

**Phosphate des ein- und zweiwertigen Indiums
und Einbau von Chrom(III) und Mangan(III)
in Indium(III)-phosphate**

Synthese, Kristallstrukturen und
UV/VIS/NIR-spektroskopische Untersuchungen

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Diplom Chemikerin

Henrike Thauern

aus Bonn

Bonn, 2006

Diese Arbeit wurde mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn angefertigt.

1. Referent: Prof. Dr. Robert Glaum

2. Referent: Prof. Dr. Johannes Beck

Eingereicht am : 7. April 2006

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Mai 2006

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online elektronisch publiziert

1	Einleitung	5
	ALLGEMEINER TEIL	9
2	Grundlagen und Methoden	9
2.1	Chemische Transportexperimente	9
2.2	Dreikomponentensysteme	13
2.3	Ligandenfeldtheorie	14
2.4	Das Angular Overlap Modell	19
3	Präparative Arbeitsweise	23
3.1	Multifunktionelle Apparatur	23
3.2	Herstellung der Kieselglasampullen	24
3.3	Durchführung der Transportexperimente	25
3.4	Öfen	26
3.4.1	Elektrische Röhrenöfen	26
3.4.2	Laborkammeröfen	26
3.5	Anfertigen von Presslingen	27
3.6	Ausgangsverbindungen	28
4	Untersuchungsmethoden	29
4.1	Röntgenographische Methoden	29
4.1.1	Die Guinier-Technik	29
4.1.2	Einkristalluntersuchungen	31
4.1.2.1	Auswahl und Vorbereitung eines Kristalls	31
4.1.2.2	Einkristallmessungen am Vierkreisdiffraktometer	31
4.1.2.3	Einkristallmessungen mit dem Flächendetektor	34
4.1.2.4	Absorptionskorrektur	34
4.1.2.5	Auswertung der Messungen	35
4.1.3	Röntgenfluoreszenz-Analyse	38
4.2	Spektroskopische Untersuchungsmethoden	39
4.2.1	Remissionsspektroskopie	39
4.2.2	Einkristall-UV/VIS/NIR-Spektroskopie	40
4.2.3	Schwingungsspektroskopie	43

SPEZIELLER TEIL	45
5 Das Dreistoffsystem Indium/Phosphor/Sauerstoff	45
5.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen	46
5.2 Gleichgewichtsexperimente	47
5.3 Die neuen Indiumphosphate $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)$	50
5.3.1 Einkristalluntersuchungen	51
5.3.2 Indizierung der Pulverdiagramme	55
5.3.3 Die Kristallstruktur von $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$	59
5.3.4 Die Kristallstruktur von In_2OPO_4	63
5.3.5 IR- und Raman-Spektren von $\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)$	65
5.3.6 Diskussion der Strukturen	69
5.4 Das Silicophosphat $\text{InP}_3\text{SiO}_{11}$	72
5.4.1 Vorbemerkungen	72
5.4.2 Darstellung	73
5.4.3 Einkristalluntersuchungen	73
5.4.4 Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{InP}_3\text{SiO}_{11}$	76
6 Einkristall-UV/VIS/NIR-Spektren von Chrom(III)-phosphaten	80
6.1 Einleitung	80
6.2 Grundlagen zu den Elektronenspektren von Cr^{3+}	82
6.3 d-Elektronenzustände von Cr^{3+} in unterschiedlichen Ligandenfeldern	84
6.4 Einfluss der zweiten Koordinationssphäre	88
6.5 Durchführung der AOM-Anpassung mit dem Programm CAMMAG	91
6.6 Kristallisation der Chrom(III)-phosphate	92
6.7 Chrom(III)-metaphosphat $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$	93
6.7.1 Die Einkristallspektren	93
6.7.2 Geometrische Struktur der Chromophore	94
6.7.3 Modellierung	95
6.8 Chrom(III)-silicophosphat $\text{Cr}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ und Chrom(III)-diphosphat $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	97
6.8.1 Die Einkristallspektren	97
6.8.2 Geometrische Struktur der Chromophore	101
6.8.3 AOM-Modellierung	103
6.9 Chrom(III)-orthophosphat $\alpha\text{-CrPO}_4$	108
6.9.1 Die Einkristallspektren	108
6.9.2 Geometrische Struktur der Chromophore	109
6.9.3 Modellierung	110
6.10 Diskussion	111

7	Die Einkristallspektren von $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$	114
7.1	Einleitung	114
7.2	Grundlagen zu den Elektronenspektren von Mn^{3+}	114
7.3	Darstellung und Einkristallspektren	118
7.4	Geometrische Struktur des Chromophors in $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}_6]$	119
7.5	AOM-Anpassung	120
7.6	Diskussion	122
8	Der Einbau von Chrom(III) und Mangan(III) in Indium(III)-phosphate	124
8.1	Einleitung	124
8.2	Darstellung	125
8.2.1	$\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_3)_3$, $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ und $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$	125
8.2.2	$\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_3)_3$	126
8.3	Bestimmung der Gitterkonstanten	126
8.4	Pulverremissionsspektren im UV/VIS/NIR	129
8.4.1	$\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_3)_3$	129
8.4.2	$(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	131
8.4.3	$\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4$	133
8.4.4	$\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_3)_3$	135
8.5	Geometrische Struktur der Chromophore	137
8.6	AOM-Parameter	138
8.7	Modellierungen	139
8.8	Diskussion	144
9	Untersuchungen an Einkristallen von chromdotierten Indium(III)-phosphaten	148
9.1	Einleitung	148
9.2	Darstellung	148
9.2.1	Einkristallstrukturanalyse von InPO_4 und $\text{In}_{0,76}\text{Cr}_{0,24}\text{PO}_4$	150
9.3	Die Einkristallspektren von $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4$	156
9.4	Einkristall-UV/VIS/NIR-Spektren von $(\text{In}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	159
9.5	Diskussion	160
10	Zusammenfassung	161
11	Anhang A	167
12	Anhang B	170
13	Literatur	178

1 Einleitung

Viele Chrom enthaltende Verbindungen zeigen interessante chemische, kristallchemische und physikalische Eigenschaften, die ihren Einsatz als Funktionsmaterialien ermöglichen. So sind beispielsweise Cr_2O_3 und $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ seit langem bekannte Grünpigmente, während mit Chrom(III) dotierte Aluminate und Spinelle als Rotpigmente Verwendung finden [1]. Eine andere Anwendungsmöglichkeit ist im Einsatz als Lasermaterialien zu sehen. Prominente Vertreter sind hier besonders Rubin [2] sowie chromdotiertes LiSrAlF_6 und LiCaAlF_6 [3]. Bei all diesen Verbindungen ermöglicht erst die energetische Lage der d-d-Elektronenübergänge ihren speziellen Einsatz.

Die Lage der d-d-Elektronenübergänge bei Verbindungen der Übergangsmetalle und damit auch die Farbe sind von unterschiedlichen Parametern abhängig. Von Bedeutung sind in erster Linie die Ligandenfeldstärke, die radiale und angulare Verzerrung der Chromophore sowie Auswirkungen der zweiten Koordinationssphäre. Diese kann über d-p- π - und elektrostatische Wechselwirkungen Einfluss auf die Ligandenfeldaufspaltung nehmen. Zum Einfluss der radialen und angularen Verzerrung wurden bereits detaillierte Betrachtungen durchgeführt (vgl. z. B. [4, 5]). Die Auswirkungen der zweiten Koordinationssphäre („*second sphere ligand field effects*“) wurden hingegen bisher kaum genauer erforscht [6]. In dieser Arbeit sollen diese Effekte durch UV/VIS/NIR-spektroskopische Untersuchungen an Cr^{3+} - und Mn^{3+} -dotierten Indium(III)-phosphaten eingehender untersucht werden. Hierdurch soll das Wissen über Chromophore in dotierten Festkörpern erweitert werden. Die gezielte Suche nach neuen Farbpigmenten sollte damit erleichtert werden. Wie frühere Untersuchungen an tri-Rutilen A_2NiMO_6 (A = Ca, Sr, Ba, Y, La; M = Mg, Ti, Nb, Ta, W, U, Ge, Sn, Sb, Te) [7] zeigten, wird das π -Bindungsverhalten von Übergangsmetallionen durch eine Umgebung mit d^0 - und d^{10} -Ionen stark modifiziert und somit eine enorme Variation der Ligandenfeldaufspaltung Δ erreicht.

Chrom(III)- und mangan(III)-dotierte Indium(III)-phosphate erscheinen aus zwei Gründen geeignete Substanzen zur Untersuchung des Einflusses sowohl der d-p- π -Bindung wie auch weiterer Wechselwirkungen zwischen einem Zentralteilchen und dessen erweiterter Koordinationssphäre zu sein. So enthalten die Phosphate, welche sowohl vom dreiwertigen Chrom als auch vom dreiwertigen Indium bekannt sind, sehr unterschiedliche $[\text{MO}_6]$ -Polyeder. In $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ [8] treten isolierte $[\text{MO}_6]$ -Oktaeder auf (Symmetrie nahe O_h), $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ [9] enthält flächenverknüpfte Oktaederpaare mit einer Symmetrie nahe C_{3v} und β - CrPO_4 [10] Ketten von kantenverknüpften Oktaedern $[\text{MO}_2\text{O}_{4/2}]$ mit D_{2h} -Symmetrie. Die Folge der unterschiedlichen Polyeder und deren Verknüpfung sind auffällige Unterschiede in den durch d-d- und Charge-Transfer-Elektronenübergängen verursachten Farben. Hierdurch kann ein Zusammenhang zwischen den beobachteten Farben und der strukturellen Situation gefunden werden. Indium(III)-phosphate wurden als Wirtsgitter gewählt, da In^{3+} -Ionen eine d^{10} -Elektronenkonfiguration aufweisen und deshalb im Unterschied zu 3d-Metallen keine d-p- π -Bindungen ausbilden.

Werden die In^{3+} -Ionen durch geringe Mengen Cr^{3+} oder Mn^{3+} ersetzt, erhält man für die Übergangsmetallionen in der zweiten Koordinationssphäre nur noch In^{3+} -Ionen mit d^{10} -Konfiguration. Hierdurch sollte sich in Verbindungen, die verknüpfte $[\text{MO}_6]$ -Polyeder enthalten, die Stärke der d-p- π -Wechselwirkung deutlich ändern (vgl. Abschnitt 6.4.). Zu klären ist auch, ob in den Mischkristallen die Übergangsmetalle in den $[\text{MO}_6]$ -Polyedern die annähernd gleiche radiale und angulare Verzerrung aufweisen, wie in den reinen Übergangsmetallphosphaten. In diesem Fall wäre in diesen Verbindungen das π -Bindungsverhalten der vornehmlich variierte Parameter der Chromophore. Auch mögliche induktive Einflüsse der benachbarten Kationen, welche die Stärke der σ -Bindung zwischen Übergangsmetall und Sauerstoffatom beeinflussen, sollen anhand von Cr^{3+} - und Mn^{3+} -dotierten Indium(III)-phosphaten untersucht werden. Die elektrostatischen Einflüsse von weiter entfernten Kationen ändern sich mit deren Ladung/Elektro negativität. So sollte es einen Einfluss auf die Ligandenfeldaufspaltung haben, wenn die nächsten Metallionen variiert werden (z. B. In^{3+} anstelle von Cr^{3+}).

Die Energien der d-d-Elektronenübergänge können über UV/VIS/NIR-spektroskopische Untersuchungen bestimmt werden. Eine Möglichkeit zur Quantifizierung der Abhängigkeit der energetischen Lage der d-d-Elektronenübergänge von der radialen und angularen Verzerrung, d-p- π -Wechselwirkungen und induktiven Effekten bietet das Angular Overlap Model (AOM [11, 12, 13, 14]). Mit dem AOM wird zur Parametrisierung der beobachteten Spektren ein allgemein anwendbares und vergleichsweise einfaches Modell mit chemisch plausiblen Größen auf der Basis genau bekannter Koordinationsgeometrien angewandt. Die systematische Auswertung der Spektren erfolgt mit Hilfe von CAMMAG-Simulationsrechnungen [15, 16], die als theoretische Grundlage das Angular Overlap Model verwenden.

Vor der spektroskopischen Untersuchung der Mischkristallreihen mit dem Computerprogramm CAMMAG sollen Einkristalle der reinen Chrom(III)- und Mangan(III)-phosphate synthetisiert und deren UV/VIS/NIR-Spektren aufgenommen werden. Diese enthalten häufig mehr Informationen als Pulverremissionsspektren. So tritt vielfach die Auslöschung einzelner Banden auf, einige der Chromphosphate sind dichroitisch. Besonders in Tieftemperaturmessungen, sind auch zusätzliche, spinverbotene Übergänge zu beobachten. Anhand der Einkristallspektren sollen über AOM-Rechnungen Startwerte für die Anpassung der Mischkristallreihen gefunden werden. Mit den Ergebnissen der AOM-Rechnungen soll auch im Detail gezeigt werden, welche Auswirkungen die radiale und angulare Verzerrung und die Verknüpfung der Metall-Sauerstoff-Polyeder auf die Ligandenfeldaufspaltung besitzt. Eine Vervollständigung der Untersuchungen an den Mischkristallen wird durch Spektren entsprechender Einkristalle angestrebt.

Voraussetzung für die Synthese und Kristallisation der Mischkristallreihen ist eine detaillierte Untersuchung der Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem Indium/Phosphor/Sauerstoff, die Klärung des Phasenbestandes und die Suche nach günstigen Transportbedingungen für die verschiedenen Indiumphosphate.

Vor Beginn der Untersuchungen waren InPO_4 (Raumgruppe: Cmcm [17], RG: Pnma [18]), $\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ [19], $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ (*C-Typ*; Subzelle [20] und Überstruktur [21]) sowie das Indium(II)-orthophosphat ($\text{In}_2)_3(\text{PO}_4)_4$ [22] bekannt. Es lagen keine Informationen zu Indium(I)-verbindungen mit rein oxidischer Koordination des Indiums vor. Allerdings wurden zuvor schon einige Halogenide des In^{I} (z.B. $\alpha\text{-InCl}$ [23], $\beta\text{-InCl}$ [23, 24], InBr [25], InI [26]) enthalten vorgestellt. Daher stellte die Suche nach weiteren Phosphaten des Indiums in niedriger Oxidationsstufe eine zusätzliche Motivation für die Arbeiten dar. Die Aussicht, Indiumphosphate mit nicht-linear optischem Verhalten zu finden, entsprechend dem schon länger bekannten Thallium(I)-orthophosphat [27], erschien ebenfalls reizvoll. Die gut bekannte Flüchtigkeit von Indiumhalogeniden, wie auch die Möglichkeit zur Kristallisation von In_2O_3 durch chemischen Transportexperimente [28] ließen die Anwendung dieser Methode zur Darstellung, Kristallisation und Reinigung von Indiumphosphaten aussichtsreich erscheinen.

Allgemeiner Teil

2 Grundlagen und Methoden

2.1 Chemische Transportexperimente

Chemische Transportexperimente [29] sind durch die Wanderung eines festen oder flüssigen Stoffes A über die Gasphase durch Diffusion oder Strömung (Konvektion) unter dem Einfluss eines bei den Transportbedingungen gasförmigen „Transportmittels“ B in einem chemischen Potentialgradienten gekennzeichnet (Abbildung 2.1). Dabei kommt es zu einer charakteristischen Gleichgewichtseinstellung zwischen der gasförmigen Komponente und einer (oder mehrerer) kondensierten Phasen unter Bildung ausschließlich gasförmiger Reaktionsprodukte. Der Stoff A hat unter den gegebenen Bedingungen keinen nennenswerten Dampfdruck, so dass der Transport im Unterschied zur Sublimation oder Destillation nur über gasförmige Produkte der Reaktion von A mit dem Transportmittel B erfolgt (Abbildung 2.1, Reaktion auf der Quellenseite).

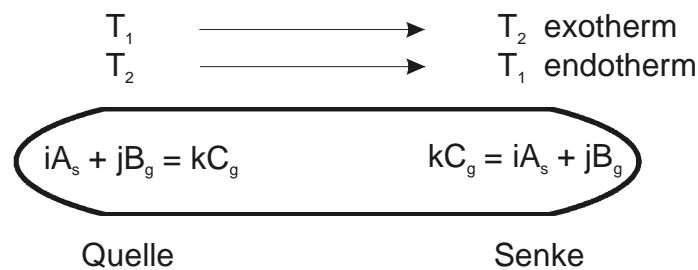


Abbildung 2.1 Schema zum chemischen Transport im Temperaturgradienten ($T_2 > T_1$).

Der Transport des Stoffes A erfolgt durch Diffusion des Gases C in einem Partialdruckgefälle, das durch einen Temperaturgradienten entsteht. Hierbei kann man sich das Volumen der Transportampulle in zwei Subräume (Quellen- und Senkenraum) getrennt vorstellen. In jedem Subraum stellen sich, entsprechend der dort herrschenden Temperatur, die zugehörigen Gleichgewichtspartialdrücke ein. Die daraus resultierende Partialdruckdifferenz zwischen den Subräumen verursacht die Wanderung des Bodenkörpers im Temperaturgradienten von der Quelle zur Senke. Für die Abscheidung des Bodenkörpers im Senkenraum ist die (annähernde) Reversibilität dieses heterogenen Reaktionsgleichgewichtes notwendig (Abbildung 2.1, Reaktion auf der Senkenseite).

Die Transportrichtung wird durch das Vorzeichen der Reaktionsenthalpie der Transportreaktion (Abbildung 2.1, Reaktion auf der Quellenseite) bestimmt. Dabei ist definitionsgemäß $T_2 > T_1$. Ist die Reaktion endotherm, d.h. $\Delta_R H > 0$, erfolgt die Wanderung von T_2 nach T_1 , bei exothermen Reaktionen, d.h. $\Delta_R H < 0$, von T_1 nach T_2 .

Im Temperaturgradienten erfolgt ein Stofftransport, weil die Gleichgewichtskonstante K_p temperaturabhängig ist. Bei den unterschiedlichen Temperaturen von Quellen- und Senkenseite löst sich verschieden viel Stoff A in der Gasphase. Die Temperaturabhängigkeit von K_p wird durch die van't Hoff Gleichung (Gleichung 2.1) beschrieben. Ist $\Delta_R H = 0$, findet kein Transport statt, weil dann K_p nicht mehr temperaturabhängig ist (Gleichung 2.1).

$$\text{Gleichung 2.1} \quad \log K_p = -\frac{\Delta_R H_T}{4,567 \cdot T} + \frac{\Delta_R S_T}{4,567}$$

Die Abhängigkeit der Transportrichtung vom Vorzeichen der Reaktionsenthalpie, lässt sich anhand der van't Hoff Gleichung erklären. Für endotherme Reaktionen ist $\Delta_R H$ positiv, das heißt, mit steigender Temperatur steigt auch der Partialdruck von C in der Gasphase. Auf der heißeren Quellenseite kann sich also mehr von C in der Gasphase lösen als auf der kälteren Senkenseite. Nach Diffusion der Gleichgewichtsphase aus dem Quellenraum in den Senkenraum wird dort das Löslichkeitsprodukt für C überschritten und A scheidet sich durch die Rückreaktion auf der Senkenseite ab. Für exotherme Reaktionen sinkt die Löslichkeit von C mit steigender Temperatur und der Massetransport erfolgt von kalt nach heiß.

Auch die Reaktionsenthalpie und -entropie sind temperaturabhängig, deren Änderung mit der Temperatur kann über die Kirchhoff'schen Sätze (Gleichung 2.2) berechnet werden.

$$\text{Gleichung 2.2} \quad \Delta_R H_T = \Delta_R H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p(T) dT ; \quad S_T = S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT$$

Vereinfachend betrachtet man meist nur die Temperaturabhängigkeit, die sich aus der van't Hoff Gleichung ergibt und setzt $\Delta_R H_T \approx \Delta_R H_{298}^0$. Das ist zulässig, da häufig in guter Näherung $\Delta_R C_p$ nicht von der Temperatur abhängt.

Generell ist mit einer Transportreaktion zu rechnen, wenn der Wert für die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ nahe bei Null liegt (± 10 kcal/mol) [29]. Hin- und Rückreaktion sind dann ähnlich günstig. Die Abhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie von $\Delta_R H$ und $\Delta_R S$ wird in der Gibbs-Helmholtz-Gleichung (Gleichung 2.3) beschrieben.

$$\text{Gleichung 2.3} \quad \Delta_R G_T = \Delta_R H_T - \Delta_R S_T \cdot T$$

Aus Gleichung 2.3 folgt, dass bei großen Entropiedifferenzen nur dann ein erheblicher Transport erfolgt, wenn $\Delta_R H$ und $\Delta_R S$ das gleiche Vorzeichen haben. Ist für die Transportreaktion $\Delta_R H$ positiv, so findet ein merklicher Bodenkörpertransport nur statt, wenn die Entropie zunimmt. Das ist zum Beispiel der Fall, wenn sich bei der Transportreaktion die Molzahl in der Gasphase erhöht. Ist $\Delta_R H$ negativ, so ist für einen nennenswerten Transport eine negative Entropie der Transportreaktion notwendig.

Da nach der Gibbs-Helmholtz-Gleichung der Entropieterm von der Temperatur abhängt, kann man häufig durch eine geeignete Wahl der Temperatur für die freie Reaktionsenthalpie Werte erzielen, die nahe bei Null liegen. Durch eine systematische Variation der Temperatur kann für den Transport des jeweiligen Feststoffes die geeignetste Temperatur gefunden werden.

Der Diffusionsansatz (Gleichung 2.4) nach Schäfer [29] liefert eine Möglichkeit zur quantitativen Beschreibung von Transportreaktionen. Schäfer geht bei dieser Beschreibung von einem rein diffusionskontrollierten Transport entlang der Ampullenachse aus. Die treibende Kraft des Transports ist nur die Partialdruckdifferenz zwischen den beiden Halbräumen der Ampulle. Konvektion und Molekularströmung werden bei diesem Ansatz nicht betrachtet.

$$\text{Gleichung 2.4} \quad \dot{n} = \frac{a}{c} \cdot \frac{\Delta p_c}{\Sigma p} \cdot \frac{\bar{T}^{-0.8}}{s} \cdot q \cdot 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ [mol/h]}$$

\dot{n}	Transportrate in [mol/h]	Δp_c	Partialdruckdifferenz in [atm]
Σp	Gesamtdruck in der Ampulle in [atm]	q	Diffusionsquerschnitt in [cm ²]
a, c	Reaktionskoeffizienten	s	Diffusionsstrecke in [cm]

$$\bar{T} = \frac{T_1 + T_2}{2} \text{ in [K]}$$

Der Diffusionskoeffizient $D^0 = 0,1$ [cm² / s] ist im Faktor $1,8 \cdot 10^{-4}$ enthalten.

Der Massetransport ist somit umgekehrt proportional zur Länge der Diffusionsstrecke und zum Gesamtdruck in der Ampulle und proportional zum Ampullenquerschnitt, zur Versuchsdauer, zur mittleren Temperatur und der Differenz der Partialdrücke von C bei T_1 und T_2 . Die Abhängigkeit vom Gesamtdruck lässt sich dadurch erklären, dass bei steigender Teilchenzahl die mittlere freie Weglänge abnimmt, wodurch sich die Diffusion verlangsamt. Die Diffusion wird durch höhere Temperaturen beschleunigt, da sich die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen mit der Temperatur erhöht. Am ehesten beeinflussbar ist die Geschwindigkeit des Massetransportes durch die Partialdruckdifferenz, da diese den Anteil des transportierten Stoffes bestimmt, der im Senkenraum abgeschieden wird.

Die Vorteile chemischer Transportexperimente in der Festkörpersynthese liegen im einfachen und vergleichsweise gut reproduzierbaren Zugang zu kristallinen Produkten. Häufig bilden sich gut ausgebildete, zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle, da eine Abscheidung aus der Gasphase an einem schon vorhandenen Kristall energetisch günstiger ist, als die Bildung neuer Kristallisationskeime. Darüber hinaus ist es möglich, mit Hilfe chemischer Transportexperimente die Phasenverhältnisse komplizierter Mehrstoffsysteme zu untersuchen und Abschätzungen thermodynamischer Daten vorzunehmen [30]. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit von Transportreaktionen ist die Reinigung von Festkörpern, die einen zu geringen Dampfdruck haben, um durch Sublimation aufgereinigt werden zu können.

2.2 Dreikomponentensysteme

Mit einem Phasendiagramm werden die unter einem bestimmten Druck und einer bestimmten Temperatur auftretenden Gleichgewichtsphasen graphisch dargestellt. Die grundlegende Aussage zu den Phasenverhältnissen liefert die Gibbs'sche Phasenregel (Gleichung 2.5), sie beschreibt den allgemeinen Zusammenhang zwischen der Anzahl der Freiheitsgrade F , der Anzahl der Komponenten C und der Anzahl der Phasen P für Systeme beliebiger Zusammensetzung.

$$\text{Gleichung 2.5} \quad F = C - P + 2$$

Für Systeme, die aus drei Komponenten bestehen ($C = 3$; hier In, P und O) gilt $F = 5 - P$. Wenn im System Druck und Temperatur konstant gehalten werden, ist die maximal mögliche Anzahl von Phasen (Verbindungen) durch diesen Ausdruck auf drei festgelegt.

Die Phasenbeziehungen im ternären System ($C = 3$) können in einem gleichseitigen Dreieck dargestellt werden. Jede der drei Achsen stellt den entgegen dem Uhrzeigersinn aufgetragenen Molenbruch einer Komponente A, B oder C dar. Jeder Punkt im Dreieck gibt eine bestimmte Zusammensetzung $A_aB_bC_c$ an. Der Molenbruch einer Komponente ist über Gleichung 2.6 bestimmt.

$$\text{Gleichung 2.6} \quad x(A) = \frac{a}{a+b+c}$$

Die Koordinatentripel jedes Punktes im Dreieck addieren sich zu eins. Sie enthalten den Anteil der jeweiligen Komponenten, so dass aus dem Koordinatentripel direkt die Zusammensetzung der Phase abgelesen werden kann. Man erhält in einem solchen Phasendiagramm dreieckige Flächen, deren Eckpunkte durch empirisch gefundene, thermodynamisch stabile Gleichgewichtsbodenkörper bestimmt sind. Die Linien zwischen diesen Punkten geben die Gleichgewichtsbeziehungen der entsprechenden Stoffe wieder.

Das Aufstellen eines Phasendreieck ist möglich, wenn die Bodenkörper unabhängig von der Gasphase betrachtet werden können. Gelangen nennenswerte Mengen der Bodenkörper in die Gasphase, verursacht dies einen Druckanstieg womit die Voraussetzungen zum Aufstellen der Phasenbeziehungen nicht mehr gegeben sind. Im Experiment ist es möglich, dass sich relativ große Mengen des Bodenkörpers in der Gasphase lösen, so dass eine Korrelation zwischen Einwaage und Zusammensetzung der Bodenkörper nicht mehr möglich ist.

Zur Bestimmung der Verhältnisse im Dreistoffsystem Indium/Phosphor/Sauerstoff wurden in dieser Arbeit isotherme Temperexperimente unter Verwendung eines Mineralisators (Iod) durchgeführt. Durch die Zugabe des Mineralisators wird eine schnelle reversible Gleichgewichtseinstellung zwischen Gasphase und Bodenkörper erreicht. Die Charakterisierung der Bodenkörper erfolgte mittels Guinieraufnahmen. Die Erfassungsgrenze für einzelne Phasen liegt bei dieser Methode bei ca. 3 Gew.%.

2.3 Ligandenfeldtheorie

Die Ligandenfeldtheorie [11] stellt eine Weiterentwicklung und Verfeinerung der Kristallfeldtheorie dar. Mit der Kristallfeldtheorie wurde erstmals eine Beziehung zwischen Symmetrie und Stärke eines (elektrostatischen) Kristallfeldes und der elektronischen Struktur von Ionen der Übergangsmetalle abgeleitet. In erster Linie interessierte man sich hierbei für die Frage, welche Veränderungen das Elektronensystem eines Zentralions unter dem Einfluss des, von den Liganden erzeugten, elektrischen Felds erfährt. Die Ligandenfeldtheorie geht im Unterschied dazu von einer nicht näher spezifizierten Störung der Energieniveaus des Zentralteilchens durch die Liganden aus. Die genaue Natur der Wechselwirkung (ionisch, kovalent oder beides) wird nicht festgelegt.

Das in dieser Arbeit betrachtete Ligandenfeld um die 3d-Übergangsmetallionen wird durch sechs Sauerstoffionen gebildet. Im freien Ion sind die d-Orbitale fünffach entartet. Nähern sich an das freie Ion Liganden mit freien Elektronenpaaren, erfolgt eine elektrostatische Abstoßung. Durch diese Abstoßung erhöht sich die Energie der Orbitale. Da sich die Gesamtladung der Liganden nicht gleichmäßig auf einer Kugeloberfläche verteilt, ist die Größe der Abstoßung nicht für alle d-Orbitale gleich. Hierdurch wird die Entartung der 3d-Orbitale partiell aufgehoben und der Energiezustand gegenüber jenem des freien Ions verändert.

