2O_7 [93], $a = 732,0(6)$ pm, $b = 758,6(4)$ pm, $c = 530,3(3)$ pm, $\alpha = 91,75(7)^\circ$,
 $\beta = 94,32(8)^\circ$, $\gamma = 102,66(7)^\circ$.

$4\theta_{\text{obs}}$	h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}	$4\theta_{\text{obs}}$	h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}
23,903	0	1	0	23,921	1	0,87	61,523	2	-2	0	61,472	1	1,42
28,538					1		62,620	2	-1	1	62,615	2	3,63
40,023	1	0	-1	40,023	3	3,62	66,090	1	2	-1	66,070	1	2,80
46,057	1	-1	1	46,155	4	3,60	67,845	0	0	2	67,830	7	5,01
48,069	0	2	0	48,107	1	1,11	69,541	2	-2	-1	69,480	1	2,68
48,826	1	1	-1	48,837	2	2,16	70,399	1	0	-2	70,417	1	2,75
50,181	2	0	0	50,009	3	10,0	71,556	1	-3	0	71,562	3	2,69
57,535	0	2	-1	57,553	6	4,69	74,150	3	-1	0	74,221	1	2,98
59,130	2	-1	-1	59,138	6	6,36	93,679	3	-3	0	93,695	1	2,08
59,688	1	-2	1	59,590	4	4,31	95,957	1	-4	0	95,970	1	1,28
60,287	0	2	1	60,289	8	8,43							

Tabelle B 9 Indizierte Reflexe für $\text{Mg}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7$,
indiziert nach $\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [120], $a = 650,8(3)$ pm, $b = 831,0(5)$ pm, $c = 448,6(3)$ pm, $\beta = 103,80(5)^\circ$.

$4\theta_{\text{obs}}$	h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}	$4\theta_{\text{obs}}$	h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}
42,682	0	2	0	42,734	0,5	1,85	99,734	2	2	-2	99,734	4	1,99
59,164	1	1	1	59,074	5	6,41	109,555	3	3	-1	109,499	1	1,07
59,423	0	2	1	59,375	10	10,0	113,399	2	0	2	113,420	1	1,14
61,458	2	0	-1	61,419	8	9,35	116,735	1	3	2	116,739	9	2,86
71,450	2	2	0	71,327	4	1,96	123,117	4	2	-1	123,190	1	0,75
85,844	1	3	1	85,796	3	1,69	126,362					0,5	
88,814	3	1	-1	88,776	5	0,86	128,143					1	
96,945	0	4	1	97,012	1	0,84							

Tabelle B 10 Indizierte Reflexe für $\text{Mg}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}\text{P}_2\text{O}_7$,
indiziert nach $\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [120], $a = 654,1(6)$ pm, $b = 831,6(6)$ pm, $c = 448,7(5)$ pm, $\beta = 103,74(8)^\circ$.

$4\theta_{\text{obs}}$	h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}	$4\theta_{\text{obs}}$	h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}
41,509					1		99,532	2	2	-2	99,489	1	2,00
59,104	0	2	1	59,146	10	10,0	113,198	2	0	2	113,109	2	1,17
61,192	2	0	-1	61,216	7	9,34	116,235	1	3	2	116,331	6	2,82
70,798	2	2	0	70,904	3	2,22	119,883					0,5	
85,148	1	3	1	85,351	1	1,94	122,539	4	2	-1	122,521	0,5	0,78
88,328	3	1	-1	88,369	2	0,88	124,814	1	5	1	124,715	0,5	0,70
96,433	0	4	1	96,438	0,5	0,72							

Tabelle B 11 Indizierte Reflexe für $\text{Mg}_{1,0}\text{Mn}_{1,0}\text{P}_2\text{O}_7$,
indiziert nach $\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [120], $a = 654,8(2)$ pm, $b = 840,5(2)$ pm, $c = 451,9(1)$ pm, $\beta = 103,35(2)^\circ$.

$4\theta_{\text{obs}}$	h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}	$4\theta_{\text{obs}}$	h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}
34,770	1	1	0	34,904	1	0,01	95,948	0	4	1	95,886	3	0,71
42,267	0	2	0	42,245	2	1,01	99,108	2	2	-2	99,126	4	1,97
58,366	1	1	1	58,374	8	6,31	104,373	1	3	-2	104,356	1	0,60
58,764	0	2	1	58,748	10	10,0	106,240	3	1	1	106,240	0,5	0,03
61,134	2	0	-1	61,185	9	9,07	107,372	2	4	-1	107,372	0,5	0,04
69,914	1	3	0	69,912	4	1,45	108,465					0,5	
70,670	2	2	0	70,651	6	2,16	112,019	2	0	2	112,019	1	1,23
84,716	1	3	1	84,765	3	1,92	115,275	1	3	2	115,316	5	2,88
88,355	3	1	-1	88,319	5	0,85	116,566					2	
88,593	2	0	-2	88,583	4	0,73							

Tabelle B 12 Indizierte Reflexe für $\text{Mg}_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{P}_2\text{O}_7$,
indiziert nach $\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [120], $a = 657,1(2)$ pm, $b = 845,5(3)$ pm, $c = 452,6(1)$ pm, $\beta = 103,14(3)^\circ$.

$4\theta_{\text{obs}}$	h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}	$4\theta_{\text{obs}}$	h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}
32,723					1		95,329	0	4	1	95,350	2	0,07
41,982	0	2	0	41,992	2	0,08	98,926	2	2	-2	98,940	5	1,97
58,143	1	1	1	58,100	6	6,04	104,013	1	3	-2	104,019	0,5	0,06
58,521	0	2	1	58,496	10	10,0	107,668	3	3	0	107,717	0,5	1,05
61,068	2	0	-1	61,086	8	9,10	108,324	3	3	-1	108,240	0,5	1,20
69,523	1	3	0	69,503	4	1,64	111,462	2	0	2	111,449	3	1,19
70,299	2	2	0	70,293	5	2,27	114,759	1	3	2	114,769	4	2,83
88,035	3	1	-1	88,076	3	0,86							

Anhang C: Guiniersimulationen neuer Verbindungen

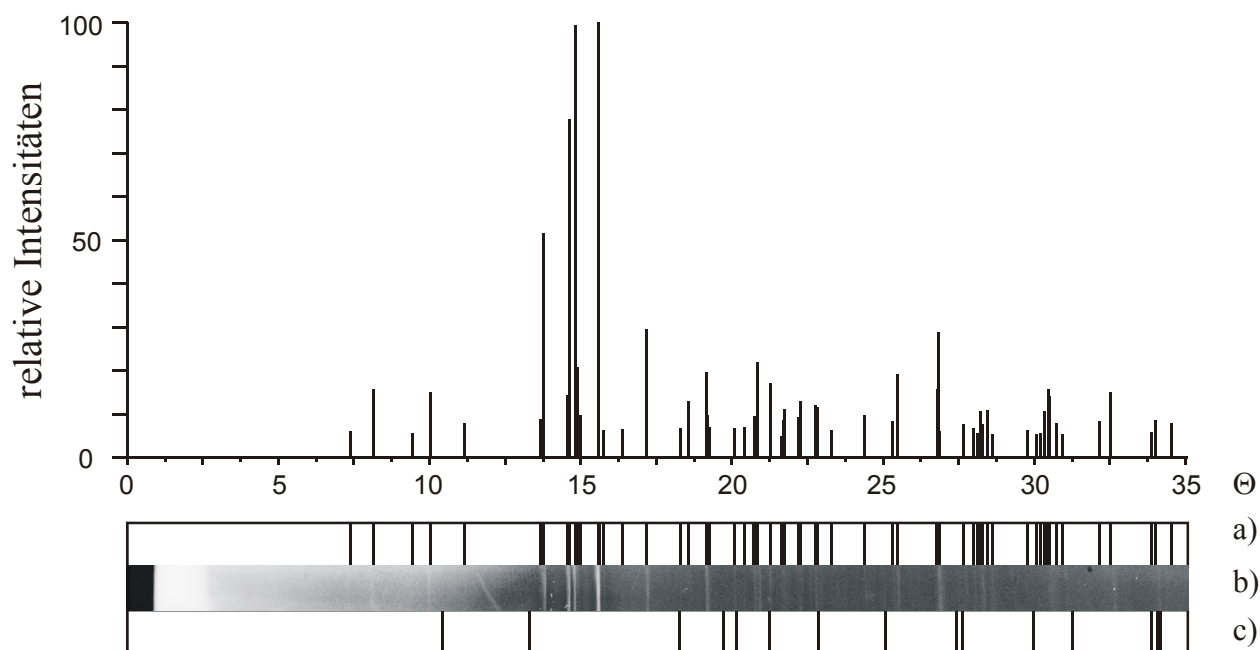


Abbildung C 1 Guiniersimulation von CaFeP_2O_7 .

- a) berechnetes Strichdiagramm (Atomkoordinaten von CaCoP_2O_7 [87]), $I_{\text{rel}} \geq 5$,
 b) beobachtetes Guinierdiagramm,
 c) Tiefquarz – Simulation.

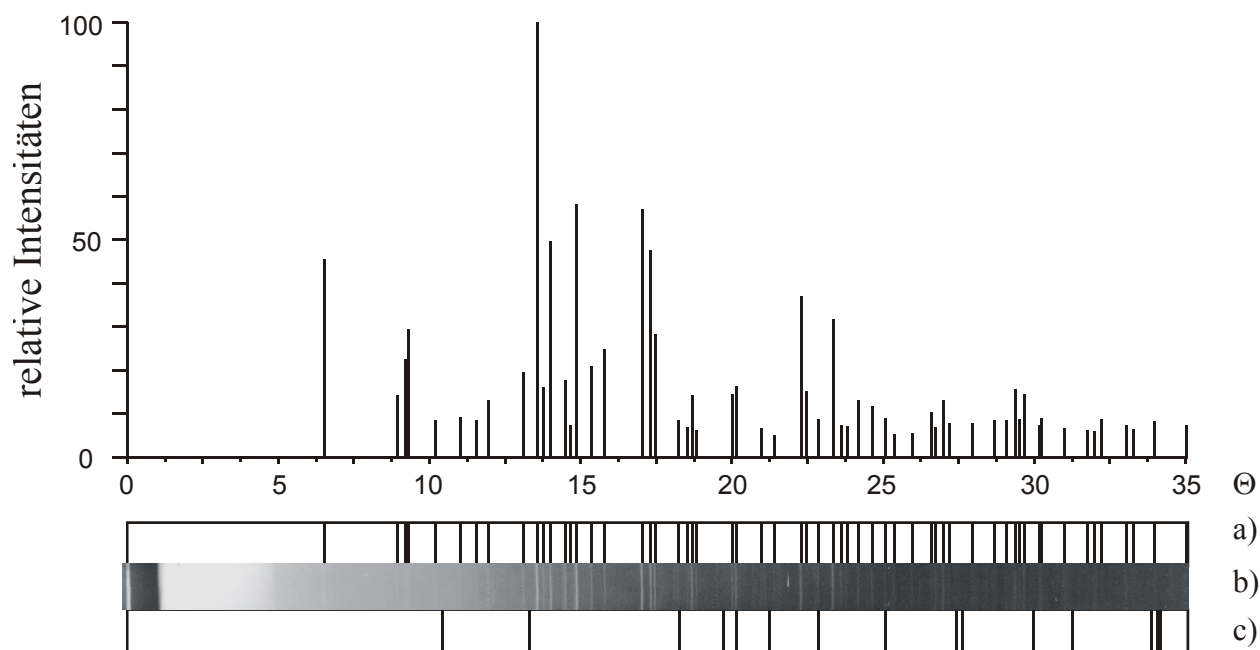


Abbildung C 2 Guiniersimulation von CaZnP_2O_7 .

- a) berechnetes Strichdiagramm von (Atomkoordinaten von CaCoP_2O_7 [87]), $I_{\text{rel}} \geq 5$,
 b) beobachtetes Guinierdiagramm,
 c) Tiefquarz – Simulation.

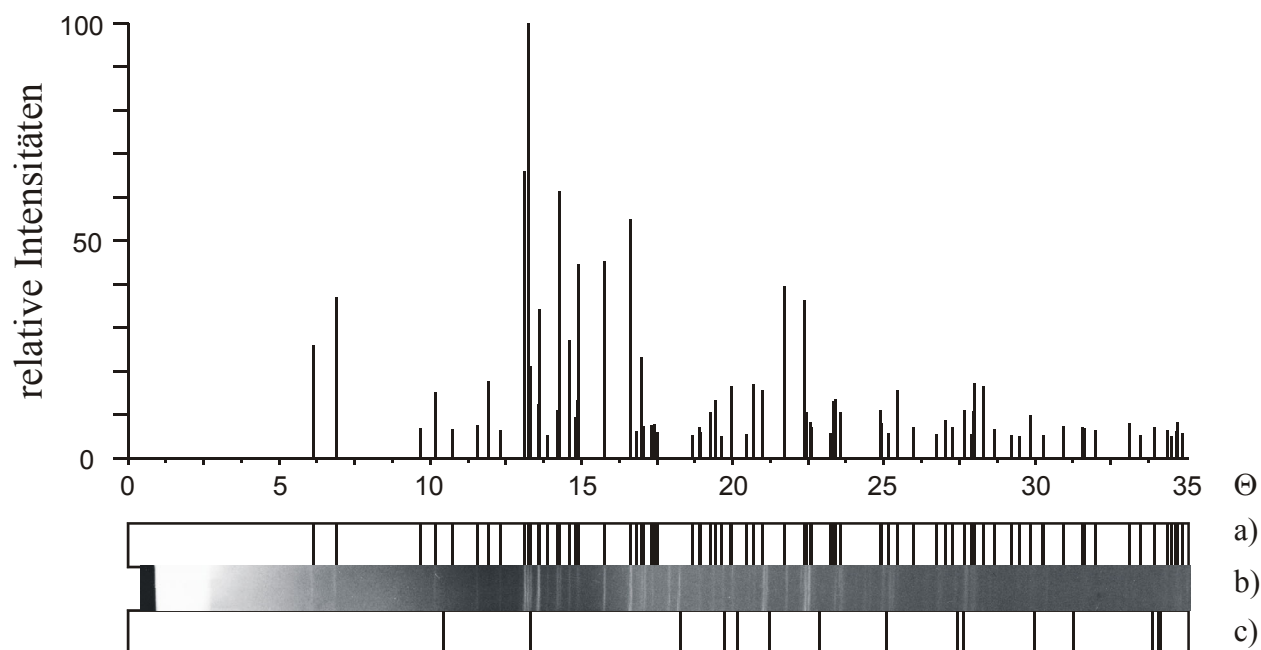


Abbildung C 3 Guiniersimulation von SrCaP_2O_7 .

- a) berechnetes Strichdiagramm von (Atomkoordinaten von SrCoP_2O_7 [88]), $I_{\text{rel}} \geq 5$,
 b) beobachtetes Guinierdiagramm,
 c) Tiefquarz – Simulation.

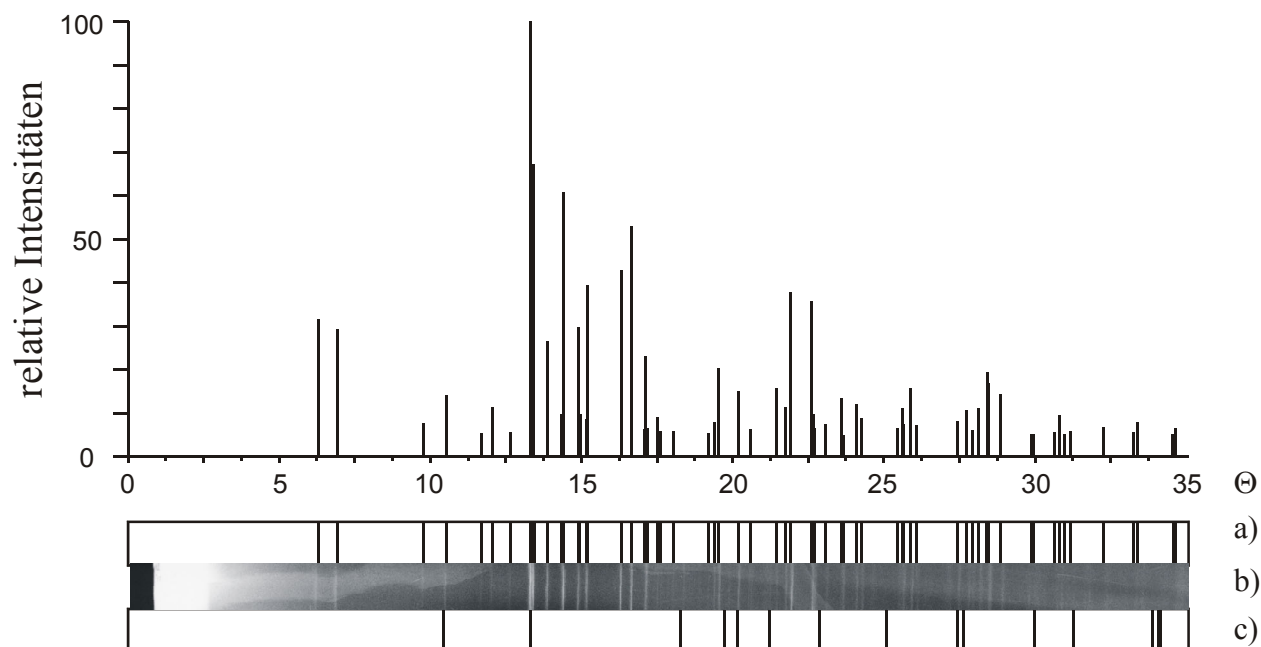


Abbildung C 4 Guiniersimulation von SrMnP_2O_7 .

- a) berechnetes Strichdiagramm von (Atomkoordinaten von SrCoP_2O_7 [88]), $I_{\text{rel}} \geq 5$,
 b) beobachtetes Guinierdiagramm,
 c) Tiefquarz – Simulation.

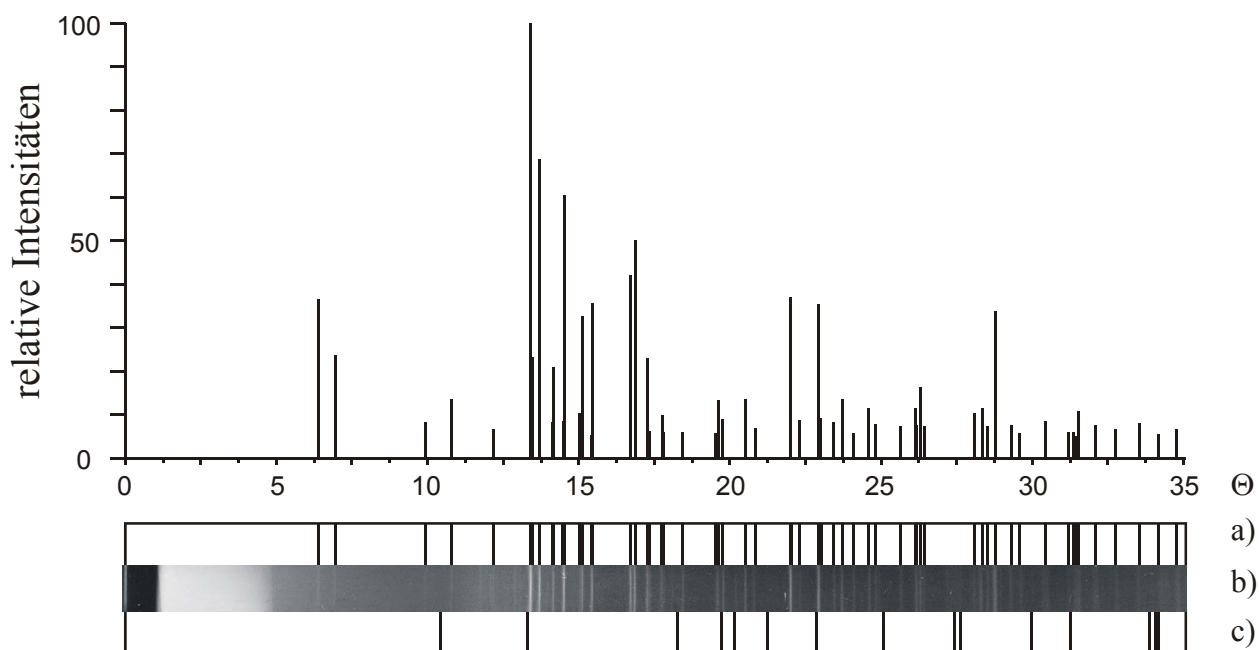


Abbildung C 5 Guiniersimulation von SrZnP_2O_7 .

- a) berechnetes Strichdiagramm von (Atomkoordinaten von SrCoP_2O_7 [88]), $I_{\text{rel}} \geq 5$,
 b) beobachtetes Guinierdiagramm,
 c) Tiefquarz – Simulation.

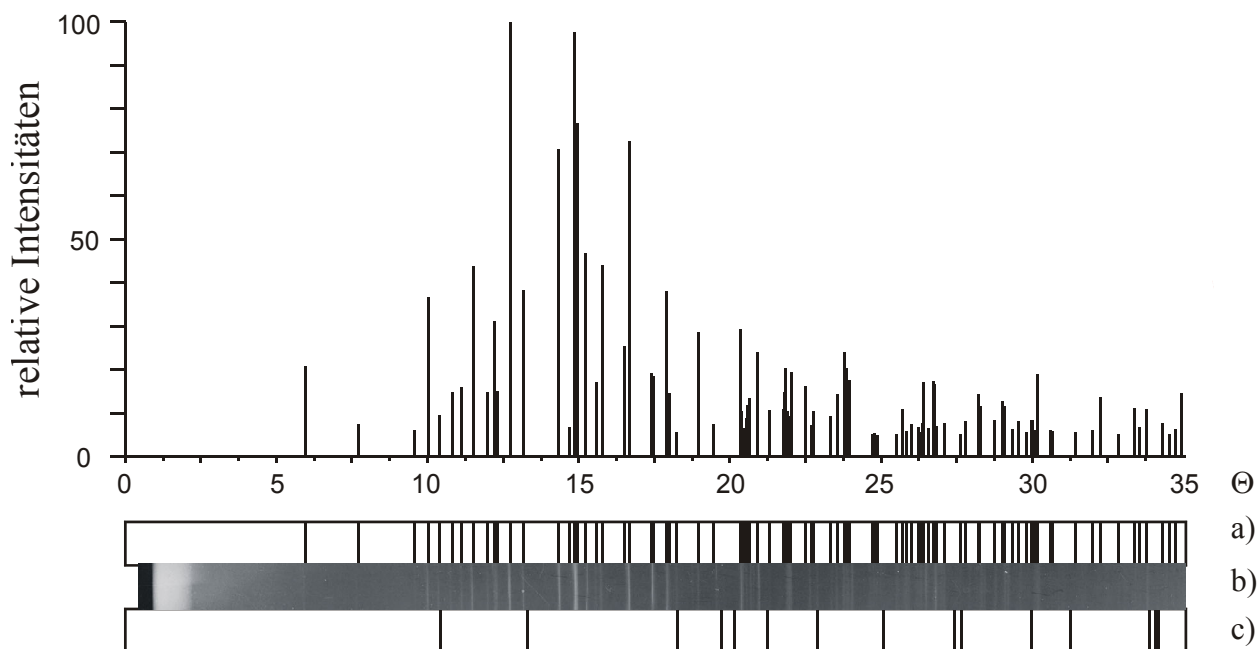


Abbildung C 6 Guiniersimulation von BaFeP_2O_7 .

- a) berechnetes Strichdiagramm von (Atomkoordinaten von BaCoP_2O_7 [89]), $I_{\text{rel}} \geq 5$,
 b) beobachtetes Guinierdiagramm,
 c) Tiefquarz – Simulation.

Anhang D: Reflexlagen und Indizes neuer Phasen

Tabelle D 1 Indizierte Reflexe für CaFeP_2O_7 ,
indiziert nach CaCoP_2O_7 [87], $a = 657,1(2)$ pm, $b = 654,3(2)$ pm, $c = 655,8(4)$ pm, $\alpha = 66,91(3)^\circ$,
 $\beta = 82,74(4)^\circ$, $\gamma = 87,24(3)^\circ$.