In einem ideal oktaedrischen Ligandenfeld nähern sich die Liganden den auf den Achsen liegenden Orbitalen d_z^2 und $d_{x^2-y^2}$ (e_g -Orbitalsatz) stärker, als den zwischen den Achsen liegenden Orbitalen d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} (t_{2g} -Orbitalsatz). Die Orbitale des e_g -Satzes sind daher energetisch ungünstiger als die des t_{2g} -Orbitalsatzes. Abbildung 2.2 verdeutlicht die energetische Lage der 3d-Orbitale im freien Ion, im kugelsymmetrischen und im ideal oktaedrischen Kristallfeld.

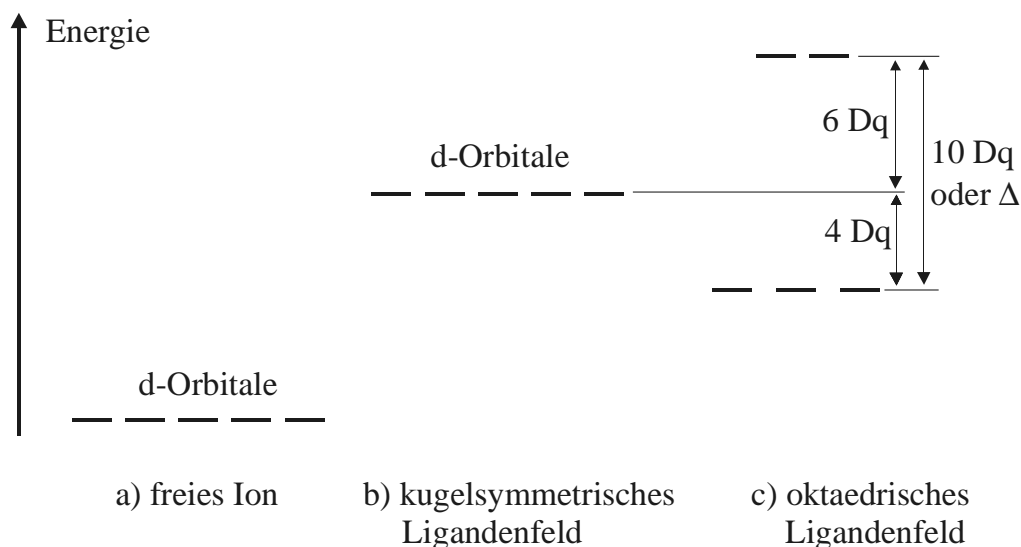


Abbildung 2.2 Energieniveaudiagramm der d-Orbitale im a) freien Ion, b) kugel-symmetrischen und c) oktaedrischen Kristallfeld.

Die Energiedifferenz zwischen t_{2g} - und e_g -Orbitalsatz, die Größe der Ligandenfeldaufspaltung, wird mit Δ oder $10 Dq$ (Dimension [cm^{-1}]) angegeben und als Feldstärkeparameter bezeichnet. Bezogen auf die mittlere Energie der d-Orbitale wird der t_{2g} -Satz um $4 Dq$ erniedrigt und der e_g -Satz um $6 Dq$ erhöht. Dies folgt aus dem Schwerpunktsatz, der besagt, dass beim Übergang vom kugelsymmetrischen zum oktaedrischen Kristallfeld sich die Gesamtenergie der d-Orbitale nicht ändert.

Die Größe von Δ ist abhängig von der Art und Anzahl der Liganden, sowie vom Ionenradius und der Ladung des Zentralteilchens. In der so genannten spektrochemischen Reihe sind die Liganden nach ihrer Fähigkeit geordnet, die d-Orbitale aufzuspalten. Die spektrochemischen Reihe für die Stärke der σ -Wechselwirkung verschiedener Liganden um Cr^{3+} -Ionen konnte folgendermaßen aufgestellt werden: $\text{F}^- > \text{OH}^- > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ [31]. Bei oktaedrischer Koordination liegt Δ für $3d^1 - 3d^9$ -Systeme zwischen 3000 cm^{-1} und 20000 cm^{-1} .

Einige in dieser Arbeit behandelte Verbindungen enthalten tetragonal verzerrte Oktaeder. Bei einer Elongation werden alle Orbitale mit einer z-Komponente energetisch günstiger, bei einer Stauchung ungünstiger (Abbildung 2.3).

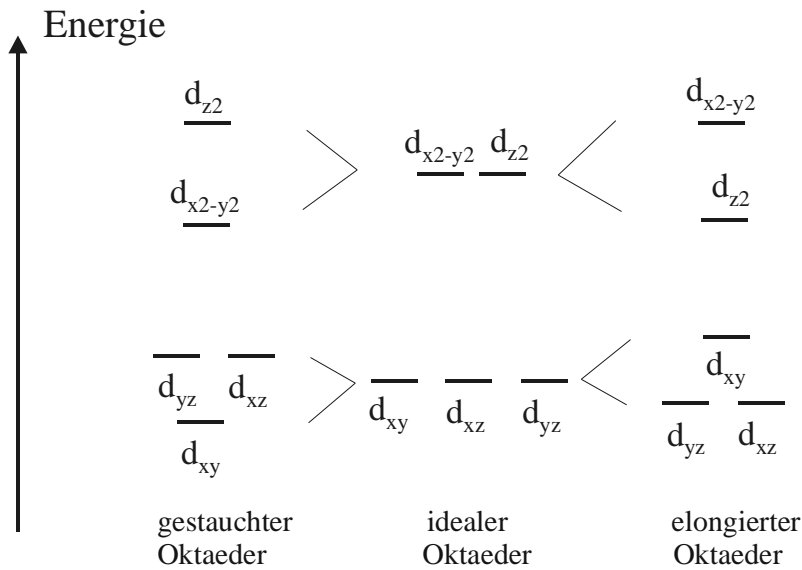


Abbildung 2.3 Energieniveaudiagramm der d-Orbitale für einen gestauchten, idealen und gestreckten Oktaeder.

In einem tetraedrischen Ligandenfeld nähern sich die Liganden den d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbitalen des Zentralteilchens stärker als den d_{z^2} - und $d_{x^2-y^2}$ Orbitalen. Im Unterschied zu einer oktaedrischen Koordination liegen deshalb die t_2 -Orbitale energetisch über jenen des e-Satzes. Bei gleichem Zentralteilchen, gleichen Liganden und gleichen Abständen beträgt die tetraedrische Aufspaltung nur $4/9$ der oktaedrischen Aufspaltung [32]. Ursache hierfür ist, dass keine direkte Ausrichtung der d-Orbitale auf die Liganden vorliegt (Abbildung 2.4).

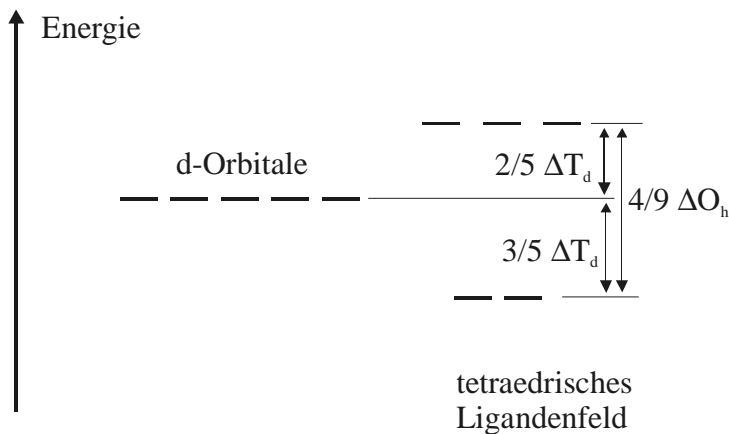


Abbildung 2.4 Energieniveaudiagramm der d-Orbitale bei tetraedrischem Ligandenfeld.

Die energetische Abfolge der d-Orbitale kann auch mit Hilfe der Molekülorbitaltheorie beschrieben werden. Hierfür werden die Orbitale des Zentralteilchens mit jenen der Liganden kombiniert [33]. Zunächst sollen nur die Orbitale betrachtet werden, die sich zur σ -Bindung eignen. Das sind diejenigen, die auf der Verbindungslinie Zentralteilchen-Ligand liegen (s , p_x , p_y , p_z , $d_{x^2-y^2}$, d_z^2). Jeder Ligand besitzt ein σ -Orbital (z. B.: p-Orbital, sp-Hybridorbital). Diese bilden mit den σ -Orbitalen des Zentralteilchens sechs bindende und sechs antibindende Molekülorbitale (Abbildung 2.5). Jeder Ligand (Lewis-Base) liefert zwei Elektronen mit denen die bindenden Molekülorbitale besetzt werden. Die Elektronen der Zentralteilchen verteilen sich dann auf die energetisch unveränderten Orbitale d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} und auf die σ -antibindenden Orbitale $d_{x^2-y^2}$ und d_z^2 .

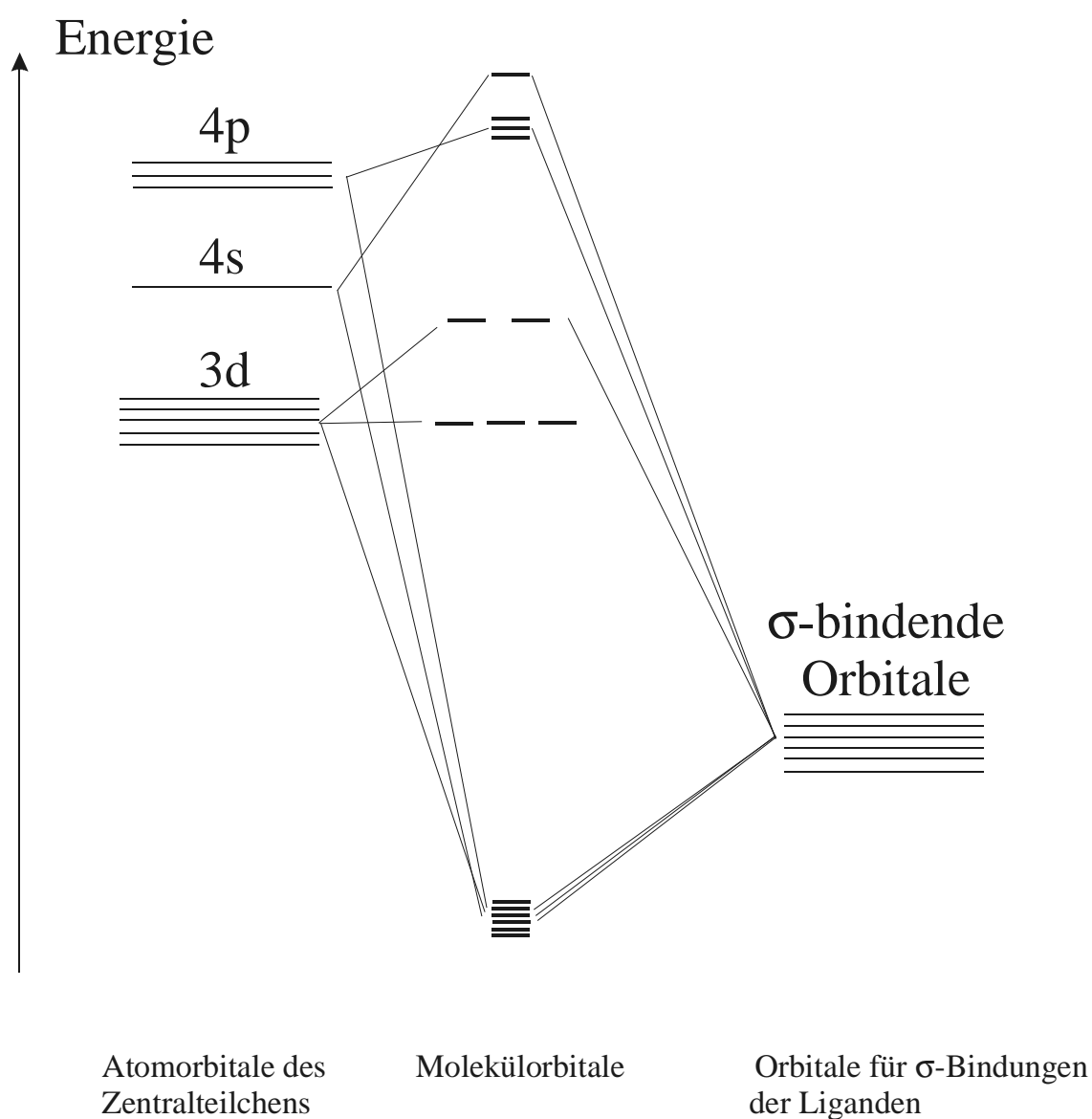


Abbildung 2.5 Molekülorbitale in einem ideal oktaedrischen Komplex; Energiedifferenzen nicht maßstäblich [33].

Die Orbitale d_{xy} , d_{xz} , und d_{yz} sind in ideal oktaedrischer Koordination zu π -Bindungen mit den Liganden fähig. Dies ist möglich über Wechselwirkungen mit den p-Orbitalen der Liganden oder mit den antibindenden π -Orbitalen von mehratomigen Liganden (z.B. CO, CN^- , PH_3). Hierbei können zwei Grenzfälle unterschieden werden. Im einen Fall sind zur π -Bindung befähigte Orbitale des Liganden besetzt und haben eine geringere Energie als die d-Orbitale (z.B. OH^- , O^{2-} , F^- , Cl^-). Die bindenden Molekülorbitale werden von den Elektronen des Liganden besetzt und die antibindenden von den Elektronen des Metalls. Man bezeichnet diese Liganden als π -Donoren. Über diese Bindungssituation verringert sich Δ (Abbildung 2.6). Beim anderen Grenzfall sind die π -bindenden Orbitale der Liganden nicht besetzt (z.B. antibindende Orbitale bei CN^- , CO) und liegen energetisch über den d-Orbitalen, die π -Elektronen der Zentralteilchen werden stabilisiert und Δ vergrößert sich (Abbildung 2.6).

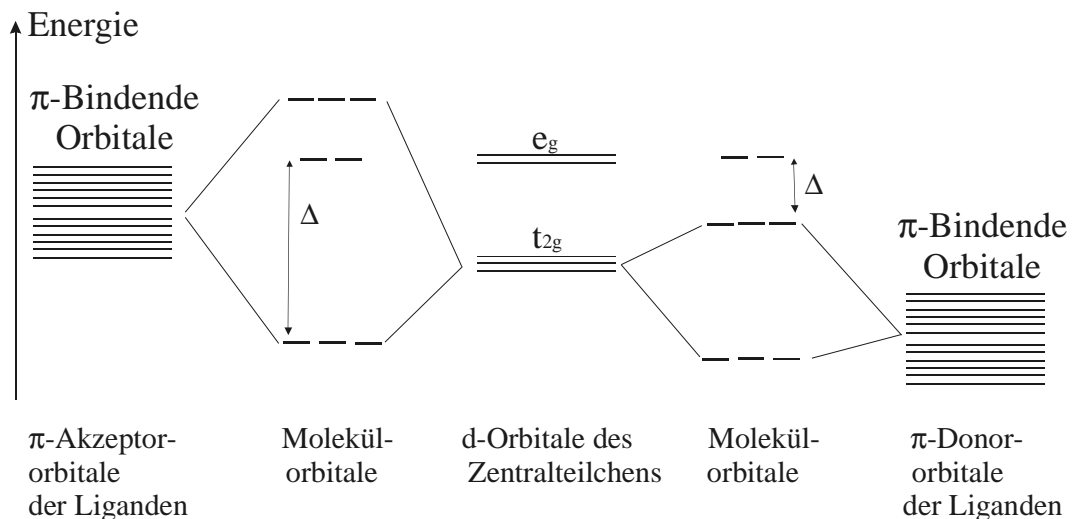


Abbildung 2.6 Energieniveaudiagramm der d-Orbitale für die Wechselwirkung mit π -Donatoren und π -Akzeptoren.

2.4 Das Angular Overlap Modell

Zur Untersuchung der auf d-d-Elektronenübergängen beruhenden Farbe von Verbindungen der Übergangsmetalle wird das Angular Overlap Model bereits seit den sechziger Jahren verwendet [12]. Ausführlich wird das AOM in den Arbeiten von Figgis und Hitchman [11], Richardson [13] sowie von Larsen und LaMar [14] beschrieben.

Im Unterschied zur Kristallfeldtheorie, die den Einfluss der Liganden auf die Elektronenzustände mit nur einem Parameter, $10Dq$ oder Δ , beschreibt, wird beim AOM das Ligandenfeld in die Wechselwirkungen mit den einzelnen Liganden aufgeteilt. Hierbei werden pro Ligand drei Wechselwirkungen berücksichtigt. Dies besitzt den Vorteil, dass die experimentell genau bestimmbare, häufig niedersymmetrische Gestalt der Koordinationspolyeder berücksichtigt werden kann. Hierdurch ist es möglich, Einflüsse wie Bindungswinkel, verschiedenartige Liganden, unterschiedliche Bindungslänge (auch zu gleichartigen Liganden) sowie den Einfluss der zweiten Koordinationssphäre auf die Energie der d-Orbitale eines Übergangsmetallions zu betrachten.

Die Wechselwirkungen zwischen Ligand und Zentralteilchen werden entsprechend ihrer Symmetrie in σ -, π - und δ -Bindungen eingeteilt, die dazugehörenden Wechselwirkungsenergien als e_σ , e_π und e_δ bezeichnet. Der Energiebetrag der Wechselwirkungsenergien ist proportional zum Quadrat der jeweiligen Überlappungsintegrale der beteiligten Orbitale. Der Energiebetrag nimmt in der Reihe $e_\sigma > e_\pi > e_\delta$ ab, wobei der sehr geringe Beitrag von e_δ in dieser Arbeit vernachlässigt wird. Der Zusammenhang von Δ_o mit e_σ und e_π in homoleptischen Komplexen mit oktaedrischer Anordnung der Liganden wird durch Gleichung 2.7 angegeben.

$$\text{Gleichung 2.7} \quad \Delta_o = 3e_\sigma - 4e_\pi$$

In Gleichung 2.7 wird die Anhebung des e_g -Satzes durch die sechs σ -Bindungen mit dem Term $3e_\sigma$ beschrieben und die π -Wechselwirkung durch den Term $4e_\pi$. Wie in Abbildung 2.7 gezeigt, führt die π -Bindung zwischen Zentralteilchen und O^{2-} als typischen π -Donator zu einer Destabilisierung des t_{2g} -Satzes. Die Größe der Überlappungsintegrale und damit die Energiebeträge sind abhängig von der angularen und radialen Verzerrung im Koordinationspolyeder, woraus sich der Einfluss der räumlichen Anordnung der Liganden um das Zentralteilchen ergibt. Der Energiebetrag kann in einen Angularanteil und einen Radialteil zerlegt werden (vgl. Gleichung 2.8).

$$\text{Gleichung 2.8} \quad S_{ab} = S_\lambda \cdot \theta_{ab}$$

S_{ab} = Überlappungsintegral
 θ_{ab} = Angularanteil der Wechselwirkungen
 S_λ = Radialteil der Wechselwirkungen ($\lambda = \sigma, \pi, \delta$)

Die Abhängigkeit des Überlappungsintegrals vom Bindungswinkel ist in Abbildung 2.7 am Beispiel einer σ -Wechselwirkung zwischen einem p-Orbital und einem σ -Orbital des Liganden (z.B.: sp-Hybridorbital) und für eine π -Wechselwirkung zwischen einem 3d-Orbital und einem p-Orbital dargestellt. Für den Angularteil der σ -Wechselwirkung können Werte zwischen 1 ($\phi = 0^\circ$) und 0 ($\phi = 90^\circ$) auftreten. Für jenen der π -Wechselwirkung ergeben sich Werte zwischen 1 ($\phi = 0^\circ$) und -1 ($\phi = 90^\circ$). Bindende und antibindende Wechselwirkungen heben sich für die π -Wechselwirkung bei $\phi = 45^\circ$ gerade auf.

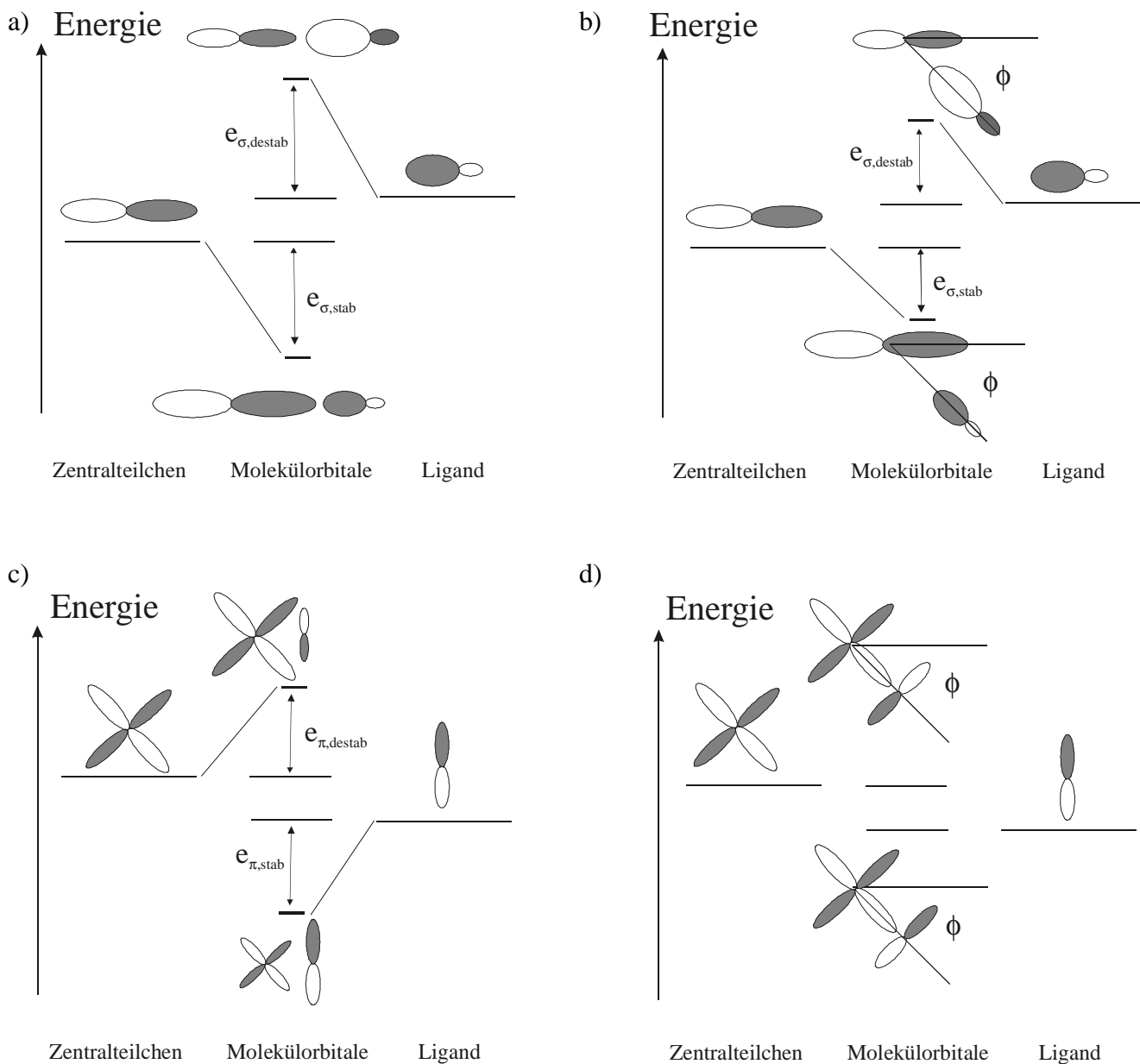


Abbildung 2.7 Richtungsabhängigkeit der σ -Wechselwirkung zwischen einem d-Orbital des Zentralteilchens und einem Liganden sp-Hybridorbital für $\phi = 0^\circ$ (a) und für $\phi = 45^\circ$ (b). Richtungsabhängigkeit der π -Wechselwirkung zwischen einem p-Orbital des Liganden und einem d-Orbital des Zentralteilchens für $\phi = 0^\circ$ (c) und für $\phi = 45^\circ$ (d).

Für die im Rahmen des Angular Overlap Modells (AOM) durchgeführten Rechnungen wurde das Computerprogramm CAMMAG (PC-Version 4.0) [15, 16] in einer modifizierten Version [34] verwendet. Die vollständige Beschreibung der Energie der d-Orbitale in einem $[ML_6]$ Polyeder erfolgt mit maximal 21 Parametern. Dabei handelt es sich um die bereits genannten Energien e_σ und e_π ($6 \times e_\sigma$ und $12 \times e_\pi$), weiterhin die Racah-Parameter B und C und die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ζ . Zur Verringerung der Parameter werden zusätzliche Beziehungen eingeführt. Diese werden nachfolgend ausführlich beschrieben.

Für die Rechnungen werden schwache Wechselwirkungen zwischen Metall und Ligand angenommen, man sieht die elektronischen Zustände demnach als äquivalent zu denen im freien Ion an, allerdings unter Berücksichtigung eines Störpotentials, als Folge der Bindungseigenschaften der Liganden ansehen. Die elektronischen Zustände des freien Ions können spektroskopisch bestimmt und mathematisch mit den **Racah-Parametern B und C** beschrieben werden [11].

Für die Modellierungen werden für B zunächst die Werte der freien Ionen Cr^{3+} und Mn^{3+} von Figgis [11] übernommen. Innerhalb der anschließenden Anpassungsrechnungen wird B reduziert. Diese Reduktion beschreibt eine Zunahme des kovalenten Bindungsanteils (nephelauxetischer Effekt) und kann mit dem Parameter β (Gleichung 2.9) dargestellt werden. Während der Rechnungen wird für C/B das Verhältnis C_0/B_0 des freien Ions [11] beibehalten.

$$\text{Gleichung 2.9} \quad \beta = \frac{B_{\text{komplex. Ion}}}{B_{\text{freies Ion}}} = \frac{B}{B_0}$$

Die **Spin-Bahn-Kopplungskonstanten** ζ werden ebenfalls von den freien Ionen übernommen ($\zeta_0(Cr^{3+}) = 275 \text{ cm}^{-1}$ [11], ($\zeta_0(Mn^{3+}) = 355 \text{ cm}^{-1}$ [11]) und während der Anpassung wie B reduziert. Die Reduktion von ζ lässt sich durch den Stevens-Orbitalreduktionsfaktor k beschreiben, wobei β und k ähnlich physikalisch begründet werden, aber nicht zwangsläufig gleich sein müssen. Da eine Veränderung von ζ nur einen geringen Einfluss auf die Lage der Energieniveaus hat, der in den Spektren nicht wiedergegeben wird, erfolgt die Reduktion analog der Racah-Parameter. Ein Vorteil dieser Vorgehensweise ist, dass alle vier Parameter B, C, ζ und k durch das Verhältnis B/B_0 bzw. β bestimmt werden können. Die Einführung der Spin-Bahn-Kopplung führt zwar zu einer möglichen Aufhebung der Entartung der Energieniveaus, die daraus folgende Verbreiterung der Banden kann aber nicht mit einer Variation von ζ korreliert werden. Für die Bandenbreite und Form sind eine Reihe weiterer Effekte (z. B. Änderung der Bindungslängen bei einem Elektronenübergang oder Aufhebung der Entartung durch die Abweichung von O_h -Symmetrie) von erheblich größerer Bedeutung als ζ .

Die 18 Bindungsparameter, e_σ , $e_{\pi,x}$ und $e_{\pi,y}$ für sechs Liganden, eines verzerrt-oktaedrischen Komplexes ohne Symmetrie lassen sich ebenfalls sinnvoll zusammenfassen. Dies ist notwendig, da in den Elektronenspektren keine zur Bestimmung ausreichende Zahl an Banden beobachtet werden kann.

Experimente zur Druckabhängigkeit von UV/VIS-Spektren [35] sowie theoretische Betrachtungen [36] zeigen eine Abhängigkeit der Ligandenfeldaufspaltung vom Abstand zwischen Metall und Ligand die mit d^n ($4 \leq n \leq 6$) zu beschreiben ist ($\Delta \sim d(M-L)^{-n}$ mit $4 \leq n \leq 6$). Weiterhin konnte innerhalb der Arbeiten zu Titan(III)-phosphaten eine Aufspaltung des e_g -Satzes proportional zu $d^{-4,5}$ bestimmt werden [37]. Daher wurde für die Berechnungen der Zusammenhang $e_\sigma \sim d(M-O)^{-5}$ verwendet. Dies hat den Vorteil, dass sich alle σ -Wechselwirkungen über $e_{\sigma,max}$, dem Wert für den kürzesten Abstand $d(M-O)$, beschreiben lassen.