$4\theta_{\text{obs}}$	h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}	$4\theta_{\text{obs}}$	h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}
32,469	0	1	1	32,590	1	1,57	86,722	0	3	2	86,760	1	0,86
37,606	1	0	1	37,789	0,5	0,56	87,280					1	
39,911	1	-1	0	40,096	1	1,51	89,052	1	3	2	89,071	1	1,29
44,768	1	-1	-1	44,696	0,5	0,80	90,137	0	3	0	90,316	1	0,48
55,318	0	1	2	55,177	1	5,16	91,113	2	-2	-2	91,216	2	1,17
58,258	1	1	-1	58,288	2	1,44	93,712					0,5	
58,478	1	1	2	58,502	8	7,79	94,727	1	-3	0	94,701	0,5	0,27
59,255	0	2	0	59,324	6	9,96	97,564	3	0	2	97,546	3	0,98
59,723	0	0	2	59,602	1	2,09	97,972	2	2	3	98,030	0,5	0,02
60,750	2	1	1	60,884	0,5	0,17	100,042	2	3	2	99,974	1	0,26
62,375	2	1	0	62,405	10	10,0	101,316	0	2	-2	101,292	1	0,84
63,093	1	-2	-1	63,063	0,5	0,63	101,874	3	2	2	101,894	5	1,91
68,852	1	0	-2	68,698	5	2,96	107,327	1	2	-2	107,433	6	0,62
71,582	2	-1	1	71,570	0,5	0,48	110,918					1	
74,502					0,5		112,043	3	1	3	112,032	0,5	0,25
76,723	0	2	-1	76,633	6	1,26	113,127	2	-2	2	113,101	3	0,78
80,239	1	-2	1	80,370	0,5	0,67	114,251					2	
81,484	2	-2	0	81,489	0,5	0,07	116,827	1	4	1	116,774	0,5	0,25
82,968	1	2	-1	82,968	1	0,84	122,019	4	-1	-1	121,982	1	0
83,755					4		124,087	2	3	-1	124,106	0,5	0,04
85,079	3	0	1	85,062	1	1,72							

Tabelle D 2 Indizierte Reflexe für CaZnP_2O_7 ,
indiziert nach CaCuP_2O_7 [91], $a = 517,5(2)$ pm, $b = 806,9(2)$ pm, $c = 1258,5(4)$ pm, $\beta = 90,93(3)^\circ$.

$4\theta_{\text{obs}}$	h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}	$4\theta_{\text{obs}}$	h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}
25,902	0	1	1	26,046	2	4,56	71,837					4	
35,598	0	1	2	35,724	2	1,43	74,104	2	1	-1	74,090	1	0,70
36,731	1	0	-1	36,837	1	2,26	74,726	0	1	5	74,796	2	1,42
37,172	1	0	1	37,263	1	2,95	75,349	1	3	0	75,323	1	0,62
40,662	1	1	0	40,745	1	0,86	80,265	1	0	5	80,118	1	1,45
43,952	0	2	0	44,028	1	0,94	82,853	2	2	0	82,855	1	0,30
46,218	0	2	1	46,265	1	0,86	83,937	2	2	-1	83,942	1	0,69
47,743	0	1	3	47,778	2	1,32	89,175	0	1	6	89,204	3	3,71
52,417	0	2	2	52,436	3	1,96	91,041	0	4	1	91,005	1	0,43
54,162	1	0	-3	54,252	10	10,0	93,430	2	2	-3	93,388	4	3,18
55,024	1	0	3	55,136	2	1,62	94,473	2	2	3	94,499	1	0,75
56,007	1	2	0	56,044	6	4,97	95,176	1	3	-4	95,232	1	0,71
57,913	1	2	1	57,985	4	1,78	96,762	1	1	6	96,768	1	1,32
59,458	1	1	3	59,492	9	5,83	98,588	2	3	-1	98,562	1	1,18
61,404	0	2	3	61,445	4	2,10	101,499	1	4	2	101,473	0,5	0,53
63,169	1	2	2	63,225	3	2,49	103,907	1	2	-6	103,872	0,5	0,57
68,105	0	3	1	68,117	8	5,71	106,999	1	4	3	106,999	1	0,70
69,289	2	0	0	69,287	5	4,76	108,022	2	3	3	108,016	1	1,31

Tabelle D 3 Indizierte Reflexe für SrCaP_2O_7 ,
indiziert nach SrCoP_2O_7 [88], $a = 538,7(2)$ pm, $b = 872,5(3)$ pm, $c = 1285,1(2)$ pm, $\beta = 90,22(3)^\circ$.

$4\theta_{\text{obs}}$	h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}	$4\theta_{\text{obs}}$	h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}
24,665	0	1	1	24,501	1	2,60	82,663	0	4	0	82,711	1	1,70
27,701	0	0	2	27,539	1	3,71	83,890	0	4	1	83,949	5	1,55
46,289	0	1	3	46,221	1	0,08	84,389	0	0	6	84,308	5	0,13
49,361	0	2	2	49,288	0,5	0,06	86,993	0	1	6	86,936	4	3,96
52,213	1	2	0	52,528	10	6,59	88,839					0,5	
52,801	1	0	-3	53,022	8	10,0	89,418	2	2	-3	89,492	8	3,64
53,189	1	0	3	53,229	1	2,12	90,037					8	
54,274	1	2	-1	54,325	3	1,23	93,432	0	4	3	93,377	2	1,31
55,467	0	0	4	55,487	1	0,05	94,261	1	4	2	94,199	5	1,05
56,711	1	1	-3	56,893	3	1,11	96,258	2	3	2	96,346	0,5	0,15
57,109	1	1	3	57,087	1	6,14	97,337	2	2	-4	97,369	1	0,34
58,412	0	2	3	58,383	2	2,72	98,026					0,5	
59,626	1	2	2	59,602	2	4,45	99,305					3	
62,921	0	3	1	63,022	7	4,54	100,584	1	2	-6	100,584	0,5	0,56
66,476	2	0	0	66,469	8	5,50	101,104					0,5	
67,850	1	1	-4	67,987	1	2,33	101,813	2	3	3	101,798	0,5	1,57
68,299	1	1	4	68,207	3	0,74	107,292	1	1	-7	107,344	2	0,39
69,325	0	2	4	69,288	2	0,77	109,252	2	0	-6	109,185	1	0,35
71,626	1	3	1	71,511	2	0,04	110,752	3	0	-3	110,706	6	1,10
72,742	0	1	5	72,820	4	0,03	111,422	2	1	-6	111,361	0,5	0,41
75,573	1	3	-2	75,561	1	0,71	111,762	2	1	6	111,808	2	1,08
77,357	1	0	-5	77,450	1	0,32	112,943					0,5	
79,840	2	2	-1	79,799	1	1,65	113,864	0	5	3	113,857	0,5	0,09
82,004					1		121,351					1	

Tabelle D 4 Indizierte Reflexe für SrMnP_2O_7 ,
indiziert nach SrCoP_2O_7 [88], $a = 537,8(2)$ pm, $b = 842,4(2)$ pm, $c = 1277,0(3)$ pm, $\beta = 90,23(3)^\circ$.

$4\theta_{\text{obs}}$	h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}	$4\theta_{\text{obs}}$	h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}
25,179	0	1	1	25,155	4	31,7	73,499	0	1	5	73,477	2	3,7
27,697	0	0	2	27,697	4	29,2	77,569	1	3	-2	77,540	2	8,0
39,170	1	1	0	39,132	1	7,7	78,105	1	0	5	78,142	1	13,2
42,145	0	2	0	42,148	2	14,1	80,636	2	2	-1	80,712	6	15,0
45,181					2		84,865	0	0	6	84,868	4	1,7
48,236	1	1	2	48,190	2	11,3	85,789	0	4	0	85,813	2	15,6
53,236	1	0	-3	53,261	3	100	87,060	0	4	1	87,031	3	11,5
53,672	1	2	0	53,725	8	67,3	87,665	0	1	6	87,670	3	37,8
55,498	1	2	1	55,576	8	26,5	90,485	2	2	-3	90,439	4	35,8
57,581	1	1	3	57,590	6	60,7	94,537	2	3	-1	94,558	5	4,7
59,556	0	2	3	59,631	6	29,8	96,483					3	
60,677	1	2	2	60,756	5	39,5	97,020	1	4	-2	97,000	2	8,9
65,122	0	3	1	65,246	5	42,8	102,045					3	
66,581	2	0	0	66,578	5	53,0	102,591	1	4	3	102,557	3	7,6
68,427	1	2	-3	68,410	3	6,3	103,555	2	3	3	103,500	4	15,9
69,985	2	1	0	69,992	2	9,0							

Tabelle D 5 Indizierte Reflexe für SrZnP_2O_7 ,
indiziert nach SrCoP_2O_7 [88], $a = 530,9(2)$ pm, $b = 822,5(2)$ pm, $c = 1249,9(6)$ pm, $\beta = 90,22(3)^\circ$.

$4\theta_{\text{obs}}$	h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}	$4\theta_{\text{obs}}$	h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}
25,710	0	1	1	25,596	2	18,3	83,541					1	
27,898	0	0	2	27,762	1	23,7	87,898	0	4	0	88,002	9	15,1
39,807	1	1	0	39,779	1	4,1	89,271	0	4	1	89,200	0,5	4,4
43,214	0	2	0	43,183	2	13,5	91,656	2	2	-3	91,705	9	17,7
48,392	1	1	-2	49,596	1	0,2	93,692	1	3	-4	93,727	1	4,1
48,581	1	1	2	48,746	1	3,4	94,765	1	1	6	94,827	2	1,0
50,570					0,5		96,390	2	3	1	96,463	2	2,8
51,595	0	2	2	51,519	1	2,5	98,378	0	4	3	98,370	1	5,7
53,675	1	0	-3	53,599	10	100	99,271	1	4	2	99,256	1	1,2
54,909	1	2	0	54,822	9	34,4	102,545	1	2	-6	102,534	3	3,7
56,701	1	2	1	56,645	4	10,4	104,455	1	4	3	104,544	5	5,7
61,823	1	2	2	61,758	7	17,8	105,228	2	3	3	105,229	5	8,1
66,920	0	3	1	66,806	7	21,0	112,430	3	0	-3	112,365	1	10,4
67,469	2	0	0	67,478	7	50,1	113,296					2	
69,086	1	1	-4	69,011	5	11,5	114,129	2	4	-1	114,105	0,5	0,55
70,943	2	1	0	71,016	3	5,0	115,199	3	1	3	115,098	6	1,66
72,401	2	1	-1	72,392	1	1,7	117,183	3	2	2	117,220	1	0,77
73,840	0	1	5	73,753	1	2,3	118,432	1	5	-1	118,382	1	0,57
78,398	1	0	5	78,446	3	13,3	122,026					1	
79,129	1	3	-2	79,098	4	4,5	124,966					2	
81,890	2	2	-1	82,058	1	6,8							

Tabelle D 6 Indizierte Reflexe für BaFeP₂O₇,
indiziert nach BaCoP₂O₇ [89], a = 539,1(1) pm, b = 760,0(2) pm, c = 717,4(2) pm, $\alpha = 102,32(3)^\circ$,
 $\beta = 86,10(4)^\circ$, $\gamma = 88,70(2)^\circ$.

$4\theta_{\text{obs}}$	h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}	$4\theta_{\text{obs}}$	h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}
23,804	0	1	0	23,836	0,5	2,08	82,537					1	
40,116	1	0	1	40,117	2	3,67	82,924					1	
41,508	1	-1	0	41,513	1	0,96	83,629	2	-2	1	83,641	2	2,40
43,118	1	0	-1	43,154	1	1,48	87,374	1	3	1	87,465	1	1,47
44,549	1	-1	1	44,549	1	1,59	87,592					1	
45,951	1	1	-1	46,000	3	4,38	87,851					1	
47,979	0	2	0	47,935	1	1,47	90,363					1	
48,843	1	1	1	48,934	1	3,10	91,297	1	-3	-1	91,225	1	1,04
49,022					1		93,244	2	-2	-1	93,224	0,5	0,92
49,201	0	2	-1	49,206	1	1,51	93,869					1	
50,911	0	0	2	50,934	5	10,0	94,723					1	
52,660	1	-1	-1	52,667	3	3,84	85,200					0,5	
57,360	1	2	0	57,375	8	7,07	95,428	1	-1	-3	95,441	0,5	2,03
59,169					1		95,885	0	4	-1	95,824	2	1,75
59,477	1	-2	0	59,511	10	9,77	101,734					0,5	
59,716	1	-1	2	59,759	6	7,66	102,052	0	1	-4	102,013	1	0,51
61,077	0	1	2	61,018	4	4,66	103,333	3	0	1	103,344	0,5	0,58
62,180	0	2	-2	62,244	1	1,71	104,425					0,5	
62,826					1		104,961					0,5	
66,572	2	0	0	66,623	10	7,25	105,507	1	-4	0	105,551	1	0,77
69,632	2	0	1	69,665	4	1,92	105,626	1	-1	4	105,582	1	1,70
71,520	0	3	-1	71,554	3	3,81	106,828	1	-4	2	106,818	2	1,39
72,672					0,5		107,920					1	
74,908	2	1	1	74,886	0,5	0,39	113,261					1	
75,633	0	1	-3	75,739	1	2,86	115,922	3	-2	0	115,928	1	1,27
78,027					2		116,329	3	2	1	116,279	1	1,16
81,325	2	2	0	81,323	3	2,47	124,637					1	
81,990	1	0	3	82,048	1	0,65							

Anhang E: Meßwerte magnetischer Messungen

Tabelle E 1 Daten der magnetischen Messungen der Chromverbindungen.

(a = $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, b = $\text{Mg}_{3,75}\text{Cr}_{2,25}(\text{PO}_4)_4$, c = $\text{Ca}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, d = CaCrP_2O_7 (1.Messung), e = CaCrP_2O_7 (2.Messung), f = SrCrP_2O_7 , g = BaCrP_2O_7 , h = $(\text{Mg}_{0,09}\text{Cr}_{0,91})_2\text{P}_2\text{O}_7$, i = $(\text{Mg}_{0,54}\text{Cr}_{0,46})_2\text{P}_2\text{O}_7$, j = $(\text{Mg}_{0,83}\text{Cr}_{0,17})_2\text{P}_2\text{O}_7$, k = $(\text{Mg}_{0,92}\text{Cr}_{0,08})_2\text{P}_2\text{O}_7$, l = korrigierte Meßwerte von (k) Chromgehalt hypothetisch von 0,08 auf 0,07 abgesenkt.

$1/\chi_{\text{mol}}$	a)	b)	c)	e)	f)	g)	h)	i)	j)	k)	l)	m)
[mol/cm ³]												
Temp [K]												
294	30,64	49,49	46,82	133,6	124,22	106,27	109,55	63,98	110,4	300,22	714,83	716,45
251,3	28,21	44,33	41,48	117,45	107,3	92,7	91,91	55,74	95,43	259,35	631,33	632,77
227,2	25,98	40,18	38,31	106,26	98,98	83,23	82,82	50,95	86,23	233,65	564,71	566,01
201,1	24,14	37,23	35,09	94,49	88,45	73,93	72,92	45,81	76,98	205,82	496,83	497,98
174,3	21,95	33,72	31,69	85,17	79,12	64,23	63,6	40,75	67,16	179,38	427,56	428,56
150,4	20,41	30,42	28,93	74,3	70,25	55,98	54,84	36,34	58,57	154,8	369,87	370,74
126,2	18,28	27,5	25,76	64,01	61,58	47,29	46,53	31,95	49,67	130,52	310,29	311,02
100,4	15,87	24,19	22,37	52,93	51,88	38,2	37,1	27,25	40,15	103,82	244,74	245,32
81,4	14,17	21,27					30,51			84,4		
75,8			18,73	43,14	43,66	29,34		22,78	31,14		183,49	183,93
59	11,89	19,12					22,8			62,09		
39,3	9,37	16,36					15,48			40,63		
22,4	6,21	12,6					9,35			22,11		
≈3,5*	3,97	9,67					9,9			9,49		
	(3,47)	(3,46)					(3,62)			(3,48)		

*exakte Temperatur in Klammern unter dem Meßwert.

Anhang F: Meßwerte der Remissionsspektren

Tabelle F 1 Daten der Remissionsmessungen an CaMP_2O_7 (M = Cr, Mn, Fe, Co, Cu).

λ	$\tilde{\nu}$	CaCr	CaMn	CaFe	CaCo	CaCu	λ	$\tilde{\nu}$	CaCr	CaMn	CaFe	CaCo	CaCu
[nm]	[cm ⁻¹]	P ₂ O ₇	P ₂ O ₇	P ₂ O ₇	P ₂ O ₇	P ₂ O ₇	[nm]	[cm ⁻¹]	P ₂ O ₇	P ₂ O ₇	P ₂ O ₇	P ₂ O ₇	P ₂ O ₇
325	30769	16,9	64,0	78,4	39,8	49,8	975	10256	35,6	10,3	54,8	21,0	82,0
330	30303	16,4	63,4	78,2	38,7	42,5	1000	10000	34,5	10,2	55,8	21,0	81,4
335	29851	15,7	63,0	77,9	37,3	35,5	1025	9756	33,3	10,2	56,4	21,8	80,8
340	29412	14,5	62,0	77,5	36,2	29,2	1050	9524	32,4	10,0	56,4	22,7	80,3
345	28986	13,8	60,8	76,9	35,0	24,3	1075	9302	31,3	9,8	55,8	24,3	79,5
350	28571	13,1	59,7	76,2	33,5	20,6	1100	9091	30,3	9,5	54,8	25,6	78,5
355	28169	12,8	58,5	75,7	32,2	17,7	1125	8889	29,2	9,1	53,5	27,0	77,3
360	27778	12,3	57,2	74,8	31,0	15,7	1150	8696	28,0	8,6	52,2	29,5	76,0
365	27397	12,2	55,8	74,2	29,8	13,9	1175	8511	26,9	8,0	50,7	31,3	74,5
370	27027	12,0	54,3	73,3	28,7	12,4	1200	8333	26,0	7,6	49,3	33,5	73,0
375	26667	11,8	52,8	72,5	27,5	11,6	1225	8163	25,1	7,4	48,2	35,2	71,3
380	26316	11,7	51,5	71,5	26,8	10,6	1250	8000	24,3	7,0	47,4	38,7	69,7
385	25974	11,5	50,2	70,5	25,6	10,3	1275	7843	23,5	6,6	46,8	40,5	67,9
390	25641	11,6	48,9	69,5	25,1	9,9	1300	7692	22,7	6,1	46,7	42,4	66,0
395	25316	11,6	47,4	68,5	25,2	9,9	1325	7547	21,7	5,5	46,5	44,0	63,9
400	25000	11,6	46,2	67,4	25,0	10,0	1350	7407	20,6	4,6	46,7	45,2	61,9
405	24691	11,6	44,7	66,2	25,5	10,0	1375	7273	19,2	3,1	46,7	45,8	59,0
410	24390	11,7	43,5	65,2	25,8	10,5	1400	7143	16,9	0,7	46,9	46,5	55,3
415	24096	11,8	42,3	64,0	26,0	10,8	1425	7018	14,8		47,0	46,5	51,5
420	23810	11,8	41,1	63,0	26,5	11,0	1450	6897	13,6		47,3	46,7	48,4
430	23256	11,9	38,8	60,8	30,3	10,8	1475	6780	13,2		47,3	46,9	45,5
440	22727	11,9	36,8	58,7	37,4	10,4	1500	6667	13,3		47,5	47,2	43,3
450	22222	11,8	35,0	56,8	46,2	10,0	1525	6557	13,6		47,5	47,2	41,0
460	21739	12,0	33,4	55,1	53,7	9,4	1550	6452	13,7		47,6	47,4	38,7
470	21277	12,1	32,1	53,5	60,8	8,9	1575	6349	13,7		47,5	47,0	36,2
480	20833	12,0	31,2	52,0	63,7	8,3	1600	6250	13,5		47,1	46,5	33,8
490	20408	11,9	30,7	50,3	66,0	8,0	1625	6154	13,4		46,7	45,3	31,2
500	20000	12,0	30,2	48,7	68,2	7,5	1650	6061	12,9		46,0	44,3	28,6
510	19608	13,0	30,0	46,7	68,6	7,3	1675	5970	12,5		45,2	42,7	26,0
520	19231	13,2	29,6	44,7	69,6	7,1	1700	5882	12,0		44,4	41,1	23,5
530	18868	13,9	29,1	42,7	61,4	7,0	1725	5797	11,5		43,3	39,3	20,9
540	18519	15,1	28,5	40,7	74,0	7,2	1750	5714	10,9		42,3	37,1	18,3
550	18182	16,2	27,6	38,8	75,2	8,6	1775	5634	10,2		40,8	34,9	15,7
560	17857	17,3	27,0	37,0	75,0	10,0	1800	5556	9,8		39,4	32,5	13,3
570	17544	18,9	26,2	35,2	74,3	12,8	1825	5479	9,2		37,3	30,5	11,0
580	17241	20,9	25,8	33,3	73,0	16,5	1850	5405	8,3		35,4	27,5	7,5
590	16949	23,2	25,4	31,5	69,8	20,7	1875	5333	5,7		33,1	21,8	1,2
600	16667	26,0	25,3	28,6	64,3	36,5	1900	5263	1,7		31,0	13,2	
625	16000	31,8	23,6	26,2	43,8	49,0	1925	5195			28,8	4,8	
650	15385	35,7	21,5	24,5	35,2	60,0	1950	5128			27,3	1,4	
675	14815	38,3	18,6	23,3	32,2	69,6	1975	5063			26,2	1,0	
700	14286	39,7	15,4	22,7	32,0	76,8	2000	5000			24,8	2,7	
725	13793	40,1	12,5	23,0	32,7	81,7	2050	4878			23,9	4,4	
750	13333	40,0	10,7	24,2	32,8	84,7	2100	4762			24,3	4,8	
775	12903	39,8	9,7	29,2	31,8	86,3	2150	4651			25,0	4,7	
800	12500	39,8	9,3	29,7	30,5	86,9	2200	4545			24,8	3,7	
825	12121	40,0	9,7	33,8	27,8	86,8	2250	4444			23,3	1,0	
850	11765	40,0	9,8	38,5	25,6	86,2	2300	4348			19,8		
875	11429	39,7	10,0	43,4	23,4	85,3	2350	4255			16,0		
900	11111	39,0	10,2	47,2	22,2	84,4	2400	4167			12,2		
925	10811	38,0	10,4	50,7	21,2	83,4	2450	4082			8,2		
950	10526	36,6	10,5	53,0	21,1	82,7	2500	4000			3,3		

Tabelle F 2 Daten der Remissionsmessungen an SrMP_2O_7 (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu).

λ	$\tilde{\nu}$	SrCr	SrMn	SrFe	SrCo	SrNi	SrCu	λ	$\tilde{\nu}$	SrCr	SrMn	SrFe	SrCo	SrNi	SrCu
[nm]	[cm ⁻¹]	P ₂ O ₇	P ₂ O ₇	P ₂ O ₇	P ₂ O ₇	P ₂ O ₇	P ₂ O ₇	[nm]	[cm ⁻¹]	P ₂ O ₇	P ₂ O ₇	P ₂ O ₇	P ₂ O ₇	P ₂ O ₇	P ₂ O ₇
325	30769	32,8	42,1	65,8	38,2	44,3	49,5	975	10256	72,5	7,9	80,9	69,9	72,3	69,6
330	30303	32,2	41,2	65,7	41,2	42,8	46,2	1000	10000	70,0	7,4	77,3	65,5	69,7	69,0
335	29851	31,0	40,3	65,0	38,7	40,2	42,5	1025	9756	67,0	6,9	73,0	60,4	68,0	68,2
340	29412	30,2	39,5	64,3	36,6	38,7	39,6	1050	9524	63,8	6,4	67,9	54,8	67,7	67,2
345	28986	29,7	38,7	63,3	35,0	38,0	37,3	1075	9302	60,3	6,0	61,7	49,1	68,4	66,0
350	28571	28,8	37,5	62,4	34,2	38,6	35,6	1100	9091	56,7	5,7	54,9	44,7	69,4	64,7
355	28169	28,5	36,2	61,3	33,9	39,7	34,2	1125	8889	52,8	5,2	48,5	42,6	70,0	63,4
360	27778	28,0	35,0	60,2	34,9	41,0	32,8	1150	8696	48,0	4,7	42,5	42,7	70,1	61,8
365	27397	27,5	34,4	59,1	37,7	42,2	32,2	1175	8511	45,2	4,2	37,5	45,4	69,7	60,2
370	27027	27,1	32,5	58,0	41,0	45,3	31,5	1200	8333	41,9	3,9	33,8	49,5	69,3	58,5
375	26667	26,7	30,0	56,8	43,9	50,3	30,9	1225	8163	38,9	3,8	31,2	53,5	68,9	56,6
380	26316	26,4	28,2	55,7	46,3	57,3	30,5	1250	8000	36,1	3,5	29,6	58,3	68,5	55,0
385	25974	26,2	27,0	54,5	46,9	65,2	29,8	1275	7843	33,6	3,2	28,6	63,0	68,2	53,1
390	25641	25,7	26,0	53,4	48,2	72,3	30,0	1300	7692	31,5	3,0	28,0	67,2	67,5	51,2
395	25316	25,5	25,5	52,3	53,0	78,5	30,2	1325	7547	29,5	2,5	27,5	70,5	66,3	49,3
400	25000	25,2	25,5	51,5	59,5	83,2	30,0	1350	7407	27,7	1,8	26,7	72,7	64,7	47,2
405	24691	25,0	28,1	50,5	65,6	86,5	30,0	1375	7273	25,5	0,1	25,6	74,4	62,1	43,8
410	24390	25,0	33,2	49,4	70,2	88,8	29,8	1400	7143	22,5		24,6	75,1	58,8	40,8
415	24096	24,7	32,7	48,5	76,3	90,3	30,0	1425	7018	19,5		23,8	75,2	55,4	38,0
420	23810	24,7	28,9	47,8	79,4	91,2	29,8	1450	6897	17,9		23,4	75,5	52,6	35,7
430	23256	25,0	26,5	45,5	83,5	92,0	29,8	1475	6780	17,3		23,7	75,8	50,5	33,4
440	22727	23,8	25,6	43,4	87,5	91,4	30,0	1500	6667	17,2		24,5	75,9	49,4	32,4
450	22222	22,7	25,0	43,3	89,8	89,5	29,8	1525	6557	17,3		26,2	75,5	48,9	31,3
460	21739	22,0	24,5	41,5	90,7	86,4	29,6	1550	6452	17,3		28,1	74,4	49,1	30,2
470	21277	22,3	24,0	39,0	90,5	81,3	29,7	1575	6349	17,0		30,5	72,2	50,0	29,0
480	20833	23,2	23,8	37,5	88,7	76,7	29,7	1600	6250	16,7		33,1	69,0	51,3	27,8
490	20408	23,4	24,0	36,7	84,5	75,0	29,8	1625	6154	16,2		35,9	64,9	53,0	26,5
500	20000	25,9	24,3	37,0	82,6	75,7	30,0	1650	6061	15,6		39,0	60,0	55,0	25,8
510	19608	31,8	24,3	36,1	84,3	78,0	30,2	1675	5970	15,0		42,1	54,1	57,0	24,5
520	19231	40,7	24,0	33,3	79,1	79,2	30,4	1700	5882	14,3		45,2	48,2	59,2	23,3
530	18868	47,4	23,2	31,7	80,6	78,2	30,6	1725	5797	13,3		48,5	42,2	61,5	22,0
540	18519	53,5	22,3	31,3	83,8	75,5	31,0	1750	5714	12,2		51,3	36,9	63,4	20,8
550	18182	59,3	21,5	29,8	88,3	71,2	31,7	1775	5634	11,0		54,5	33,0	65,5	20,0
560	17857	65,7	20,6	28,3	91,0	68,0	32,9	1800	5556	10,0		57,2	30,4	67,3	18,7
570	17544	71,0	19,9	27,2	92,0	66,5	34,0	1825	5479	8,8		59,5	29,4	69,0	17,0
580	17241	75,4	19,0	26,0	91,9	64,8	35,0	1850	5405	7,1		61,2	28,7	70,0	14,4
590	16949	78,8	17,8	25,2	91,5	60,2	37,2	1875	5333	2,0		62,7	26,2	70,3	10,3
600	16667	83,1	17,0	24,2	90,9	41,1	42,7	1900	5263			63,8	21,5	70,1	6,1
625	16000	86,7	15,4	29,6	76,6	36,3	50,0	1925	5195			65,4	19,2	70,0	2,6
650	15385	88,4	14,7	34,9	58,0	36,3	58,0	1950	5128			66,8	20,4	70,3	0,0
675	14815	88,7	14,0	42,0	42,0	43,0	65,2	1975	5063			68,8	24,5	71,3	
700	14286	88,1	13,5	49,7	37,6	51,5	69,9	2000	5000			70,8	29,5	72,6	
725	13793	86,9	13,1	56,7	42,0	59,3	72,7	2050	4878			75,0	38,0	75,0	
750	13333	85,6	12,7	63,8	49,7	65,8	74,5	2100	4762			78,2	45,2	76,5	
775	12903	84,3	12,3	71,1	57,8	71,7	75,2	2150	4651			79,9	51,2	77,1	
800	12500	83,3	11,8	77,0	65,0	76,1	75,2	2200	4545			81,0	56,3	77,0	
825	12121	82,3	11,3	81,3	70,6	79,7	74,7	2250	4444			82,0	61,2	76,4	
850	11765	81,3	10,7	84,0	74,0	81,0	73,7	2300	4348			82,0	64,5	75,4	
875	11429	80,1	10,1	85,5	75,9	81,0	72,7	2350	4255			81,3	66,1	74,4	
900	11111	78,7	9,5	85,8	76,2	80,0	72,0	2400	4167			80,2	66,7	72,9	
925	10811	77,0	9,0	85,2	75,2	78,0	71,0	2450	4082			78,3	66,5	70,9	
950	10526	74,8	8,5	83,8	73,0	75,4	70,3	2500	4000			76,5	66,0	68,5	

Tabelle F 3 Daten der Remissionsmessungen an BaMP₂O₇ (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu).

λ	$\tilde{\nu}$	BaCr	BaMn	BaFe	BaCo	BaNi	BaCu	λ	$\tilde{\nu}$	BaCr	BaMn	BaFe	BaCo	BaNi	BaCu
[nm]	[cm ⁻¹]	P ₂ O ₇	P ₂ O ₇	P ₂ O ₇	P ₂ O ₇	P ₂ O ₇	P ₂ O ₇	[nm]	[cm ⁻¹]	P ₂ O ₇	P ₂ O ₇	P ₂ O ₇	P ₂ O ₇	P ₂ O ₇	P ₂ O ₇
325	30769	35,5	29,2		48,5	23,0	50,1	975	10256	37,9	12,8	78,3	52,0	39,6	66,6
330	30303	36,8	28,3	27,8	47,5	22,0	45,4	1000	10000	35,7	12,5	77,8	48,8	36,8	64,4
335	29851	37,5	27,7	30,8	47,3	21,1	39,8	1025	9756	33,2	12,3	76,4	45,7	34,4	62,0
340	29412	38,3	27,0	32,2	46,8	20,2	34,8	1050	9524	31,2	12,0	74,2	43,0	33,3	59,2
345	28986	39,2	26,8	58,7	46,0	19,8	31,0	1075	9302	29,4	11,6	71,1	41,6	33,2	56,5
350	28571	39,7	26,5	60,3	46,2	19,3	27,7	1100	9091	28,0	11,3	67,3	41,4	33,7	53,3
355	28169	40,3	25,8	58,8	46,0	11,0	25,2	1125	8889	26,5	11,0	62,4	42,3	34,2	50,5
360	27778	40,3	25,5	66,5	45,8	10,9	22,9	1150	8696	25,5	10,5	57,5	44,5	34,7	47,5
365	27397	40,1	25,2	67,7	45,9	19,1	20,8	1175	8511	24,5	10,1	51,8	46,9	35,5	44,6
370	27027	39,5	24,3	66,8	46,0	19,8	19,0	1200	8333	23,8	9,7	47,1	49,4	36,2	42,0
375	26667	38,3	23,8	65,5	46,0	21,2	17,5	1225	8163	23,2	9,3	42,8	52,3	37,2	39,6
380	26316	36,7	23,2	64,2	46,0	23,7	16,2	1250	8000	22,7	9,0	39,7	55,1	38,0	37,5
385	25974	35,0	22,5	62,5	46,3	27,5	15,1	1275	7843	22,4	8,7	37,1	57,6	38,7	35,6
390	25641	33,0	22,5	61,0	46,3	33,0	14,3	1300	7692	21,8	8,2	35,8	59,3	38,8	33,3
395	25316	31,5	22,3	59,3	46,7	40,5	13,8	1325	7547	20,3	7,6	35,0	60,5	38,8	31,3
400	25000	30,1	22,2	57,8	47,0	46,2	13,5	1350	7407	20,4	6,5	34,7	61,0	38,2	29,0
405	24691	28,8	23,2	56,1	48,0	55,5	13,3	1375	7273	18,9	4,9	34,3	60,3	37,2	25,9
410	24390	28,0	24,2	54,4	49,3	61,9	13,3	1400	7143	17,5	3,0	34,1	58,8	35,1	23,1
415	24096	27,4	24,2	52,7	51,0	67,5	13,6	1425	7018	15,4	1,2	34,3	57,0	33,2	19,9
420	23810	26,9	23,3	51,4	52,9	71,7	13,7	1450	6897	14,4	0,0	35,1	55,7	32,6	17,7
430	23256	26,0	22,3	48,9	56,7	75,8	13,5	1475	6780	13,7	-0,2	36,9	54,9	32,8	16,0
440	22727	25,3	22,0	46,3	62,2	75,2	12,9	1500	6667	13,6	0,0	38,9	54,7	33,4	14,9
450	22222	24,5	21,7	44,2	69,8	70,5	12,0	1525	6557	13,8	0,6	41,5	54,3	34,3	13,9
460	21739	23,5	21,5	42,4	75,9	62,9	11,3	1550	6452	14,0	1,1	43,8	53,8	35,4	13,1
470	21277	22,6	21,6	40,2	79,8	54,4	10,8	1575	6349	14,0	1,2	46,0	53,0	36,3	12,2
480	20833	21,7	22,0	38,0	80,8	42,2	10,3	1600	6250	14,0	1,5	48,0	51,5	37,3	11,2
490	20408	20,8	22,3	35,0	79,9	46,2	10,2	1625	6154	13,5	1,4	50,0	50,4	38,2	10,0
500	20000	20,3	22,6	34,2	78,9	46,6	10,4	1650	6061	13,0	1,1	51,7	48,9	38,9	9,0
510	19608	21,5	22,6	33,1	75,7	47,7	10,5	1675	5970	12,5	0,8	53,5	47,6	39,3	7,6
520	19231	22,7	22,7	31,7	73,8	47,5	10,9	1700	5882	11,7	0,3	55,0	46,2	40,5	6,4
530	18868	26,4	22,5	30,4	71,8	45,2	11,5	1725	5797	10,9		56,5	45,0	40,7	4,9
540	18519	31,5	22,2	29,2	72,8	40,7	11,9	1750	5714	9,9		57,7	43,6	41,2	3,5
550	18182	34,9	21,9	28,2	74,9	34,8	13,0	1775	5634	8,9		59,0	42,7	41,4	2,1
560	17857	40,4	21,5	27,0	77,7	30,7	14,4	1800	5556	8,0		60,0	42,2	41,6	0,3
570	17544	45,0	21,0	25,7	79,8	27,1	16,3	1825	5479	6,1		61,1	40,8	41,5	
580	17241	50,5	20,6	24,7	81,0	26,0	18,2	1850	5405	3,4		61,5	39,6	40,3	
590	16949	55,8	19,8	23,8	81,3	23,7	21,0	1875	5333			61,0	36,5	37,7	
600	16667	64,4	18,7	23,2	81,2	22,2	29,0	1900	5263			59,6	32,7	34,2	
625	16000	69,9	18,0	24,7	71,0	21,2	39,6	1925	5195			58,7	29,7	31,0	
650	15385	73,4	17,4	25,7	58,5	22,5	50,7	1950	5128			58,8	28,8	29,5	
675	14815	74,9	16,9	27,5	49,8	25,4	60,5	1975	5063			60,0	29,8	30,0	
700	14286	74,8	16,7	30,8	47,9	29,7	67,6	2000	5000			61,8	31,8	30,9	
725	13793	73,3	16,3	35,5	49,2	34,4	72,8	2050	4878			65,2	36,4	33,8	
750	13333	71,0	15,9	41,3	51,2	39,8	76,0	2100	4762			67,5	40,2	34,9	
775	12903	67,5	15,7	48,2	53,2	44,5	77,9	2150	4651			69,0	42,8	35,2	
800	12500	64,0	15,3	55,6	55,7	47,5	78,2	2200	4545			69,4	44,2	34,5	
825	12121	59,5	14,8	62,4	57,6	51,7	77,7	2250	4444			69,7	46,2	32,8	
850	11765	55,5	14,5	68,2	58,8	52,5	76,5	2300	4348			69,3	47,2	30,2	
875	11429	51,0	14,2	72,8	59,4	51,8	74,4	2350	4255			68,3	47,2	28,5	
900	11111	47,1	13,9	75,4	59,0	49,5	72,6	2400	4167			66,2	45,7	24,8	
925	10811	43,9	13,5	77,2	57,5	46,7	70,7	2450	4082			63,3	44,0	21,0	
950	10526	40,8	13,2	78,2	55,0	43,2	68,5	2500	4000			59,8	42,5	18,5	

Tabelle F 4 Daten der Remissionsmessungen an der Mischkristallreihe $\text{BaCu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$.

λ [nm]	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	x = 1,0	x = 0,8	x = 0,6	x = 0,4	x = 0,2	x = 0,0	λ [nm]	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	x = 1,0	x = 0,8	x = 0,6	x = 0,4	x = 0,2	x = 0,0
325	30769	50,1	44,7	49,1	43,0	39,5	33,5	975	10256	66,6	67,5	73,6	70,8	64,2	1,7
330	30303	45,4	38,8	41,8	38,5	36,7	34,5	1000	10000	64,4	65,8	72,2	69,4	63,2	1,5
335	29851	39,8	33,7	34,5	33,5	33,9	35,0	1025	9756	62,0	64,0	70,7	68,1	62,0	1,7
340	29412	34,8	29,6	28,1	29,3	31,1	35,7	1050	9524	59,2	62,0	68,8	66,5	60,7	1,7
345	28986	31,0	26,8	22,9	25,8	28,8	35,8	1075	9302	56,5	59,7	66,8	64,7	59,3	1,6
350	28571	27,7	24,8	18,7	23,3	27,0	36,0	1100	9091	53,3	57,2	64,4	62,7	57,8	1,7
355	28169	25,2	23,2	15,8	21,2	25,5	36,2	1125	8889	50,5	54,5	61,8	60,4	55,8	1,5
360	27778	22,9	21,8	13,4	19,3	24,0	36,5	1150	8696	47,5	51,8	59,1	58,1	54,0	1,3
365	27397	20,8	21,0	12,0	18,1	22,9	36,9	1175	8511	44,6	49,0	56,5	55,5	51,7	1,0
370	27027	19,0	20,2	10,8	17,3	22,1	36,5	1200	8333	42,0	46,6	54,0	53,0	50,0	1,1
375	26667	17,5	19,6	10,0	16,5	21,2	33,1	1225	8163	39,6	44,1	51,7	50,5	47,8	1,1
380	26316	16,2	19,0	9,3	15,9	20,8	23,9	1250	8000	37,5	41,9	49,3	48,3	46,1	1,1
385	25974	15,1	18,5	8,9	15,3	20,2	12,7	1275	7843	35,6	39,6	47,1	45,8	44,2	1,1
390	25641	14,3	18,5	8,5	15,5	20,0	5,8	1300	7692	33,3	37,3	44,8	43,6	42,4	1,0
395	25316	13,8	17,8	8,7	15,3	19,5	2,8	1325	7547	31,3	35,0	42,7	41,6	40,6	0,7
400	25000	13,5	17,8	8,7	15,3	19,4	1,5	1350	7407	29,0	32,7	40,5	39,4	38,7	0,3
405	24691	13,3	17,8	9,2	15,4	19,2	0,9	1375	7273	25,9	30,0	37,6	36,3	36,2	
410	24390	13,3	17,9	9,5	15,4	19,3	0,3	1400	7143	23,1	25,8	33,9	32,5	33,2	
415	24096	13,6	17,9	10,0	15,5	19,2	0,3	1425	7018	19,9	21,7	30,1	29,0	30,0	
420	23810	13,7	17,9	10,3	15,5	19,2	0,0	1450	6897	17,7	19,2	27,5	26,8	28,0	
430	23256	13,5	17,9	10,6	15,8	19,0	-0,3	1475	6780	16,0	17,3	25,5	24,6	26,5	
440	22727	12,9	17,3	10,2	15,6	18,8	-0,2	1500	6667	14,9	16,2	24,2	23,5	25,5	
450	22222	12,0	17,0	9,4	15,2	18,6	-0,1	1525	6557	13,9	15,3	22,9	22,2	24,7	
460	21739	11,3	16,5	8,5	15,0	18,3	0,2	1550	6452	13,1	14,2	21,7	21,2	23,9	
470	21277	10,8	16,6	8,0	14,9	18,2	0,4	1575	6349	12,2	13,3	20,5	20,0	23,0	
480	20833	10,3	16,3	7,5	14,8	18,2	0,7	1600	6250	11,2	11,0	19,0	18,7	21,8	
490	20408	10,2	16,2	7,0	14,7	18,0	0,8	1625	6154	10,0	9,9	17,9	17,4	20,7	
500	20000	10,4	16,2	7,0	15,2	18,1	0,9	1650	6061	9,0	8,5	16,5	16,0	19,5	
510	19608	10,5	16,0	6,8	14,9	18,4	1,0	1675	5970	7,6	7,4	15,0	14,5	18,2	
520	19231	10,9	16,3	6,8	15,3	18,3	1,1	1700	5882	6,4	5,8	13,9	13,2	16,8	
530	18868	11,5	16,3	6,8	15,2	18,5	1,2	1725	5797	4,9	4,5	12,5	11,5	15,3	
540	18519	11,9	16,5	7,0	15,8	18,7	1,6	1750	5714	3,5	3,0	11,4	10,2	13,8	
550	18182	13,0	16,8	8,2	16,0	19,0	1,9	1775	5634	2,1	1,9	10,0	8,5	12,3	
560	17857	14,4	17,4	10,2	16,5	19,5	2,9	1800	5556	0,3	0,7	9,0	7,2	11,0	
570	17544	16,3	17,4	12,6	17,5	20,2	2,3	1825	5479			7,7	5,0	9,0	
580	17241	18,2	18,4	15,8	18,7	20,9	2,5	1850	5405			5,7	2,0	6,1	
590	16949	21,0	19,4	19,7	20,2	22,0	2,7	1875	5333			1,7		0,9	
600	16667	29,0	21,0	24,0	31,3	28,5	2,7	1900	5263						
625	16000	39,6	23,2	43,1	38,3	34,5	2,4	1925	5195						
650	15385	50,7	36,7	52,8	46,2	40,5	2,2	1950	5128						
675	14815	60,5	45,3	61,8	54,5	47,2	2,2	1975	5063						
700	14286	67,6	54,2	68,7	61,5	52,8	1,8	2000	5000						
725	13793	72,8	61,0	74,0	67,0	57,7	1,9	2050	4878						
750	13333	76,0	68,3	77,3	71,2	61,5	1,8	2100	4762						
775	12903	77,9	75,4	79,5	73,9	64,7	1,8	2150	4651						
800	12500	78,2	76,7	80,5	75,5	66,4	1,8	2200	4545						
825	12121	77,7	76,9	80,7	76,2	67,5	1,8	2250	4444						
850	11765	76,5	76,2	80,2	76,1	67,9	1,9	2300	4348						
875	11429	74,4	74,8	79,0	75,4	67,6	1,9	2350	4255						
900	11111	72,6	73,0	77,9	74,4	67,0	1,8	2400	4167						
925	10811	70,7	71,2	76,3	73,2	66,2	1,8	2450	4082						
950	10526	68,5	69,3	75,0	72,1	65,2	1,7	2500	4000						

Tabelle F 5 Daten der Remissionsmessungen an den Nickelverbindungen I,
a = $\text{CaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, b = $\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, c = $\text{BaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, d = $\alpha\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$, e = $\sigma\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$, f = $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$.