Auch die Stärke der π -Wechselwirkungen kann mit e_σ verknüpft werden. Die Berechnung verschiedener Überlappungsintegrale zeigt den Zusammenhang $e_\pi \sim 1/4 e_\sigma$ [11]. Nimmt man isotrope π -Wechselwirkung an ($e_{\pi,x} = e_{\pi,y}$), lassen sich alle Bindungseinflüsse auf nur einen Parameter $e_{\sigma,max}$ zurückführen. Die Einschränkung in der Parametrisierung der Wechselwirkungen zwischen Zentralteilchen und Ligand ist am besten bei Metaphosphaten $M(PO_3)_3$ als Näherung erfüllt. Jedes Sauerstoffatom besitzt hier die Koordinationszahl 2 (ein Metallatom und ein Phosphoratom), es kann näherungsweise eine sp -Hybridisierung angenommen werden. Für die π -Wechselwirkungen sind zwei p -Orbitale verfügbar, daher werden bei $K.Z.(O^{2-}) = 2$ isotrope π -Wechselwirkungen angenommen. Bei höheren Koordinationszahlen am Sauerstoffatom werden anisotrope π -Wechselwirkungen berücksichtigt. Verbrückt ein Sauerstoffatom zwei oder mehr Metalle kann $e_{\pi,x}$ kleiner als $e_{\pi,y}$ werden, eine genaue Beschreibung dieses Sachverhaltes liefert Abschnitt 6.4.

In den Modellrechnungen mit CAMMAG wurden immer die vollständigen Basissätze für die Elektronenkonfigurationen der freien Ionen verwendet.

3 Präparative Arbeitsweise

3.1 Multifunktionelle Apparatur

Die zum Ausheizen, Befüllen und Evakuieren der Ampullen verwendete Vakuumpumpe (Abbildung 3.1) ermöglicht auch die Dehydratisierung wasserhaltiger Verbindungen, das Trocknen von Edukten sowie das Evakuieren bzw. Befüllen der Halbampullen mit Argon- bzw. Chlorgas. Zum Evakuieren wird eine Ölpumpe verwendet (10^{-3} bis 10^{-4} atm).

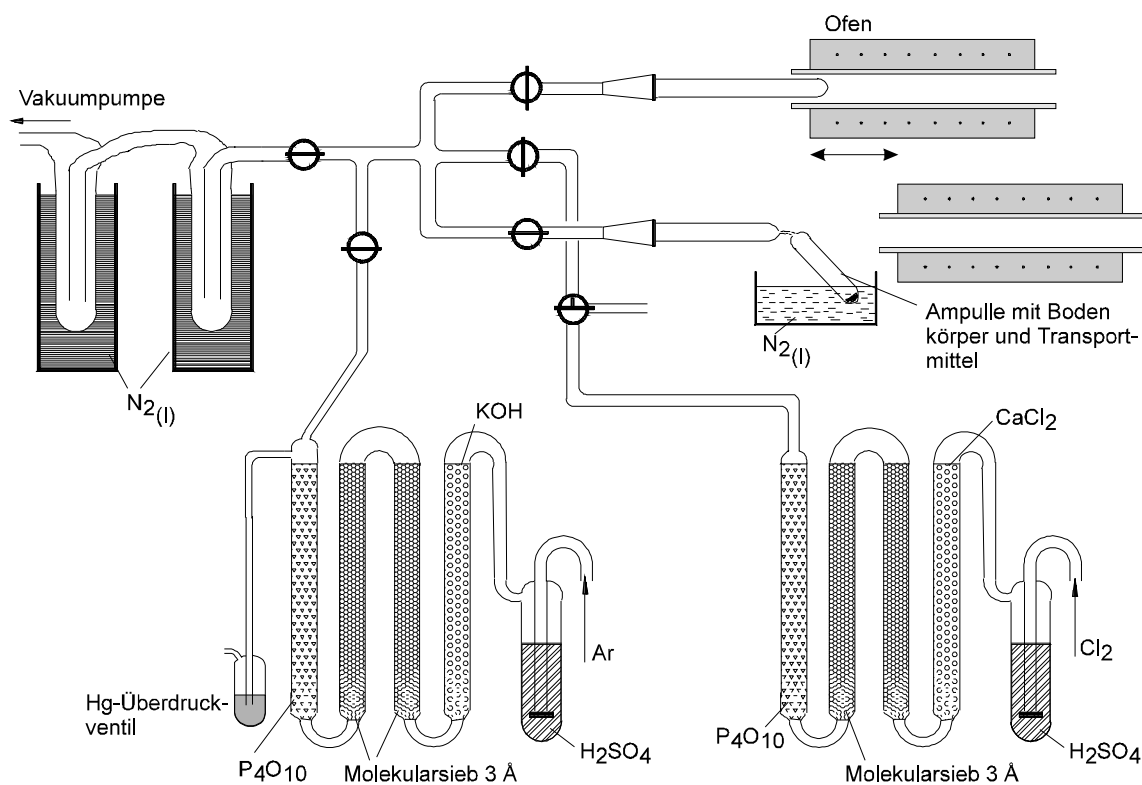


Abbildung 3.1 Apparatur zum Ausheizen, Evakuieren und Befüllen von Kieselglasampullen.

3.2 Herstellung der Kieselglasampullen

In der vorliegenden Arbeit werden für die chemischen Transportexperimente, wie auch für die isothermen Temperexperimente Ampullen verwendet. Diese werden aus Kieselglasrohren mit einem Innendurchmesser von 16 – 18 mm und einer Wandstärke von 0,9 bis 1,2 mm (Glasvertrieb GVB, Aachen) hergestellt. Die Kieselglasrohre werden mit Hilfe einer Knallgasflamme in der Mitte geteilt, so dass Halbampullen von 25 – 30 cm Länge entstehen, an deren einem Ende anschließend ein NS 19 Schliffkern aus Kieselglas angesetzt wird.

Die Ampullen werden, um die Rekristallisation des Kieselglases bei den oft sehr hohen Temperaturen während der Experimente zu vermeiden, vor der weiteren Verwendung mit handelsüblichen Reinigungsmitteln gründlich gesäubert und anschließend mehrmals mit demineralisiertem Wasser gespült. Da Kieselglas reversibel Wasser aufnehmen kann [38], das die Transportexperimente bzw. die isothermen Temperversuche stören kann, werden die Halbampullen vor dem Beschießen an der Vakuumanlage (vgl. Abb. 3.1) im Vakuum (10^{-3} bis 10^{-4} atm) bei ca. 800°C vier Stunden ausgeheizt und nach dem Abkühlen mit getrocknetem Argon geflutet. In die so vorbereitete Halbampulle werden die Ausgangssubstanzen mittels eines Ladestockes, auf dem Wägeröhrchen befestigt werden, eingebracht.

Im Anschluss an das Befüllen wird die andere Seite der Ampulle geschlossen, indem zuerst das Kieselglasrohr mit dem Knallgasbrenner in der gewünschten Länge verjüngt und dann eine Kapillare gezogen wird. Hierbei muss das Ampullenende, in dem sich das Reaktionsgemenge befindet, mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden, um eine zu starke Erwärmung der teilweise flüchtigen Substanzen zu vermeiden. Die so vorbereitete Ampulle wird mit Hilfe der Vakuumanlage erneut evakuiert und an der Kapillare abgeschmolzen. Dieses Ampullenende wird mit dem Brenner abgerundet und die Ampulle mit Scheuerpulver und Spülmittel gereinigt und zum Schluss mit destilliertem Wasser gespült.

3.3 Durchführung der Transportexperimente

Für die Transportexperimente werden die Ampullen vorsichtig in Zweizonenöfen eingebracht, die vorher auf die für den Transport benötigten Temperaturen aufgeheizt werden. Damit der Abscheidungsbereich möglichst klein ist, liegen ca. 2/3 der Ampulle im Bereich der Quellentemperatur und nur 1/3 im Bereich der Senkentemperatur (vgl. Abbildung 3.2).

Am Ende des Transportversuchs wird die Quellenseite der Ampulle zuerst aus dem Ofen herausgeschoben, um die Abscheidung von kondensierbaren oder sublimierbaren Bestandteilen der Gasphase auf dem Senkenbodenkörper zu verhindern. Nach dem Herausnehmen der Ampulle aus dem Ofen wird diese mit Wasser schnell auf Raumtemperatur gebracht, wobei auch hierbei zuerst die Seite mit dem Ausgangsbodenkörper abgekühlt wird. Anschließend wird die Ampulle vorsichtig mit Hilfe einer Diamanttrennscheibe geöffnet. Dafür wird die Ampulle rundherum eingeritzt und an dieser Stelle in zwei Hälften gebrochen. Leicht von der Glaswand zu lösende Kristalle werden mechanisch mit einem Spatel abgelöst, wohingegen fest aufgewachsene Kristalle mit 5 %iger Flußsäure abgelöst werden. Mit Ausnahme des Indium(III)-diphosphats werden die dargestellten Phosphate von 5 %iger Flußsäure nicht merklich angegriffen.

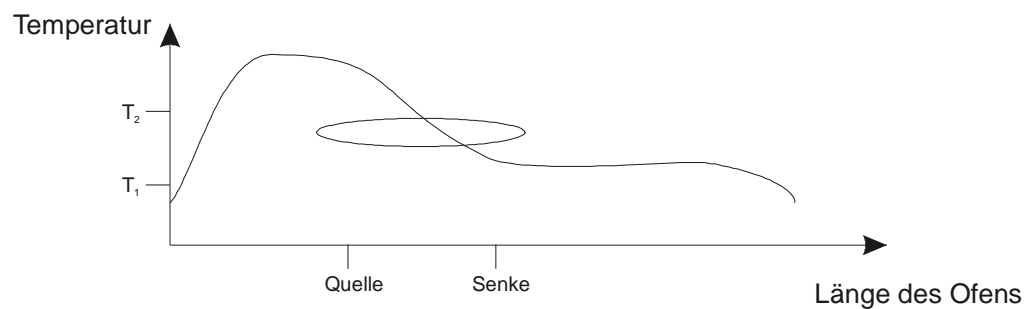


Abbildung 3.2 Schematischer Temperaturverlauf eines Zweizonenofens.

3.4 Öfen

3.4.1 Elektrische Röhrenöfen

Für das Ausheizen der Ampullen und die Herstellung der Verbindungen werden verschiedene Öfen verwendet. Das Ausheizen von Ampullen und Tempern von Verbindungen in geschlossenen Ampullen wird in Röhrenöfen durchgeführt. Diese bestehen aus einem Keramikrohr aus Pythagorasmasse mit einem Innendurchmesser von 4 cm, auf dem außen eine Heizwicklung aus Kanthaldraht sowie eine Isolierung aufgebracht sind. Alle Transportexperimente werden in Zweizonenöfen durchgeführt. Bei diesen sind auf das Ofenrohr zwei voneinander unabhängig regelbare Heizwicklungen aus Kanthaldraht aufgebracht, so dass auf beiden Seiten unterschiedliche Temperaturen eingestellt werden können. Die Öfen können für Versuche bei Temperaturen bis maximal 1050°C verwendet werden. Im Idealfall sollten sich in den Transportöfen zwei Zonen unterschiedlicher Temperatur, getrennt durch eine scharfe Grenzlinie, ausbilden. Tatsächlich ergibt sich im Grenzgebiet ein kontinuierlicher Temperaturverlauf. Zu den Ofenenden fällt die Temperatur stark ab. Zur Stabilisierung des Temperaturgradienten und aus Gründen der Energieersparnis werden die Rohrenden mit Keramikstopfen verschlossen. Ein Temperaturabfall an den Rohrenden ist dennoch zu beobachten. Abbildung 3.2 zeigt den ungefähren Temperaturverlauf in einem Zweizonenröhrenofen.

Zur Temperaturkontrolle der Röhrenöfen werden Pt/Pt-Rh-Thermoelemente verwendet, die durch digitale Messgeräte der Firma Eurotherm gesteuert werden. Mit den Thermoelementen kann an jeder Stelle der Röhrenöfen die Temperatur mit einer Genauigkeit von ca. $\pm 5^\circ\text{C}$ eingestellt werden. Im Gegensatz zu der sehr guten Regelgenauigkeit der Öfen beträgt die Absolutgenauigkeit nur ca. $\pm 20^\circ\text{C}$. Dies bedingt, dass zur besseren Reproduzierbarkeit der Ergebnisse temperatursensitiver Experimente stets derselbe Ofen verwendet werden sollte.

3.4.2 Laborkammeröfen

Für das Tempern in offenen Ampullen, z.B. für Reaktionen unter Freisetzung von Wasser, Sauerstoff oder Ammoniak werden Labor-Kammeröfen (Typ: Le16 7PS) der Firma Lenton Furnaces verwendet. Diese verfügen über eine integrierte Temperaturregelung, mit der die gewünschte Temperatur mit genügender Genauigkeit eingestellt werden kann ($\pm 30^\circ\text{C}$).

3.5 Anfertigen von Presslingen

Festkörperreaktionen weisen meist eine geringe Reaktionsgeschwindigkeit auf. Verursacht wird dies durch langsame Diffusionsprozesse im Feststoff. Daher wird daher oft ein Mineralisator verwendet, um Reaktionen zu beschleunigen. Es ist aber möglich, dass dieser in die Reaktion eingreift (z.B. löst Chlor SiO_2 aus der Ampullenwand). Eine andere Möglichkeit die Diffusionswege zu verkürzen, besteht darin, die Proben innig zu vermischen. Hierfür werden die Edukte gründlich in einem Mörser miteinander verrieben und anschließend wird aus dem Gemenge ein Pressling gefertigt. Für die Anfertigung der Presslinge füllt man mit einem Trichter ca. 200 mg des Reaktionsgemisches in die Pressform. Die Form wird anschließend in die hydraulische Presse eingelegt und mit einer Kraft von 15 kN für 10 min gepresst. Dann wird die Presse langsam entspannt und der Pressling wird vorsichtig der Form entnommen. Auf diese Weise entstehen Presslinge der ungefähren Größe 12 x 2 x 4 mm. Diese Proben wurden anschließend wie in Abschnitt 2.4.2 beschrieben in Kieselglasampullen gegeben und getempert. Ein weiterer Vorteil der Presslinge ist der geringe Kontakt zur Ampullenwand, wodurch eine Reaktion der Edukte mit der Wand eingedämmt werden kann.

3.6 Ausgangsverbindungen

Für die Durchführung der Versuche wurden die in Tabelle 3.1 aufgeführten käuflichen Substanzen verwendet. Auf die selbsthergestellten Edukte wird in den jeweiligen Abschnitten eingegangen.

Tabelle 3.1 Käufliche Substanzen.

Substanz	Hersteller	Reinheit
Aceton	Merck, Darmstadt	99 %
Bariumsulfat	Merck, Darmstadt	p.A.
Chrom	ChemPur, Karlsruhe	99,99 %
Flußsäure	Merck, Darmstadt	38-40 %, reinst
Indium	ChemPur, Karlsruhe	99,99 %
Indium(III)-oxid	Alfa Aesar, Karlsruhe	99,95%
Iod	Acros, Geel	p. A.
Mangan	Merck, Darmstadt	99 %
Orthophosphorsäure	Merck, Darmstadt	85-88 %, reinst
Phosphor	Knapsack	Electronic grade
Quarzglas	GVB, Aachen	
Salpetersäure	Merck, Darmstadt	65 %, reinst
Salzsäure	Riedel de Haën	37 % p.A.
Sauerstoff	Air Products, Hattingen	99,9 %
Tiefquarz	Merck, Darmstadt	p.A
Wasserstoff	Air Products, Hattingen	99,9 %

4 Untersuchungsmethoden

4.1 Röntgenographische Methoden

4.1.1 Die Guinier-Technik

Die Identifizierung und Charakterisierung von pulverförmigen, kristallinen Substanzen erfolgt über Guinier-Aufnahmen. Das Prinzip von Pulvermethoden beruht darauf, dass im Kristallpulver die Kristallite regellos verteilt sind, so dass alle möglichen Netzebenenscharen in Reflexionsstellung vorliegen. Hierdurch entstehen Beugungskegel, die auf dem Film Beugungsringe erzeugen. Zur Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen wird monochromatische Röntgenstrahlung benötigt, um ein eindeutiges Beugungsdiagramm, entsprechend der Bragg'schen Gleichung (Gleichung 4.1), zu erhalten. Die für Guinieraufnahmen benötigte Strahlung wird durch eine Röntgenröhre mit Kupferanode erzeugt und durch die Beugung an einem im Radius r gebogenen und im Radius $2r$ geschliffenen Quarzkristall monochromatisiert. Hierfür wird der (101)-Reflex verwendet. Die Kamerageometrie ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

$$\text{Gleichung 4.1} \quad n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

d	Netzebenenabstand
n	Beugungsordnung des Röntgenstrahls
λ	Wellenlänge des Röntgenstrahls (CuK α_1 - Strahlung mit $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$)
θ	Reflexionswinkel an der Netzebene

Für die Aufnahmen werden die Proben wie folgt vorbereitet. Zunächst werden sie in einem Achatmörser fein zerrieben, so dass ein mikrokristallines Pulver entsteht. Das Pulver wird auf eines der mit einem Klebestreifen zugeklebten Fenster des Probenhalters (Guinierschieber) aufgetragen. Ein weiteres Fenster wird mit einem Standard (α -Quarz), und das dritte mit einer 1:1-Mischung aus Verbindung und Standard bestrichen. Hierdurch erhält man einen inneren Standard für die Filmauswertung, der eine Korrektur von Fehlern in den Reflexpositionen erlaubt. Solch ein Fehler kann durch das ungenaue Einlegen des Films in die Halterung entstehen. Die Belichtungszeit der Filme beträgt 10 Minuten bei 25 mA und 40 kV. Anstatt eines herkömmlichen Röntgenfilms werden so genannte Imaging Plates (Image Plate Abmessungen: 178 X 35 mm, BAS-MS 2325, Fuji Photo Film Co., Ltd) als Detektoren verwendet. Die Detektion beruht auf einer Phosphoreszenz-anregung auf der Imaging Plate [39]. Diese werden nach der Belichtung mit einem Scanner (Bio-Imaging-Analyser IPR1800, Fuji Photo Film Co., Ltd) mittels Lasertechnik ausgelesen und mit dem Computerprogramm BASREADER 2.26 digitalisiert. Die Auflösung des Scanners liegt maximal bei 50 μm und 16 bit Graustufen. Für die Guinierfilme erreicht man eine Auflösung von

0,025°/Messpunkt. Eine anschließende Integration mit dem Programm AIDA 2.2 (Advanced Image Data Analyser [40]) wandelt die ausgelesene Bilddatei in einen x,y-Datenfile im ASCII-Format um, der die absoluten Intensitäten mit den entsprechenden 4θ -Winkeln des Beugungsmusters enthält. Aus dieser Datei kann dann mit dem Graphikprogramm OriginPro 6.1G [41] ein Guinierdiagramm erstellt werden.

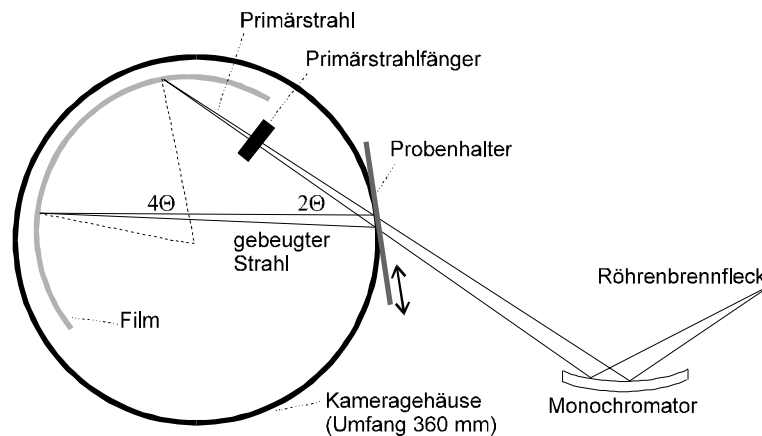


Abbildung 4.1 Geometrische Situation bei der Röntgenbeugung am Pulver in einer Guinierkamera.

Über die Guinier-Diffraktogramme können sowohl die hergestellte Verbindung auf Reinheit überprüft, wie auch unbekannte Verbindungen indiziert und deren Gitterkonstanten bestimmt werden. Zu Beginn der Auswertung bestimmt man die Lagen der Reflexe. Hierfür werden, in dem durch OriginPro 6.1G erstellten Diffraktogramm, die Lagen der Reflexe und die Lagen der Tiefquarzreflexe visuell am Computerbildschirm ausgemessen. Anschließend erfolgt die Korrektur der Reflexlagen anhand des inneren Standards (Tiefquarz, $a = 4,6764 \text{ \AA}$, $c = 5,2475 \text{ \AA}$ [42]). Da die Reflexlagen von Tiefquarz genau bekannt sind, kann nun mit Hilfe des Computerprogramms SOS1 [43] eine Korrektur der gemessenen Reflexlagen vorgenommen werden. Zur Berechnung der Gitterkonstanten mit dem Programm SOS2 [43] ist es notwendig, die Indizierung der Reflexe zu kennen. Diese kann entweder von einer bereits bekannten, isotypen Verbindung übernommen oder in günstigen Fällen über Indizierungsprogramme wie TREOR [44], DICVOL [45] oder VISSER [46] usw. berechnet werden.

Mit den Gitterkonstanten, den Atomlagen und der Raumgruppe wird mit Hilfe des Computerprogramms LAZY [47] ein Guinierdiagramm simuliert. Das Computerprogramm GINA [48] setzt die berechneten Reflexlagen in ein ausdrucksfähiges, maßstabsgerechtes Strichdiagramm um. Ein direkter Vergleich von Simulation und beobachtetem Beugungsdiagramm ist nun möglich. Zur Identifizierung bekannter Stoffe kann über die kristallographischen Daten aus der ICSD-Datenbank ebenfalls mittels des Computerprogramms LAZY ein Strichdiagramm simuliert werden.

4.1.2 Einkristalluntersuchungen

4.1.2.1 Auswahl und Vorbereitung eines Kristalls

Unter einem Lichtmikroskop mit Polarisationsfilter werden drei bis vier Kristalle mit möglichst gut ausgebildeten Flächen und einer Kantenlänge von 0,1 bis 0,3 mm ausgesucht. Die Kristalle werden mit Sekundenkleber auf einen Quarzglasfaden geklebt. Anschließend wird der Faden mit Bienenwachs auf dem Goniometerkopf befestigt. Mit dem verwendeten Goniometerkopf kann der Kristall mit zwei orthogonal angebrachten Kreisschlitten, die unabhängig voneinander verstellbar sind, im Röntgenstrahl und im euzentrischen Punkt des Diffraktometers positioniert werden.

4.1.2.2 Einkristallmessungen am Vierkreisdiffraktometer

Zur Bestimmung der kristallographischen Daten und der genauen Atomlagen in der Elementarzelle wird von unbekanntem Verbindungen eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt. Für die Messungen wird ein automatisches Vierkreisdiffraktometer der Firma Enraf-Nonius mit einer Molybdän-Röntgenröhre ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) und einem Graphitmonochromator verwendet. Ein Vorteil des Vierkreisdiffraktometers ist die automatisierte und sehr genaue Messung von Reflexintensitäten mit Hilfe eines Zählrohrs. Dafür ist eine sehr präzise Zentrierung des Kristalls im Schnittpunkt der drei Drehachsen notwendig, da sich jene in einem Punkt von weniger als $10 \mu\text{m}$ Durchmesser schneiden. Die Mechanik des Vierkreisdiffraktometers beruht auf der so genannten Kappa-Geometrie, diese ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Die Basis des Gerätes ist in der horizontalen Ebene um den ω -Kreis drehbar; senkrecht dazu steht der χ -Kreis, auf dessen Innenseite der Goniometerkopf vertikal fahren kann. Der Goniometerkopf kann sich um seine eigene Achse drehen, der dadurch entstehende Kreis wird als φ -Kreis bezeichnet. Durch diese drei Kreise kann der Kristall in jede räumliche Orientierung zum Röntgenstrahl gebracht werden. Auf dem vierten Kreis, dem θ -Kreis, befindet sich das Zählrohr.

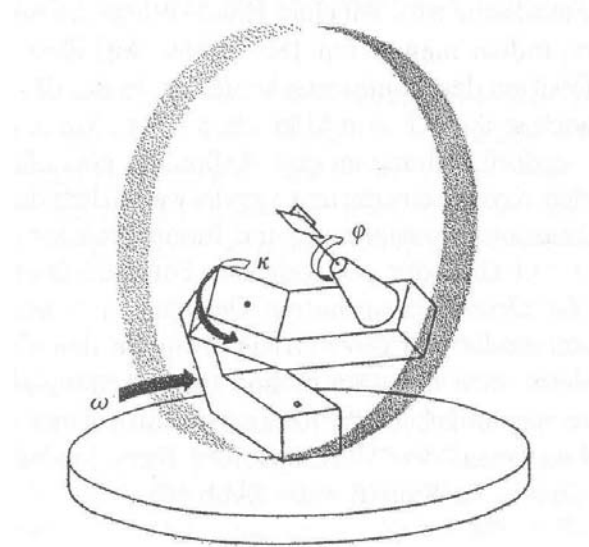


Abbildung 4.2 Skizze des κ -Achsen-Diffraktometers CAD4 [49].

Zu Beginn der Messung muss die Elementarzelle und deren Orientierung zum Achsensystem des Diffraktometers bestimmt werden. Für den Goniometerkopf wird ein orthogonales Achsensystem so definiert, dass die c -Achse antiparallel zum Röntgenstrahl verläuft, die y -Achse steht im 90° Winkel in der Ebene und die z -Achse steht senkrecht auf diesen beiden Achsen. Mit einem Reflexsuchprogramm wird der reziproke Raum willkürlich nach ca. 25 Reflexen abgesucht, aus denen dann die Orientierungsmatrix berechnet wird. Dabei handelt es sich um eine 3×3 Matrix, welche die Komponenten der drei reziproken Achsen im Bezug auf das Goniometer-Achsensystem angibt. Die Orientierungsmatrix enthält also die Informationen über die Abmessung der reziproken Elementarzelle und deren Orientierung im Raum.

Ist die Orientierungsmatrix bekannt und damit auch die Lage aller reziproker Gitterpunkte, kann mit der Rohdatensammlung begonnen werden. Das geschieht, indem die vier Kreise fast auf die aus der Orientierungsmatrix errechneten Reflexpositionen eingestellt werden. Anschließend wird die Intensitätsverteilung gemessen, indem die Kristallorientierung langsam entlang eines Kreises, z.B. des ω -Kreises über die Reflexposition bewegt wird.

Die Konstanz der Streukraft des Kristalls während der zum Teil mehrwöchigen Messung wird durch mehrmaliges Vermessen von besonders intensitätsstarken Reflexen kontrolliert. Etwaige Intensitätsverluste durch Zersetzung des Kristalls im Röntgenstrahl können dadurch registriert und später korrigiert werden.

Nachdem die Datensammlung abgeschlossen ist, müssen die Rohdaten (Zählrate, Messzeit, Raumwinkel) für jeden Reflex so korrigiert werden, dass die beobachteten Struktur Faktoren mit den berechneten verglichen werden können.

Da die Messzeit im Untergrund meist nur halb so lang wie im Scanbereich des Reflexes ist, muss die Nettointensität über Gleichung 4.2 berechnet werden.

$$\text{Gleichung 4.2} \quad I_N = [I_{\text{Brutto}} - 2(U_L + U_R)]/t$$

U_L = Untergrund links U_R = Untergrund rechts I_{Brutto} = gemessene Intensität

Der Teil der elektromagnetischen Strahlung mit Polarisationsrichtung des elektrischen Feldvektors parallel zur Reflexionsebene wird unabhängig vom Einfallswinkel reflektiert. Liegt der elektrische Feldvektor senkrecht zur Reflexionsebene, wird die Intensität von diesem Teil der Strahlung winkelabhängig geschwächt; sie nimmt mit $\cos^2 2\theta$ ab. Hieraus ergibt sich Gleichung 4.3, der Polarisationsfaktor:

$$\text{Gleichung 4.3} \quad P = (1 + \cos^2 2\theta) / 2$$

Der Lorenzfaktor (Gleichung 4.4) berücksichtigt, dass beim Scannen entlang des ω -Kreises ein kurzer Streuvektor kürzer in der Reflexionsstellung verweilt, als ein längerer. Der Polarisations- und der Lorenzfaktor werden gemeinsam als LP-Korrektur über Gleichung 4.5 berücksichtigt.

$$\text{Gleichung 4.4} \quad L = 1 / \cos 2\theta$$

$$\text{Gleichung 4.5} \quad LP = (1 + \cos^2 2\theta) / 2 \cos 2\theta$$

Die mit diesen Korrekturen versehenen, beobachteten Intensitäten können über Gleichung 4.6 in die Strukturfaktoren F_o umgerechnet werden, die dann direkt mit den berechneten F_c -Werten vergleichbar sind. Die so korrigierten Daten werden zur Strukturaufklärung verwendet.

$$\text{Gleichung 4.6} \quad I \sim |F_o|^2$$

4.1.2.3 Einkristallmessungen mit dem Flächendetektor

Anders als bei der Zählrohrtechnik des Vierkreisdiffraktometers wo jeder Reflex einzeln vermessen wird, kann ein Flächendetektor viele Reflexe gleichzeitig registrieren. Bei dem hier verwendeten KappaCCD (Enraf Nonius) wird zur Datenspeicherung, wie auch in Digitalkameras, ein „CCD-Chip“ (Charge Coupled Device) verwendet. Die Röntgenstrahlen werden durch eine Gadolinium-oxidsulfid-Schicht registriert. Durch diese Technik ist eine sehr schnelle Messung möglich. Das Vermessen von kleinen und intensitätsschwachen Kristallen kann allerdings zum Problem werden, da der Chip ein hohes elektronisches Grundrauschen aufweist.