λ	$\tilde{\nu}$	a)	b)	c)	d)	e)	f)	λ	$\tilde{\nu}$	a)	b)	c)	d)	e)	f)
[nm]	[cm ⁻¹]							[nm]	[cm ⁻¹]						
325	30769	27,3	31,5	54,7	23,2	48,5	54,8	975	10256	34,5	51,0	73,8	43,3	71,8	72,3
330	30303	26,5	30,0	53,3	22	46,2	53,4	1000	10000	32,2	45,9	71,2	39,8	68,7	68,3
335	29851	25,2	28,3	51,8	20,8	46,2	52,1	1025	9756	31,6	42,2	67,8	37,8	64,9	64,8
340	29412	24,1	27,2	50,4	20,1	45,2	51,2	1050	9524	32,7	41,7	64,7	37,2	62,2	63,4
345	28986	23,3	26,5	49,0	19,9	45,1	51,8	1075	9302	35,5	44,5	63,0	37	60,5	64,5
350	28571	23,0	26,0	47,9	20,7	44,6	54,4	1100	9091	38,8	48,3	63,7	37,3	60,5	67,2
355	28169	23,2	26,5	47,2	20,6	44,6	57,7	1125	8889	43,0	52,8	66,5	37,8	62,2	70,5
360	27778	24,2	28,2	47,2	21,3	44,7	60,8	1150	8696	45,8	57,5	70,0	38,5	64,8	73,6
365	27397	26,8	31,5	48,5	22,3	45,5	64,9	1175	8511	49,7	62,0	74,2	40,2	67,8	76,8
370	27027	31,4	36,7	51,1	23,8	46,8	69,0	1200	8333	52,8	65,8	77,5	42,7	70,5	79,8
375	26667	37,5	43,5	55,8	25,6	49,5	72,5	1225	8163	55,9	69,2	80,7	46,2	73,2	82,4
380	26316	44,7	51,3	62,4	28,8	53,2	74,8	1250	8000	58,5	72,3	83,4	47,9	75,3	84,4
385	25974	52,0	58,8	69,7	34,2	59,2	76,0	1275	7843	60,3	74,7	85,5	50,6	76,9	85,8
390	25641	58,7	65,5	76,3	41,8	66,6	77,2	1300	7692	61,6	76,2	87,0	52,5	78,1	86,7
395	25316	63,8	70,8	81,7	50,7	74,8	79,3	1325	7547	62,2	77,3	88,1	54	78,7	86,7
400	25000	68,1	75,2	85,8	58,8	81,8	82,7	1350	7407	62,2	77,7	88,1	54,9	79,2	86,2
405	24691	71,3	78,8	89,0	67,5	87,4	86,4	1375	7273	61,3	77,3	88,8	55,2	79,4	85,3
410	24390	73,4	81,5	91,0	73	91,6	89,5	1400	7143	59,8	76,2	88,5	54,5	79,7	84,3
415	24096	74,4	83,4	92,6	77,8	93,9	91,7	1425	7018	57,8	74,6	88,0	53,9	80,2	83,5
420	23810	74,3	84,2	93,5	81	95	93,0	1450	6897	56,2	73,3	87,3	54	80,9	83,1
430	23256	71,5	83,0	93,5	83,6	95,5	94,1	1475	6780	54,5	71,9	86,5	54,7	82	82,8
440	22727	67,7	79,0	91,8	82	94,7	93,4	1500	6667	52,8	70,6	85,8	55,9	83,1	82,6
450	22222	65,0	75,3	88,0	77,5	92,8	89,8	1525	6557	51,0	69,2	85,0	57,5	84,1	82,3
460	21739	61,0	72,2	85,2	68,5	90,5	87,5	1550	6452	48,0	67,8	84,2	58,9	84,7	82,0
470	21277	54,7	67,3	83,8	58,2	89,2	88,0	1575	6349	46,5	66,0	83,2	60,3	85,1	81,7
480	20833	42,3	61,3	81,3	54,5	87,2	87,5	1600	6250	44,1	64,5	82,0	61,7	85,4	81,4
490	20408	43,0	55,8	77,0	54,2	82,4	84,7	1625	6154	40,8	62,8	81,0	62,8	85,5	81,1
500	20000	37,9	50,5	71,3	52,5	74,8	79,9	1650	6061	37,8	61,0	80,0	63,8	85,5	80,7
510	19608	31,6	44,8	67,1	50	69,2	75,9	1675	5970	34,3	58,7	78,9	64,6	85	80,2
520	19231	23,8	36,1	61,2	46,3	65,8	71,0	1700	5882	30,9	56,5	78,1	65,9	84,5	79,7
530	18868	17,8	27,0	53,3	41	60,9	62,9	1725	5797	27,1	53,6	77,3	65,3	84,1	79,0
540	18519	14,6	20,7	45,2	36,3	52,8	52,4	1750	5714	23,8	50,7	76,5	65,3	83,5	78,0
550	18182	13,2	17,3	37,8	33,3	45,8	42,8	1775	5634	20,8	47,3	75,7	64,8	82,8	77,0
560	17857	12,3	14,8	30,8	28	30,2	35,3	1800	5556	17,8	44,4	74,7	64,3	81,9	75,8
570	17544	11,7	12,9	24,8	22,2	26,4	33,2	1825	5479	14,3	40,8	73,7	63,5	81	74,3
580	17241	12,0	12,7	22,0	18,2	15,3	34,8	1850	5405	10,2	36,5	72,2	62,2	79,6	72,6
590	16949	13,3	14,3	22,1	16,2	14,6	38,0	1875	5333	4,4	29,9	69,2	59,3	77,5	69,2
600	16667	15,2	21,6	25,7	15,2	14,6	41,2	1900	5263		21,1	64,7	54,2	74,6	65,0
625	16000	30,0	31,0	35,3	13	31,4	49,5	1925	5195		12,2	60,2	48,7	71,8	60,2
650	15385	37,7	41,9	48,1	16,6	39,9	57,2	1950	5128		6,8	57,2	45,8	69,5	57,2
675	14815	44,6	50,9	59,8	25,3	50,9	66,7	1975	5063		5,0	55,2	44,6	67,9	55,3
700	14286	49,9	57,2	67,5	35,8	61,8	75,7	2000	5000		4,8	53,9	44	66,8	53,9
725	13793	53,7	61,8	71,5	46,6	70,4	80,7	2050	4878		4,3	50,2	42,3	64,3	50,8
750	13333	56,5	65,6	75,8	48,4	76,8	83,7	2100	4762		3,3	45,3	40	60,7	46,2
775	12903	57,7	69,2	80,0	57,7	81,9	86,8	2150	4651		1,8	40,0	37,5	56	41,0
800	12500	57,8	71,2	83,0	63,7	90,3	88,5	2200	4545		0,0	35,3	35,2	53,6	35,3
825	12121	56,4	71,5	84,5	66,5	87	88,4	2250	4444			27,8	32,5	45,6	25,7
850	11765	54,0	70,2	84,1	66,3	86,5	86,7	2300	4348			22,5	32,7	36,2	17,4
875	11429	50,3	67,7	82,1	63,3	84,5	84,0	2350	4255			18,5	32,2	28,6	8,9
900	11111	45,8	64,8	79,7	59,2	81,7	81,5	2400	4167			13,5	31,1	20,7	
925	10811	41,7	61,2	77,6	53,8	78,3	78,8	2450	4082			7,8	29,2	13,1	
950	10526	37,8	56,7	75,8	48,5	75,1	76,0	2500	4000			3,6	28	7,7	

Tabelle F 6 Daten der Remissionsmessungen an den Nickelverbindungen II,
g = $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, h = $\text{Ni}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, i = $\text{NiTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$, j = Ni_2SiO_4 , k = NiSO_4 , l = $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

λ	$\tilde{\nu}$	g)	h)	i)	j)	k)	l)	λ	$\tilde{\nu}$	g)	h)	i)	j)	k)	l)
[nm]	[cm ⁻¹]							[nm]	[cm ⁻¹]						
325	30769	6,5	23,7	91,5	52	15,3	60,3	975	10256	27,6	50,2	34,0	34,7	39,5	79,3
330	30303	5,8	19,7	91,3	52,8	14,8	59,5	1000	10000	27,3	44	37,2	37,3	36,3	82,8
335	29851	5,2	17,8	90,7	52,5	14,3	60	1025	9756	27,5	37,8	41,9	40,7	36	86
340	29412	4,9	16,7	89,5	51,9	14,2	61,8	1050	9524	28,6	33,9	46,8	43,5	38,3	88,7
345	28986	5,6	17	87,7	50,9	14,2	64,8	1075	9302	29,8	33,9	50,8	46,4	42	90,3
350	28571	6	15,7	85,2	49,3	15	68,7	1100	9091	31,3	37	54,7	48,6	46,4	91,5
355	28169	7,8	16,5	82,0	47,7	16,2	72,8	1125	8889	33,5	41,3	57,6	50,6	50,3	92,3
360	27778	10,6	20,3	78,3	46,2	18,2	77,3	1150	8696	35,8	46	59,8	52	53,8	92,8
365	27397	13,4	27,2	74,0	44,1	21,4	81,8	1175	8511	38	50	61,5	53,4	56,8	93
370	27027	18	36,3	69,8	43,3	25,9	86,5	1200	8333	40,3	54,9	62,4	54,6	59,2	93
375	26667	14	46,5	67,1	44	32,2	90,5	1225	8163	42,1	58,6	62,7	55,7	61,6	92,8
380	26316	29,3	56,7	66,7	44,8	39,8	93,8	1250	8000	44,3	61,8	62,5	56,4	63,2	92,5
385	25974	34,8	65,7	68,7	43,8	42,7	95	1275	7843	45,6	64,6	61,9	56,7	64,4	92,2
390	25641	39,2	72,8	71,8	41,7	55,3	96	1300	7692	47	66,5	60,8	56,5	65	91,8
395	25316	43,5	78	75,0	41	61,5	96,4	1325	7547	47,8	68	59,3	56	65,1	91,4
400	25000	46,4	81,2	77,5	41,2	66,8	96,6	1350	7407	48,4	69	57,5	55,5	64,6	90,9
405	24691	49	82,8	79,0	42	70,8	96,7	1375	7273	48,5	69,3	54,5	54,8	63,5	90,2
410	24390	51	82,7	79,4	43,3	73,8	96,7	1400	7143	48,3	69,2	49,7	53,7	61,5	89,1
415	24096	52,8	81,4	79,3	44,1	74,3	96,8	1425	7018	47,9	68,8	45,0	52,5	59,3	88
420	23810	53,6	79,5	79,0	44,5	74,4	96,7	1450	6897	46,9	68,3	40,8	52,2	57,7	87,2
430	23256	54,4	76,8	77,1	43,6	73,5	96,4	1475	6780	45,9	68	36,5	52,4	56,1	86,3
440	22727	49,7	77	72,1	41,2	71,2	95,3	1500	6667	44,8	67,7	33,0	53	54,8	85,4
450	22222	43,7	77,1	62,5	39,6	65,5	92,5	1525	6557	43,3	67,3	30,0	53,5	53,4	84,1
460	21739	36,9	77,2	51,5	38,6	55,8	88,5	1550	6452	41,8	67,2	27,6	53,8	52,2	82,6
470	21277	31,3	75	48,7	37,3	48,2	85,3	1575	6349	40,4	66	25,5	53,7	50,8	81
480	20833	28,9	67,5	47,5	34,8	44,8	81,8	1600	6250	38,8	65,2	24,0	53,3	49,2	79,5
490	20408	27	58,7	43,0	31,7	41,3	77,2	1625	6154	36,5	64,2	22,8	52,5	47,6	78,3
500	20000	23,2	51,5	35,5	29,7	38,2	70	1650	6061	34,3	63,2	22,0	51,5	45,9	77,2
510	19608	18,1	48,2	27,5	28	32,5	61,2	1675	5970	31,8	62,2	21,3	50,1	43,9	76,6
520	19231	14,2	42,3	23,5	26,7	26,4	53,5	1700	5882	29,2	61	20,8	48,3	42	76,4
530	18868	12,1	36,1	21,3	26,3	21,9	50,8	1725	5797	26,7	59,8	20,0	46,2	40,2	76,5
540	18519	11,2	25,5	20,2	26,8	20	51,3	1750	5714	24,5	58,6	19,3	44	38,5	76,7
550	18182	10,5	16,5	20,1	27,5	19,7	53,1	1775	5634	21,8	57,2	18,8	41,5	36,3	77
560	17857	10,4	11,1	20,4	28,3	19,3	55	1800	5556	20,2	55,4	17,7	39,2	34,7	77,2
570	17544	10,1	8,6	22,3	29,2	19,5	57,4	1825	5479	18,2	53,5	15,8	36,8	33,2	77,2
580	17241	15,2	7,2	26,2	30	19,3	60,8	1850	5405	15,4	50,9	15,1	33,8	30,7	76,7
590	16949	10,8	7,4	31,0	30,8	20,5	66,2	1875	5333	10,8	46,2	10,0	29,1	26,9	75,8
600	16667	17,3	8,2	36,8	31,9	26	72,2	1900	5263	5,4	40,5	1,5	23,2	21,7	76
625	16000	25	18,1	52,0	36,2	33,2	85,7	1925	5195		34,3		18	17	78,7
650	15385	29	27,2	61,5	39,9	42,6	91,4	1950	5128		31,8		15,8	15,9	83,2
675	14815	32,1	37,5	66,2	42,8	50,5	94,2	1975	5063		29,8		15,5	17,1	86,5
700	14286	34,8	45,7	66,6	46,2	56,4	95,2	2000	5000		26,4		15,8	19,3	87,3
725	13793	36,2	53	65,8	47,8	60,8	95,4	2050	4878		22,2		16,4	25,4	86,9
750	13333	36,8	59,5	65,0	47,2	64,4	95,3	2100	4762		17,3		16,6	32,7	88
775	12903	35,3	65,2	63,6	46,7	66,4	94,8	2150	4651		12,1		16,5	34,6	86,2
800	12500	35,8	68,1	62,7	45,7	66,2	93,8	2200	4545		7,9		15,8	33,8	83,9
825	12121	36,5	69	62,0	43,4	64,4	91,3	2250	4444		0,7		13,5	26	81,5
850	11765	34,8	67,8	59,4	40,7	61,6	87,7	2300	4348				13,2	23	80,6
875	11429	33,5	65,2	53,7	37,8	58,6	82,9	2350	4255				11,5	23,3	81,4
900	11111	32,3	61,3	46,6	35,7	55,3	78,5	2400	4167				8,2	22,1	81,5
925	10811	30,7	59	38,3	33,8	50,3	76	2450	4082				4,5	17,6	82,2
950	10526	29,7	55,3	34,0	33,3	45,1	76,5	2500	4000				1	13,5	83,5

Tabelle F 7 Daten der Remissionsmessungen an sonstigen Verbindungen,

m = $\text{SrMn}_2(\text{PO}_4)_2$ (bläufrosa), n = $\text{SrMn}_2(\text{PO}_4)_2$ (gelb), o = $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [132], p = $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 q = $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ r = $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

λ	$\tilde{\nu}$	m)	n)	o)	p)	q)	r)	λ	$\tilde{\nu}$	m)	n)	o)	p)	q)	r)
[nm]	[cm ⁻¹]							[nm]	[cm ⁻¹]						
325	30769	52,5	71,7		30,8	30,4	42,2	975	10256	13,2	30,5		39,3	57,6	58,5
330	30303	51,5	70,8	18,7	26,6	33,3	45,5	1000	10000	12,7	29,8	19,0	42,8	60	61,5
335	29851	50,6	72,5		24	36,8	47,7	1025	9756	12,0	29,2		46,6	62,7	64,3
340	29412	49,8	73,3	19,8	23,9	40,3	50	1050	9524	11,5	28,5	20,6	49,4	64,7	66,4
345	28986	48,8	72,3		25,7	43,4	52,5	1075	9302	10,8	27,9		51,8	66,3	67,6
350	28571	47,6	72,6	30,6	28,8	47,2	55,5	1100	9091	10,2	27,3	21,6	53,5	67,6	68,5
355	28169	46,2	71,3		33,1	56,1	59,1	1125	8889	9,5	27,0		54,7	68,8	68,7
360	27778	44,8	69,2	31,3	37,6	55,6	62,9	1150	8696	9,0	26,5	22,4	55,3	69,6	68,6
365	27397	43,3	68,7		41,5	59,9	66,6	1175	8511	8,3	26,0		55,6	70,2	68,1
370	27027	41,4	68,0	32,2	45,3	64,1	70,2	1200	8333	7,7	25,6	23,2	55,8	70,3	67,3
375	26667	39,5	68,3		50,1	67,4	72,5	1225	8163	7,3	25,2		55,2	70,4	66,4
380	26316	37,8	67,7	34,2	53,4	70,2	74,3	1250	8000	7,0	24,7	23,9	54,4	70,2	65
385	25974	36,5	67,8		56,6	72	75,2	1275	7843	6,3	24,3		53,3	69,5	63,4
390	25641	35,4	67,0	36,2	58,3	73,3	75	1300	7692	5,8	23,5	24,7	51,4	68,5	61,2
395	25316	34,4	66,0		59,2	74	74,1	1325	7547	5,2	22,5		50,2	67,3	58,8
400	25000	33,9	65,2	38,3	59,2	74,1	72,4	1350	7407	4,2	21,6	26,0	48,3	65,9	56,3
405	24691	35,0	63,9		58,6	75,3	69,9	1375	7273	2,4	20,2		45,7	64,2	53,4
410	24390	36,9	63,8		57,7	72,4	66,6	1400	7143	0,4	17,3	28,1	43,7	62,4	50,2
415	24096	36,3	63,8		55,8	70,7	62,3	1425	7018		14,1		43	61,8	48,4
420	23810	34,4	62,0		53,9	68,5	57,1	1450	6897		12,7	30,8	43,6	62,9	50
430	23256	31,7	60,0		47,9	63,2	47,2	1475	6780		11,9		43,7	64,3	54,6
440	22727	30,2	57,0		38,7	57,6	42,7	1500	6667		12,0	32,2	42,7	65	59,9
450	22222	29,2	55,0	45,6	31,6	52,1	40,3	1525	6557		12,0		39,7	64,7	63,6
460	21739	29,0	52,3		27	46,4	36,3	1550	6452		11,7	33,5	36,4	63,5	65,4
470	21277	29,2	50,1		22,9	41,2	30,8	1575	6349		11,3		33,1	62,5	66,3
480	20833	29,4	48,4		18,4	36	25,6	1600	6250		10,8	35,4	30,6	62	66,7
490	20408	29,9	46,8		12,5	32,4	24,3	1625	6154		10,0		28,4	61,8	66,6
500	20000	30,0	45,3	47,8	8,8	30,6	26,4	1650	6061		9,4	37,8	26,3	61,7	65,7
510	19608	30,0	44,0		7,9	30,7	29,7	1675	5970		8,7		24,9	61,5	64,5
520	19231	30,0	43,1		10,3	31,7	32,9	1700	5882		7,9	40,7	24,3	60,8	62,5
530	18868	29,7	41,3		12,2	33,4	35,7	1725	5797		7,0		24,9	60,1	60,2
540	18519	29,0	39,7		14,6	34,7	37,9	1750	5714		6,0	44,0	25,7	59	58,4
550	18182	28,2	38,0	37,0	16	36,3	39,8	1775	5634		5,0		26,2	57,8	56,9
560	17857	27,3	36,5		18,8	38,7	42,9	1800	5556		4,3	47,6	26,5	56,3	55,8
570	17544	26,2	35,0		21,9	42,2	46,6	1825	5479		3,0		26,3	54,9	54,6
580	17241	25,1	33,3		25,5	46	50,6	1850	5405			51,4	26,3	54,3	53,9
590	16949	24,2	31,9		29,4	49,6	54,3	1875	5333				27	55,2	54
600	16667	23,2	30,3	23,8	33,4	53,1	57,6	1900	5263			62,3	31,4	58,4	56,3
625	16000	21,2	27,7		43	61,2	64,1	1925	5195				42,6	63,9	60,7
650	15385	20,2	26,2	16,6	45,1	64,4	66,3	1950	5128			72,8	54	69,5	66,8
675	14815	19,7	25,3		50,7	66,2	66,8	1975	5063				59,4	73,9	72,7
700	14286	19,2	25,3	13,7	51	66,5	65,7	2000	5000			73,0	57,7	75,8	77
725	13793	18,7	25,7		50	66	63,6	2050	4878			73,0	49,8	74,8	81,3
750	13333	18,4	26,8	12,6	47,6	64,5	60,3	2100	4762			74,6	44	71,2	81,8
775	12903	18,0	27,7		43,5	61,8	55,8	2150	4651			76,8	38,7	67	82,4
800	12500	17,5	28,9	12,6	38,9	58,6	51,7	2200	4545			79,2	38,4	64,5	81,5
825	12121	16,9	29,8		34,9	54,9	47,8	2250	4444			84,6	39,6	63	77,3
850	11765	16,4	30,7	13,4	32,3	52,4	45,9	2300	4348			89,2	45,9	65	73,6
875	11429	15,7	31,3		31,2	51,1	46,2	2350	4255			95,2	55,3	68,8	74,3
900	11111	15,2	31,5	14,9	32,5	51,3	48,3	2400	4167				65,6	71,7	75,3
925	10811	14,5	31,5		34,7	52,9	51,4	2450	4082				70,8	73,1	74,7
950	10526	13,8	31,0	16,9	35,4	55,1	54,7	2500	4000				70	73,4	73,9

Anhang G: Anisotrope Auslenkungsparameter neuer Phasen

Tabelle G 1 Anisotrope Auslenkungsparameter von $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$.

Atom	$U_{11}/10^4 \text{ pm}^2$	$U_{22}/10^4 \text{ pm}^2$	$U_{33}/10^4 \text{ pm}^2$	$U_{23}/10^4 \text{ pm}^2$	$U_{13}/10^4 \text{ pm}^2$	$U_{12}/10^4 \text{ pm}^2$
Mg1	0,0185(2)	0,0075(2)	0,0068(2)	0,0004(1)	0,0005(1)	0,0034(1)
Cr1	0,0185(2)	0,0075(2)	0,0068(2)	0,0004(1)	0,0005(1)	0,0034(1)
Mg2	0,0078(2)	0,0085(2)	0,0153(2)	0,0039(1)	0,0021(1)	0,00114(9)
Cr2	0,0078(2)	0,0085(2)	0,0153(2)	0,0039(1)	0,0021(1)	0,00114(9)
P	0,0087(2)	0,0060(1)	0,0060(1)	-0,0001(1)	0,0001(1)	-0,00050(1)
O4	0,0084(4)	0,0096(4)	0,0112(4)	0,0014(3)	0,0007(3)	0,0008(3)
O5	0,0094(4)	0,0102(4)	0,0069(4)	0,0005(3)	-0,0008(3)	0,0008(3)
O6	0,0142(4)	0,0074(4)	0,0080(4)	-0,0010(3)	0,0011(3)	0,0007(3)
O7	0,0196(5)	0,0070(4)	0,0125(4)	-0,0013(3)	-0,0018(4)	0,0037(4)

Tabelle G 2 Anisotrope Auslenkungsparameter von $\text{Mg}_{3,75}\text{Cr}_{2,25}(\text{PO}_4)_4$.

Atom	$U_{11}/10^4 \text{ pm}^2$	$U_{22}/10^4 \text{ pm}^2$	$U_{33}/10^4 \text{ pm}^2$	$U_{23}/10^4 \text{ pm}^2$	$U_{13}/10^4 \text{ pm}^2$	$U_{12}/10^4 \text{ pm}^2$
Mg1	0,0086(5)	0,0096(5)	0,0117(5)	-0,0019(3)	0,0040(3)	-0,0009(3)
Cr1	0,0086(5)	0,0096(5)	0,0117(5)	-0,0019(3)	0,0040(3)	-0,0009(3)
Mg2	0,0102(5)	0,0119(5)	0,0102(5)	0,0004(4)	0,0037(4)	-0,0020(4)
Cr2	0,0102(5)	0,0119(5)	0,0102(5)	0,0004(4)	0,0037(4)	-0,0020(4)
Mg3	0,0142(3)	0,0085(3)	0,0096(2)	-0,0011(2)	0,0064(2)	-0,0011(2)
Cr3	0,0142(3)	0,0085(3)	0,0096(2)	-0,0011(2)	0,0064(2)	-0,0011(2)
P1	0,0098(4)	0,0082(3)	0,0081(3)	0,0007(3)	0,0022(3)	0,0007(3)
P2	0,0079(4)	0,0079(3)	0,0092(3)	-0,0001(3)	0,0026(3)	0,0007(3)
O23	0,0090(10)	0,0110(10)	0,0137(10)	0,0011(8)	0,0026(8)	0,0021(8)
O11	0,0137(11)	0,0076(10)	0,0156(10)	0,0000(8)	0,0027(8)	0,0006(8)
O21	0,0101(10)	0,0102(10)	0,0125(10)	0,0013(8)	0,0033(8)	0,0001(8)
O12	0,0129(11)	0,0112(10)	0,0102(9)	0,0012(8)	0,0027(8)	-0,0010(8)
O13	0,0117(11)	0,0208(12)	0,0152(10)	-0,0013(9)	0,0062(9)	0,0056(9)
O22	0,0197(12)	0,0123(10)	0,0120(10)	-0,0025(8)	0,0068(9)	0,0000(9)
O24	0,0090(10)	0,0099(10)	0,0140(10)	0,0005(8)	0,0022(8)	-0,0008(8)
O14	0,0112(10)	0,0128(10)	0,0109(9)	-0,0016(8)	-0,0004(8)	0,0000(8)

Tabelle G 3 Anisotrope Auslenkungsparameter von $\text{Ca}_2\text{Cr}_4(\text{PO}_4)_4$.

Atom	$U_{11}/10^4 \text{ pm}^2$	$U_{22}/10^4 \text{ pm}^2$	$U_{33}/10^4 \text{ pm}^2$	$U_{23}/10^4 \text{ pm}^2$	$U_{13}/10^4 \text{ pm}^2$	$U_{12}/10^4 \text{ pm}^2$
Ca1	0,0163(4)	0,0229(4)	0,0140(4)	0,0041(3)	0,0091(3)	0,0025(3)
Cr1	0,0154(4)	0,0275(5)	0,0155(5)	0,000	0,0057(4)	0,000
Cr2	0,0311(5)	0,0077(4)	0,0131(5)	0,0011(3)	0,0153(4)	0,0026(3)
Cr3	0,0132(3)	0,0174(3)	0,142(4)	-0,0018(2)	0,0071(3)	-0,0038(2)
P1	0,0139(4)	0,0091(4)	0,0099(5)	-0,0013(3)	0,0072(4)	-0,0017(3)
P2	0,0124(4)	0,0163(5)	0,0178(6)	-0,0037(4)	0,0080(4)	-0,0036(3)
O1	0,019(1)	0,024(1)	0,019(2)	-0,006(1)	0,013(1)	-0,003(1)
O2	0,020(1)	0,017(1)	0,0102(1)	-0,002(1)	0,009(1)	-0,000(1)
O3	0,019(1)	0,010(1)	0,014(2)	0,0018(9)	0,009(1)	-0,001(1)
O4	0,022(1)	0,010(1)	0,013(2)	-0,0017(9)	0,011(1)	-0,004(1)
O5	0,025(2)	0,019(2)	0,069(3)	0,001(2)	0,022(2)	-0,004(1)
O6	0,049(2)	0,039(2)	0,024(2)	0,014(2)	0,012(2)	0,01(2)
O7	0,022(2)	0,077(3)	0,023(2)	-0,009(2)	0,015(2)	-0,021(2)
O8	0,018(2)	0,059(3)	0,030(2)	-0,007(2)	0,005(2)	0,002(2)

Tabelle G 4 Anisotrope Auslenkungsparameter von CaCrP_2O_7 .

Atom	$U_{11}/10^4 \text{ pm}^2$	$U_{22}/10^4 \text{ pm}^2$	$U_{33}/10^4 \text{ pm}^2$	$U_{23}/10^4 \text{ pm}^2$	$U_{13}/10^4 \text{ pm}^2$	$U_{12}/10^4 \text{ pm}^2$
Ca	0,0115(2)	0,0095(2)	0,0164(2)	-0,0037(1)	0,0026(1)	-0,0045(1)
Cr	0,0083(1)	0,0091(1)	0,0143(2)	-0,0005(1)	-0,0008(1)	-0,0033(1)
P1	0,0073(2)	0,0063(2)	0,0115(2)	-0,0009(2)	-0,0005(2)	-0,0025(2)
P2	0,0096(2)	0,0074(2)	0,0101(2)	-0,0014(2)	-0,0009(2)	-0,0020(2)
O1	0,0148(7)	0,0141(6)	0,0122(6)	-0,0042(5)	0,0009(5)	-0,0078(5)
O2	0,0123(6)	0,0115(6)	0,0180(7)	-0,0060(5)	0,0042(5)	-0,0049(5)
O3	0,0116(6)	0,0088(6)	0,0274(9)	0,0061(6)	-0,0059(6)	-0,0036(5)
O4	0,0107(6)	0,0101(6)	0,0147(6)	-0,0008(5)	0,0009(5)	-0,0057(5)
O5	0,0130(7)	0,0086(6)	0,0182(7)	-0,0013(5)	0,0024(6)	-0,0004(5)
O6	0,0147(7)	0,0132(6)	0,0149(7)	-0,0042(5)	-0,0009(5)	-0,0072(5)
O7	0,0164(7)	0,0138(6)	0,0106(6)	0,0003(5)	-0,0022(5)	-0,0050(6)

Tabelle G 5 Anisotrope Auslenkungsparameter von SrCrP_2O_7 .

Atom	$U_{11} / 10^4 \text{ pm}^2$	$U_{22} / 10^4 \text{ pm}^2$	$U_{33} / 10^4 \text{ pm}^2$	$U_{23} / 10^4 \text{ pm}^2$	$U_{13} / 10^4 \text{ pm}^2$	$U_{12} / 10^4 \text{ pm}^2$
Sr1	0,0061(2)	0,0107(2)	0,0102(2)	0,00059(9)	-0,00037(12)	-0,00009(9)
Cr1	0,0075(4)	0,0078(3)	0,0086(3)	-0,0004(2)	-0,0021(2)	0,0010(2)
P1	0,0050(5)	0,0077(4)	0,0080(3)	-0,0001(2)	-0,0004(3)	0,0002(3)
P2	0,0057(5)	0,0085(4)	0,0064(4)	0,0004(3)	-0,0001(3)	0,0002(3)
O1	0,0123(15)	0,0079(10)	0,0137(10)	-0,0003(8)	-0,0006(9)	0,0000(8)
O2	0,0127(14)	0,0089(10)	0,0113(9)	0,0006(8)	-0,0038(8)	-0,0001(8)
O3	0,0089(13)	0,0124(10)	0,0087(9)	0,0004(8)	0,0004(8)	-0,0023(8)
O4	0,0128(14)	0,0101(10)	0,0099(10)	0,0008(8)	0,0008(9)	-0,0003(8)
O5	0,0070(14)	0,0155(11)	0,0170(10)	-0,0006(8)	-0,0032(9)	-0,0001(8)
O6	0,0054(15)	0,0139(11)	0,0116(10)	-0,0008(8)	0,0002(8)	-0,0011(8)
O7	0,0099(14)	0,0169(11)	0,0071(10)	-0,0003(8)	0,0010(8)	-0,0013(9)

Tabelle G 6 Anisotrope Auslenkungsparameter von BaCrP_2O_7 ,
(O1, O2 und O4 wurden nicht anisotrop verfeinert).

Atom	$U_{11} / 10^4 \text{ pm}^2$	$U_{22} / 10^4 \text{ pm}^2$	$U_{33} / 10^4 \text{ pm}^2$	$U_{23} / 10^4 \text{ pm}^2$	$U_{13} / 10^4 \text{ pm}^2$	$U_{12} / 10^4 \text{ pm}^2$
Ba	0,0139(9)	0,0112(8)	0,0066(7)	0,0014(4)	0,0007(4)	-0,0017(5)
Cr	0,010(2)	0,016(2)	0,0040(2)	0,002(1)	0,001(1)	-0,002(1)
P1	0,013(3)	0,010(2)	0,001(2)	0,001(2)	-0,000(2)	-0,000(2)
P2	0,014(3)	0,013(3)	0,001(2)	-0,001(2)	-0,002(2)	0,001(2)
O3	0,016(9)	0,010(7)	0,005(6)	-0,001(5)	0,002(6)	0,003(6)
O5	0,012(9)	0,016(8)	0,018(8)	0,004(7)	0,000(6)	-0,001(6)
O6	0,02(1)	0,021(9)	0,010(7)	0,008(7)	0,009(6)	0,010(7)
O7	0,02(1)	0,016(9)	0,02(1)	-0,006(7)	-0,009(8)	-0,002(7)

Tabelle G 7 Anisotrope Auslenkungsparameter von SrNiP_2O_7 .

Atom	$U_{11} / 10^4 \text{ pm}^2$	$U_{22} / 10^4 \text{ pm}^2$	$U_{33} / 10^4 \text{ pm}^2$	$U_{23} / 10^4 \text{ pm}^2$	$U_{13} / 10^4 \text{ pm}^2$	$U_{12} / 10^4 \text{ pm}^2$
Sr1	0,0063(2)	0,0070(2)	0,0104(2)	0,0011(1)	-0,0005(1)	-0,00033(9)
Ni1	0,0067(3)	0,0050(3)	0,0071(3)	-0,0002(1)	-0,0007(2)	0,0005(1)
P1	0,0050(4)	0,0044(4)	0,0062(5)	-0,0001(3)	-0,0006(3)	0,0002(3)
P2	0,0056(4)	0,0051(4)	0,0065(5)	0,0005(3)	-0,0003(3)	0,0000(3)
O1	0,011(1)	0,007(1)	0,007(1)	-0,0005(8)	0,0034(9)	-0,0004(8)
O2	0,010(1)	0,006(1)	0,014(1)	0,0021(9)	-0,0040(9)	-0,0006(9)
O3	0,011(1)	0,009(1)	0,003(1)	0,0003(9)	0,0033(9)	-0,0013(9)
O4	0,015(1)	0,007(1)	0,005(1)	-0,0013(8)	0,0031(9)	-0,0013(9)
O5	0,007(1)	0,011(1)	0,018(2)	-0,001(1)	-0,005(1)	0,0008(9)
O6	0,006(1)	0,010(1)	0,009(1)	-0,0003(9)	-0,0006(9)	-0,0012(8)
O7	0,009(1)	0,014(1)	0,004(1)	-0,0001(9)	0,0038(9)	-0,0021(9)

Tabelle G 8 Anisotrope Auslenkungsparameter von $\text{SrNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

Atom	$U_{11} / 10^4 \text{ pm}^2$	$U_{22} / 10^4 \text{ pm}^2$	$U_{33} / 10^4 \text{ pm}^2$	$U_{23} / 10^4 \text{ pm}^2$	$U_{13} / 10^4 \text{ pm}^2$	$U_{12} / 10^4 \text{ pm}^2$
Sr1	0,0061(2)	0,0080(2)	0,0075(2)	0,0003(1)	0,0032(1)	0,0001(1)
Ni1	0,0045(2)	0,0046(2)	0,0050(2)	0,0001(1)	0,0012(1)	0,0002(1)
Ni2	0,0044(2)	0,0037(2)	0,0045(2)	0,0001(2)	0,0011(2)	0,0001(2)
P1	0,0037(3)	0,0034(3)	0,0036(3)	0,0004(2)	0,0007(2)	0,0002(2)
P2	0,0029(3)	0,0044(3)	0,0039(3)	0,0002(2)	0,0005(2)	-0,0001(2)
O1	0,0040(8)	0,0096(9)	0,0081(8)	0,0026(7)	0,0025(7)	0,0014(7)
O2	0,0073(8)	0,0039(8)	0,0043(7)	0,0003(6)	-0,0013(6)	0,0003(7)
O3	0,0064(8)	0,0045(8)	0,0075(8)	-0,0013(7)	0,0034(7)	0,0001(7)
O4	0,0057(8)	0,0051(8)	0,0096(8)	0,0012(7)	0,0028(7)	-0,0019(7)
O5	0,0076(8)	0,0071(9)	0,0065(8)	-0,0027(7)	0,0034(7)	-0,0009(7)
O6	0,0061(8)	0,0059(8)	0,0039(7)	-0,0012(7)	0,0004(6)	-0,0012(7)
O7	0,0075(8)	0,0054(8)	0,0068(8)	0,0015(7)	0,0027(7)	0,0004(7)

Tabelle G 9 Anisotrope Auslenkungsparameter von $\text{SrMn}_2(\text{PO}_4)_2$.

Atom	$U_{11} / 10^4 \text{ pm}^2$	$U_{22} / 10^4 \text{ pm}^2$	$U_{33} / 10^4 \text{ pm}^2$	$U_{23} / 10^4 \text{ pm}^2$	$U_{13} / 10^4 \text{ pm}^2$	$U_{12} / 10^4 \text{ pm}^2$
Sr1	0,0120 (3)	0,0131 (3)	0,0272 (4)	-0,00214 (19)	0,0016 (2)	0,0105 (3)
Sr2	0,0257 (3)	0,0184 (3)	0,0132 (3)	-0,0095 (2)	-0,0052 (2)	0,0096 (3)
Mn1	0,0137 (4)	0,0125 (4)	0,0147 (4)	-0,0043 (3)	-0,0007 (3)	0,0071 (4)
Mn2	0,0122 (4)	0,0133 (4)	0,0118 (4)	-0,0048 (3)	0,0001 (3)	0,0056 (4)
Mn3	0,0136 (4)	0,0156 (4)	0,0134 (4)	-0,0039 (3)	-0,0011 (3)	0,0082 (4)
Mn4	0,0185 (5)	0,0152 (5)	0,0134 (4)	-0,0007 (4)	-0,0064 (4)	0,0055 (4)
P1	0,0125 (6)	0,0113 (7)	0,0097 (7)	-0,0051 (5)	-0,0017 (5)	0,0056 (6)
P2	0,0095 (6)	0,0114 (7)	0,0101 (6)	-0,0024 (5)	-0,0015 (5)	0,0054 (6)
P3	0,0116 (6)	0,0121 (7)	0,0098 (7)	-0,0040 (5)	-0,0026 (5)	0,0054 (6)
P4	0,0093 (6)	0,0124 (7)	0,0116 (7)	-0,0029 (5)	0,0000 (5)	0,0068 (6)
O11	0,091 (6)	0,013 (3)	0,034 (4)	-0,003 (3)	0,033 (4)	0,011 (3)
O12	0,013 (2)	0,033 (3)	0,028 (3)	-0,007 (2)	-0,002 (2)	0,002 (3)
O13	0,027 (3)	0,012 (2)	0,011 (2)	-0,0063 (19)	0,0022 (19)	0,0052 (18)
O14	0,043 (4)	0,026 (3)	0,011 (2)	0,015 (3)	-0,008 (2)	0,002 (2)
O21	0,011 (2)	0,018 (2)	0,019 (2)	-0,0027 (17)	-0,0026 (17)	0,007 (2)
O22	0,017 (2)	0,028 (3)	0,017 (2)	-0,001 (2)	-0,0002 (18)	0,015 (2)
O23	0,017 (2)	0,014 (2)	0,018 (2)	-0,0028 (17)	0,0001 (18)	0,009 (2)
O24	0,012 (2)	0,013 (2)	0,017 (2)	0,0001 (16)	-0,0021 (16)	0,0089 (18)
O31	0,020 (2)	0,016 (2)	0,017 (2)	-0,0098 (18)	-0,0061 (18)	0,0066 (19)
O32	0,012 (2)	0,018 (2)	0,015 (2)	-0,0021 (16)	-0,0005 (16)	0,0079 (19)
O33	0,019 (2)	0,015 (2)	0,018 (2)	0,0017 (18)	-0,0060 (18)	0,008 (2)
O34	0,012 (2)	0,018 (2)	0,014 (2)	-0,0030 (16)	-0,0006 (16)	0,0094 (18)
O41	0,033 (3)	0,033 (3)	0,017 (3)	0,005 (3)	0,005 (2)	0,009 (2)
O42	0,012 (2)	0,027 (3)	0,030 (3)	-0,0030 (18)	0,0009 (18)	0,023 (2)
O43	0,012 (2)	0,026 (3)	0,023 (2)	0,0008 (18)	-0,0022 (18)	0,017 (2)
O44	0,024 (3)	0,014 (2)	0,030 (3)	-0,0073 (19)	-0,007 (2)	0,014 (2)

Anhang H: CAMMAG – Beispiele der Eingabefiles

1. Beispiele der Eingabe-Files für eine CAMMAG-Rechnung mit "isotroper Wechselwirkung" anhand von SrNiP_2O_7

a) SETUP-File

Befehlszeilen:	Kommentare:
TITL SrNiP2O7 [NiO5]	Titelzeile
CELL 5.266,8.272,12.616,90.0,90.27,90.0	Gitterkonstanten von SrNiP_2O_7
CONF 2 8	Elektronenkonfiguration $3d^8$ (2 = d - Elek.)
BASE 3F 3P 1G 1D 1S	kompletter Basissatz für $3d^8$
NI1 0.3126,0.6472,0.6130	Atomkoordinaten x/a y/b und z/c von Zentralteilchen und Liganden des Koordinationspolyeders $[\text{NiO}_5]$
O5 0.1802,0.8607,0.6519	
O3 0.3271,0.4034,0.6017	
O1 0.0975,0.6665,0.4780	
O4 0.6950,0.6801,0.5909	
O7 0.4465,0.6229,0.7668	
XREF 5 1 2	Festlegung des molekularen Koordinatensystems für $[\text{NiO}_5]$: die z-Achse ist parallel zum Vektor von Atom 5 (O4) nach Atom 1 (Ni1) aus der Atomliste. Die y-Achse steht senkrecht auf der durch die Atome 5 (O4), 1 (Ni1) und 2 (O5) aufgespannten Ebene. Die x-Achse steht senkrecht auf der z- und der y-Achse und bildet ein Rechtssystem.
MULT 1	Parameter zur Symmetriebeschreibung: 1 = azentrisch, 2 = zentrisch (Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle Chromophore azentrisch gerechnet).
LGND 1 2 1 5	Definition des atomaren Koordinatensystems für jeden Liganden. Ligand 1 ist Atom 2 (O5) aus der Liste. Die z-Achse des Ligandenkoordinatensystems zeigt auf Atom 1 (Ni1). Die y-Achse liegt senkrecht zur durch die Atome 2 (O5), 1 (Ni1) und 5 (O4) aufgespannten Ebene. Die x-Achse steht senkrecht auf der y- und der z-Achse.
LGND 2 3 1 5	
LGND 3 4 1 5	
LGND 4 5 1 2	
LGND 5 6 1 5	
END	Ende des Eingabefiles

b) Run-File

Befehlszeilen:	Kommentare:
TITL SrNiP2O7 [NiO5]	Titelzeile
CALC 2	Das Programm berechnet Eigenwerte, Eigenvektoren und magnetische Suszeptibilitäten.
LATT 1	monoklines Kristallsystem
B 896	Racah-Parameter B und C (in cm^{-1} , für alle Rechnungen galt hier: $C / B = 4,5$)
C 4034	
ZETA 523	Spin-Bahn-Kopplungskonstante ζ (gegenüber dem Wert für das gasförmige Ion bereits mit dem Stevens-Orbital-Reduktionsfaktor verkleinert).
LIST 1 1 0 0 0 0 1 1 0 0 0	Bestimmt den Umfang des Ausgabe-Files
K 0.83	Stevens-Orbital-Reduktionsfaktor (in cm^{-1} , hat keinen Einfluß auf den Wert von ζ)
ESIG 1 5000	e_{σ} , $e_{\pi,x}$, $e_{\pi,y}$ für alle Liganden. In allen hier durchgeführten Rechnungen wird nur $e_{\sigma}(\text{Ligand1}) = e_{\sigma,\text{max}}$ unabhängig variiert. Die anderen Werte sind durch die Befehlszeilen LINK mit $e_{\sigma,\text{max}}$ verknüpft.
EPIX 1 0	
EPIY 1 0	
ESIG 2 0	
EPIX 2 0	
EPIY 2 0	
ESIG 3 0	
EPIX 3 0	
EPIY 3 0	
ESIG 4 0	
EPIX 4 0	
EPIY 4 0	
ESIG 5 0	
EPIX 5 0	
EPIY 5 0	
LINK 9 8 0.250	
LINK 10 8 0.250	
LINK 13 8 0.857	
LINK 14 8 0.214	
LINK 15 8 0.214	
LINK 18 8 0.807	
LINK 19 8 0.202	
LINK 20 8 0.202	
LINK 23 8 0.798	
LINK 24 8 0.200	
LINK 25 8 0.200	
LINK 28 8 0.763	
LINK 29 8 0.191	
LINK 30 8 0.191	
TEMP 300 250 200 150 100 77 50 25	Temperaturen, für die magnetische Suszeptibilitäten berechnet werden
END	Ende des Eingabefiles

2. Beispiele der Eingabe-Files für eine CAMMAG-Rechnung mit "anisotroper Wechselwirkung" anhand von SrNiP_2O_7

Für die anisotropen Rechnungen sind einige zusätzliche Parameterisierungen notwendig (Fettdruck). Ausschließlich diese sind hier kommentiert.

a) SETUP-File

Befehlszeilen:	Kommentare:
TITL SrNiP2O7 [NiO5]	
CELL 5.266,8.272,12.616,90.0,90.27,90.0	
CONF 2 8	
BASE 3F 3P 1G 1D 1S	
Ni1 0.31263,0.64722,0.61303	Atomkoordinaten x/a y/b und z/c der Atome in der zweiten Koordinationssphäre um das Zentralteilchen. Diese werden zur Definition des Ligandenkoodinatensystems benötigt.
O5 0.18020,0.86070,0.65190	
P25 0.25140,1.03750,0.66310	
O3 0.32710,0.40340,0.60170	
P13 0.18860,0.30370,0.51760	
O1 0.09750,0.66650,0.47800	
P11 -0.18860,0.69630,0.48240	
O4 0.69500,0.68010,0.59090	
P14 0.81140,0.69630,0.48240	
O7 0.44650,0.62290,0.76680	
P27 0.24860,0.53750,0.83690	
XREF 8 1 2	
MULT 1	
LGND 1 2 1 3	Mit Hilfe der Atome 3, 5, 7, 9 und 11 wird das Koodinatensystem und damit auch die Lage der p-Orbitale der Liganden definiert. Das p_y -Orbital liegt senkrecht zur Ebene, die durch die Atome 2 (O5), 1 (Ni1) und 3 (P25) festgelegt wird. Das p_x -Orbital liegt dazu senkrecht in der beschriebenen Ebene.
LGND 2 4 1 5	
LGND 3 6 1 7	
LGND 4 8 1 9	
LGND 5 10 1 11	
END	Ende des Eingabefiles

b) Run-File

Befehlszeilen:	Kommentare:
TITL SrNiP2O7 [NiO5]	
CALC 2	
LATT 1	
B 896	
C 4034	
ZETA 523	
LIST 1 1 0 0 0 0 1 1 0 0 0	
K 0.83	
ESIG 1 5000	
EPIX 1 0	
EPIY 1 0	
ESIG 2 0	
EPIX 2 0	
EPIY 2 0	
ESIG 3 0	
EPIX 3 0	
EPIY 3 0	
ESIG 4 0	
EPIX 4 0	
EPIY 4 0	
ESIG 5 0	
EPIX 5 0	
EPIY 5 0	
LINK 9 8 0.000	Entsprechend der Koordinationszahl des Liganden fallen Wechselwirkungen $e_{\pi,x}$ oder $e_{\pi,y}$ weg. Ligand 1 (C.N. = 3) besitzt keine Wechselwirkung $e_{\pi,x}$ (LINK 9 8 0.000), Ligand 4 (C.N. = 4) besitzt keine π -Wechselwirkungen (LINK 24 8 0.000 , LINK 25 8 0.000).
LINK 10 8 0.250	
LINK 13 8 0.857	
LINK 14 8 0.000	
LINK 15 8 0.214	
LINK 18 8 0.807	
LINK 19 8 0.000	
LINK 20 8 0.202	
LINK 23 8 0.798	
LINK 24 8 0.000	
LINK 25 8 0.000	
LINK 28 8 0.763	
LINK 29 8 0.000	
LINK 30 8 0.000	
TEMP 300 250 200 150 100 77 50 25	
END	

Anhang I: Iso- und anisotrope Simulationen der Spektren

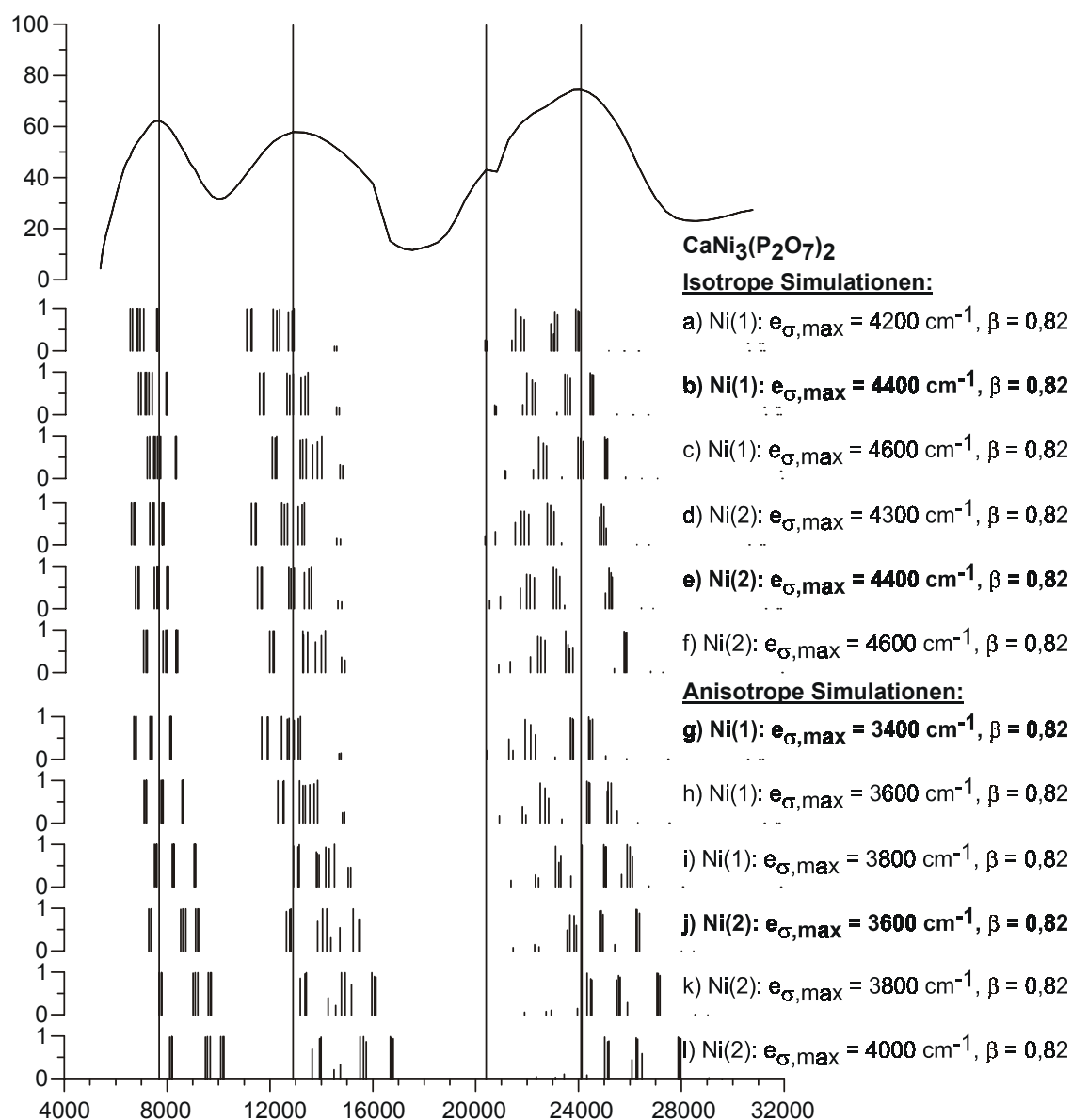


Abbildung I 1 Isotrope und anisotrope Simulation des Remissionsspektrums von CaNi₃(P₂O₇)₂.