4.1.2.4 Absorptionskorrektur

Beim Durchdringen des Kristalls wird der Röntgenstrahl durch Absorptionsphänomene geschwächt. Diese sind mit der vierten Potenz von der Ordnungszahl und mit der dritten Potenz von der Wellenlänge der Röntgenstrahlung abhängig. Der Absorptionskoeffizient μ lässt sich mit Gleichung 4.7 aus der Weglänge des Röntgenstrahles durch den Kristall und aus atomaren Inkrementen berechnen.

Gleichung 4.7
$$\frac{dI}{I} = \mu dx$$

dI/I	Absorption
x	Weg durch den Kristall [cm]
μ	linearer Absorptionskoeffizient [cm^{-1}]

Besonders bei Substanzen mit Schweratomen oder mit stark anisotroper Kristallform (Plättchen, Nadeln) kann die Intensität stark durch Absorption geschwächt sein und hierdurch ein Strukturmodell fehlerhafte Schwingungstensoren oder Atompositionen aufweisen. Daher ist eine Absorptionskorrektur der gemessenen Intensitäten notwendig. Hierfür stehen unterschiedliche Methoden zu Verfügung, einerseits sehr genaue, aber aufwendige numerische Methoden, andererseits die weit verbreiteten und weniger aufwendigen semiempirischen bzw. empirischen Methoden.

Eine semiempirische Methode ist die Absorptionskorrektur über ψ -scans [50]. Hierbei werden neun im Raum verteilte Reflexe ausgewählt die, bei χ -Werten nahe 90° gemessen werden und aus denen ein dreidimensionales Absorptionsprofil und eine Transmissionskurve berechnet werden, welche die Grundlage für die Korrektur aller vermessenen Reflexe darstellt.

Eine Kombination aus numerischen und empirischen Verfahren nutzt das Computerprogramm HABITUS [51]. Hierbei wird die Kristallgeometrie (Größe, Flächen und Indizes) so lange variiert bis die durch ψ -scans bestimmte Absorption optimal wiedergegeben wird. Mit der erhaltenen Kristallgeometrie wird anschließend die Absorptionskorrektur des Datensatzes durchgeführt.

4.1.2.5 Auswertung der Messungen

Für die Auswertung geht man von der Vorstellung aus, dass durch die periodische Verteilung der Atome in der Elementarzelle, die Elektronen eine kontinuierliche räumliche Dichtefunktion $\rho(x,y,z)$ über das ganze Volumen der Elementarzelle beschreiben. Daher lässt sich die Elektronendichte wie in Gleichung 4.8 als eine dreidimensionale Fourierreihe ausdrücken.

$$\text{Gleichung 4.8} \quad \rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} \cdot e^{-\pi(hx+ky+lz)}$$

$\rho(x,y,z)$	Elektronendichtefunktion über den Kristallraum
V	Volumen der Elementarzelle
x, y, z	Koordinaten des Atoms in der Elementarzelle
h, k, l	Millersche Indizes

Als Strukturamplituden F_{hkl} (Gleichung 4.9) werden die Intensitäten bezeichnet, die sich allein durch die Struktur ergibt. Hierbei wird die Intensität, die sich durch die Intensität des Primärstrahl und die Messzeit ergibt, nicht berücksichtigt.

$$\text{Gleichung 4.9} \quad F_{hkl} = \sum_j f_j \cdot e^{[2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)]} = |F_{hkl}| \cdot e^{i\varphi}$$

F_{hkl}	Strukturfaktor
f_j	Atomformfaktor

Die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung ist direkt proportional zum Quadrat des Strukturfaktors (Gleichung 4.10).

$$\text{Gleichung 4.10 } I \sim |F_{hkl}|^2$$

Hierdurch kommt es zu dem zentralen Problem der Strukturlösung. Da nur die Intensität gemessen werden kann, geht die Phaseninformation zwangsläufig verloren. Das Vorzeichen der Strukturamplitude ist zunächst unbekannt. Zur Lösung des Phasenproblems enthält das Programm SHELX-97 zwei mögliche Verfahren, die Patterson Methode und die „Direkten Methoden“.

Bei der **Patterson** Methode [52] wird eine Fouriersynthese entsprechend der Elektronendichtefunktion verwendet, wobei hier die gemessenen F_0^2 -Werte als Fourierkoeffizienten verwendet werden (Gleichung 4.11).

$$\text{Gleichung 4.11 } P(u, v, w) = \frac{1}{V^2} \sum_{h,k,l} |F_{hkl}|^2 \cdot \cos 2\pi(hu + kv + lw)$$

$P(u, v, w)$ Pattersonfunktion
 u, v, w Koordinaten im Pattersonraum

Durch die Pattersonfunktion entfallen die Phaseninformationen. Sie enthält interatomare Abstandsvektoren, deren Höhe proportional zur Häufigkeit des Vektors und dem Produkt der Elektronenzahl der beiden Atome ist. Mit Hilfe der Abstandsvektoren lassen sich Startpunktlagen für ein Strukturmodell festlegen. Für Strukturen, die nur wenige Schweratome enthalten, ist diese Methode besonders gut geeignet.

Enthält eine Verbindung viele Atome mit ähnlichen Atomformfaktoren, sind die **Direkten Methoden** [53] von Vorteil. Hierbei wird versucht einen Zusammenhang zwischen den Intensitäten von Reflexgruppen und den Phasen zu finden. Ist der normierte Strukturfaktor E_{a+b} einer Netzebenenschar besonders hoch, ist mit erheblicher Wahrscheinlichkeit das Vorzeichen der Strukturfaktoren E_a und E_b identisch. Über Permutationszyklen kann die Phaseninformation mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit abgeleitet und so auf mögliche Startlagen zurückgeschlossen werden.

Das Programm SHELXS-97 [54] bestimmt mit Hilfe der so erhaltenen Startpunktlagen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate weitere Atomlagen. Aus diesem ersten Strukturmodell ergeben sich $|F|_{\text{cal}}$ und ρ_{cal} . Aus der Differenz zwischen dem gemessenen Strukturfaktoren F_o und dem berechneten Strukturfaktoren F_c können mögliche Positionen weiterer Atome erhalten werden. Je näher das Modell an der tatsächlichen Struktur liegt, umso geringer ist auch die Restelektronendichte.

Die Qualität einer Strukturverfeinerung zeigt sich am sogenannten R-Wert. Dieser wird aus dem Vergleich von F_o und F_c bestimmt. Das Programm SHELXL-97 berechnet die R-Werte entsprechend der Gleichung 4.12 - Gleichung 4.14. Das verwendete Wichtungsschema wird in Gleichung 4.15 beschrieben.

$$\text{Gleichung 4.12} \quad R_1 = \frac{\sum [|F_o| - |F_c|]}{\sum w \cdot |F_o|}$$

$$\text{Gleichung 4.13} \quad R_w = \frac{\sum [w|F_o| - |F_c|]}{\sum w \cdot |F_o|}$$

$$\text{Gleichung 4.14} \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum w \cdot (F_o^2)^2}}$$

$$\text{Gleichung 4.15} \quad w = \frac{q}{\sigma^2(F_o^2) + (a + P)^2 + b + P}$$

$$P = \frac{1}{3}(F_o^2 + 2F_c^2)$$

Der „Goof“-Wert („goodness of fit“) ist ein weiteres Qualitätsmaß für die Strukturbestimmung (Gleichung 4.16) und sollte Werte um 1 annehmen. Er berücksichtigt auch den Grad der Überbestimmung der verfeinerten Parameter (Atomlage, Schwingungstensoren, Extinktionsberücksichtigung etc).

$$\text{Gleichung 4.16} \quad Goof = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(n - p)}}$$

Liefert ein Strukturmodell einen niedrigen R-Wert ist dies allerdings noch kein eindeutiges Qualitätskriterium für die Güte der Struktur. Ein Modell erweist sich erst als zweckmäßig, wenn es auch sinnvolle interatomare Abstände, Winkel, Koordinationszahlen, plausible isotrope bzw. anisotrope Temperaturfaktoren, geringe Restelektronendichten und eine niedrige Korrelation zwischen unabhängigen Parametern aufweist.

4.1.3 Röntgenfluoreszenz-Analyse

Zur Bestimmung der Zusammensetzung von Proben steht die „Energy Dispersive Analysis of X-Rays“ (EDAX) zur Verfügung [55]. Sie bietet die Möglichkeit entweder die Zusammensetzung der gesamten Probe oder mit dem Elektronenmikroskop (Rastertunnelmikroskop DMS 940, Zeiss) die Zusammensetzung einzelner Kristalle zu untersuchen. Dabei werden die zu untersuchenden Proben mit einem Elektronenstrahl beschossen, wodurch Elektronen aus inneren Schalen der Atome herausgeschlagen werden. Die entstandenen Lücken werden daraufhin durch Elektronen aus höheren Schale besetzt. Bei diesen Übergängen wird ein Photon mit genau der Energie frei, die dem energetischen Abstand der Schalen plus der Austrittsarbeit entspricht. Somit erzeugt jedes Element ein charakteristisches Röntgenspektrum. Dadurch ist eine Zuordnung der Elemente zum entsprechenden Röntgenspektrum möglich. Neben der qualitativen Analyse kann durch die Messung der Intensität auch eine quantitative Analyse durchgeführt werden, hierbei ist eine genaue quantitative Bestimmung nur für Elemente schwerer als Natrium möglich. In beiden Fällen dient eine mit Lithium dotierte Si-Diode als Detektor für die Röntgenquanten. Treffen Röntgenquanten auf die Diode, dann lösen sie dort einen Stromimpuls aus. Diese Impulse werden verstärkt und gezählt. Mit Hilfe eines Computerprogramms kann eine Auswertung der in einer bestimmten Zeit gezählten Impulse erfolgen. Die quantitative Bestimmung der Elemente kann durch die Verwendung eines Standards verbessert werden. Hierfür misst man neben der Probe eine Verbindung mit bekannter Zusammensetzung der zu bestimmenden Elemente und vergleicht die für jedes Element erhaltene Impulszahl miteinander.

4.2 Spektroskopische Untersuchungsmethoden

4.2.1 Remissionsspektroskopie

Bei der Remissionsspektroskopie wird die Lichtabsorption diffus streuender Stoffe untersucht, um Informationen über das Absorptionsverhalten dieser Verbindungen zu erhalten. Man gewinnt durch diese Methode einen quantifizierten Ausdruck für die Farbe einer Verbindung, da die genauen Lagen der Absorptionsbanden bestimmt werden.

Für die Messungen wird ein Spektralphotometer (Cary 2400) der Firma Varian in einem Wellenlängenbereich von $200 \leq \lambda \leq 2000$ nm verwendet. Als Lichtquelle dient eine Halogenlampe, als Monochromator ein Gitter. Das aus dem Monochromator austretende Licht gelangt auf einen Spiegel, der es so ablenkt, dass das Licht unter einem Winkel von 45° auf die Probenfläche auftrifft. Das senkrecht zur Probenfläche gestreute Licht (Streustrahlung) trifft auf den Detektor. Für den Wellenlängenbereich größer als 340 nm wird ein PbS-Halbleiter als Detektor verwendet, für kleinere Wellenlängen ein Photomultiplier. Der schematische Aufbau eines Remissionsspektrometers ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

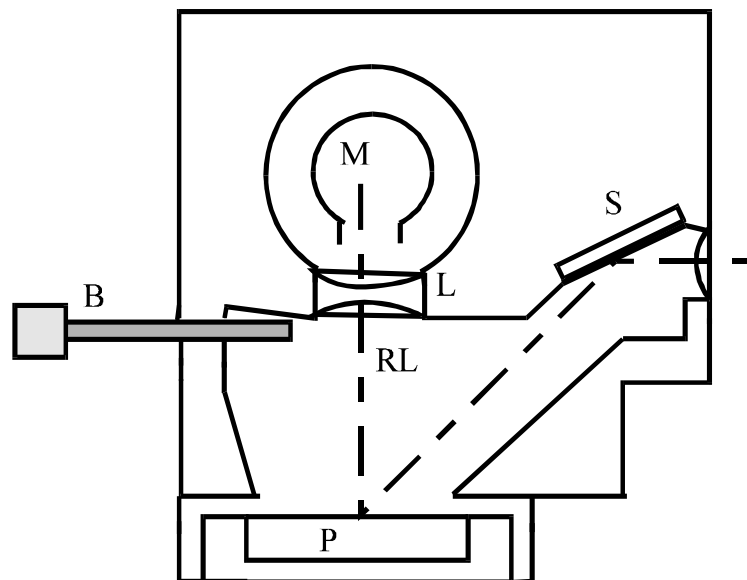


Abbildung 4.3 Schematischer Aufbau eines Spektralphotometers. S = Spiegel, L = Linsensystem, M = Detektor, B = Blendenschieber, RL = gestreutes Licht, P = Probe [56].

Für die Messungen werden ca. 0,5 g der phasenreinen Probe benötigt. Als Weißstandard wird BaSO₄-Pulver (p. A., Fa. Merck) verwendet. Bei intensiv farbigen Proben wurde BaSO₄-Pulver auch zur Verdünnung verwendet, um eine zu starke Absorption zu verhindern. Mit Hilfe der Kubelka-Munk-Funktion wird der Remissionsgrad entsprechend Gleichung 4.17 ermittelt.

$$\text{Gleichung 4.17} \quad F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 \cdot R_\infty} \quad R_\infty = \frac{R_{Pr}}{R_{St}}$$

$F(R_\infty)$	Reflexionsgrad
R_{Pr}	Reflexion der Probe
R_{St}	Reflexion des Standards

Zur graphischen Darstellung wird der Reflexionsgrad gegen die Wellenzahl oder Wellenlänge aufgetragen. Die Auswertung der Spektren im Rahmen des „Angular Overlap Model“ (AOM) erfolgt wie in Abschnitt 2.4 beschrieben.

4.2.2 Einkristall-UV/VIS/NIR-Spektroskopie

Die UV/VIS/NIR-Spektroskopie gehört zu den Elektronenanregungsspektroskopien. Die Strahlungsenergie des ultravioletten und nahinfraroten Lichtes reicht aus, um die molekulare oder atomare Elektronenhülle anzuregen. Dabei werden Teile der UV/VIS/NIR-Strahlung absorbiert. Die Messungen werden an einem Einkristall-Spektralphotometer CARY 17 durchgeführt, das an der Research School of Chemistry (Canberra, Australien) entwickelt wurde [57, 58]. Der schematische Aufbau des Spektrometers ist in Abbildung 4.4 dargestellt.

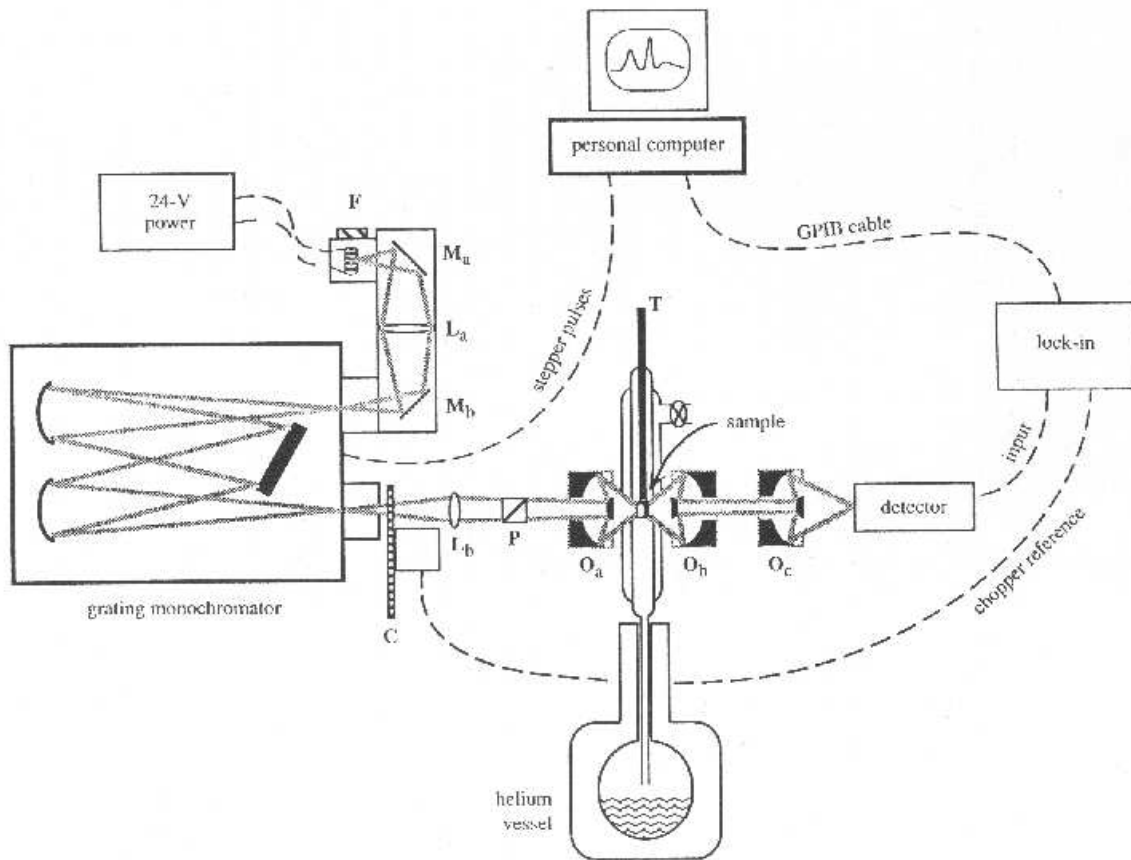


Abbildung 4.4 Microeinkristall-UV/VIS/NIR-Spektralphotometer CARY 17 [57].

Als Lichtquelle dient eine Halogenlampe, als Detektor für den UV/VIS-Bereich ($12000 - 30000 \text{ cm}^{-1}$) wird ein Photomultiplier verwendet. Ein Germanium-Halbleiterdetektor kann für Messungen im nahen Infrarot ($6000 - 16000 \text{ cm}^{-1}$) eingesetzt werden. Ein eingebauter Polarisationsfilter erlaubt Messungen mit horizontaler sowie vertikaler Polarisierung des eingestrahlt Lichts.

Für die Messung wird ein möglichst klarer Einkristall unter dem Mikroskop ausgesucht. Anschließend wird der Probenhalter mit Alufolie beklebt, so dass die Löcher des Probenträgers abgedeckt sind. Dann werden unter dem Mikroskop mit einer Stecknadel in die Folie zwei gleich große Löcher (Probenloch und Referenzloch) gestochen, die etwas kleiner als der Kristall sind. Zur Befestigung des Kristalls wird an den Seiten des Probenlochs Schliff fett aufgetragen und der Kristall vorsichtig aufgelegt (Abbildung 4.5). Da das Spektrometer nach dem Einstrahl-Prinzip funktioniert, ist für jede Messung eine Basislinienmessung mit dem Referenzloch notwendig.

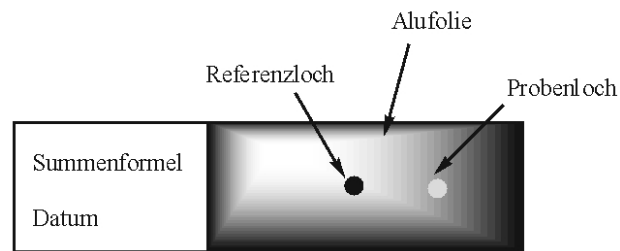


Abbildung 4.5 Probenhalter für das Einkristall-Spektralphotometer

Messung (I) und Baseline (I_0) werden für jede Wellenlänge über das Lambert-Beer'sche Gesetz entsprechend Gleichung 4.18 ins Verhältnis gesetzt. Die Auftragung von E oder, bei bekannter Konzentration c und Schichtdicke, ε gegen die Wellenzahl oder Wellenlänge liefert schließlich das Absorptionsspektrum.

$$\text{Gleichung 4.18} \quad E = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon c l$$

I_0	Intensität des eingestrahlteten Lichtes
I	Intensität des austretenden Lichtes
c	Konzentration
ε	molarer spektraler Absorptionskoeffizient
l	Schichtdicke

Das dimensionslose Verhältnis I/I_0 wird als Transmission bezeichnet. Den negativen dekadischen Logarithmus der Transmission bezeichnet man als spektrales Absorptionsmaß (früher Extinktion) dieser wird nach Gleichung 4.19 bestimmt.

$$\text{Gleichung 4.19} \quad A = \log \frac{I_0}{I} = a l$$

A	spektrales Absorptionsmaß
a	Proportionalitätsfaktor = εc
l	Schichtdicke

Zur graphischen Darstellung wird in dieser Arbeit grundsätzlich die Extinktion in relativen Einheiten gegen die Wellenzahl aufgetragen, da die Schichtdicke nicht berücksichtigt wird.

4.2.3 Schwingungsspektroskopie

Bei der **IR-Spektroskopie** wird durch Absorption eines Lichtquants eine Grundschiwingung angeregt. Es lassen sich hierbei Schwingungen sowohl von Atomen und als auch Atomgruppen anregen, daher kann die Anwesenheit von bestimmten Baugruppen überprüft werden. Zur Aufnahme eines IR-Spektrums wird die Probe mit polychromatischer Strahlung bestrahlt. Durch Intensitätsvergleich mit einem Referenzstrahl werden die Frequenzen der absorbierten Strahlung bestimmt. Alle Messungen wurden mit einem FT-IR-Spektrometer (IFS 113v) der Firma BRUKER durchgeführt. Die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie zeichnet sich durch eine besonders hohe Auflösung aus. Der typische Wellenzahlbereich der aufgenommenen Spektren lag zwischen 400 und 4000 cm^{-1} . Zur Messung wurden ca. 2 mg der Probe gründlich mit Kaliumbromid (ca. 0,5 g) verrieben und ein Pressling geformt. KBr wird als Dispersionsmittel verwendet, da es selbst keine Absorption im verwendeten Messbereich zeigt und gute mechanische Eigenschaften aufweist. Nur Schwingungen bei denen sich das Dipolmoment ändert, können mit IR-Strahlung angeregt werden. Nimmt man den einfachen Fall eines harmonischen Oszillators an, gilt für den Zusammenhang zwischen der Energie der absorbierten Strahlung und der Frequenz der Schwingung folgende Bedingung (Gleichung 4.20).

$$\text{Gleichung 4.20 } E = (v + \frac{1}{2}) \cdot h \cdot \nu$$

v	Quantenzahl für das Energieniveau (Auswahlregel: $\Delta v = \pm 1$)
h	Planck'sche Wirkungsquantum
ν	Frequenz

Die Frequenz ist Abhängig von der Bindungsstärke, die hier durch die Kraftkonstante k beschrieben wird und der reduzierten Masse der an der Schwingung beteiligten Atome (Gleichung 4.21).

$$\text{Gleichung 4.21 } \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

μ	reduzierte Masse
k	Kraftkonstante der Schwingung

Die Kraftkonstante ist abhängig vom Bindungsgrad, bei vergleichbaren Bindungsverhältnissen verhalten sich die Kraftkonstante von Ein-, Zwei- und Dreifachbindungen annähernd wie 1 : 2 : 3. So kann über die Frequenz der absorbierten Strahlung eine Aussage über die Bindungsverhältnisse getroffen werden.

Bei der **Raman-Spektroskopie** bestrahlt man die Probe mit energiereichen Quanten, die von den Molekülen nicht absorbiert werden können. Dies führt zu drei Effekten. Elastische Stöße der eingestrahlten Photonen führen zu einem angeregten Schwingungszustand, der sofort wieder in den Grundzustand übergeht, die Energie der Photonen ändert sich nicht. Diese Strahlung wird als Rayleigh-Stahlung bezeichnet. Durch inelastische Stöße mit Photonen wird im Molekül eine Schwingung angeregt. Fällt es dann nicht in den Grundzustand zurück, sondern in den ersten angeregten Zustand so verringert sich die Energie der abgestrahlten Photonen um die Übergangsenergie $\nu = 0$ nach $\nu = 1$. Diese Absorption wird als Stokes-Bande bezeichnet. Werden in einem Molekül, das sich im ersten angeregten Zustand befindet, Schwingungen angeregt und fällt dieses dann wieder in den Grundzustand, so hat das gestreute Photon eine Energie, die um die Übergangsenergie $\nu = 0$ nach $\nu = 1$ vergrößert ist. Diese Absorption wird als anti-Stokes-Bande bezeichnet (Abbildung 4.6). Man misst die intensivere Stokes-Bande. Eine Schwingung ist nach den Auswahlregeln nur dann Raman-aktiv, wenn sich beim Schwingungsvorgang die Polarisierbarkeit ändert, hierdurch sind viele IR-inaktive Schwingungen mit der Raman-Spektroskopie detektierbar, so dass sie eine sinnvolle Ergänzung zur IR-Spektroskopie darstellt. Zur Messung stand ein FT-Raman-Spektrometer RFS 100 der Firma Bruker zur Verfügung. Die Probe wird in einem zugeschmolzenen Schmelzpunktbestimmungsröhrchen direkt in den monochromatischen Strahl eines Neodym-YAG-Lasers ($\lambda = 1064$ nm) gebracht. Neben der entstehenden Rayleigh-Streuung erfolgte die Messung der Streustrahlung (Raman-Streuung) durch einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Germanium-Detektor. Die Streustrahlung wird in senkrechter Richtung zum Primärstrahl gemessen.

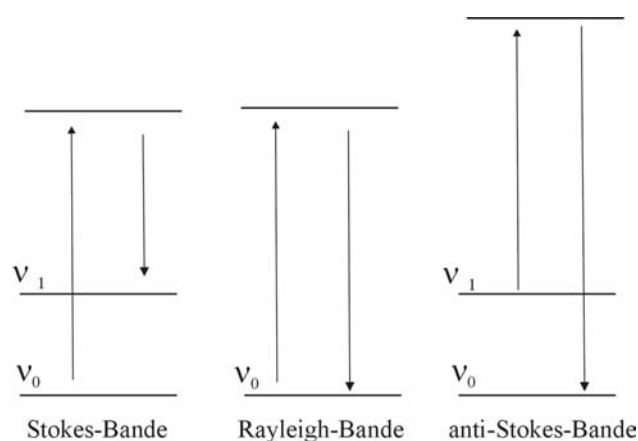


Abbildung 4.6 Entstehung von Raman-Banden

Spezieller Teil

5 Das Dreistoffsystem Indium/Phosphor/Sauerstoff

Im System Indium/Phosphor/Sauerstoff waren zu Beginn der Untersuchungen die Phosphate InPO_4 (Raumgruppe: Cmcm [17], RG: Pnma [18]), $\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ [19], $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ (*C-Typ*; Subzelle [20] und Überstruktur [21]) sowie das Indium(II)-orthophosphat $(\text{In}_2)_3(\text{PO}_4)_4$ [22] bekannt.

Da mit $(\text{In}_2)_3(\text{PO}_4)_4$ bereits eine Verbindung mit Indium in der Oxidationsstufe +2 vorgestellt war, stellte sich die Frage nach weiteren Phosphaten des Indiums in niederen Oxidationsstufen. An Indium(I)-Verbindungen sind nur die Halogenide bekannt (α - InCl [23], β - InCl [23, 24], InBr [25], InI [26]). Dazu existiert eine Reihe von gemischtvalenten Indiumhalogeniden (z. B.: In_2Cl_3 [59], In_7Cl_9 [60], In_2Br_3 [61], In_5Br_7 [62], InI_2 [63], sowie dort zitierte Literatur). Verbindungen mit Indium(I) in reiner Sauerstoffumgebung waren unbekannt. Es erschien daher reizvoll, in Analogie zu den Phosphaten des schwereren Homologen Thallium (TlPO_4 [17], Tl_3PO_4 [27], $\text{Tl}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ [64]) die Synthese von Indium(I)-phosphaten zu versuchen. Zusätzliche Motivation für die Arbeiten war die Aussicht, Indiumphosphate mit nicht-linear optischem Verhalten, ähnlich wie beim schon länger bekannten Thallium(I)-orthophosphat [27], zu finden.