Tabelle I 1 Berücksichtigung der e_{π} -Wechselwirkungsenergien der Sauerstoffliganden in $\text{CaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ bei „anisotroper“ Simulation.

[Ni1O₆]	O2^[3]	O3^[3]	O3^[3]	O1^[3]	O5^[3]	O6^[4]
$e_{\pi,x} / \text{cm}^{-1}$	0	0	0	0	0	0
$e_{\pi,y} / \text{cm}^{-1}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	0
[Ni2O₆]	O2^[3]	O2^[3]	O7^[3]	O7^[3]	O6^[4]	O6^[4]
$e_{\pi,x} / \text{cm}^{-1}$	0	0	0	0	0	0
$e_{\pi,y} / \text{cm}^{-1}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	0	0

Die Zahlen hinter den Liganden kennzeichnen deren Koordination.

Tabelle I 2 Übersicht zur Parametrisierung der Energieniveaus von Ni^{2+} in $\text{CaNi}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

Simulation	Chromophor	$e_{\sigma,\text{max}} / \text{cm}^{-1}$	$e_{\pi,x} / \text{cm}^{-1}$	$e_{\pi,y} / \text{cm}^{-1}$	B / cm^{-1}	C / cm^{-1}	ζ / cm^{-1}	β
[a/i]¹⁾								
a) i	[Ni1O ₆]	4200	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	886	3986	517	0,82
b) i	[Ni1O ₆]	4400	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	886	3986	517	0,82
c) i	[Ni1O ₆]	4600	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	886	3986	517	0,82
d) i	[Ni2O ₆]	4300	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	886	3986	517	0,82
e) i	[Ni2O ₆]	4400	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	886	3986	517	0,82
f) i	[Ni2O ₆]	4600	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	886	3986	517	0,82
g) a	[Ni1O ₆]	3400	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
h) a	[Ni1O ₆]	3600	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
i) a	[Ni1O ₆]	3800	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
j) a	[Ni2O ₆]	3600	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
k) a	[Ni2O ₆]	3800	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
l) a	[Ni2O ₆]	4000	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82

Die grau unterlegten Zellen kennzeichnen die mit dem Spektrum am besten übereinstimmenden Simulationen.

¹⁾ a = „anisotrope“ Modellrechnung, i = „isotrope“ Modellrechnung.

²⁾ siehe Tabelle I 1.

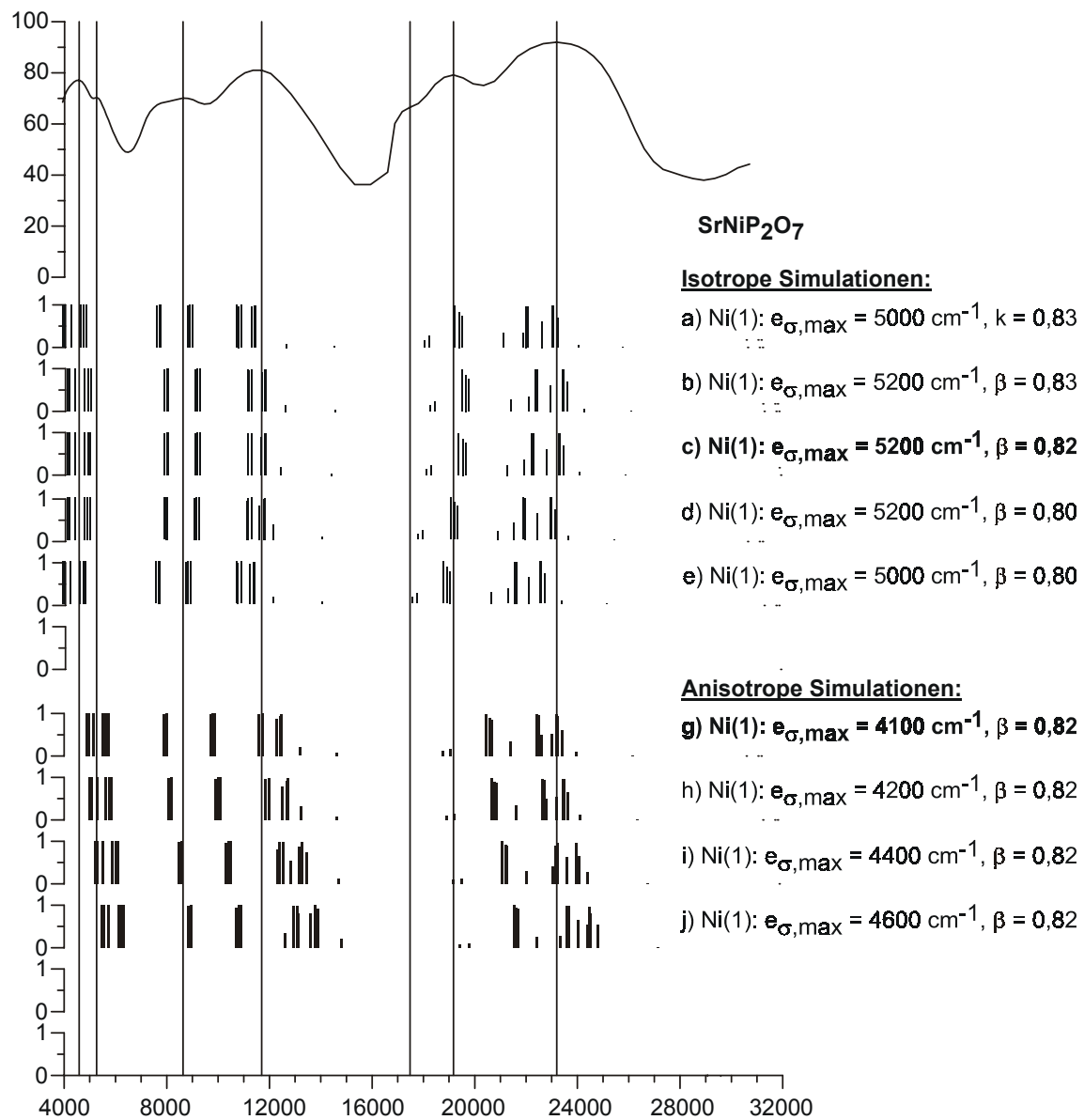


Abbildung I 2 Isotrope und anisotrope Simulation des Remissionsspektrums von SrNiP_2O_7 .

Tabelle I 3 Berücksichtigung der e_π -Wechselwirkungsenergien der Sauerstoffliganden in SrNiP_2O_7 bei „anisotroper“ Simulation.

$[\text{Ni}1\text{O}_5]^{(1)}$	$\text{O}5^{(3)}$	$\text{O}3^{(4)}$	$\text{O}1^{(4)}$	$\text{O}4^{(4)}$	$\text{O}7^{(4)}$
$e_{\pi,x} / \text{cm}^{-1}$	0	0	0	0	0
$e_{\pi,y} / \text{cm}^{-1}$	$0,25 \cdot e_\sigma$	$0,25 \cdot e_\sigma$	$0,25 \cdot e_\sigma$	0	0

Die Zahlen hinter den Liganden kennzeichnen deren Koordination.

Tabelle I 4 Übersicht zur Parametrisierung der Energieniveaus von Ni^{2+} in SrNiP_2O_7 .

Simulation [a/i] ¹⁾	Chromophor	$e_{\sigma,\text{max}} / \text{cm}^{-1}$	$e_{\pi,x} / \text{cm}^{-1}$	$e_{\pi,y} / \text{cm}^{-1}$	B / cm^{-1}	C / cm^{-1}	ζ / cm^{-1}	β
a) i	$[\text{Ni}1\text{O}_5]$	5000	$0,25 \cdot e_\sigma$	$0,25 \cdot e_\sigma$	896	4034	523	0,83
b) i	$[\text{Ni}1\text{O}_5]$	5200	$0,25 \cdot e_\sigma$	$0,25 \cdot e_\sigma$	896	4034	523	0,83
c) i	$[\text{Ni}1\text{O}_5]$	5200	$0,25 \cdot e_\sigma$	$0,25 \cdot e_\sigma$	886	3986	517	0,82
d) i	$[\text{Ni}1\text{O}_5]$	5200	$0,25 \cdot e_\sigma$	$0,25 \cdot e_\sigma$	864	3888	504	0,80
e) i	$[\text{Ni}1\text{O}_5]$	5000	$0,25 \cdot e_\sigma$	$0,25 \cdot e_\sigma$	864	3888	504	0,80
g) a	$[\text{Ni}1\text{O}_5]$	4100	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
h) a	$[\text{Ni}1\text{O}_5]$	4200	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
i) a	$[\text{Ni}1\text{O}_5]$	4400	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
j) a	$[\text{Ni}1\text{O}_5]$	4600	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82

Die grau unterlegten Zellen kennzeichnen die mit dem Spektrum am besten übereinstimmenden Simulationen.

¹⁾ a = „anisotrope“ Modellrechnung, i = „isotrope“ Modellrechnung.

²⁾ siehe Tabelle I 3.

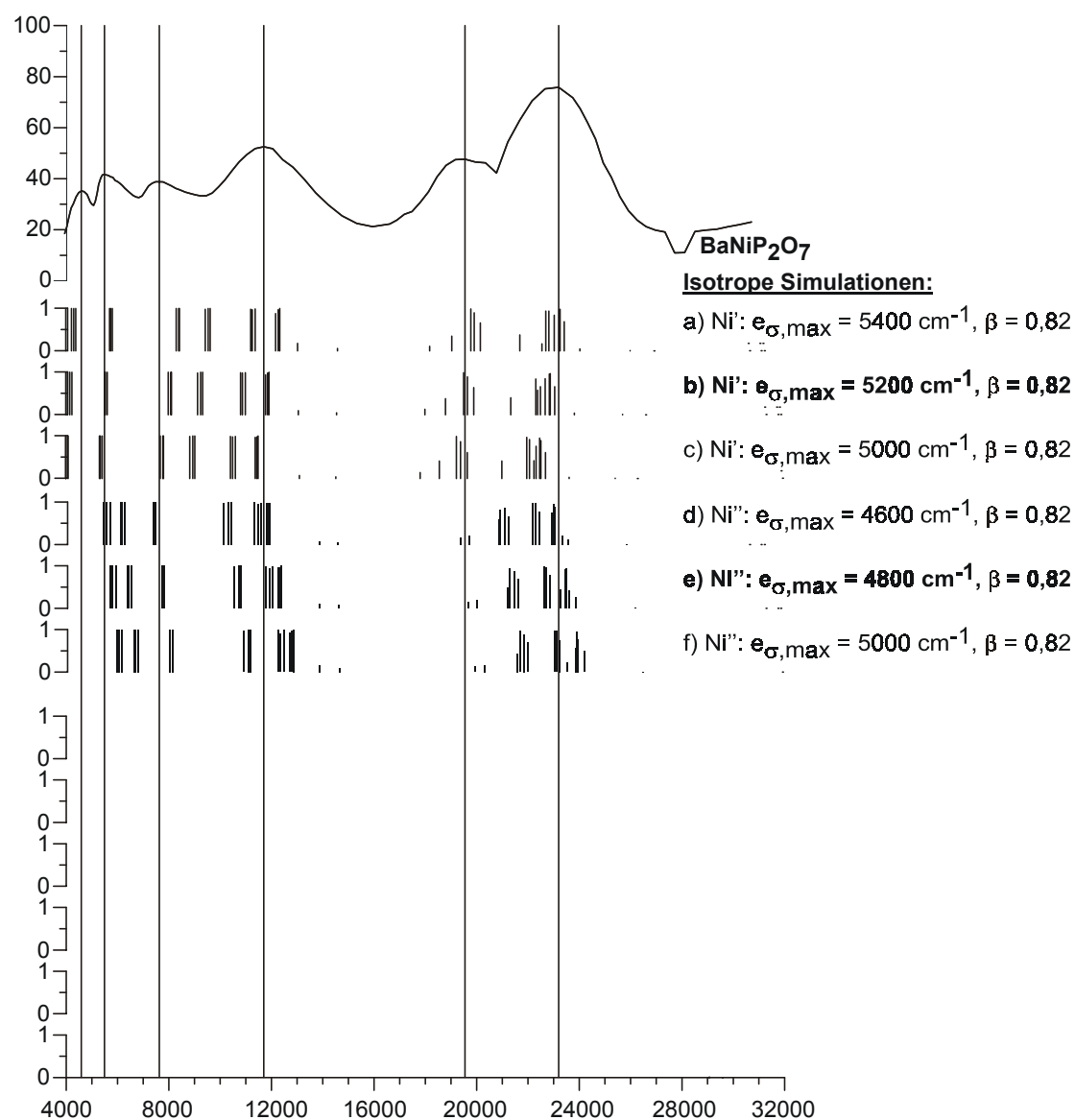


Abbildung I 3 Isotrope und anisotrope Simulation des Remissionsspektrums von BaNiP_2O_7 .

Tabelle I 5 Übersicht zur Parametrisierung der Energieniveaus von Ni^{2+} in BaNiP_2O_7 .

Simulation [a/i] ¹⁾	Chromophor	$e_{\sigma,\text{max}}/\text{cm}^{-1}$	$e_{\pi,x}/\text{cm}^{-1}$	$e_{\pi,y}/\text{cm}^{-1}$	B/cm^{-1}	C/cm^{-1}	ζ/cm^{-1}	β
a) i	$[\text{Ni}'\text{O}_5]^{3)}$	5400	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	886	3986	517	0,82
b) i	$[\text{Ni}'\text{O}_5]^{3)}$	5200	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	886	3986	517	0,82
c) i	$[\text{Ni}'\text{O}_5]^{3)}$	5000	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	886	3986	517	0,82
d) i	$[\text{Ni}''\text{O}_6]^{3)}$	4600	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	886	3986	517	0,82
e) i	$[\text{Ni}''\text{O}_6]^{3)}$	4800	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	886	3986	517	0,82
f) i	$[\text{Ni}''\text{O}_6]^{3)}$	5000	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	886	3986	517	0,82

Die grau unterlegten Zellen kennzeichnen die mit dem Spektrum am besten übereinstimmenden Simulationen.

¹⁾ a = „anisotrope“ Modellrechnung, i = „isotrope“ Modellrechnung.

³⁾ $[\text{Ni}'\text{O}_5]$ und $[\text{Ni}''\text{O}_6]$ sind Splitpositionen zur angenäherten Beschreibung einer modulierten Struktur.

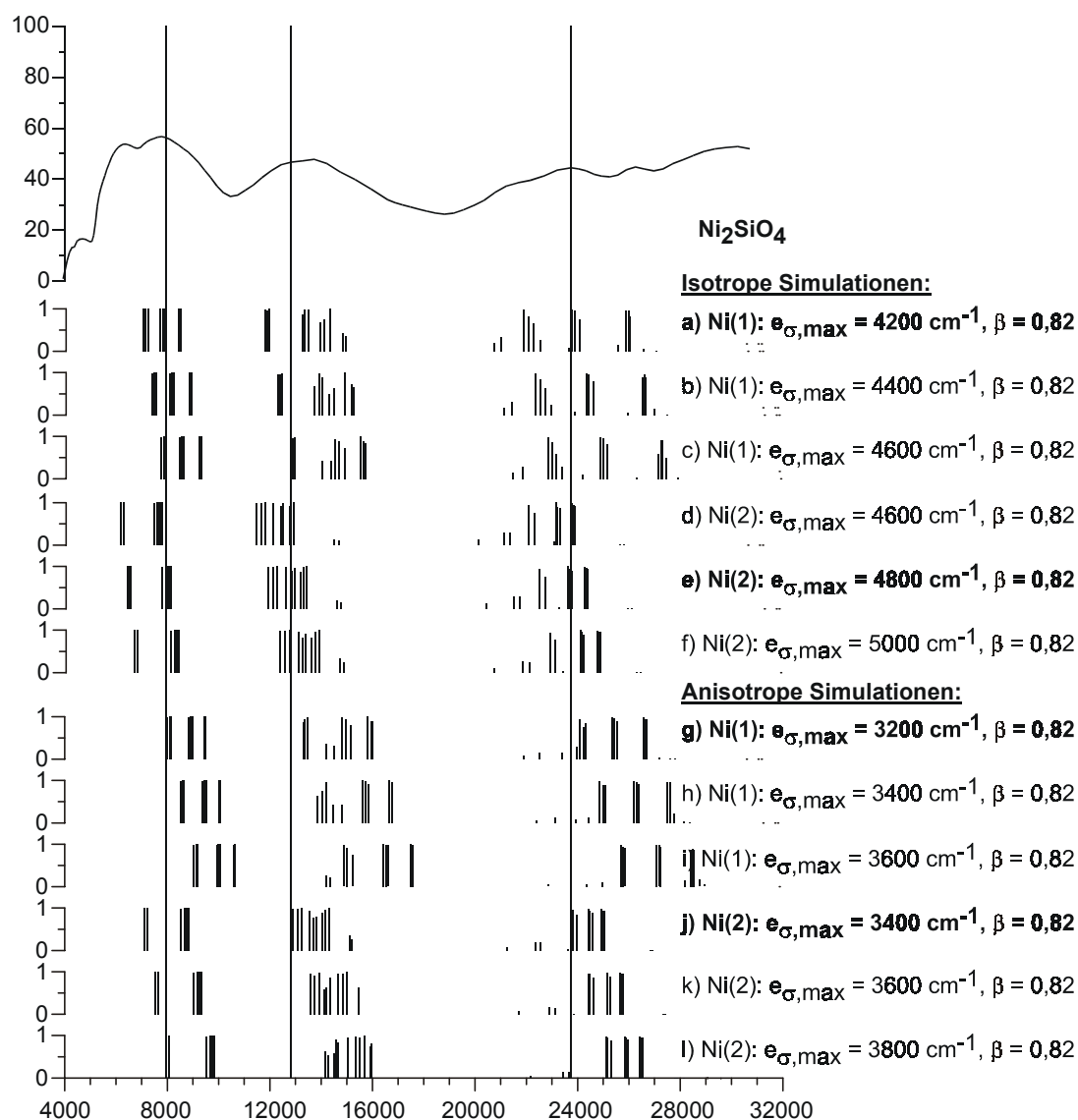


Abbildung I 4 Isotrope und anisotrope Simulation des Remissionsspektrums von Ni_2SiO_4 .

Tabelle I 6 Berücksichtigung der e_{π} -Wechselwirkungsenergien der Sauerstoffliganden in Ni_2SiO_4 bei „anisotroper“ Simulation.

[Ni1O₆]	O2^[4]	O2^[4]	O1^[4]	O1^[4]	O3^[4]	O3^[4]
$e_{\pi,x} / \text{cm}^{-1}$	0	0	0	0	0	0
$e_{\pi,y} / \text{cm}^{-1}$	0	0	0	0	0	0
[Ni2O₆]	O2^[4]	O3^[4]	O3^[4]	O1^[4]	O3^[4]	O3^[4]
$e_{\pi,x} / \text{cm}^{-1}$	0	0	0	0	0	0
$e_{\pi,y} / \text{cm}^{-1}$	0	0	0	0	0	0

Die Zahlen hinter den Liganden kennzeichnen deren Koordination.

Tabelle I 7 Übersicht zur Parametrisierung der Energieniveaus von Ni^{2+} in Ni_2SiO_4 .

Simulation	Chromophor	$e_{\sigma,\text{max}}/\text{cm}^{-1}$	$e_{\pi,x}/\text{cm}^{-1}$	$e_{\pi,y}/\text{cm}^{-1}$	B/cm^{-1}	C/cm^{-1}	ζ/cm^{-1}	β
[a/i]¹⁾								
a) i	[Ni1O ₆]	4200	0,25· e_{σ}	0,25· e_{σ}	886	3986	517	0,82
b) i	[Ni1O ₆]	4400	0,25· e_{σ}	0,25· e_{σ}	886	3986	517	0,82
c) i	[Ni1O ₆]	4600	0,25· e_{σ}	0,25· e_{σ}	886	3986	517	0,82
d) i	[Ni2O ₆]	4600	0,25· e_{σ}	0,25· e_{σ}	886	3986	517	0,82
e) i	[Ni2O ₆]	4800	0,25· e_{σ}	0,25· e_{σ}	886	3986	517	0,82
f) i	[Ni2O ₆]	5000	0,25· e_{σ}	0,25· e_{σ}	886	3986	517	0,82
g) a	[Ni1O ₆]	3200	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
h) a	[Ni1O ₆]	3400	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
i) a	[Ni1O ₆]	3600	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
j) a	[Ni2O ₆]	3400	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
k) a	[Ni2O ₆]	3600	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
l) a	[Ni2O ₆]	3800	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82

Die grau unterlegten Zellen kennzeichnen die mit dem Spektrum am besten übereinstimmenden Simulationen.

¹⁾ a = „anisotrope“ Modellrechnung, i = „isotrope“ Modellrechnung.

²⁾ siehe Tabelle I 6.