Die gut bekannte Flüchtigkeit von Indiumhalogeniden, wie auch die Möglichkeit zur Kristallisation von In_2O_3 in chemischen Transportexperimenten [28], ließen die Anwendung der Methode zur Darstellung, Kristallisation und Reinigung von Indiumphosphaten aussichtsreich erscheinen.

Die Synthese und Charakterisierung von möglichst vielen Indiumphosphaten mit verschiedenen $[\text{InO}_6]$ -Polyedern steht auch im Zusammenhang mit der Stabilisierung und spektroskopischen Charakterisierung von Kationen der 3d-Metalle in ungewöhnlichen Oxidationsstufen (z.B. Ti^{3+} , V^{3+} , Mo^{3+} oder Mn^{3+}) in Mischkristallen mit Phosphaten dreiwertiger d^0 - bzw. d^{10} -Ionen wie Sc^{3+} oder In^{3+} . Die Kristallstrukturen der Indium(III)-phosphate sind isotyp zu jenen vieler Übergangsmetall(III)-phosphate. Es sollte deshalb möglich sein, entsprechende Mischkristalle für spektroskopische und magnetische Untersuchungen zu züchten (vgl. Kapitel 8 und 9). Gut reproduzierbare Synthesewege, wie z. B. chemische Transportexperimente, sind eine Voraussetzung für die gezielte Mischkristallsynthese.

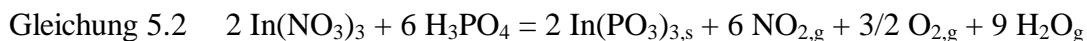
5.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen

InPO₄ wurde aus Indium(III)-nitrat und Phosphorsäure hergestellt. Dazu wurde metallisches Indium in halbkonzentrierter Salpetersäure gelöst und anschließend eine äquimolare Menge H₃PO₄ hinzugegeben. Die Lösung wurde bei ca. 300°C bis zur Trockene eingedampft. Dabei entstand das Monohydrat InPO₄ · H₂O [65] (vgl. Guinier-Aufnahme in Anhang A 1) gemäß Gleichung 5.1.



Das Monohydrat wurde anschließend in einer offenen Kieselglasampulle an Luft langsam auf 900°C erhitzt und bei dieser Temperatur 24 Stunden gegläht. Hierdurch entstand guinierrein das wasserfreie Indium(III)-orthophosphat (vgl. Anhang A 2). Dieses kann in chemischen Transportexperimenten (1000 → 900°C, 10 mg Iod + 2 mg P als Transportmittel (TM), Ampullenabmessungen: q = 2,0 cm², l = 12 cm, V = 24 cm³, Transportrate (TR) ~ 2 mg/h) kristallisiert werden. Bei allen Synthesen, die bei Temperaturen unter 1100°C durchgeführt wurden, entstand die Modifikation mit der Raumgruppe Cmc₂m [17]. Wurden Proben längere Zeit bei 1100°C getempert, bildet sich langsam eine zweite Modifikation von InPO₄ mit der Raumgruppe Pnma [18].

Die Darstellung von mikrokristallinem **In(PO₃)₃** [20] erfolgte analog zum Indiumorthophosphat (vgl. Gleichung 5.2).



Der Feststoff wurde in einem Achatmörser verrieben, anschließend in einer Halbampulle langsam auf 700°C erhitzt und bei dieser Temperatur 36 Stunden zur vollständigen Trocknung und Verbesserung der Kristallinität getempert. Es entstand guinierrein das Indiummetaphosphat (Anhang A 3).

Indiummonophosphid [66] wurde aus den Elementen erhalten und mittels chemischer Transportexperimente (800 → 700°C, TM: 50 mg Iod, q = 2,0 cm², l = 12 cm, V = 24 cm³, TR ~ 3 mg / h) gereinigt und kristallisiert (Anhang A 4).

Als weitere Ausgangsverbindungen wurden metallisches Indium (Fa. Merck, 99,9%), In₂O₃ (Fa. Alfa Aesar 99,95%), P₄O₁₀ (Fa. Merck, reinst) und roter Phosphor (Fa. Knapsack, electronic grade) verwendet (siehe auch Tabelle 3.1).

5.2 Gleichgewichtsexperimente

Alle Versuche zur Bestimmung der Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem In / P / O wurden in evakuierten, zugeschmolzenen Kieselglasampullen (Ampullenabmessungen: $q = 2,0 \text{ cm}^2$, $l = 12 \text{ cm}$, $V = 24 \text{ cm}^3$) durchgeführt. Die Gemenge der Ausgangssubstanzen wurden bei 800°C für sieben Tage isotherm getempert. Zur Gewährleistung einer schnellen Gleichgewichtseinstellung wurde den Gemengen Iod als Mineralisator (ca. 10 mg) zugesetzt. Nach der Reaktion wurden die Ampullen aus dem Ofen genommen, unter Wasser abgeschreckt und geöffnet. Die Bodenkörper wurden mit Wasser und Aceton gewaschen, bei 100°C im Trockenschrank getrocknet und ausgewogen. Von jedem Bodenkörper wurde ein Guinierdiagramm aufgenommen und ausgewertet. Anhand der Farbe der Gasphase und des Kondensats ergeben sich Hinweise auf die Zusammensetzung der Gasphase während des Transportexperiments. Wurde Iod und Phosphor als Transportmittel eingesetzt, deutet eine orange bis gelbe Gasphase auf die Bildung von Metalliodiden hin. Hat nur wenig Iod mit dem Bodenkörper reagiert, so ist eine violette Gasphase zu beobachten.

Tabelle 5.1 zeigt eine Auswahl repräsentativer Experimente. Innerhalb der Versuche traten in einigen Fällen zwei neue Phasen auf, die zunächst nicht identifiziert werden konnten, mit Hilfe von Einkristallstrukturanalysen konnten sie später als $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und In_2OPO_4 bestimmt werden. Mit den Informationen aus den Experimenten lässt sich das Gibbsche Phasendreieck für das untersuchte Dreistoffsystem bei 800°C darstellen (vgl. Abbildung 5.1).

Tabelle 5.1 Repräsentative Gleichgewichtsexperimente im System In/P/O. T = 800°C, Temperaturdauer 7 Tage, Iod als Mineralisator.

Nr.	Ausgangsverbindungen [mg]	x(In) : x(P) : x(O)	Gleichgewichtsbodenkörper nach Guinieraufnahmen
1	In(PO ₃) ₃ /P/I 200/17/30	0,072 : 0,284 : 0,644	In(PO ₃) ₃
2	InPO ₄ /P/I 200/29,5/10	0,143 : 0,286 : 0,572	In ₂ P ₂ O ₇ , In(PO ₃) ₃
3	In ₂ O ₃ /P/I 235/23/12	0,34 : 0,149 : 0,510	InP, (In) ^{a), b)} , In ₃ (PO ₄) ₂
4	InPO ₄ /InP/I 200/29/12	0,188 : 0,188 : 0,623	In ₂ P ₂ O ₇ , InPO ₄ , (InP)
5	In ₂ O ₃ /P/I 222/29/10	0,324 : 0,190 : 0,486	In ₂ P ₂ O ₇ , (InP), (In)
6	In(PO ₃) ₃ /InP/P/I 47/162/30/10	0,252 : 0,503 : 0,244	In ₂ P ₂ O ₇ , InP
7	In ₂ O ₃ /InPO ₄ /In/I 28/10/80/10	0,522 : 0,050 : 0,427	In ₂ O ₃ , (In ₂ OPO ₄)
8	In ₂ O ₃ /InPO ₄ /P/I 104/105/4/10	0,250 : 0,126 : 0,625	InPO ₄ , In ₂ O ₃ , In ₂ OPO ₄
9	InPO ₄ /In ₂ O ₃ /P/I 280/50/80/10	0,222 : 0,165 : 0,612	In, In ₂ P ₂ O ₇ , In ₃ (PO ₄) ₂
10	In(PO ₃) ₃ /P ₄ O ₁₀ /P/I 105/105/28/10	0,029 : 0,329 : 0,641	In(PO ₃) ₃
11	InPO ₄ /In ₂ O ₃ /P/I 18.8/21637/17.4/10	0,330 : 0,128 : 0,541	(In ₂) ₃ (PO ₄) ₄ , (In), In ₂ OPO ₄
12	InPO ₄ /InP ₃ O ₉ /P/I 163/7/1.2/10	0,161 : 0,175 : 0,663	InPO ₄ , In ₂ P ₂ O ₇ , In ₄ (P ₂ O ₇) ₃
13	InPO ₄ /In ₂ O ₃ /P/I 250/150/12/10	0,222 : 0,154 : 0,624	(In ₂) ₃ (PO ₄) ₄ , (In ₂ OPO ₄), InPO ₄
14	InPO ₄ /In ₂ O ₃ /In/I 84/116/60/10	0,350 : 0,079 : 0,569	In ₂ O ₃ , (In ₂ OPO ₄)
15	InPO ₄ /In(PO ₃) ₃ /P/I 110/60/2/10	0,128 : 0,203 : 0,669	In(PO ₃) ₃ , In ₄ (P ₂ O ₇) ₃ , In ₂ P ₂ O ₇
16	InPO ₄ /In ₂ O ₃ /P/I 150/70/14/10	0,215 : 0,148 : 0,637	InPO ₄ , In ₂ P ₂ O ₇ , (In ₂ OPO ₄)
17	In ₂ O ₃ /InPO ₄ /P/I 120/105/2/10	0,261 : 0,108 : 0,631	In ₂ O ₃ , InPO ₄

^{a)} Auch elementares Indium konnte über Guinieraufnahmen nachgewiesen werden, ^{b)} Phasen in Klammern waren nur in untergeordneten Mengen im Gleichgewichtsbodenkörper enthalten.

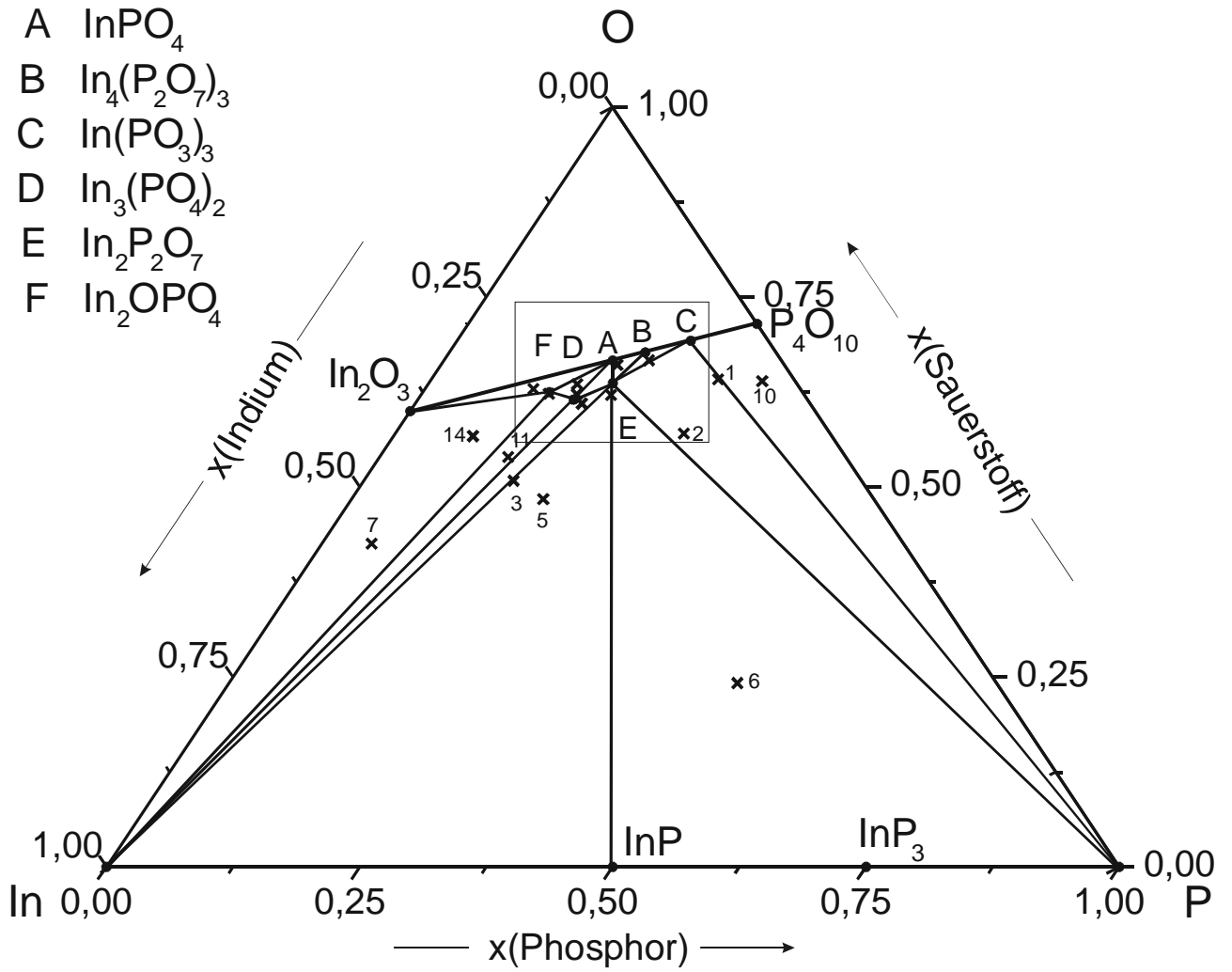


Abbildung 5.1 Das Gibbsche Phasendreieck für In/P/O bei 800°C. Verbindungen sind durch Punkte, die gewählten Einwaagen durch Kreuze gekennzeichnet.

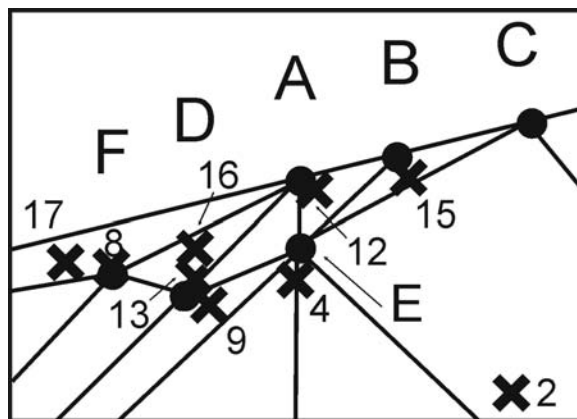


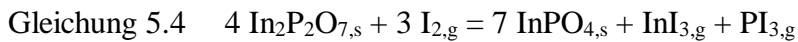
Abbildung 5.2 Vergrößerte Darstellung der Phasenverhältnisse des Systems In/P/O im Bereich der Indiumphosphate.

5.3 Die neuen Indiumphosphate $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)$

Die Darstellung des **Indium(I, III)-diphosphats $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$** erfolgte durch isothermes Tempern eines stöchiometrischen Gemenges von 200 mg InPO_4 und 29 mg InP bei 800°C in einer evakuierten Kieselglasampulle mit Iod (12 mg) als Mineralisator. Hierbei bildeten sich gemäß Gleichung 5.3 farbloses, mikrokristallines $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$ sowie einige für Röntgenbeugungsuntersuchungen geeignete Einkristalle neben geringen Mengen InPO_4 .



Bei Versuchen zum chemischen Transport von $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($800 \rightarrow 750^\circ\text{C}$, TM: 10 mg Iod, $q = 2,0 \text{ cm}^2$, $l = 12 \text{ cm}$, $V = 24 \text{ cm}^3$) wurde eine Disproportionierung in InPO_4 (Senke) und InP (Quelle) beobachtet. Auch Erhitzen eines Gemenges von InPO_4 und InP (molares Verhältnis 7 : 1; $\Sigma m = 1050 \text{ mg}$; 5 mg Iod) auf 1000°C führt zur Bildung von deutlichen Mengen an InPO_4 neben $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Aus diesen Beobachtungen folgt, dass $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$ gegenüber einem Zerfall in InPO_4 und InP , das durch Iod in der Gasphase gelöst wird (Gleichung 5.4), nur wenig stabilisiert ist.



Mikrokristallines **$\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)$** bildete sich bei Temperexperimenten in evakuierten Kieselglasampullen aus 200 mg In_2O_3 und 12 mg rotem Phosphor mit 10 mg Iod als Mineralisator, neben geringen Mengen an In_2O_3 und Indium als Gleichgewichtsbodenkörpern.

Einkristalle konnten über chemischen Transport gezüchtet werden. Hierfür wurden Ampullen mit der oben erwähnten Einwaage einem Temperaturgradienten $800 \rightarrow 700^\circ\text{C}$ ausgesetzt (TR $\sim 1 \text{ mg/Tag}$). Es bildeten sich farblose, transparente Stäbchen mit einer Kantenlänge bis zu 6 mm. Nach sechs Monaten an Luft konnte die Bildung von In_2O_3 beobachtet werden, was auf eine Oxidation von $\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ schließen lässt.

5.3.1 Einkristalluntersuchungen

Von $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ wurden geeignete Einkristalle unter einem Polarisationsmikroskop ausgesucht und an einem Vierkreisdiffraktometer (CAD-4, Fa. Enraf-Nonius) vermessen. Es wurde die "volle Kugel" für $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$ im Bereich von $2,80 \leq \theta \leq 34,98^\circ$ gemessen (10977 davon 2813 symmetrieunabhängige Reflexe) und für $\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ im Bereich von $3,40 \leq \theta \leq 35,09^\circ$ (3476 davon 1490 symmetrieunabhängige Reflexe). An beiden Datensätzen wurde eine empirische Absorptionskorrektur anhand von 9 ($\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)$) bzw. 8 ($\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$) ψ -Scans [50] vorgenommen.

Die Strukturlösung erfolgte in beiden Fällen mit dem Programm SHELXS-97 [54] im Programmpaket WinGX [67]. Über Direkte Methoden konnten so Startpunktlagen für die Indium- und Phosphoratome ermittelt werden. Nach Lokalisierung der Sauerstoffatome aus sukzessiven Δ -Fourier-Synthesen wurden beide Strukturen schließlich unter Berücksichtigung anisotroper Auslenkungsparameter mit SHELXL-97 [68] verfeinert. Für die Strukturmodelle konnte ein R(F)-Wert von 3,1 % für $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und 2,7 % für $\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ erreicht werden. Die maximale Restelektronendichte betrug $3,28 [\text{e}^-/\text{\AA}^3]$ für $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $2,7 [\text{e}^-/\text{\AA}^3]$ für $\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)$. Die höchsten Restelektronendichten lagen alle in der Nähe von Indiumatomen.

Weitere Einzelheiten zu den kristallographischen Daten, den Messungen und den Strukturverfeinerungen sind in Tabelle 6.2 zusammengestellt. Lageparameter und anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ geben Tabelle 5.3 bis Tabelle 5.6 wieder.

Tabelle 5.2 Kristallographische Daten von $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)$. Angaben zur Datensammlung sowie zur Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstrukturen.

I. Kristallographische Daten		
Formel	$\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)$
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$	$P \bar{1}$
Gitterparameter	$a = 7,5498(10) \text{ \AA}$	$a = 5,220(3) \text{ \AA}$
(aus Einkristall-	$b = 10,4120(13) \text{ \AA}$	$b = 6,332(3) \text{ \AA}$
untersuchungen)	$c = 8,4611(19) \text{ \AA}$	$c = 6,789(3) \text{ \AA}$
	$\beta = 105,817(13)$	$\alpha = 107,72(5); \beta = 109,21(5); \gamma = 95,56(6)$
Z; μ	4; 7,693 mm^{-1}	2; 11,955 mm^{-1}
V	639,93(18) \AA^3	196,46(17) \AA^3
Dichte _{rön}	4,189 g/cm^3	5,75 g/cm^3
Farbe	farblos	farblos
Kristallform	Bruchstück	Bruchstück
Kristallgröße	0,18 · 0,12 · 0,07 mm^3	0,18 · 0,2 · 0,2 mm^3
Molgewicht	403,58	340,61
F(000)	736	306
II. Intensitätsmessungen		
Temperatur [K]	293(2)	293(2)
Wellenlänge (MoK α)	0,71073 \AA	0,71073 \AA
Meßbereich θ	2,80 - 34,98	3,40 - 35,09
Absorptionskorrektur	8 psi-scans [50]	9 psi-scans [50]
Anzahl der Reflexe		
gemessen	10977	3476
unabhängig	2813	1490
$h_{\min} - h_{\max}$	-12 / 12	-8 / 8
$k_{\min} - k_{\max}$	-16 / 16	-10 / 10
$l_{\min} - l_{\max}$	-13 / 13	-10 / 10
III. Verfeinerung		
benutzte Programme	SHELXL-97 [68], WinGX [67]	SHELXL-97 [68], WinGX [67]
Parameter	101	74
Gütefaktoren $R(F)^a$	0,031	0,027
$wR(F^2)^b$	0,078	0,068
Wichtungsschema	A = 0,0375; B = 0,8295	A = 0,0372; B = 0,000

^{a)} $R(F) = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, F^2 > 2\sigma(F^2),$

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

Tabelle 5.3 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für In₂P₂O₇.

Atom	x	y	z	U _{eq} [Å ²] ^{a)}
In1	0,73772(3)	0,10025(2)	0,25850(3)	0,00713(7)
In2	0,32312(5)	0,18483(4)	0,44527(5)	0,02948(10)
P1	0,63357(12)	0,09498(8)	0,82650(11)	0,00872(15)
P2	0,93754(12)	0,13571(8)	0,68858(11)	0,00823(15)
O1	0,6400(5)	0,0880(4)	0,0034(4)	0,0253(7)
O2	0,9532(4)	0,2222(2)	0,2321(4)	0,0149(5)
O3	0,4911(4)	0,0059(3)	0,2786(3)	0,0118(4)
O4	0,5770(4)	0,2277(3)	0,7537(4)	0,0159(5)
O5	0,8371(4)	0,0665(3)	0,8116(4)	0,0128(5)
O6	1,1281(4)	0,0781(3)	0,7282(4)	0,0178(6)
O7	0,8174(5)	0,1062(4)	0,5191(4)	0,0235(6)

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

Tabelle 5.4 Anisotrope Auslenkungsparameter für In₂P₂O₇ in [Å²].

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
In1	0,00584(10)	0,00543(9)	0,00961(10)	0,00033(7)	0,00123(6)	-0,00004(7)
In2	0,02319(17)	0,03374(19)	0,02928(19)	0,00191(14)	0,00339(14)	-0,00095(14)
P1	0,0080(3)	0,0084(3)	0,0093(3)	-0,0005(3)	0,0016(3)	-0,0031(3)
P2	0,0065(3)	0,0066(3)	0,0113(4)	-0,0008(3)	0,0019(3)	0,0006(3)
O1	0,0243(15)	0,043(2)	0,0086(11)	-0,0047(12)	0,0053(11)	-0,0182(15)
O2	0,0093(11)	0,0072(10)	0,0285(15)	0,0018(10)	0,0056(10)	-0,0012(9)
O3	0,0103(10)	0,0115(10)	0,0141(11)	-0,0035(9)	0,0041(9)	-0,0063(9)
O4	0,0093(11)	0,0075(10)	0,0300(15)	0,0004(10)	0,0042(11)	-0,0017(9)
O5	0,0071(10)	0,0132(10)	0,0176(12)	0,0052(9)	0,0024(9)	0,0007(9)
O6	0,0097(11)	0,0097(11)	0,0359(17)	0,0006(10)	0,0095(12)	0,0026(9)
O7	0,0285(16)	0,0276(15)	0,0106(12)	-0,0041(11)	-0,0011(11)	-0,0011(13)

Tabelle 5.5 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)$.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]^{\text{a)}}$
In1	0,56630(5)	0,78847(4)	0,01070(4)	0,00903(8)
In2	0,16654(4)	0,63122(4)	0,27065(4)	0,00658(8)
P	0,1660(2)	0,18008(14)	0,39506(14)	0,00594(15)
O1	0,3994(5)	0,1936(4)	0,6106(4)	0,0092(4)
O2	-0,0799(5)	0,2669(4)	0,4366(4)	0,0094(4)
O3	0,2920(5)	0,3259(4)	0,2886(4)	0,0094(4)
O4	0,0558(5)	-0,0645(4)	0,2233(4)	0,0099(4)
O5	0,2441(5)	0,5148(4)	-0,0357(4)	0,0089(4)

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

Tabelle 5.6 Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ in $[\text{\AA}^2]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
In1	0,00739(11)	0,00676(12)	0,01332(12)	0,00281(8)	0,00500(8)	0,00206(8)
In2	0,00520(11)	0,00562(11)	0,00796(11)	0,00105(7)	0,00241(7)	0,00184(7)
P1	0,0048(3)	0,0046(3)	0,0075(3)	0,0010(2)	0,0024(2)	0,0012(2)
O1	0,0060(9)	0,0105(10)	0,0091(9)	0,0027(8)	0,0015(8)	0,0000(8)
O2	0,0088(9)	0,0110(10)	0,0093(10)	0,0028(8)	0,0048(8)	0,0045(8)
O3	0,0101(10)	0,0059(9)	0,0144(10)	0,0039(8)	0,0069(8)	0,0031(8)
O4	0,0090(10)	0,0057(9)	0,0127(10)	0,0010(8)	0,0034(8)	0,0022(8)
O5	0,0060(9)	0,0079(9)	0,0107(10)	0,0007(8)	0,0034(8)	0,0002(7)

5.3.2 Indizierung der Pulverdiagramme

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden die Pulverdiffraktogramme von $\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ und $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$, wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben, ausgelesen und korrigiert. Indizierungsversuche wurden mit dem Computerprogramm TREOR [44] durchgeführt, es konnten allerdings keine sinnvollen Vorschläge gefunden werden. Nach den Strukturlösungen aus Einkristalldaten wurden mit dem Programm Lazy Pulverix unter WinGX [67] die Strichdiagramme simuliert (Diffraktogramm und Simulation siehe Abbildung 5.3 und Abbildung 5.4). Dessen Indizierung wurde anschließend zur Berechnung der Gitterkonstanten mit SOS2 übernommen. Für $\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ wurden die Gitterkonstanten $a = 5,221(1) \text{ \AA}$, $b = 6,321(3) \text{ \AA}$, $c = 6,789(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 107,72(5)^\circ$, $\beta = 109,22(5)^\circ$, $\gamma = 95,57(5)^\circ$ und $V = 196,64(15) \text{ \AA}^3$ bestimmt. In der Tabelle 5.7 sind die Ergebnisse der Indizierung aufgeführt. Die Indizierung aller Reflexe war nicht möglich, da im Guinierdiagramm viele der Reflexe sehr nahe beieinander liegen und nicht gut aufgelöst sind. Die höchste Intensität eines nicht im gemessenen Pulverdiffraktogramm wiedergefundenen Reflexes beträgt 12 Einheiten (Intensität normiert auf 1000). Das simulierte Diffraktogramm enthielt im Bereich von 0-120 in 4θ insgesamt 118 mögliche Reflexe, hiervon wurden 38 zur Gitterkonstantenbestimmung verwendet (vgl. Tabelle 5.7).

Auch beim gemischtvalenten Diphosphat lagen häufig Reflexe sehr nahe beieinander oder in der Nähe von Quarzreflexen, so dass nicht alle Reflexe mit hoher Intensitäten zur Indizierung herangezogen werden konnten. Von den 221 berechneten Reflexen zwischen 0 und 130 in 4θ wurden 44 zur Gitterkonstantenbestimmung verwendet. Der Reflex mit der höchsten Intensität, bei dem kein passender Reflex in der Guinieraufnahme gefunden wurde, besitzt die Intensität 27 (Intensität normiert auf 1000). Für $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$ wurden die Gitterkonstanten $a = 5,221(1) \text{ \AA}$, $b = 6,321(3) \text{ \AA}$, $c = 6,789(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 107,72(5)^\circ$, $\beta = 109,22(5)^\circ$, $\gamma = 95,57(5)^\circ$ und $V = 196,64(15) \text{ \AA}^3$ bestimmt. Alle indizierten Reflexe gibt Tabelle 5.8 wieder.

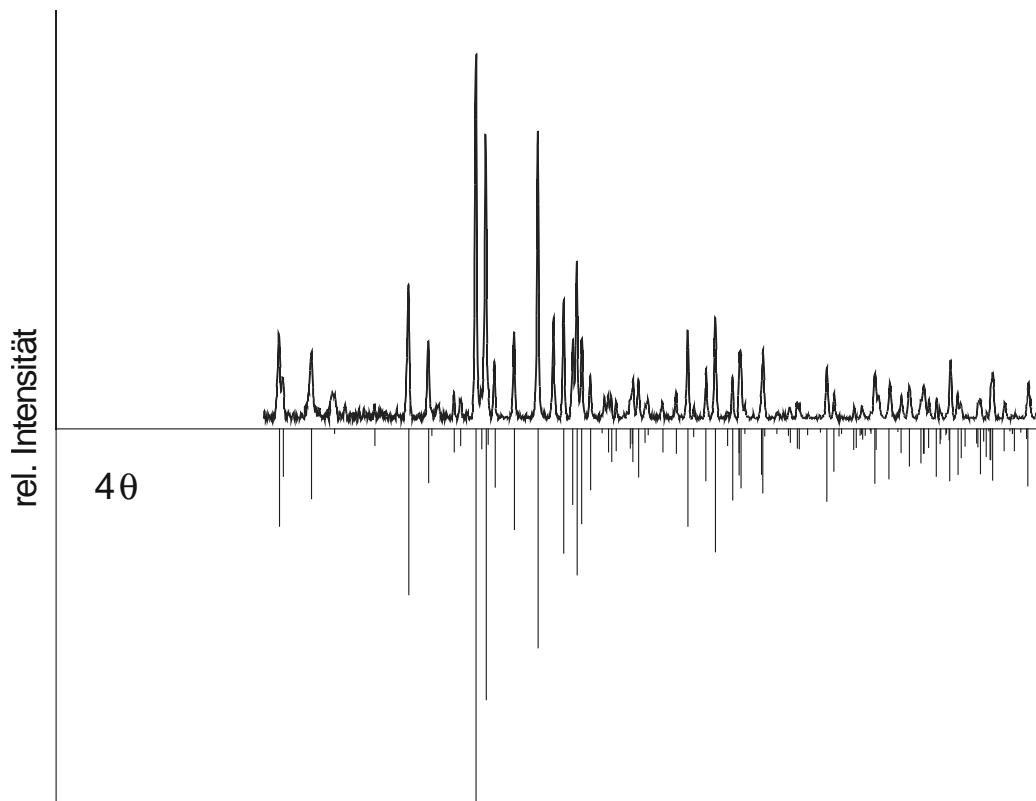


Abbildung 5.3 Guinieraufnahme von $\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle 5.7.

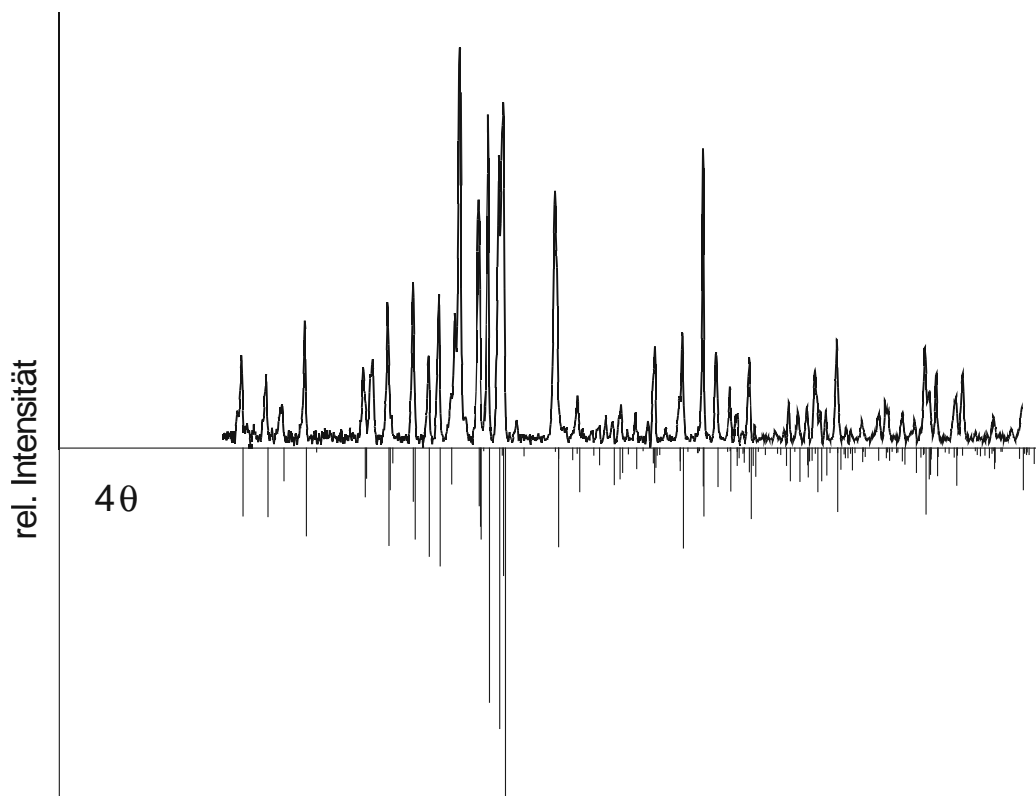


Abbildung 5.4 Guinieraufnahme von $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (mit Tiefquarz) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle 5.8.

Tabelle 5.7 $\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)$. Indizierung einer Guinier-Aufnahme mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten.

h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}} \cdot 1000$
0	0	1	29,571	29,930	0,40
0	1	0	30,135	30,380	0,28
0	1	-1	33,859	34,140	0,36
1	-1	0	42,265	42,450	0,29
1	1	-1	46,688	46,900	0,37
0	1	1	49,443	49,560	0,21
1	-1	-1	49,903	50,000	0,18
1	1	0	52,748	52,950	0,39
1	-1	1	53,594	53,770	0,35
1	0	1	55,641	55,850	0,43
1	0	-2	57,044	57,140	0,20
1	1	-2	58,112	58,250	0,29
1	-2	0	64,004	63,990	0,03
1	-2	1	67,381	67,440	0,14
0	2	-2	68,486	68,570	0,21
2	0	-1	69,005	69,070	0,16
1	2	-1	69,682	69,760	0,19
2	-1	-1	73,280	73,240	0,10
1	2	-2	73,567	73,620	0,14
2	-1	0	74,254	74,300	0,12
0	1	2	76,584	76,580	0,01
0	2	1	77,285	77,230	0,15
2	1	-2	80,323	80,340	0,05
1	0	2	82,142	82,180	0,11
0	3	-1	86,237	86,200	0,11
0	2	-3	89,625	89,620	0,02
0	3	-2	90,652	90,650	0,01
2	-2	1	93,712	93,640	0,23
1	2	1	97,134	97,100	0,11
2	2	-1	97,214	97,200	0,05
1	-2	3	106,058	106,080	0,08
1	3	-3	106,690	106,620	0,25
3	0	-2	107,252	107,170	0,29
0	3	1	108,394	108,360	0,12
2	-2	2	110,438	110,390	0,17
2	-3	-1	112,892	112,940	0,18
0	1	-4	115,656	115,600	0,21
0	2	-4	116,536	116,550	0,05

Tabelle 5.8 $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Indizierung einer Guinier-Aufnahme mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten.

h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}} \cdot 1000$
1	0	0	24,523	23,773	0,68
0	1	1	27,720	27,141	0,60
1	1	0	29,894	29,313	0,65
1	1	-1	32,823	32,464	0,44
0	2	1	40,627	40,393	0,35
0	0	2	43,860	43,687	0,28
1	0	-2	43,997	44,190	0,32
0	1	2	47,128	47,160	0,06
2	0	0	49,332	49,257	0,14
1	2	1	50,672	50,636	0,07
1	2	-2	55,965	55,989	0,05
1	3	0	57,206	57,312	0,22
1	1	2	58,747	58,787	0,08
2	2	-1	59,331	59,397	0,14
1	1	-3	66,371	66,342	0,07
0	4	0	69,108	69,325	0,54
3	1	-1	73,905	74,015	0,29
1	3	2	76,885	77,185	0,82
3	2	-1	79,997	79,848	0,42
2	2	2	83,240	83,307	0,19
3	1	1	85,884	86,009	0,37
0	0	4	89,439	89,556	0,36
1	5	-1	92,002	92,198	0,61
2	2	-4	96,685	96,774	0,29
0	4	3	97,281	97,420	0,46
4	0	-2	98,595	98,611	0,05
3	1	2	99,785	99,851	0,22
3	3	1	99,843	99,802	0,14
2	4	-3	100,917	100,843	0,25
4	2	-1	103,723	103,714	0,03
1	4	3	105,625	105,711	0,30
4	1	-3	106,920	106,975	0,19
3	4	-3	112,423	112,297	0,46
3	5	-1	115,377	115,197	0,66
0	6	2	115,892	115,787	0,39
2	2	-5	116,767	116,670	0,36
1	5	3	119,312	119,268	0,16
5	0	-2	124,035	124,110	0,29
0	3	5	126,702	126,550	0,59
0	6	3	127,758	127,768	0,04
4	4	-3	129,065	129,180	0,46
5	1	0	130,494	130,348	0,58

5.3.3 Die Kristallstruktur von $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$

$\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ist isostrukturell zu einer ganzen Serie quaternärer Diphosphate mit der allgemeinen Formel $\text{A}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{Tl}, \text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ti}, \text{Yb}, \text{Y}$ und Mo) (KAlP_2O_7 [69], KTiP_2O_7 [70], KMoP_2O_7 [71], KVP_2O_7 [72], KYP_2O_7 [73], KCrP_2O_7 [74], KGaP_2O_7 [75], CsMoP_2O_7 [76], CsVP_2O_7 [77], CsYbP_2O_7 [78], CsCrP_2O_7 [79], $\text{Cs/RbFeP}_2\text{O}_7$ [80], RbVP_2O_7 [81], RbTiP_2O_7 [82], TlCrP_2O_7 [83]). $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ist jedoch die einzige bislang bekannte ternäre Verbindung dieses Formeltyps. In der Kristallstruktur von $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$, die weder mit der Struktur von $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [84], noch mit den Diphosphaten $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Cr} - \text{Zn}$ [4]) der Thortveitit-Familie verwandt ist, sind zwei kristallographisch unabhängige Positionen für Indium vorhanden.

Die eine ist mit In^{3+} -Ionen besetzt, welche eine leicht verzerrte oktaedrische Koordination durch sechs Sauerstoffatome ($2,09 \text{ \AA} \leq d(\text{In}-\text{O}) \leq 2,16 \text{ \AA}$) annehmen (Abbildung 5.5a). Die zweite Lage wird von In^+ -Ionen besetzt. Das Kation wird von zehn Sauerstoffatomen mit Abständen $d(\text{In}^+-\text{O})$ zwischen $2,82 \text{ \AA}$ und $3,41 \text{ \AA}$ koordiniert (Abbildung 5.5b). Das Koordinationspolyeder zeigt eine auffällig große Lücke in der räumlichen Anordnung der umgebenden Sauerstoffatome. Auf diese Eigenart des Koordinationspolyeders wird in der Diskussion (Abschnitt 5.3.6) noch eingegangen.

Die Phosphattetraeder $[\text{P1O}_4]$ und $[\text{P2O}_4]$ in $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$ sind über das Sauerstoffatom O5 zu $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ -Einheiten (Abbildung 5.5c) verknüpft, welche über zwei Sauerstoffatome als zweizählige Liganden an die In^{3+} -Ionen koordinieren. Alle Abstände $d(\text{P}-\text{O})$ ($1,49 - 1,62 \text{ \AA}$) und Winkel $\angle(\text{O},\text{P},\text{O})$ in $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$ liegen im typischen Bereich für Diphosphate. Die $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder stehen, bedingt durch die chelatartige Koordination des Diphosphatanions an ein In^{3+} -Ion, nahezu verdeckt. Der Brückenwinkel $\angle(\text{P},\text{O},\text{P})$ beträgt durch die chelatartige Koordination nur $126,6^\circ$. Die interatomaren Abstände gibt Tabelle 5.9 wieder.

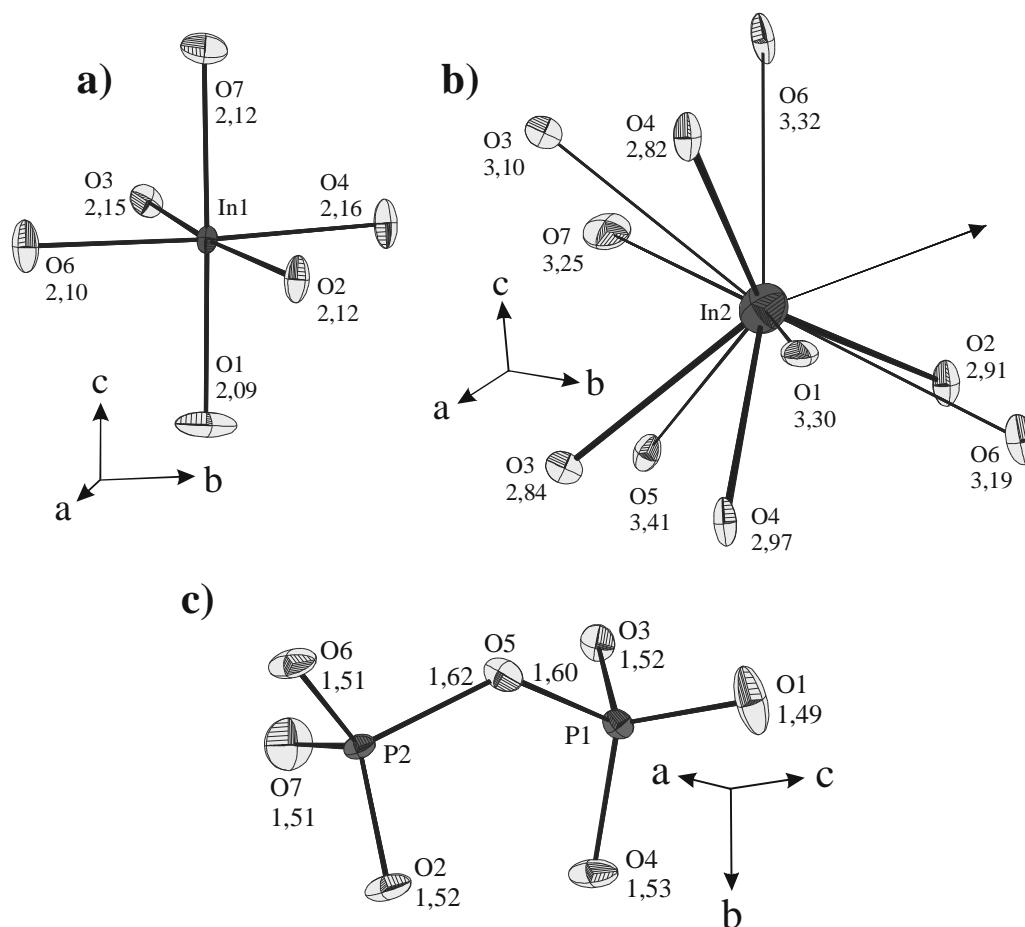


Abbildung 5.5 $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$. ORTEP-Darstellung der a) $[\text{InO}_6]$ -Oktaeder, b) der $[\text{InO}_{10}]$ -Polyeder (Koordination siehe auch Abschnitt 5.3.6), c) $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Gruppe (Abstände in Å). Dunkelgrau: In, mittelgrau: P und hellgrau: O. Der Pfeil im Koordinationspolyeder von $[\text{InO}_{10}]$ zeigt den berechneten Vektor für das mögliche freie Elektronenpaar (vgl. Abschnitt 5.3.6). Ellipsoide mit 97% Wahrscheinlichkeit.

Tabelle 5.9 $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Interatomare Abstände [\AA] in den Polyedern $[\text{InO}_x]$ und $[\text{PO}_4]$.

[In1O₆]		[In2O₁₀]^{a)}		[P1O₄]		[P2O₄]	
In1-O1	2,086(3)	In2-O4	2,821(3)	P1-O1	1,486(3)	P2-O7	1,505(3)
In1-O6	2,104(3)	In2-O3	2,836(3)	P1-O3	1,524(3)	P2-O6	1,510(3)
In1-O7	2,122(3)	In2-O2	2,909(3)	P1-O4	1,526(3)	P2-O2	1,521(3)
In1-O2	2,123(3)	In2-O4	2,971(3)	P1-O5	1,603(3)	P2-O5	1,615(3)
In1-O3	2,153(3)	In2-O3	3,096(3)				
In1-O4	2,158(3)	In2-O6	3,187(3)	Brückenwinkel $\angle(\text{P},\text{O},\text{P}) = 126,64(18)^\circ$			
		In2-O7	3,251(4)				
		In2-O1	3,305(4)				
		In2-O6	3,325(3)				
		In2-O5	3,406(3)				

^{a)} Zur Koordination wurden alle Sauerstoffatome gerechnet, die näher am Indium liegen als das nächste Kation ($d(\text{In}^+-\text{P}^{5+}) = 3,56 \text{ \AA}$). Das erste, nicht mehr berücksichtigte Sauerstoffatom befindet sich in einem Abstand $d(\text{In}^+-\text{O}) = 3,70 \text{ \AA}$.

Die Baugruppen $[\text{In}(\text{P}_2\text{O}_7)]^-$ bilden über Eckenverknüpfung ein dreidimensionales Netzwerk (Abbildung 5.6). Jeder Oktaeder ist mit fünf P_2O_7 -Einheiten verbunden, und jede Diphosphatgruppe teilt ihre terminalen Sauerstoffatome O mit fünf verschiedenen InO_6 -Polyedern. Kanäle entlang $[0\ 0\ 1]$ enthalten die In^{I} -Ionen. Innerhalb des anionischen Netzwerks $[\text{In}(\text{P}_2\text{O}_7)]^-$ ergibt sich für die Sauerstoffatome die Koordinationszahl 2 ($\text{In}^{3+} + \text{P}^{5+}$ oder $2 \times \text{P}^{5+}$). Zusätzliche (schwache) Wechselwirkungen zwischen Sauerstoff $[\text{O}_2, \text{O}_3, \text{O}_4]$ und den In^+ -Ionen wirken sich in einer merklichen Verlängerung (ca. $0,03 \text{ \AA}$) des entsprechenden P-O Abstandes aus.

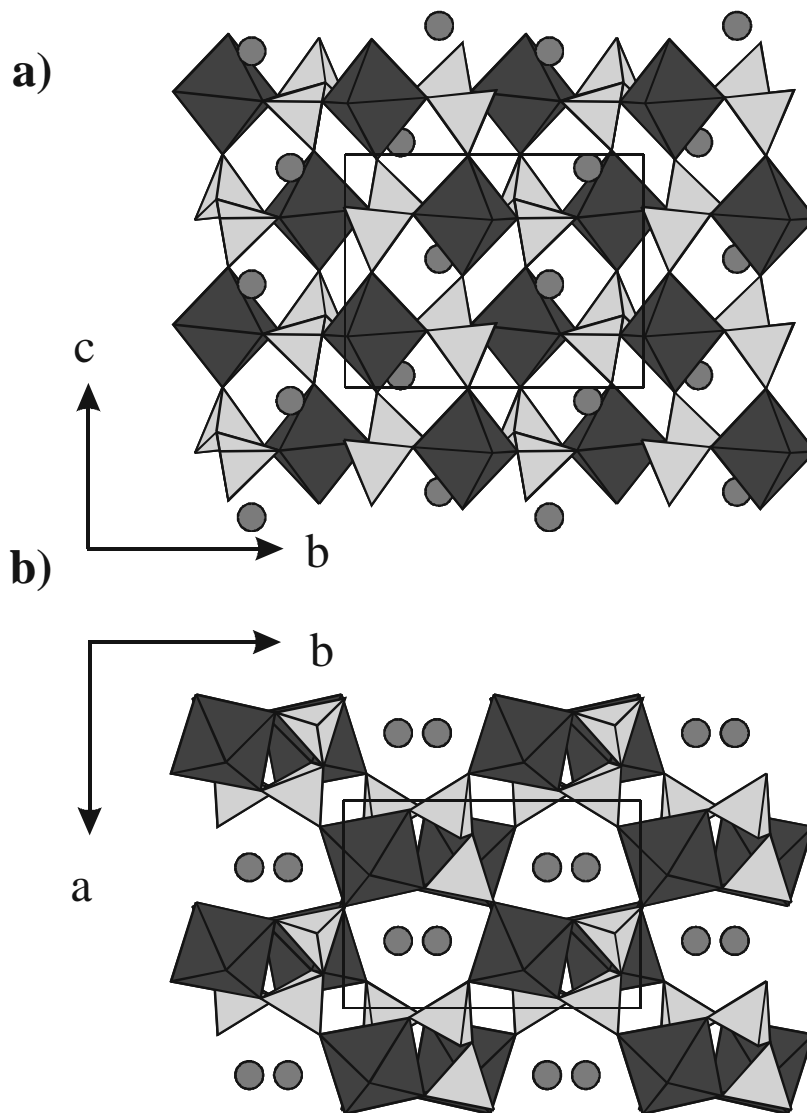


Abbildung 5.6 $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Darstellung der Kristallstruktur -Koordinationspolyedern (Atoms V6.0 [85]). Dunkelgrau: Oktaeder; hellgrau: Diphosphatgruppen und mittelgrau: Indium(I)-Ionene.

5.3.4 Die Kristallstruktur von $\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_4$

Auch in $\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_4$ werden zwei kristallographisch unabhängige Positionen für Indium beobachtet, die mit Ionen unterschiedlicher Ladung belegt werden. Die erste Lage wird von In^{3+} mit verzerrt oktaedrischer Koordination von sechs Sauerstoffatomen besetzt, die Abstände $d(\text{In}-\text{O})$ liegen zwischen $2,107(3) \text{ \AA}$ und $2,182(3) \text{ \AA}$ (Abbildung 5.7a). Durch Kantenverknüpfung mit einem weiteren Oktaeder bilden sich $[\text{In}_2\text{O}_{10}]$ -Einheiten, an den Verknüpfungsstellen sitzen die oxidischen Sauerstoffatome O5, diese gehören keiner Phosphatgruppe an. Der mit $3,284(3) \text{ \AA}$ sehr lange Abstände zwischen den In^{3+} -Ionen spiegelt die elektrostatische Abstoßung der zwei Kationen wider.

Die zweite Indiumlage wird von In^{2+} -Ionen besetzt. Diese bilden Paare $(\text{In}-\text{In})^{4+}$ mit $d(\text{In}-\text{In}) = 2,863(2) \text{ \AA}$ (Abbildung 5.7b). Dies deutet auf eine Metall-Metall-Bindung hin. Komplettiert wird die Koordinationssphäre der Indium(II)-Ionen durch fünf Sauerstoffatome, so dass sich $[\text{In}_2\text{O}_{10}]$ -Einheiten bilden. Die Abstände $d(\text{In}^{2+}-\text{O})$ sind etwas länger als die im In^{3+} Polyeder und liegen zwischen $2,158(3) \text{ \AA}$ und $2,484(3) \text{ \AA}$.

Die Phosphatgruppe (Abbildung 5.7c) weicht nur leicht von der Geometrie eines idealen Tetraeders ab. Die Bindungslängen variieren kaum und liegen zwischen $1,522(3) \text{ \AA}$ und $1,549(3) \text{ \AA}$ und auch die Winkel entsprechen annähernd den Tetraederwinkeln ($107,18(15)^\circ \leq \angle(\text{O},\text{P},\text{O}) \leq 112,83(15)^\circ$). In Tabelle 5.10 sind die interatomaren Abstände aufgeführt.

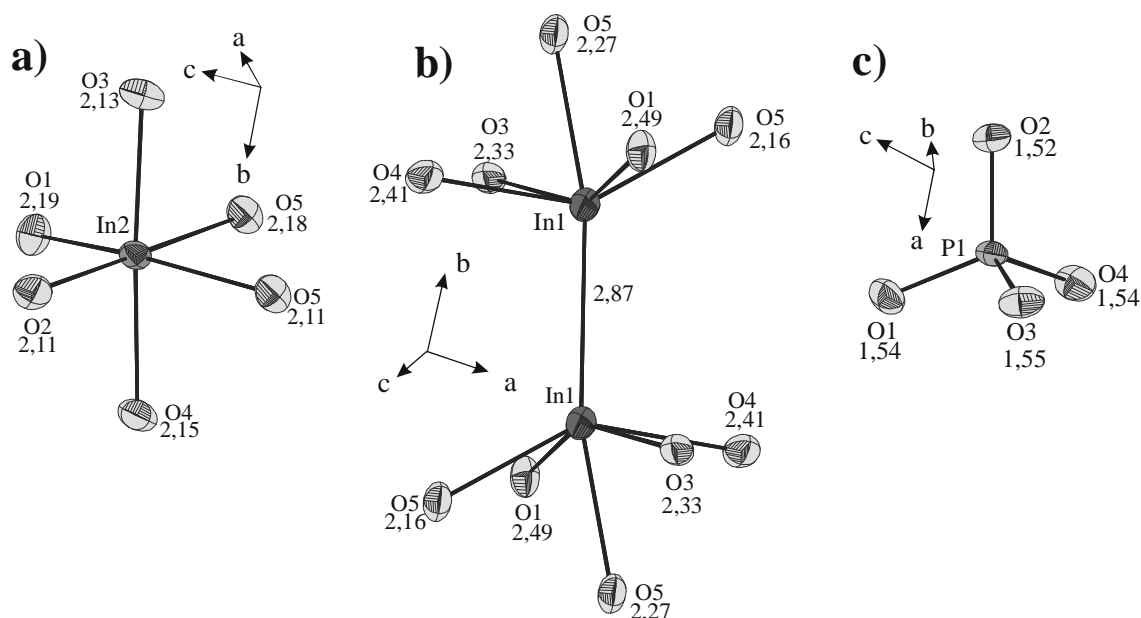


Abbildung 5.7 $\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_4$. ORTEP-Darstellung der a) $[\text{InO}_6]$ -Oktaeder, b) der $[\text{In}_2\text{O}_{10}]$ -Polyeder, c) $[\text{PO}_4]$ -Phosphatgruppe (Abstände in Å). Dunkelgrau: In, mittelgrau: P und hellgrau: O. Ellipsoide mit 97% Wahrscheinlichkeit.

Tabelle 5.10 $\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)$. Interatomare Abstände [\AA] der Polyeder $[\text{InO}_x]$ und $[\text{PO}_4]$.

$[\text{In1O}_5]$		$[\text{In2O}_6]$		$[\text{PO}_4]$	
In1-O5	2,158(3)	In2-O2	2,107(3)	P-O2	1,5216(3)
In1-O5	2,269(3)	In2-O5	2,109(3)	P-O1	1,5371(3)
In1-O3	2,324(3)	In2-O3	2,124(3)	P-O4	1,5375(3)
In1-O4	2,399(3)	In2-O4	2,148(3)	P-O3	1,5494(3)
In1-O1	2,484(3)	In2-O5	2,171(3)		
In1-In1	2,862(2)	In2-O1	2,181(3)		

In der dreidimensionalen Struktur bilden Oktaeder $[\text{In}^{\text{III}}\text{O}_6]$ und Tetraeder $[\text{PO}_4]$ ein Netzwerk mit Tunneln entlang der b-Achse, in denen die $(\text{In}-\text{In})^{4+}$ Paare liegen (Abbildung 5.8a und b). Betrachtet man den "oxidischen" Sauerstoff O5, wird dieser durch jeweils zwei In^{3+} und In^{2+} -Ionen tetraedrisch koordiniert. Diese $[\text{OIn}_4]$ -Tetraeder bilden kationische Ketten $[\text{In}_{4/2}\text{O}]^{3+}$ parallel zur a-Achse (Abbildung 5.9a). Diese Ketten sind durch Indium-Indium Bindungen verknüpft. Zwischen diesen Ketten liegen die Phosphatgruppen (Abbildung 5.9b), diese alternative Betrachtungsweise der Struktur von $\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ zeigt, dass man die Struktur als ein Netzwerk aus Ketten von $[\text{In}_{4/2}\text{O}]^{3+}$ -Einheiten und $(\text{PO}_4)^{3-}$ -Gruppen beschreiben kann.