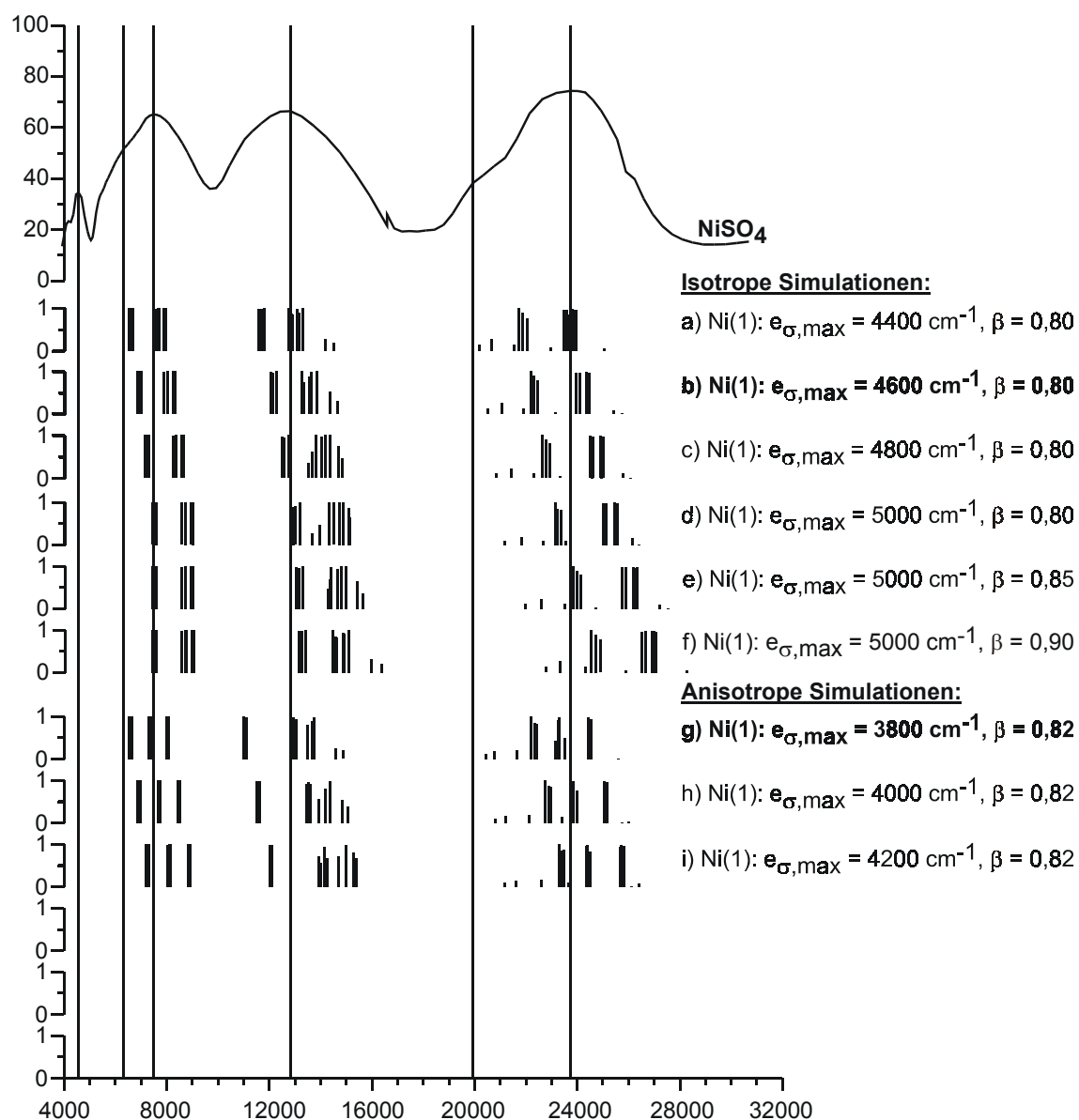


Abbildung I 5 Isotrope und anisotrope Simulation des Remissionsspektrums von NiSO_4 .

Tabelle I 8 Berücksichtigung der e_{π} -Wechselwirkungsenergien der Sauerstoffliganden in NiSO_4 bei „anisotroper“ Simulation.

[Ni1O₆]	O1^[2]	O1^[2]	O2^[3]	O2^[3]	O2^[3]	O2^[3]
$e_{\pi,x} / \text{cm}^{-1}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	0	0	0	0
$e_{\pi,y} / \text{cm}^{-1}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$

Die Zahlen hinter den Liganden kennzeichnen deren Koordination.

Tabelle I 9 Übersicht zur Parametrisierung der Energieniveaus von Ni^{2+} in NiSO_4 .

Simulation	Chromophor	$e_{\sigma,\text{max}} / \text{cm}^{-1}$	$e_{\pi,x} / \text{cm}^{-1}$	$e_{\pi,y} / \text{cm}^{-1}$	B / cm^{-1}	C / cm^{-1}	ζ / cm^{-1}	β
[a/i]¹⁾								
a) i	[Ni1O ₆]	4400	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	864	3888	504	0,80
b) i	[Ni1O ₆]	4600	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	864	3888	504	0,80
c) i	[Ni1O ₆]	4800	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	864	3888	504	0,80
d) i	[Ni1O ₆]	5000	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	864	3888	504	0,80
e) i	[Ni1O ₆]	5000	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	918	4131	536	0,85
f) i	[Ni1O ₆]	5000	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	972	4374	567	0,90
g) a	[Ni1O ₆]	3800	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
h) a	[Ni1O ₆]	4000	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
i) a	[Ni1O ₆]	4200	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82

Die grau unterlegten Zellen kennzeichnen die mit dem Spektrum am besten übereinstimmenden Simulationen.

¹⁾ a = „anisotrope“ Modellrechnung, i = „isotrope“ Modellrechnung.

²⁾ siehe Tabelle I 8.

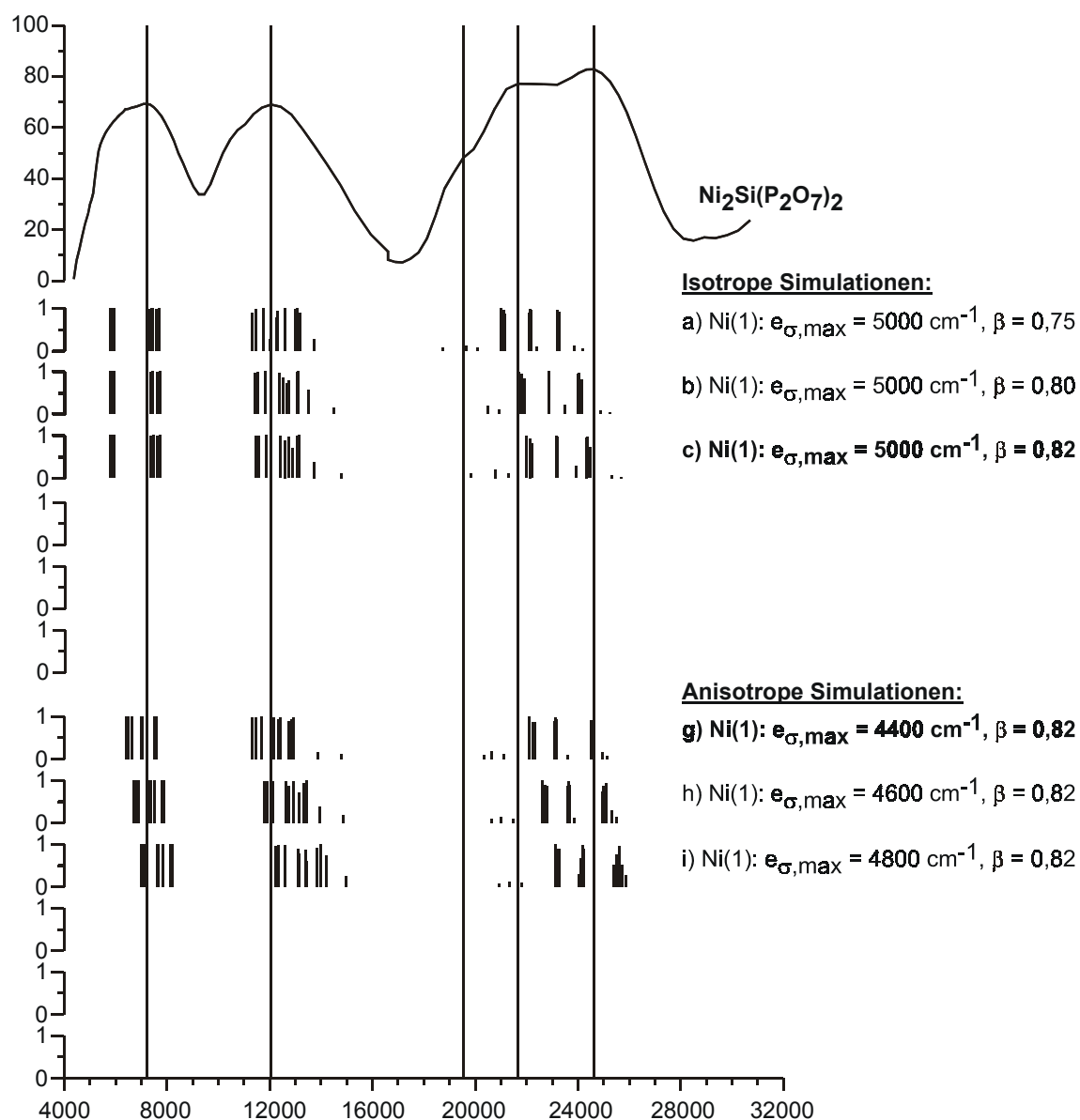


Abbildung I 6 Isotrope und anisotrope Simulation des Remissionsspektrums von $\text{Ni}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

Tabelle I 10 Berücksichtigung der e_{π} -Wechselwirkungsenergien der Sauerstoffliganden in $\text{Ni}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ bei „anisotroper“ Simulation.

[Ni1O ₆]	O2 ^[2]	O5 ^[2]	O6 ^[3]	O3 ^[3]	O6 ^[3]	O3 ^[3]
$e_{\pi,x} / \text{cm}^{-1}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	0	0	0	0
$e_{\pi,y} / \text{cm}^{-1}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$

Die Zahlen hinter den Liganden kennzeichnen deren Koordination.

Tabelle I 11 Übersicht zur Parametrisierung der Energieniveaus von Ni^{2+} in $\text{Ni}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

Simulation	Chromophor	$e_{\sigma,\text{max}} / \text{cm}^{-1}$	$e_{\pi,x} / \text{cm}^{-1}$	$e_{\pi,y} / \text{cm}^{-1}$	B / cm^{-1}	C / cm^{-1}	ζ / cm^{-1}	β
[a/i] ¹⁾								
a) i	[Ni1O ₆]	5000	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	810	3645	473	0,75
b) i	[Ni1O ₆]	5000	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	864	3888	504	0,80
c) i	[Ni1O ₆]	5000	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	886	3986	517	0,82
g) a	[Ni1O ₆]	4400	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
h) a	[Ni1O ₆]	4600	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
i) a	[Ni1O ₆]	4800	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82

Die grau unterlegten Zellen kennzeichnen die mit dem Spektrum am besten übereinstimmenden Simulationen.

¹⁾ a = „anisotrope“ Modellrechnung, i = „isotrope“ Modellrechnung.

²⁾ siehe Tabelle I 10.

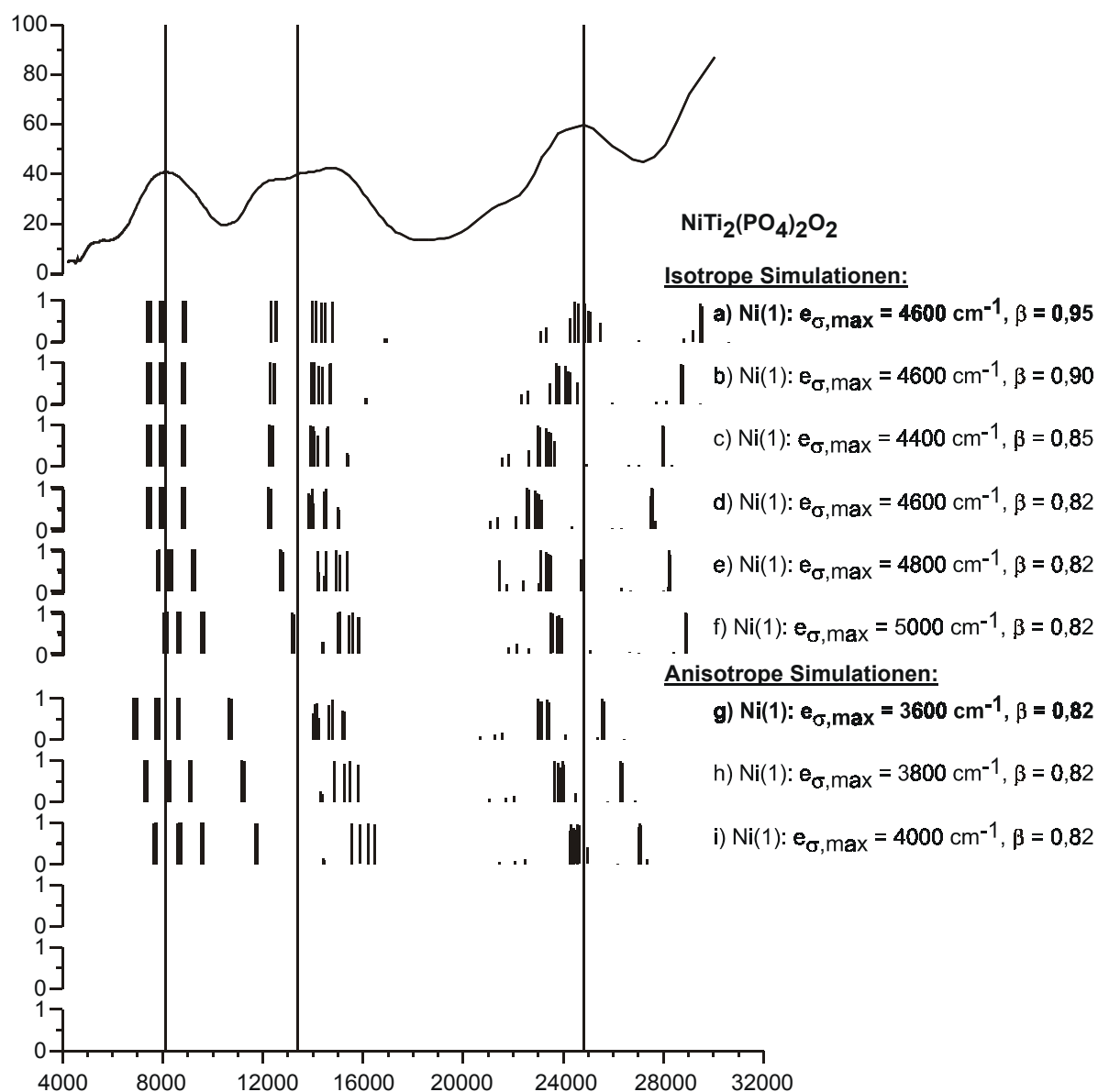


Abbildung I 7 Isotrope und anisotrope Simulation des Remissionsspektrums von NiTi₂O₂(PO₄)₄.

Tabelle I 12 Berücksichtigung der e_{π} -Wechselwirkungsenergien der Sauerstoffliganden in $\text{NiTi}_2(\text{PO}_4)_4\text{O}_2$ bei „anisotroper“ Simulation.

[Ni1O ₆]	O5 ^[3]	O5 ^[3]	O1 ^[3]	O1 ^[3]	O2 ^[3]	O2 ^[3]
$e_{\pi,x} / \text{cm}^{-1}$	0	0	0	0	0	0
$e_{\pi,y} / \text{cm}^{-1}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$

Die Zahlen hinter den Liganden kennzeichnen deren Koordination.

Tabelle I 13 Übersicht zur Parametrisierung der Energieniveaus von Ni^{2+} in $\text{NiTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_4$.

Simulation	Chromophor	$e_{\sigma,\text{max}} / \text{cm}^{-1}$	$e_{\pi,x} / \text{cm}^{-1}$	$e_{\pi,y} / \text{cm}^{-1}$	B / cm^{-1}	C / cm^{-1}	ζ / cm^{-1}	β
[a/i] ¹⁾								
a) i	[Ni1O ₆]	4600	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	1026	4617	599	0,95
b) i	[Ni1O ₆]	4600	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	972	4374	567	0,90
c) i	[Ni1O ₆]	4400	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	918	4131	536	0,85
d) i	[Ni2O ₆]	4600	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	886	3986	517	0,82
e) i	[Ni2O ₆]	4800	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	886	3986	517	0,82
f) i	[Ni2O ₆]	5000	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	886	3986	517	0,82
g) a	[Ni1O ₆]	3600	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
h) a	[Ni1O ₆]	3800	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
i) a	[Ni1O ₆]	4000	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82

Die grau unterlegten Zellen kennzeichnen die mit dem Spektrum am besten übereinstimmenden Simulationen.

¹⁾ a = „anisotrope“ Modellrechnung, i = „isotrope“ Modellrechnung.

²⁾ siehe Tabelle I 12.

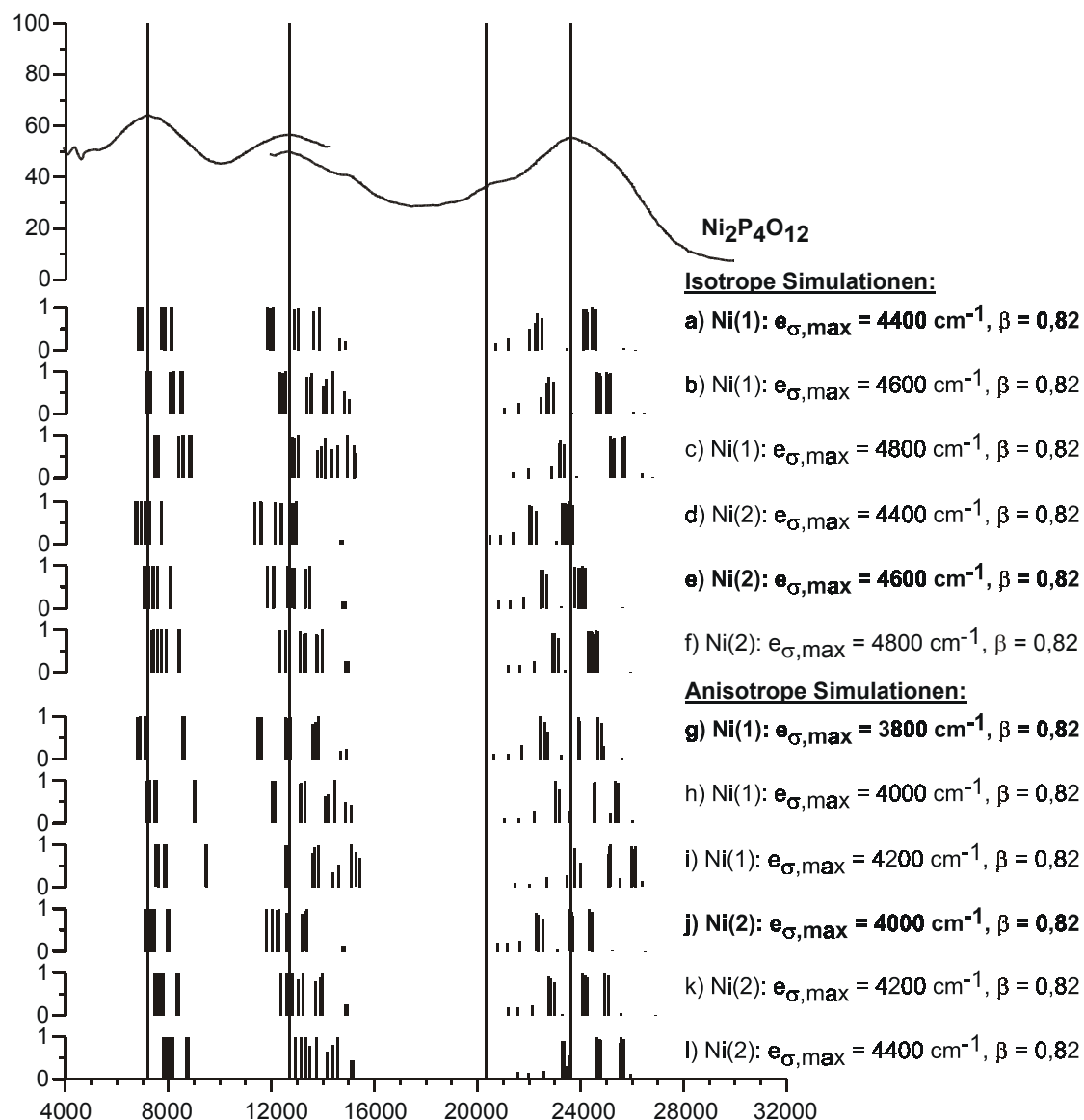


Abbildung I 8 Isotrope und anisotrope Simulation des Remissionsspektrums von $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$.

Tabelle I 14 Berücksichtigung der e_{π} -Wechselwirkungsenergien der Sauerstoffliganden in $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ bei „anisotroper“ Simulation.

[Ni1O₆]	O3^[2]	O3^[2]	O4^[3]	O4^[3]	O5^[3]	O5^[3]
$e_{\pi,x} / \text{cm}^{-1}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	0	0	0	0
$e_{\pi,y} / \text{cm}^{-1}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$
[Ni2O₆]	O6^[2]	O6^[2]	O4^[3]	O4^[3]	O5^[3]	O5^[3]
$e_{\pi,x} / \text{cm}^{-1}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	0	0	0	0
$e_{\pi,y} / \text{cm}^{-1}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$

Die Zahlen hinter den Liganden kennzeichnen deren Koordination.

Tabelle I 15 Übersicht zur Parametrisierung der Energieniveaus von Ni^{2+} in $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$.

Simulation	Chromophor	$e_{\sigma,\text{max}} / \text{cm}^{-1}$	$e_{\pi,x} / \text{cm}^{-1}$	$e_{\pi,y} / \text{cm}^{-1}$	B / cm^{-1}	C / cm^{-1}	ζ / cm^{-1}	β
[a/i]¹⁾								
a) i	[Ni1O ₆]	4400	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	886	3986	517	0,82
b) i	[Ni1O ₆]	4600	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	886	3986	517	0,82
c) i	[Ni1O ₆]	4800	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	886	3986	517	0,82
d) i	[Ni2O ₆]	4400	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	886	3986	517	0,82
e) i	[Ni2O ₆]	4600	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	886	3986	517	0,82
f) i	[Ni2O ₆]	4800	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	886	3986	517	0,82
g) a	[Ni1O ₆]	3800	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
h) a	[Ni1O ₆]	4000	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
i) a	[Ni1O ₆]	4200	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
j) a	[Ni2O ₆]	4000	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
k) a	[Ni2O ₆]	4200	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
l) a	[Ni2O ₆]	4400	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82

Die grau unterlegten Zellen kennzeichnen die mit dem Spektrum am besten übereinstimmenden Simulationen.

¹⁾ a = „anisotrope“ Modellrechnung, i = „isotrope“ Modellrechnung.

²⁾ siehe Tabelle I 14.

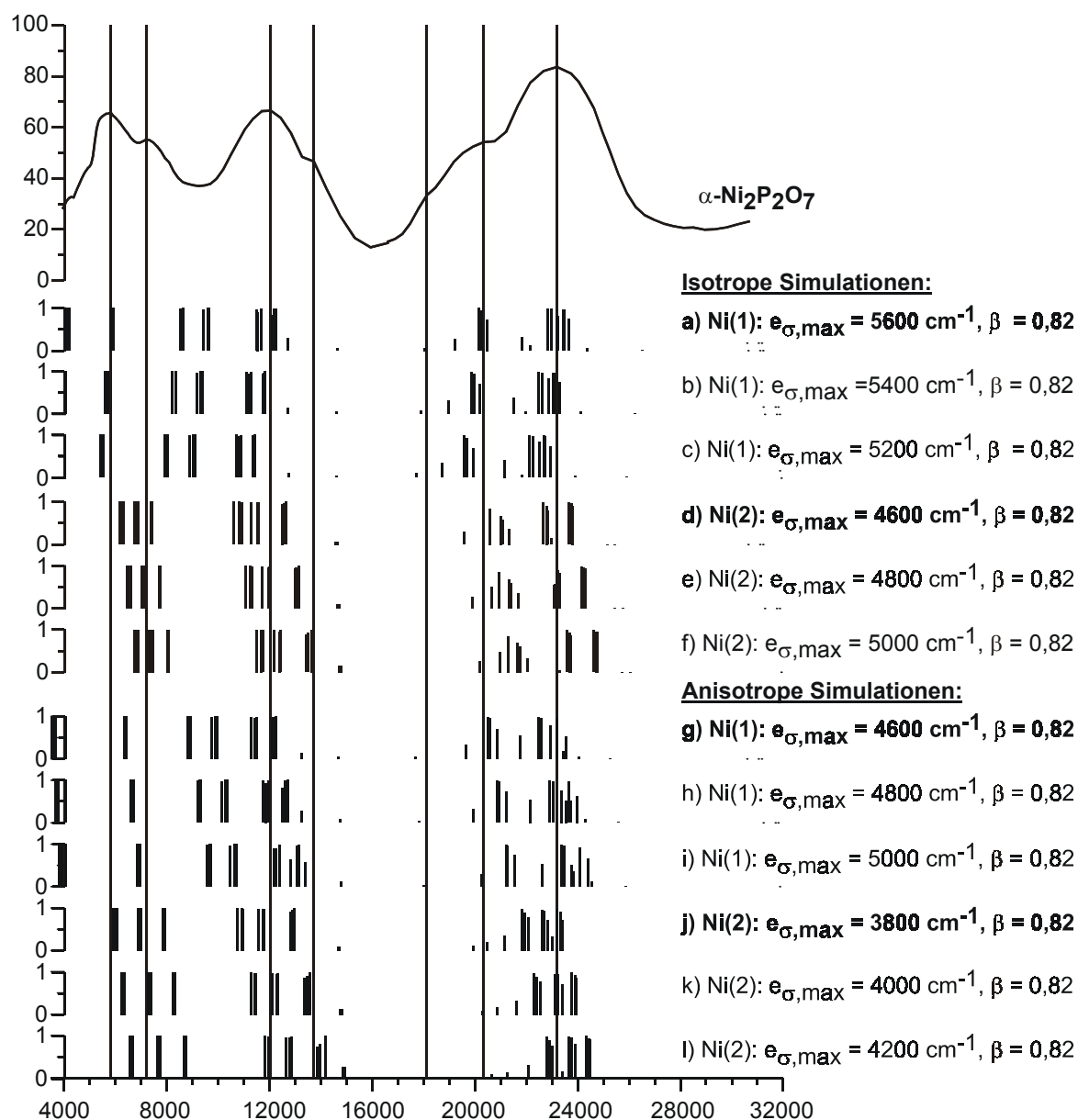


Abbildung I 9 Isotrope und anisotrope Simulation des Remissionsspektrums von α -Ni₂P₂O₇.

Tabelle I 16 Berücksichtigung der e_{π} -Wechselwirkungsenergien der Sauerstoffliganden in α - $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bei „anisotroper“ Simulation.

[Ni1O ₅]	O7 ^[2]	O2 ^[3]	O6 ^[3]	O3 ^[3]	O4 ^[3]	
e _{π,x} / cm ⁻¹	0,25·e _σ	0	0	0	0	
e _{π,y} / cm ⁻¹	0,25·e _σ	0,25·e _σ	0,25·e _σ	0,25·e _σ	0,25·e _σ	
[Ni2O ₆]	O5 ^[3]	O3 ^[3]	O5 ^[3]	O2 ^[3]	O6 ^[3]	O4 ^[3]
e _{π,x} / cm ⁻¹	0	0	0	0	0	0
e _{π,y} / cm ⁻¹	0,25·e _σ	0,25·e _σ	0,25·e _σ	0,25·e _σ	0,25·e _σ	0,25·e _σ

Die Zahlen hinter den Liganden kennzeichnen deren Koordination.

Tabelle I 17 Übersicht zur Parametrisierung der Energieniveaus von Ni^{2+} in α - $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Simulation	Chromophor	$e_{\sigma,\text{max}}/\text{cm}^{-1}$	$e_{\pi,x}/\text{cm}^{-1}$	$e_{\pi,y}/\text{cm}^{-1}$	B/cm^{-1}	C/cm^{-1}	ζ/cm^{-1}	β
[a/i]¹⁾								
a) i	[Ni1O ₅]	5600	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	886	3986	517	0,82
b) i	[Ni1O ₅]	5400	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	886	3986	517	0,82
c) i	[Ni1O ₅]	5200	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	886	3986	517	0,82
d) i	[Ni2O ₆]	4600	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	886	3986	517	0,82
e) i	[Ni2O ₆]	4800	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	886	3986	517	0,82
f) i	[Ni2O ₆]	5000	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	886	3986	517	0,82
g) a	[Ni1O ₅]	4600	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
h) a	[Ni1O ₅]	4800	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
i) a	[Ni1O ₅]	5000	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
j) a	[Ni2O ₆]	3800	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
k) a	[Ni2O ₆]	4000	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
l) a	[Ni2O ₆]	4200	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82

Die grau unterlegten Zellen kennzeichnen die mit dem Spektrum am besten übereinstimmenden Simulationen.

¹⁾ a = „anisotrope“ Modellrechnung, i = „isotrope“ Modellrechnung.

²⁾ siehe Tabelle I 16.

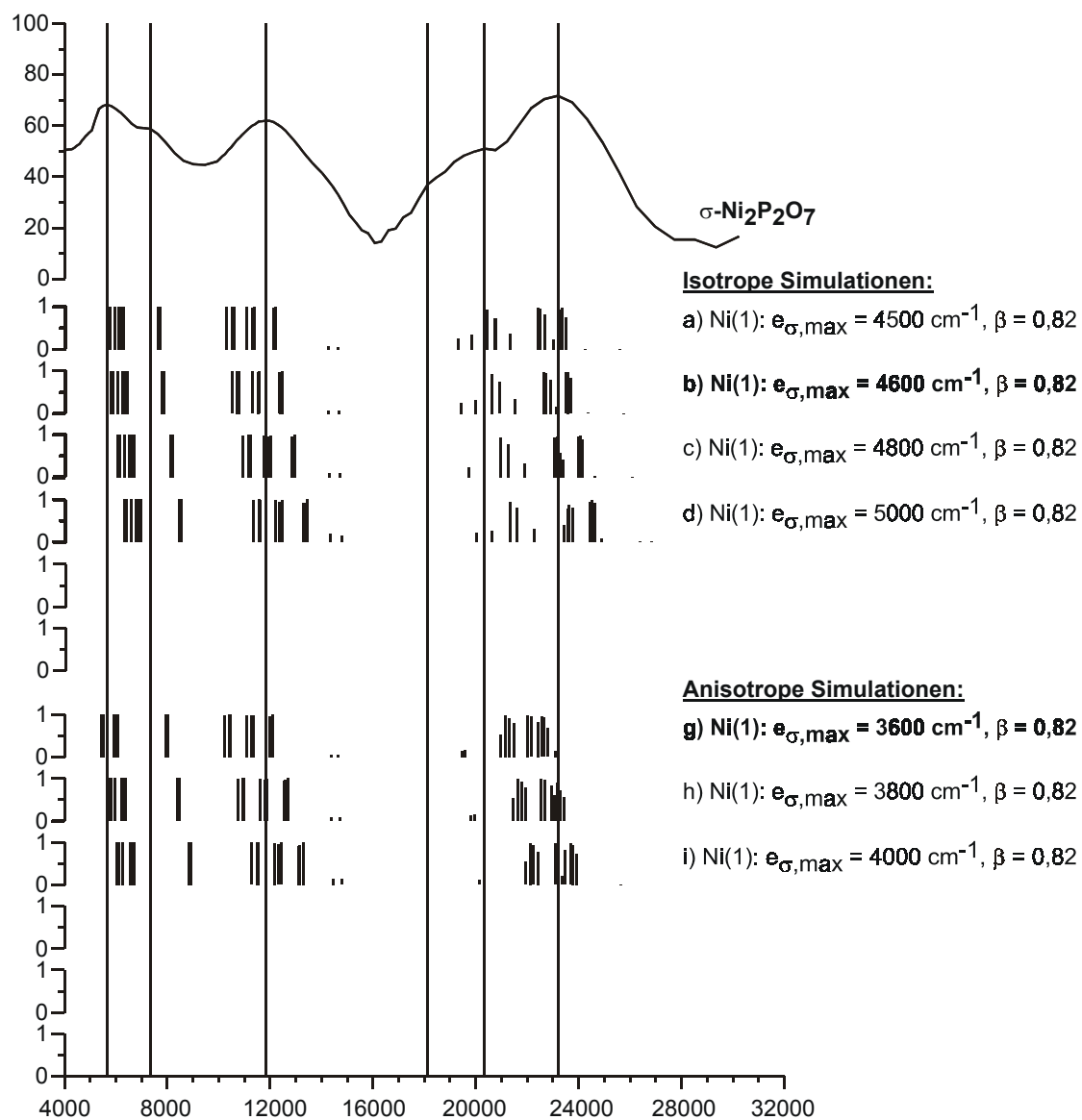


Abbildung I 10 Isotrope und anisotrope Simulation des Remissionsspektrums von $\sigma\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Tabelle I 18 Berücksichtigung der e_π -Wechselwirkungsenergien der Sauerstoffliganden in σ - $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bei „anisotroper“ Simulation.

[Ni1O ₆]	O1 ^[3]	O2 ^[3]	O3 ^[3]	O2 ^[3]	O1 ^[3]	O3 ^[3]
$e_{\pi,x} / \text{cm}^{-1}$	0	0	0	0	0	0
$e_{\pi,y} / \text{cm}^{-1}$	$0,25 \cdot e_\sigma$	$0,25 \cdot e_\sigma$	$0,25 \cdot e_\sigma$	$0,25 \cdot e_\sigma$	$0,25 \cdot e_\sigma$	$0,25 \cdot e_\sigma$

Die Zahlen hinter den Liganden kennzeichnen deren Koordination.

Tabelle I 19 Übersicht zur Parametrisierung der Energieniveaus von Ni^{2+} in σ - $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Simulation	Chromophor	$e_{\sigma,\text{max}} / \text{cm}^{-1}$	$e_{\pi,x} / \text{cm}^{-1}$	$e_{\pi,y} / \text{cm}^{-1}$	B / cm^{-1}	C / cm^{-1}	ζ / cm^{-1}	β
[a/i] ¹⁾								
a) i	[Ni1O ₆]	4500	$0,25 \cdot e_\sigma$	$0,25 \cdot e_\sigma$	886	3986	517	0,82
b) i	[Ni1O ₆]	4600	$0,25 \cdot e_\sigma$	$0,25 \cdot e_\sigma$	886	3986	517	0,82
c) i	[Ni1O ₆]	4800	$0,25 \cdot e_\sigma$	$0,25 \cdot e_\sigma$	886	3986	517	0,82
d) i	[Ni1O ₆]	5000	$0,25 \cdot e_\sigma$	$0,25 \cdot e_\sigma$	886	3986	517	0,82
g) a	[Ni1O ₆]	3600	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
h) a	[Ni1O ₆]	3800	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
i) a	[Ni1O ₆]	4000	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82

Die grau unterlegten Zellen kennzeichnen die mit dem Spektrum am besten übereinstimmenden Simulationen.

¹⁾ a = „anisotrope“ Modellrechnung, i = „isotrope“ Modellrechnung.

²⁾ siehe Tabelle I 18.

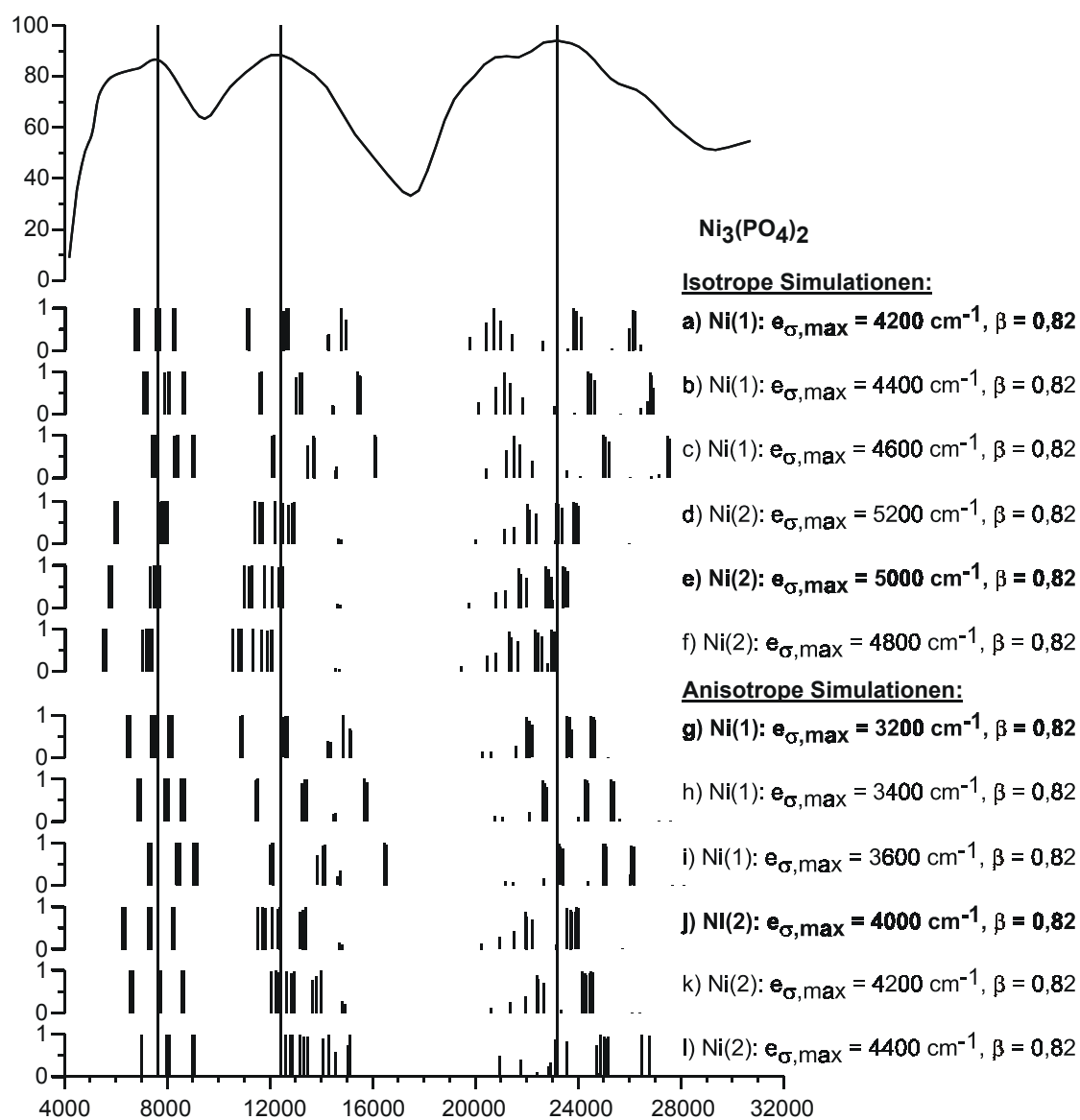


Abbildung I 11 Isotrope und anisotrope Simulation des Remissionsspektrums von Ni₃(PO₄)₂.

Tabelle I 20 Berücksichtigung der e_{π} -Wechselwirkungsenergien der Sauerstoffliganden in σ - $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bei „anisotroper“ Simulation.

[Ni1O₆]	O2^[3]	O2^[3]	O4^[4]	O4^[4]	O1^[3]	O1^[3]
$e_{\pi,x} / \text{cm}^{-1}$	0	0	0	0	0	0
$e_{\pi,y} / \text{cm}^{-1}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	0	0	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$
[Ni2O₆]	O3^[3]	O4^[4]	O1^[3]	O2^[3]	O3^[3]	O4^[4]
$e_{\pi,x} / \text{cm}^{-1}$	0	0	0	0	0	0
$e_{\pi,y} / \text{cm}^{-1}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	0	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	0

Die Zahlen hinter den Liganden kennzeichnen deren Koordination.

Tabelle I 21 Übersicht zur Parametrisierung der Energieniveaus von Ni^{2+} in $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$.

Simulation	Chromophor	$e_{\sigma,\text{max}}/\text{cm}^{-1}$	$e_{\pi,x}/\text{cm}^{-1}$	$e_{\pi,y}/\text{cm}^{-1}$	B/cm^{-1}	C/cm^{-1}	ζ/cm^{-1}	β
[a/i]¹⁾								
a) i	[Ni1O ₆]	4200	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	886	3986	517	0,82
b) i	[Ni1O ₆]	4400	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	886	3986	517	0,82
c) i	[Ni1O ₆]	4600	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	886	3986	517	0,82
d) i	[Ni2O ₆]	5200	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	886	3986	517	0,82
e) i	[Ni2O ₆]	5000	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	886	3986	517	0,82
f) i	[Ni2O ₆]	4800	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	886	3986	517	0,82
g) a	[Ni1O ₆]	3200	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
h) a	[Ni1O ₆]	3400	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
i) a	[Ni1O ₆]	3600	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
j) a	[Ni2O ₆]	4000	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
k) a	[Ni2O ₆]	4200	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
l) a	[Ni2O ₆]	4400	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82

Die grau unterlegten Zellen kennzeichnen die mit dem Spektrum am besten übereinstimmenden Simulationen.

¹⁾ a = „anisotrope“ Modellrechnung, i = „isotrope“ Modellrechnung.

²⁾ siehe Tabelle I 20.

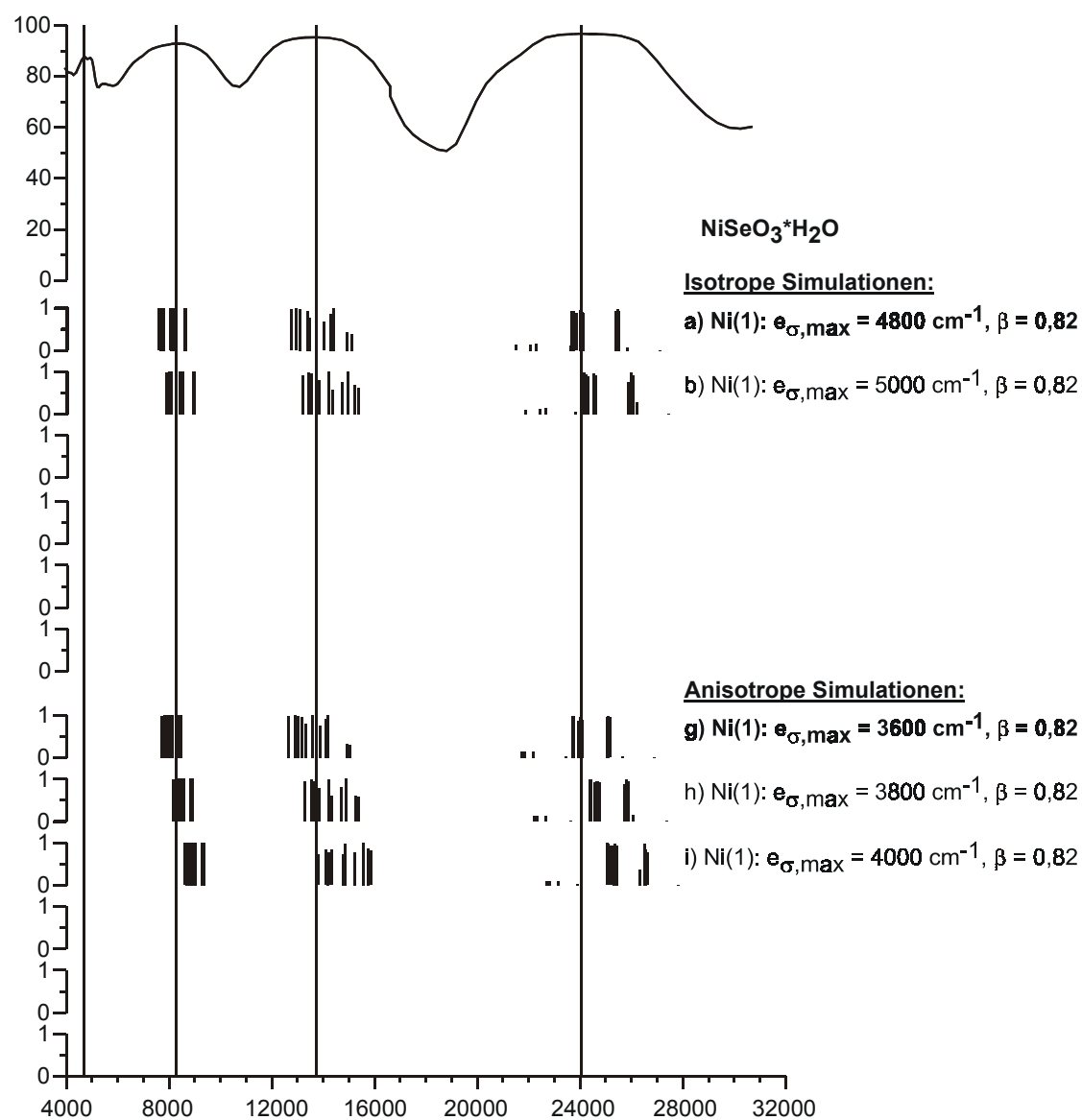


Abbildung I 12 Isotrope und anisotrope Simulation des Remissionsspektrums von $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tabelle I 22 Berücksichtigung der e_{π} -Wechselwirkungsenergien der Sauerstoffliganden in $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei „anisotroper“ Simulation.

[Ni1O ₆]	O5 ^[3]	O2 ^[3]	O3 ^[3]	O2 ^[3]	O4 ^[4]	O1 ^[4]
$e_{\pi,x} / \text{cm}^{-1}$	0	0	0	0	0	0
$e_{\pi,y} / \text{cm}^{-1}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	0	0

Die Zahlen hinter den Liganden kennzeichnen deren Koordination.

Tabelle I 23 Übersicht zur Parametrisierung der Energieniveaus von Ni^{2+} in $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Simulation	Chromophor	$e_{\sigma,\text{max}} / \text{cm}^{-1}$	$e_{\pi,x} / \text{cm}^{-1}$	$e_{\pi,y} / \text{cm}^{-1}$	B / cm^{-1}	C / cm^{-1}	ζ / cm^{-1}	β
[a/i] ¹⁾								
a) i	[Ni1O ₆]	4200	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	886	3986	517	0,82
b) i	[Ni1O ₆]	4400	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	$0,25 \cdot e_{\sigma}$	886	3986	517	0,82
g) a	[Ni1O ₆]	3600	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
h) a	[Ni1O ₆]	3800	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82
i) a	[Ni1O ₆]	4000	²⁾	²⁾	886	3986	517	0,82

Die grau unterlegten Zellen kennzeichnen die mit dem Spektrum am besten übereinstimmenden Simulationen.

¹⁾ a = „anisotrope“ Modellrechnung, i = „isotrope“ Modellrechnung.

²⁾ siehe Tabelle I 22.

D A N K

Meinem geschätzten akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. Robert Glaum, danke ich für die interessante Themenstellung, die wertvollen Anregungen und Diskussionen.

Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Prof. emer. Dr. Reginald Gruehn für die allzeitige Gesprächsbereitschaft und Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

Prof. Dr. Bernhard Spengler danke ich für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis und den Freiraum, den er mir für die Fertigstellung der Arbeit gewährt hat.

Merci beaucoup, Dr. Brahim El-Bali, für die jahrelange freundschaftliche und gute Kooperation und die vielen neuen Erkenntnisse durch diese Zusammenarbeit.

Allen Mitarbeitern des Instituts danke ich für das gute Arbeitsklima. Besonderer Dank gilt den letzten in Gießen verbliebenen Mitgliedern der Arbeitskreise Glaum bzw. Gruehn: Anette Schmidt für die vielen Stunden gemeinsamer Arbeit zur Untersuchung der Farben von Oxoverbindungen, Kirsten Metz für die gemeinsame Zeit im Biologenpraktikum, Thomas Kaschwich für die Hilfsbereitschaft bei Computerproblemen und Bernd Commerscheidt für die vielen Diskussionen und seine konstruktiven Kritiken.

Weiterhin danke ich Herrn G. Koch für die Einkristallmessungen, Herrn Dr. W. Herrendorf für die Absorptionskorrekturen, Herrn D. Wald für die Remissionsmessungen, Frau H. Geiss für die Anfertigung der Guinieraufnahmen, Frau M.-L. Wolf für die magnetischen Messungen, Frau C. Hofmann und Frau K. Lippert für die Hilfe bei den praktischen Arbeiten, Herrn M. Zahrt für die Durchführung der photographischen Arbeiten, Herrn M. Reinheimer für die Digitalisierung der Fotos. Herrn U. Wilfer, Herrn G. Klossek und Frau B. Daubertshäuser für die Unterstützung bei technischen Problemen.

Nicht zuletzt danke ich meiner Frau Jutta und meiner Familie.