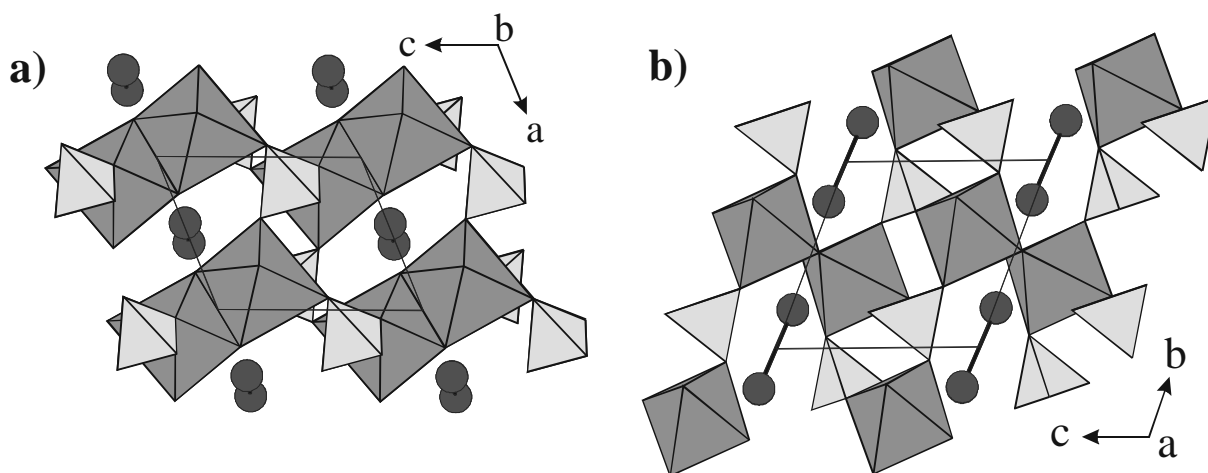


Abbildung 5.8 $\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)$. Darstellung der Kristallstruktur mit schematisierten Koordinationspolyedern (Atoms V6.0 [85]). Dunkelgrau: Indium(II)-Paare, hellgrau: Phosphatgruppen und mittelgrau: Oktaederpaare.

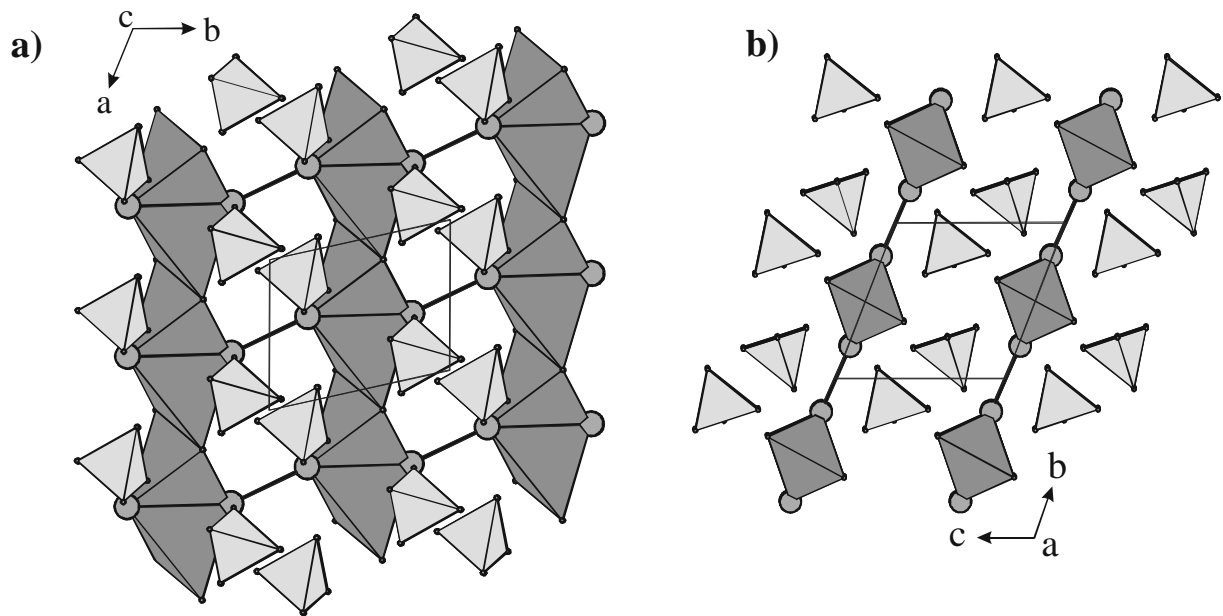
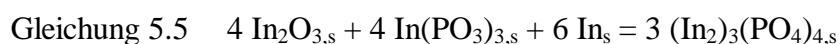


Abbildung 5.9 $\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)$. Darstellung der Kristallstruktur mit schematisierten Koordinationspolyedern (Atoms V6.0 [85]). Dunkelgrau: Tetraeder aus $[\text{OIn}_{4/2}]$ -Einheiten, hellgrau: Phosphatgruppen und mittelgrau: Indium(II)-Ionen.

5.3.5 IR- und Raman-Spektren von $\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)$

Zum Vergleich und zur Bestimmung der In-In Schwingung wurde zunächst $(\text{In}_2)_3(\text{PO}_4)_4$, das ebenfalls Indium-Indium Hanteln enthält, als einphasiges Pulver hergestellt. Hierfür wurde eine Mischung aus 157 mg In_2O_3 , 164 mg $\text{In}(\text{PO}_3)_3$, und 120 mg Indium mit 10 mg Iod als Mineralisator in einer geschlossenen Ampulle mehrere Tage auf 800°C erhitzt. Dabei entstand gemäß Gleichung 5.5 guinierreines Indium(II)-orthophosphat (Anhang A 5, minimale Verunreinigung durch $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$).



Anschließend wurden Raman- und IR-Spektren von $(\text{In}_2)_3(\text{PO}_4)_4$ und $\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ aufgenommen (Abbildung 5.10).

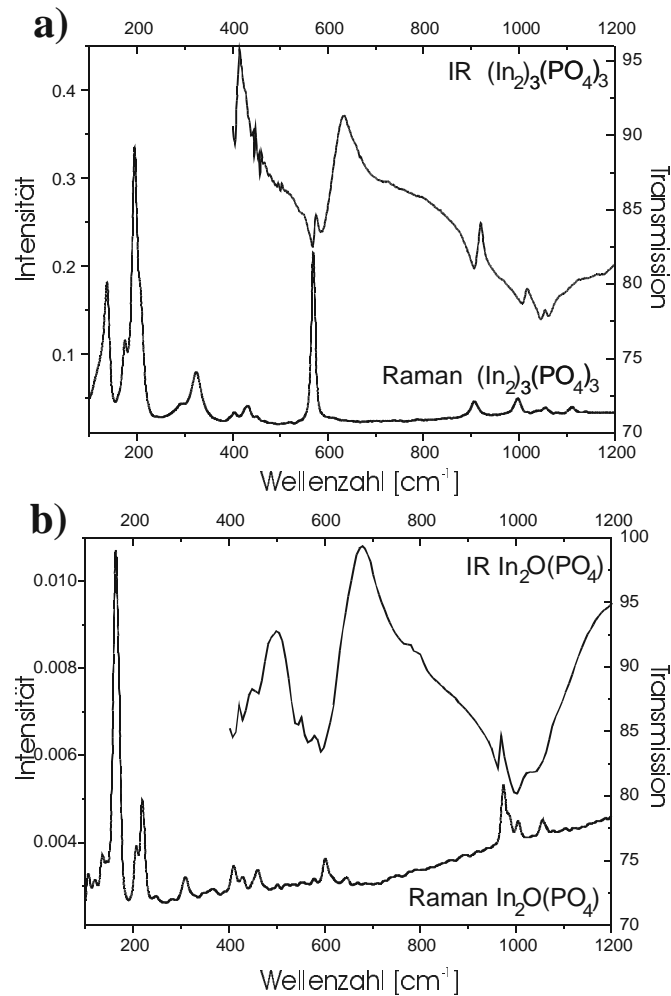


Abbildung 5.10 Raman- und IR-Spektren von a) $(\text{In}_2)_3(\text{PO}_4)_4$ und b) $\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_4$

In den Schwingungsspektren von $(\text{In}_2)_3(\text{PO}_4)_4$ und $\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_4$ wird keine Absorption oberhalb von 1200 cm^{-1} beobachtet. Die Banden um 1000 cm^{-1} , die in beiden Spektren (IR und Raman) auftreten, können den Streckschwingungen der Phosphatgruppen zugeordnet werden. Die $[\text{PO}_4]$ -Gruppe in $(\text{In}_2)_3(\text{PO}_4)_4$ besitzt C_3 -Symmetrie, und auch in $\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_4$ liegt diese nahe an dieser Punktgruppe. Für Tetraeder mit C_3 -Symmetrie sollten für die unsymmetrische Streckschwingung im IR-Spektrum zwei und im Raman-Spektrum drei Banden auftreten, dies zeigt sich auch in den Spektren, mit Ausnahme des IR-Spektrums von $\text{In}_3(\text{PO}_4)_2$, dort treten drei Banden anstelle der erwarteten zwei Banden auf. Genauso zeigen die Spektren für die symmetrische Streckschwingung entsprechend den Auswahlregeln nur eine Bande [86]. Im Bereich zwischen 400 und 650 cm^{-1} können die Deformationsschwingungen $\delta(\text{PO}_4)$ [86] beobachtet werden. Die asymmetrische Deformationsschwingung sollte im Raman-Spektrum in drei und im IR-Spektrum in zwei Banden aufspalten, dies ist nur im Raman-Spektrum erfüllt. Die IR-Spektren zeigen eine zusätzliche Bande. Die Banden zwischen 200 und 300 cm^{-1} [87] können den Streckschwingungen $\tilde{\nu}(\text{In-O})$ zugeordnet werden.

Von besonderem Interesse für die spektroskopischen Untersuchungen war der Bereich unterhalb 200 cm^{-1} des Raman-Spektrums, in dem die In–In Streckschwingung vermutet wird. Es gibt zwar einige Untersuchungen über die Lage der In–In Streckschwingung, aber nur für das Anion $(\text{In}_2\text{Cl}_6)^{2-}$ gibt es genaue strukturelle und spektroskopische Untersuchungen [88, 89]. Durch Vergleiche der Raman-Spektren von $\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ und $(\text{In}_2)_3(\text{PO}_4)_4$ mit denen von InS [90], $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{In}_2\text{X}_6$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [88], [89], flüssigem In_2Cl_3 [91] so wie flüssigem Cd_2Cl_2 [91] konnte die stärkste Emission ($\tilde{\nu} = 163\text{ cm}^{-1}$ für $\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)$; 194 cm^{-1} für $\text{In}_3(\text{PO}_4)_2$) der In–In Streckschwingung zugeordnet werden. Trägt man die Wellenzahl der In–In Streckschwingung gegen den Abstand $d(\text{In-In})$ für $\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)$, $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{In}_2\text{X}_6$ und $(\text{In}_2)_3(\text{PO}_4)_4$ auf, ergibt sich eine erkennbare Korrelation (Abbildung 5.11). Eine Liste der IR und Raman Frequenzen zeigt Tabelle 5.11.

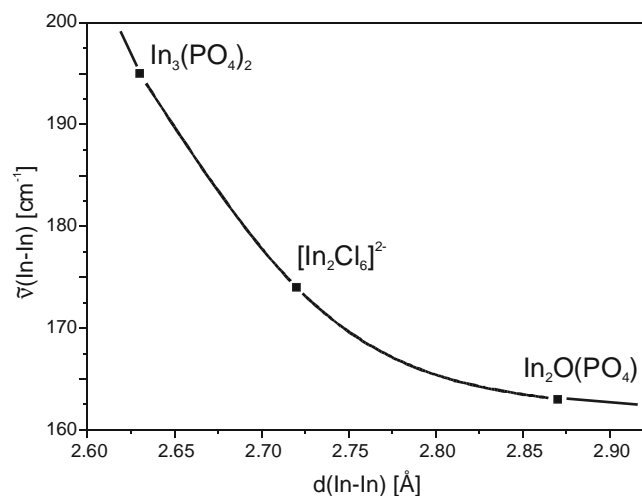


Abbildung 5.11 Korrelation zwischen der Wellenzahl der In-In Streckschwingung und dem Abstand $d(\text{In-In})$. Die Verbindungslinie dient der einfacheren Orientierung, sie besitzt keine mathematische Bedeutung.

Tabelle 5.11 $\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ und $\text{In}_3(\text{PO}_4)_2$. Schwingungsfrequenzen der IR- und Raman- spektren in Wellenzahlen [cm^{-1}]. Intensitäten der Banden sind angegeben mit sw (sehr schwach), m (mittel) und s (stark).

$\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)$		$\text{In}_3(\text{PO}_4)_2$		Zuordnung
Raman	IR	Raman	IR	
106 sw		136 m		
119 sw	135 sw	174 m		
163 s		195 s		Streckschwingung $\nu(\text{In-In})$ [87, 88]
206 s		288 sw		Schwingung $\tilde{\nu}(\text{In-O})$ [87]
219 m	247 sw	324 m		
410 sw	409 sw	404 sw	405 sw	symmetrische Deformationsschwingung $\delta(\text{PO}_4) \tilde{\nu}_2(A_1+A_2)$ [86]
428 sw	426 sw	431 sw	445 sw	
	458 sw	450 sw	457 sw	
601 w	537 m	569 s	566 m	asymmetrische Deformationsschwingung $\delta(\text{PO}_4) \tilde{\nu}_4(A_2+B_1+B_2)$ [86]
645 w	562 m		585 m	
578 w	594 m			
974 m	961 m	906 w	906 m	symmetrische Streckschwingung $\nu(\text{P-O}) \tilde{\nu}_1(A_1)$ [86]
987 m	1000 sw	997 w	1007 sw	asymmetrische Streckschwingung $\nu(\text{P-O}) \tilde{\nu}_3(A_2+B_1+B_2)$ [86]
1005 m	1043 sw	1055 w	1045 sw	
1056 w		1111 w	1063 sw	

5.3.6 Diskussion der Strukturen

Das Diphosphat $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$ stellt ein erstes Beispiel für isolierte In^+ -Ionen in reiner Sauerstoffkoordination dar. Bemerkenswert sind die ungewöhnlich langen Abstände $d(\text{In}^+-\text{O})$ (Tabelle 5.9), welche sogar noch etwas länger sind als die Abstände $d(\text{Tl}^+-\text{O})$ im isotypen Diphosphat TlCrP_2O_7 [83]. Die Koordination der In^+ -Ionen deutet zunächst auf stereochemische Aktivität (signifikanten p-Charakter) des einsamen Elektronenpaares hin. Dessen mögliche Orientierung (Abbildung 5.5b) wurde gemäß eines Konzepts von Liebau [92] aus den proportional zu $d(\text{In}^+-\text{O})^{-5}$ gewichteten Abstandsvektoren In^+-O ermittelt. Vergleicht man jedoch entsprechend berechnete Vektoren für Thallium(I) und Cäsium(I) in den zu $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$ isotypen Strukturen von TlCrP_2O_7 [83] und CsCrP_2O_7 [79], so findet man für Tl^+ und das elektronisch isotrope Cs^+ -Ion ebenfalls eine vergleichbare, stark unsymmetrische Verteilung der Sauerstoffliganden. Dieser Befund spricht eher für eine durch das Gitter bestimmte Verzerrung des Koordinationspolyeders um die einwertigen Kationen In^+ als für einen „lone pair“-Effekt.

Die Festlegung des Koordinationspolyeders um In^+ ist erwartungsgemäß problematisch. Die naive Abzählung aller In-O Wechselwirkungen innerhalb eines Radius, der durch den kürzesten Abstand Indium(I)-Kation ($d(\text{In}^+-\text{P}^{5+}) = 3,56 \text{ \AA}$) gegeben wird, führt zu $\text{K.Z.}(\text{In}^+) = 10$. Die Anwendung der Konzepte von Hoppe zur Berechnung effektiver Koordinationszahlen ECoN [93] und mittlerer effektiver Ionenradien MEFIR [93] liefert hingegen $\text{ECoN}(\text{In}^+) = 8,0$. Dieser Wert berücksichtigt elf Sauerstoffatome ($d_{\text{max}}(\text{In}^+-\text{O}) = 3,70 \text{ \AA}$) mit Beiträgen zur Koordination des einwertigen Indiums. Aus den Rechnungen folgt weiterhin $\text{MEFIR}(\text{In}^+) = 1,50 \text{ \AA}$. Die Werte für MEFIR und ECoN der weiteren Ionen in $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechen den Erwartungen.

Der abgeleitete Ionenradius für In^+ in Sauerstoffumgebung liegt im Bereich der Werte, die auch für Rb^+ - und Tl^+ -Ionen angegeben werden [94]. Für letztere wird in Tl_2O [95], Tl_4O_3 [96] und Tl_3PO_4 [27] bei $\text{K.Z.}(\text{Tl}^+) = 3$ (trigonal-pyramidale Koordination; ψ -tetraedrisch) Abstände $d(\text{Tl}^+-\text{O}) \approx 2,55 \text{ \AA}$ gefunden. Eine mit Thallium(I) besetzte Lage in Tl_4O_3 und insbesondere die beiden Tl^+ -Lagen in $\text{Tl}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ [64] zeigen jedoch, ähnlich wie In^+ in $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$, offenere Koordinationspolyeder mit höheren Koordinationszahlen für die Tl^+ -Ionen und längeren Abständen $2,7 \leq d(\text{Tl}^+-\text{O}) \leq 3,7 \text{ \AA}$. Offenbar besitzt das freie Elektronenpaar am In^+ -Ion in $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$ nur vergleichsweise geringen p-Charakter, wodurch die hohe Koordinationszahl mit langen Abständen In-O resultiert. Die etwas höheren Auslenkungsparameter für In^+ im Vergleich zu In^{3+} in $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$ sind Folge der sehr viel größeren Abstände zu den umgebenden Anionen und des offeneren Koordinationspolyeders.

In₂OPO₄. In der Gruppe der Phosphate mit der allgemeinen Summenformel M₂PO₅ waren vor unseren Untersuchungen nur zwei weitere Phosphate bekannt (V₂O(PO₄) [97], Fe₂O(PO₄) [98]. Allerdings konnten in keiner der Verbindungen Dimere des zweiwertigen Kations nachgewiesen werden. Im Vanadium- und Eisenphosphat deuten jedoch kurze Metall-Metall Abstände [d(V-V) = 2.68 Å, d(Fe-Fe) = 2.67 Å] auf mögliche Wechselwirkungen hin. Mit der allgemeinen Summenformel ABPO₅ sind hingegen schon eine ganze Reihe Verbindungen in der Literatur aufgeführt: NiCrO(PO₄) [99], FeAlO(PO₄) [100], MgAlO(PO₄) [101]) MTiPO₅ (M = Li [102], Na [103], K [104], Rb [105], Tl [106]), MVPO₅ (M = Li [107], Na [108], K [109], Rb, Cs [110]), BMPO₅ (M = Ca, Sr, [111], Ba [112], Pb [113]), MFePO₅ (M = Fe, Co, Ni, Cu [114]), BiMPO₅ (M = Ni [115], Mn [116], Co [117]), KMPO₅ (M = Ge [118], Sn [119]), CuInPO₅ [120].

Neben dem Indium(II)-orthophosphat [22] ist In₂O(PO₄) ein weiteres Beispiel für eine Verbindung, die [In₂]⁴⁺-Einheiten enthält. Der Abstand d(In-In) = 2,86 Å in In₂O(PO₄) ist nur geringfügig länger, als jener in (In₂)₃(PO₄)₄ (2,63 Å) oder der im Anion (In₂Cl₆)²⁻ (2,73 Å) [88]. Begründet werden kann dies mit der erhöhten Koordinationszahl des Dimers in In₂O(PO₄) (Koordination durch fünf statt vier Sauerstoffatome). In Abbildung 5.12 sind die [In₂]⁴⁺-Hanteln der beiden Phosphate zum einfacheren Vergleich dargestellt. Die Tatsache, dass die Indiumatome in der [In^{II}₂O₁₀]-Einheit durch ein Symmetriezentrum verbunden sind, beweist endgültig die Anwesenheit von Indium in der Oxidationsstufe zwei plus anstelle eines Aduktes In⁺-In³⁺.

Indium(II) ist weiterhin in den Halogeniden In₅Br₇ Å [62] In₂Br₃ [61] und im Sulfid in TlIn₅S₆ [121] bekannt. All diese Verbindungen enthalten [In₂]⁴⁺-Paare mit Abständen In²⁺-In²⁺, die im selben Bereich liegen wie in In₂O(PO₄). Diese kurzen Entfernungen deuten auf eine Metall-Metall Bindung hin. Genauso wie die Tatsache, dass die Atomabstände im elementaren Indium deutlich länger sind (ca. 3,25 Å).

Obwohl sich einige Arbeiten mit der kristallographischen Charakterisierung von In-In Bindungen enthaltenden Verbindungen beschäftigen, war bisher nur für das Anion (In₂Cl₆)²⁻ eine eindeutige strukturelle und spektroskopische Untersuchung verfügbar [88, 89]. Durch unsere Untersuchungen konnte nun gezeigt werden, dass die In-In Streckschwingung für In₂O(PO₄) bei 163 cm⁻¹ und bei 194 cm⁻¹ für (In₂)₃(PO₄)₄ liegt.

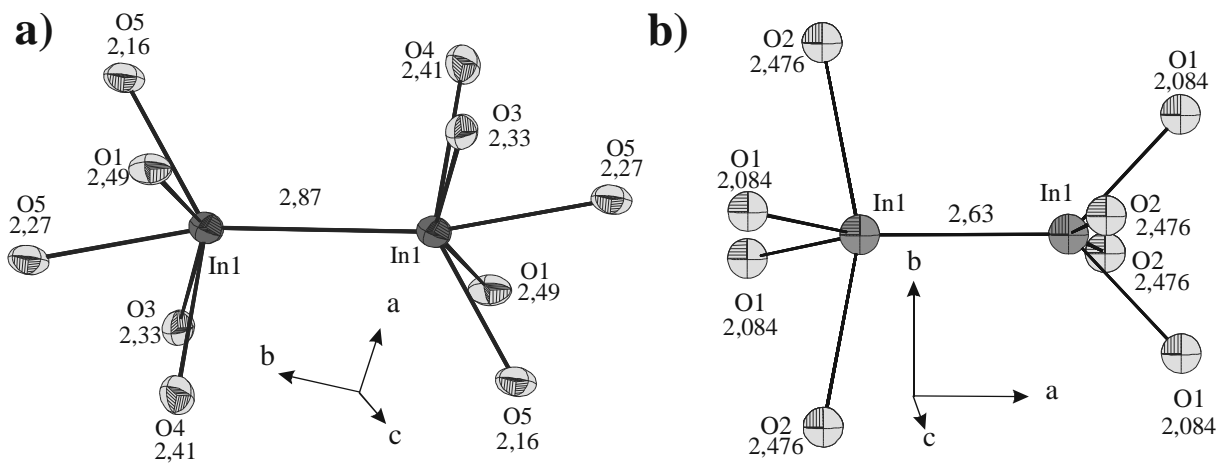


Abbildung 5.12 $[\text{In}_2]^{4+}$ -Einheit von a) $(\text{In}_2^{2+})\text{In}_2^{3+}\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ und b) $(\text{In}^{2+})_3(\text{PO}_4)_4$ [22]. ORTEP-Darstellung (Abstände in Å). Dunkelgrau: In und hellgrau: O.

5.4 Das Silicophosphat $\text{InP}_3\text{SiO}_{11}$

5.4.1 Vorbemerkungen

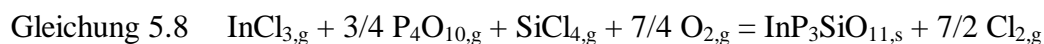
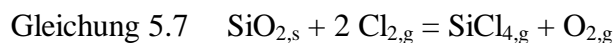
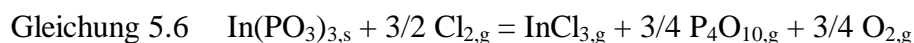
Im Rahmen der Transportversuche an Indium(III)-phosphaten mit Chlor kam es bei einigen Versuchen zu einem deutlichen Ampullenangriff. Wie schon länger bekannt, führt die Anwesenheit von Chlor bei hohen Temperaturen zu einem Ampullenangriff [122] und damit zur Bildung von Silicophosphaten. Nach $\text{In}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ [123] ist $\text{InP}_3\text{SiO}_{11}$ das zweite, kristallographisch charakterisierte Silicophosphat des Indiums.

Im Unterschied zu der großen Zahl von polynären Silicophosphaten mit Übergangsmetallen und Alkali- oder Erdalkalimetallen gibt es bisher erst eine sehr geringe Zahl reiner Silicophosphate der Übergangsmetalle. Generell kann in keiner dieser Verbindungen eine Bindung zwischen der Silicatgruppe und dem Übergangsmetall gefunden werden, was darauf hindeutet, dass alle Strukturen nach demselben Prinzip aufgebaut sind. Grundsätzlich wird die Silicatgruppe und auch das Übergangsmetall nur von Phosphatgruppen umgeben.

Die Silicophosphate zeigen für das Übergangsmetall unterschiedliche Koordinationsmöglichkeiten. So enthalten Verbindungen der Gruppe $\text{M}^{\text{II}}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($\text{M} = \text{Co}$ [124], Mn [125], Fe , Ni , Cu [126], Cd [127]) Paare aus kantenverknüpften Oktaedern und es bilden sich $[\text{M}_2\text{O}_{10}]$ -Einheiten. Flächenverknüpfte $[\text{M}_2\text{O}_9]$ -Doppeloktaeder sind ein Strukturmotiv in $\text{M}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ ($\text{M} = \text{Ti}$ [128], V , Cr , Fe [4], Mo [129], In [123]). In $\text{MP}_3\text{SiO}_{11}$ ($\text{M} = \text{V}$ [130] Mo [131], Ru [132], Fe [133], Rh [122]) treten nur isolierte Oktaeder auf. So sind auch die Silicophosphate eine interessante Substanzklasse für spektroskopische Untersuchungen, da durch die weite Variabilität des Verhältnisses $\text{M} : \text{P}$ und damit des Kondensationsgrads der $[\text{MO}_x]$ -Polyeder unterschiedlich verknüpfte $[\text{MO}_6]$ -Oktaeder innerhalb einer Substanzklasse auftreten.

5.4.2 Darstellung

$\text{InP}_3\text{SiO}_{11}$ kann, ausgehend von Indium(III)-metaphosphat, mit Hilfe von irreversibel verlaufenden chemischen Transportexperimenten ($1050 \rightarrow 950^\circ\text{C}$, mit Chlor aus 10 mg PtCl_2 als Transportmittel (TM), Ampullenabmessungen: $q = 2,0 \text{ cm}^2$, $l = 12 \text{ cm}$, $V = 24 \text{ cm}^3$, Transportrate (TR) $\geq 1,9 \text{ mg / h}$) kristallisiert werden. Hierbei bildet sich gemäß den Gleichgewichten 6.6 bis 6.8 das Silicophosphat als Senkenbodenkörper.



5.4.3 Einkristalluntersuchungen

Die Messung der Einkristalle (vgl. Abschnitt 6.3.1) erfolgte im Bereich von $2,96 \leq \theta \leq 34,95$ (7539 davon 796 symmetrieunabhängige Reflexe). Die Absorptionskorrektur wurde über psi-scans [50] durchgeführt. Die Strukturverfeinerung erfolgte wie für $\text{TiP}_3\text{SiO}_{11}$, $\text{MoP}_3\text{SiO}_{11}$ [128], $\text{VP}_3\text{SiO}_{11}$ [130] und $\text{RhP}_3\text{SiO}_{11}$ [122] in der rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}c$ und nicht, wie von Raveau [131] zunächst für $\text{MoP}_3\text{SiO}_{11}$ vorgeschlagen, in der Raumgruppe $C2/c$.

Mit dem Programm SHELXS-97 [54] im Programmpaket WinGX [67] wurden die Startpunktlagen für die Indium- und Phosphoratome über die Direkten Methoden ermittelt. Die Lagen der Sauerstoffatome wurden den bereits bekannten Verbindungen entnommen und anschließend unter Berücksichtigung anisotroper Auslenkungsparameter mit SHELXL-97 [68] verfeinert. Das Strukturmodell führte zwar zu einem R(F)-Wert von 1,9 %, lieferte allerdings einige unsinnige Auslenkungsparameter, und ca. 2/3 der gemessenen Reflexe widersprachen den Auslöschungsbedingungen. Nach der revers/obvers Transformation des Datensatzes wurde schließlich ein R(F) = 0,023 erreicht. Die maximale Restelektronendichte beträgt $1,03 \text{ [e}^-/\text{\AA}^3]$ und liegt in der Nähe von Indiumatomen.

Weitere Einzelheiten zu den kristallographischen Daten, den Messungen und den Strukturverfeinerungen sind in Tabelle 5.12 zusammengestellt. Lageparameter und anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{InP}_3\text{SiO}_{11}$ geben Tabelle 5.13 und 5.14 wieder.

Tabelle 5.12 Kristallographische Daten von $\text{InP}_3\text{SiO}_{11}$. Angaben zur Datensammlung sowie Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstrukturen.

I. Kristallographische Daten	
Formel	$\text{InP}_3\text{SiO}_{11}$
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}c$
Gitterparameter	$a = 8,457(2) \text{ \AA}$
(aus Einkristall- untersuchungen)	$c = 40,007(6) \text{ \AA}$
Z; μ	12; $3,645 \text{ mm}^{-1}$
V	$2478.2(8) \text{ \AA}^3$
Dichte _{rön}	$3,311 \text{ g/cm}^3$
Farbe	farblos
Kristallform	dünnes Plättchen
Kristallgröße	$0,04 \cdot 0,02 \cdot 0,001 \text{ mm}^3$
Molgewicht	414,817
F(000)	2352
II. Intensitätsmessungen	
Temperatur [K]	293(2)
Wellenlänge (MoK α)	$0,71073 \text{ \AA}$
Meßbereich θ	2,80 - 34,98
Absorptionskorrektur	9 psi-scans [50]
Anzahl der Reflexe	
gemessen	7539
unabhängig	796
$h_{\min} - h_{\max}$	-13 / 13
$k_{\min} - k_{\max}$	-13 / 13
$l_{\min} - l_{\max}$	-64 / 5
III. Verfeinerung	
benutztes Programm	SHELXL-97 [68], WinGX [67]
Parameter	51
Gütefaktoren $R(F)^a$	0,0231
$wR(F^2)^b$	0,0514
Wichtungsschema	$A = 0,0195; B = 1,8370$

^{a)} $R(F) = \sum | |F_o| - |F_c| | / \sum |F_o|, F^2 > 2\sigma(F^2),$

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

Tabelle 5.13 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{InP}_3\text{SiO}_{11}$.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]^{\text{a)}}$
In	0	0	0,159358(7)	0,00649(7)
Si	0	0	0,53947(2)	0,00601(17)
P	0,00638(9)	-0,29566(9)	0,21402(2)	0,00645(12)
O1	-0,1800(2)	-0,4430(3)	0,20566(5)	0,0116(4)
O2	0,1367(2)	-0,3763(3)	0,21986(5)	0,0099(3)
O4	0,0000	-0,2191(3)	0,2500	0,0087(5)
O3	0,0965(2)	-0,1375(3)	0,19062(4)	0,0114(4)
O5	0	0	1/2	0,0155(8)

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

Tabelle 5.14 Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{InP}_3\text{SiO}_{11}$ in $[\text{\AA}^2]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
In	0,00637(8)	0,00637(8)	0,00675(11)	0	0	0,00318(4)
Si	0,0061(3)	0,0061(3)	0,0058(4)	0	0	0,00305(13)
P	0,0058(3)	0,0065(3)	0,0069(3)	0,0007(2)	0,0000(2)	0,0030(2)
O1	0,0084(8)	0,0103(8)	0,0133(9)	-0,0044(7)	-0,0034(6)	0,0025(7)
O2	0,0087(8)	0,0112(8)	0,0112(8)	0,0030(7)	0,0020(6)	0,0061(7)
O4	0,0130(12)	0,0084(8)	0,0063(11)	-0,0010(4)	-0,0019(9)	0,0065(6)
O3	0,0108(9)	0,0120(9)	0,0109(8)	0,0062(6)	0,0015(6)	0,0052(8)
O5	0,0196(13)	0,0196(13)	0,0072(18)	0	0	0,0098(6)

5.4.4 Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{InP}_3\text{SiO}_{11}$

In der Struktur von $\text{InSiP}_3\text{O}_{11}$ tritt nur eine kristallographisch unabhängige Indiumlage auf. Indium wird von sechs Sauerstoffatomen koordiniert, drei im Abstand von $2,101(2) \text{ \AA}$ und drei weitere im Abstand von $2,129(2) \text{ \AA}$. Die $[\text{InO}_6]$ -Polyeder haben D_{3h} -Symmetrie (Abbildung 5.13a). Die Oktaeder sind über die Ecken an sechs Phosphatgruppen gebunden.

Jeweils zwei $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder in $\text{InSiP}_3\text{O}_{11}$ sind über das Sauerstoffatom O4 zu Diphosphatgruppen verknüpft (Abbildung 5.13b). Diese enthalten zwei kürzere ($1,472(1) \text{ \AA}$, $1,492(1) \text{ \AA}$) und zwei längere ($1,576(1) \text{ \AA}$, $1,590(1) \text{ \AA}$) Abstände $d(\text{P-O})$. Die Abstände zum verbrückenden Sauerstoffatom und der Abstand zum Sauerstoffatom, das Phosphor und Silicium verbindet, sind deutlich länger. Die Diphosphatgruppe besitzt nahezu gestaffelte Konformation, bei einem Brückenwinkel $\angle(\text{P1}, \text{O4}, \text{P1})$ von $129,84 (17)^\circ$.

Genauso wie in allen bekannten Silicophosphaten enthält auch $\text{InSiP}_3\text{O}_{11}$ die charakteristische lineare $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ -Gruppe mit einem exakt 180° betragenden Brückenwinkel $\angle(\text{Si}, \text{O}, \text{Si})$ (Abbildung 5.13c). Im Unterschied zur Diphosphatgruppe ist hier der Abstand zum verbrückenden Sauerstoffatom O5 der deutlich kürzere ($d(\text{P-O}) = 1,579(2) \text{ \AA}$ und dreimal $1,611(2) \text{ \AA}$). Die drei Sauerstoffatome sind mit den $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Gruppen verknüpft. Interatomare Abstände sind in Tabelle 5.15 zusammengefasst.

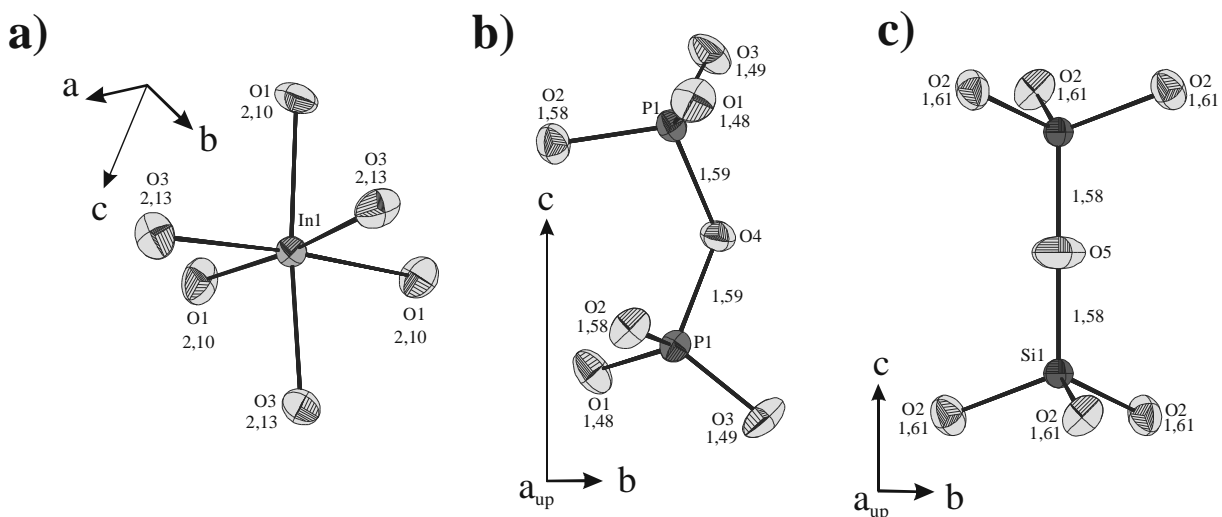


Abbildung 5.13 $\text{InP}_3\text{SiO}_{11}$. ORTEP-Darstellung der a) $[\text{InO}_6]$ -Oktaeder, b) $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Diphosphatgruppe, c) $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ -Disilicatgruppe (Abstände in Å). Dunkelgrau: In, mittelgrau: P und hellgrau: O. Ellipsoide mit 97% Wahrscheinlichkeit.

Tabelle 5.15 $\text{InP}_3\text{SiO}_{11}$. Interatomare Abstände [\AA] in den Polyedern $[\text{InO}_6]$, $[\text{SiO}_4]$ und $[\text{PO}_4]$.

$[\text{InO}_6]$		$[\text{SiO}_4]$		$[\text{PO}_4]$	
In1-O1	2,101(2)	Si1-O5	1,579(2)	P1-O1	1,478(2)
In1-O1	2,101(2)	Si1-O2	1,611(2)	P1-O3	1,4924(19)
In1-O1	2,101(2)	Si1-O2	1,611(2)	P1-O2	1,5767(19)
In1-O3	2,129(2)	Si1-O2	1,611(2)	P1-O4	1,5901(12)
In1-O3	2,129(2)				
In1-O3	2,129(2)				

Brückenwinkel $\angle(\text{Si},\text{O},\text{Si}) = 180^\circ$; $\angle(\text{P},\text{O},\text{P}) = 129,84(17)^\circ$

Die dreidimensionale Struktur wird bestimmt durch Schichten von $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Gruppen, die sich mit Schichten aus $[\text{MO}_6]$ -Oktaedern und $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ -Gruppen abwechseln (Abbildung 5.14a). Diese sind entlang der trigonalen c-Achse gestapelt. Alternativ kann die Struktur auch als hexagonal dichte Packung von Stäben aus $[\text{MO}_6 / \text{Si}_2\text{O}_7]$ -Einheiten und Stäben aus P_2O_7 -Gruppen beschrieben werden (Abbildung 5.14b).

Vergleicht man die Silicophosphate $\text{InP}_3\text{SiO}_{11}$ und $\text{M}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ ($\text{M} = \text{Ti}$ [128], V , Cr , Fe [4], Mo [129], In [123]) stellt man fest, dass zwar in beiden die Silicatgruppe nur von Phosphateinheiten umgeben sind. In $\text{M}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ liegen jedoch isolierte Polyanionen $[\text{Si}_2\text{P}_6\text{O}_{25}]^{12-}$ vor, während in $\text{InP}_3\text{SiO}_{11}$ ein ausgedehntes Netzwerk der Zusammensetzung $[\text{Si}_2\text{O}(\text{P}_2\text{O}_7)_{6/2}]^{6-}$ die Struktur bestimmt. Ein Netzwerk aus $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Gruppen und $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern tritt ebenfalls in den Verbindungen $\text{M}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($\text{M} = \text{Co}$ [124], Mn [125], Cd [127]) auf. In beiden Fällen liegen Diphosphatgruppen vor, die über Silicateinheiten verknüpft sind.

Eine Abstrahierung bei der Beschreibung der verschiedenen Kristallstrukturen von Silicophosphaten ermöglicht die Veranschaulichung der Verwandtschaft zur Struktur von $\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_3$ [134]. Von diesem Strukturtyp leitet sich die Struktur von $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [135] ab, die durch eine Modifizierung (z.B.: $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3(\text{SiO}_4)_2$ [136]) zum Natriumionenleiter "NASICON" wird. Die Strukturen lassen sich in Schichten aus $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern zerlegen, wobei die Phosphoratome innerhalb dieser Schichten die Positionen einer dichtesten Kugelpackung einnehmen. Eine Besonderheit stellt der $\text{MP}_3\text{SiO}_{11}$ -Strukturtyp dar, in dem nicht $[\text{PO}_4]$ sondern $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Gruppen die "dichteste Packung" bilden. Anders als in den übrigen Verbindungen tritt hier die Stapelfolge ABCABCABCABC..., entsprechend einer kubisch-dichtesten Packung, auf. $\text{M}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$, und $\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_3$ zeigen die Stapelfolge ABABABAB... . Je nach Besetzung der Oktaederlücken durch $[\text{Si}_2\text{O}]$ -Einheiten und Übergangsmetalle bilden sich die unterschiedlichen Strukturen heraus. So sind in $\text{InP}_3\text{SiO}_{11}$ 2/3 der Oktaederlücken mit In^{3+} -Ionen und 1/3 mit (Si_2O) -Gruppen besetzt.

Auch die erst kürzlich gefundene Kristallstruktur von $\text{In}_2\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ [137] gliedert sich zwanglos in diese Strukturbeschreibung ein. Hier bilden die Phosphatgruppen eine hexagonal-dichteste Packung, in der ein 1/6 der Oktaederlücken mit In^{3+} -Ionen, die Hälfte mit Ti^{4+} -Ionen und 1/12 mit (Si_2O) -Gruppen besetzt sind. Die Translationsperiode für die Schichten aus Phosphatgruppen beträgt 12 ($a^i b^i a^{ii} b^{ii} a^{iii} b^{iii} a^{iv} b^{iv} a^v b^v a^{vi} b^{vi} \dots$). Innerhalb eines Strangs aus flächenverknüpften Oktaederlücken ergibt sich die Besetzungsfolge: Ti, In, Ti, Ti, \square , Si_2O , \square , Ti, Ti, In, Ti, \square , Letzteres führt zur Ausbildung diskreter Heteropolyanionen $[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]^{12-}$ (vgl. Abb. 3a).

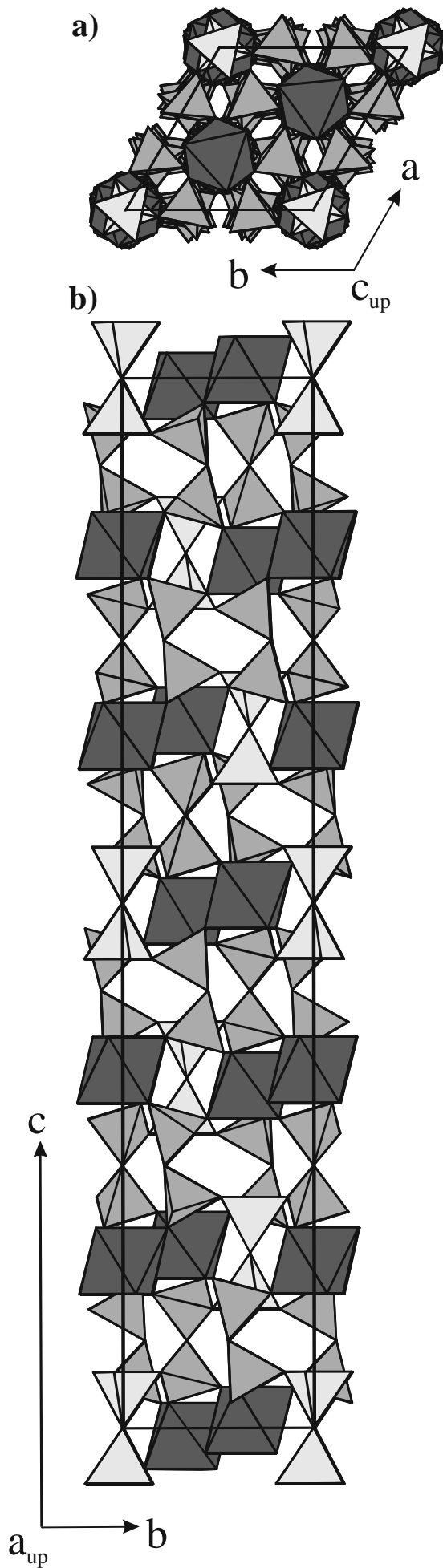


Abbildung 5.14 $\text{InSiP}_3\text{O}_{11}$. Darstellung der Kristallstruktur mit schematisierten Koordinationspolyedern (Atoms V6.0 [85]). Dunkelgrau: $[\text{InO}_6]$ -Oktaeder, mittelgrau: Diphosphatgruppen und hellgrau: Disilicatgruppen.

6 Einkristall-UV/VIS/NIR-Spektren von Chrom(III)-phosphaten

6.1 Einleitung

Der Zusammenhang zwischen Struktur und Farbe für Chrom(III)-oxoverbindungen wurde bereits von R. Glaum [4] untersucht. Es wurde gezeigt, dass die Elektronenspektren von wasserfreien Phosphaten des dreiwertigen Choms gut im Rahmen des Angular Overlap Model interpretierbar sind. Unter Berücksichtigung dieses einfachen Bindungsmodells können die unterschiedlichen Farben der Phosphate auf Unterschiede in der angularen und radialen Verzerrung der $[MO_6]$ -Polyeder sowie im Koordinationsverhalten von O^{2-} zurückgeführt werden. Weiterhin konnte ein Zusammenhang zwischen dem π -Bindungsverhalten von O^{2-} und der Koordinationszahl des Sauerstoffions ermittelt werden. Für Sauerstoffatome mit der K.Z. (O^{2-}) = 2 ist demnach mit isotropem π -Bindungsverhalten zu rechnen. Für verbrückende O^{2-} -Ionen ergaben die Untersuchungen anisotrope π -Wechselwirkungen. Diese Anisotropie konnte durch ESR-Messungen an verschiedenen Titan(III)-phosphaten belegt werden [37]. Die Anisotropie des π -Bindungsverhaltens ist auch die Ursache für die zum Teil sehr große Aufspaltung der Absorptionsbanden in α - und β - $CrPO_4$, dem Diphosphat $Cr_4(P_2O_7)_3$ und im Silicophosphat $Cr_4P_6Si_2O_{25}$. Weiterhin zeigte sich, dass die Racah-Parameter B und C, für die jeweils 80% des Wertes des freien gasförmigen Ions angenommen wurde, gute Übereinstimmungen zwischen den beobachteten und gemessenen Elektronenübergängen liefern.

Erweiternde Aussagen zur Interpretation der d-Elektronenspektren sollen in dieser Arbeit durch neue, besser aufgelöste Einkristall-UV/VIS/NIR-Spektren und entsprechende Tieftemperatur-Messungen möglich werden. In den Tieftemperatur-Messungen sind häufig zusätzliche, spinverbotene Übergänge zu sehen, die bei Raumtemperatur nicht auftreten. Ursache hierfür ist, dass es bei tiefen Temperaturen zu Kopplungen zwischen den Elektronen der Metallionen kommt. Durch diese Kopplung kann die Änderung des Gesamtspins als Folge eines Übergangs (dieser Übergang wäre spinverboten) durch ein anderes Ion ausgeglichen werden, der Übergang wird hierdurch spinerlaubt. Ein Vorteil von Einkristallspektren ist, dass die Chromophore eine festgelegte Orientierung zum eingestrahnten, polarisierten Licht aufweisen. Hierdurch können dichroitische Kristalle vermessen und die Auslöschungen von Banden beobachtet werden. Durch die zusätzlichen Informationen soll nun auch das nephelauxetische Verhältnis $\beta = B/B_0$ präziser bestimmt werden, das in den AOM-Rechnungen von Glaum auf 0,80 festgelegt wurde [4]. Weiterhin soll anhand der beobachteten Auslöschungsrichtungen einzelner Elektronenübergänge die energetische Abfolge der Spaltterme von niedersymmetrischen Chromophoren festgelegt werden.

In der klassischen Ligandenfeldtheorie werden nur hochsymmetrische, idealisierte Koordinationspolyeder betrachtet. Dies stößt zwangsläufig an Grenzen, wenn niedersymmetrische Chromophore in ausgedehnten, dreidimensionalen Kristallgittern zu beschreiben sind. In dieser Arbeit wurde das Angular Overlap Model (siehe Abschnitt 2.4) zur Interpretation der UV/VIS/NIR-Spektren verwendet. Dieses erlaubt die Berücksichtigung der realen, niedersymmetrischen Koordinationsgeometrien, wie man sie aus Röntgenstrukturanalysen erhält. Weiterhin berücksichtigt die klassische Ligandenfeldtheorie nur die erste Koordinationssphäre um ein Kation. Diese Näherung liefert für isolierte (klassische) Komplexe ausreichend präzise Ergebnisse, ist aber für eine genaue Modellierung der d-d-Elektronenübergänge in Kristallen nicht ausreichend. Auf die sogenannten „second-sphere ligand field effects“ wird in Kapitel 9 noch genauer eingegangen.

In den hier behandelten Phosphaten ist Chrom(III) sechsfach durch Sauerstoff koordiniert. Die Polyeder zeigen je nach Koordinationsgeometrie und Verknüpfungsgrad unterschiedliche Symmetrie. Isolierte $[\text{CrO}_6]$ -Gruppen mit geringfügig verzerrter oktaedrischer Koordination liegen in $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ vor (Abbildung 6.12). Zu $[\text{Cr}_2\text{O}_9]$ -Einheiten flächenverknüpfte $[\text{CrO}_6]$ -Gruppen mit einer Symmetrie nahe C_{3v} sind in $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ (Abbildung 6.19) und $\text{Cr}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ (Abbildung 6.18) enthalten. Paare aus kantenverknüpften, gestauchten $[\text{CrO}_6]$ -Gruppen mit C_{2v} -Symmetrie sind in $\alpha\text{-CrPO}_4$ vorhanden (Abbildung 6.23).

Die Folge der verschiedenen Verzerrungen und Verknüpfungen sind auffällige Unterschiede in den durch d-d-Elektronenübergänge verursachten Farben. Ziel dieses Abschnittes ist für die Chrom(III)-phosphate die Beschreibung des Zusammenhangs zwischen den Energien der Absorptionsbanden und den strukturellen Gegebenheiten. Weiterhin sollen die Ergebnisse der CAMMAG-Simulationen dieser Spektren als Startwerte für die Berechnungen der Mischkristallreihen übernommen werden (siehe Kapitel 9).

6.2 Grundlagen zu den Elektronenspektren von Cr^{3+}

Cr^{3+} -Ionen besitzen die Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^3$. Der Grundzustand des freien gasförmigen Ions, also der Zustand mit der geringsten Energie, ist derjenige mit der größten Spinnultiplizität S und dem größten Gesamtdrehimpuls L . Bei drei d -Elektronen werden entsprechend den Hund'schen Regeln von den fünf d -Orbitalen drei einfach besetzt. Der Gesamtspin für die drei Elektronen beträgt somit $S = 3/2$. Hieraus lässt sich die Spinnultiplizität $m_s = (2 \cdot S + 1) = 4$ bestimmen. Zustände mit der Spinnultiplizität vier werden als Quartett-Zustände bezeichnet. Obwohl es gegen die Auswahlregel $\Delta m_s = 0$ („Spin-Verbot“) verstößt, werden für Cr^{3+} -Ionen elektronische Übergänge in Terme mit $m_s = 2$, die als Duplett-Terme bezeichnet werden, beobachtet. Der maximale Bahndrehimpuls L ist drei, dieser wird bestimmt, indem der Zustand mit $m_s = 4$ gesucht wird, der den größten Gesamtdrehimpuls aufweist. Für d^3 -Systeme ist dies die Anordnung $L = (1 \cdot 2 + 1 \cdot 1 + 1 \cdot 0 + 0 \cdot -1 + 0 \cdot -2) = 3$. Hieraus folgt das Termsymbol 4F für den Grundzustand des freien Ions. Für den ersten angeregten Zustand des freien Ions ergibt sich unter Berücksichtigung der Auswahlregel $\Delta l = 2$ der Bahndrehimpuls $L = (1 \cdot 2 + 0 \cdot 1 + 1 \cdot 0 + 1 \cdot -1 + 0 \cdot -2) = 1$ und damit das Termsymbol 4P . Nach demselben Prinzip und unter Berücksichtigung von Zuständen mit $m_s = 2$ lässt sich der vollständige Basissatz für das Cr^{3+} -Ion bestimmen. In der Abfolge ihrer Energie folgen dem Grundzustand die Terme: 4P , 2G , 2P , 2H , 2F , 2D .

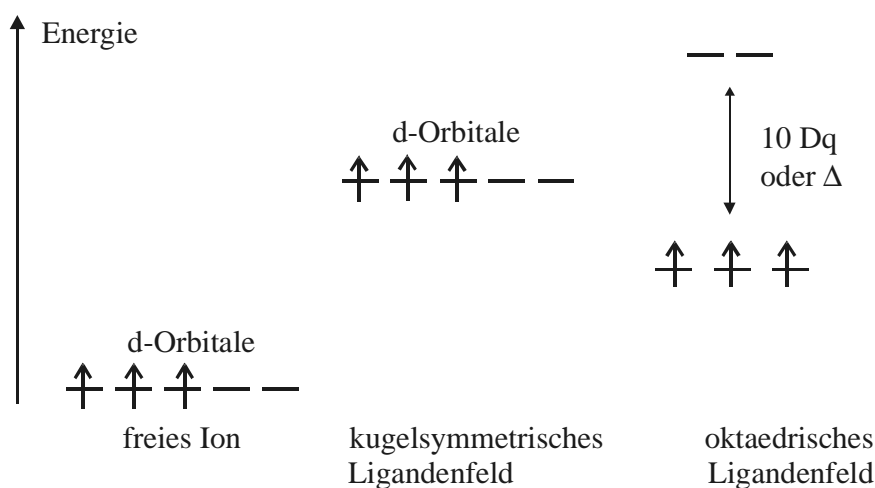


Abbildung 6.1 Übergang vom freien Ion zum oktaedrischen Komplex für Ionen mit d^3 -Elektronenkonfiguration.

In den Tanabe-Sugano-Diagrammen ist für d^n -Systeme die Energieabfolge der Grundterme und der im oktaedrischen Ligandenfeld folgenden Spaltterme in Abhängigkeit von der Ligandenfeldaufspaltung und der interelektronischen Wechselwirkung dargestellt. Die Energie der Terme wird in Form von E/B gegen $10Dq/B$ aufgetragen. Abbildung 6.2 zeigt das Tanabe-Sugano-Diagramm für Cr^{3+} . Der große Vorteil dieser Diagramme ist, dass sich alle Terme einer Konfiguration durch die Ligandenfeldaufspaltung $10Dq$ und den Racah-Parameter B , bei konstantem Verhältnis C/B , in einem Diagramm darstellen lassen. Der Nullpunkt eines Tanabe-Sugano-Diagramms ist durch die Energie des jeweiligen Grundterms gegeben, dargestellt sind also nur relative Energien. Für d^3 -System tritt keine Veränderung des Grundterms mit steigendem Δ/B -Verhältnis auf, da hier sind keine Low-Spin-Komplexe möglich sind. Diese entstehen bei den Elektronenkonfigurationen d^4 bis d^7 , wenn die Ligandenfeldstärke so groß wird, dass die Spinpaarung von Elektronen in einem Orbital günstiger ist als die Besetzung eines höheren Orbitals. Bei schwachem Ligandenfeld besetzen die Elektronen die Orbitale zunächst nur einfach, hierdurch entsteht bei maximaler Anzahl ungepaarter Elektronen der High-Spin-Zustand. Wohingegen bei starkem Ligandenfeld („Low-Spin“) zunächst die energetisch günstigeren Orbitale doppelt besetzt werden.

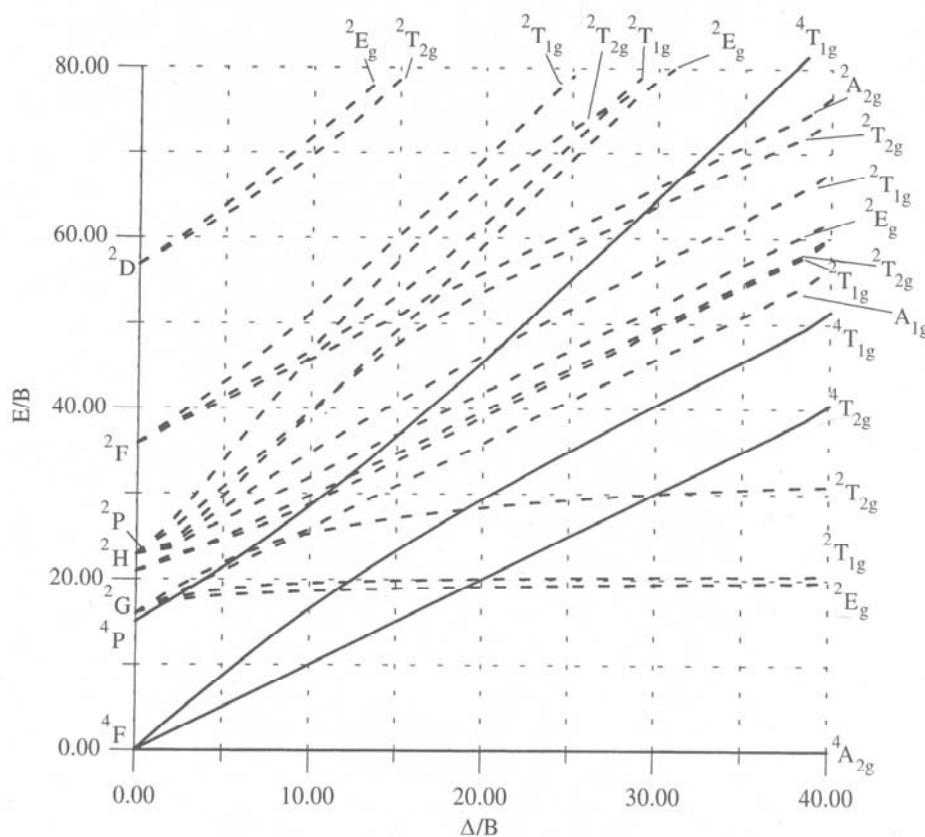


Abbildung 6.2 Tanabe-Sugano-Diagramm für die d^3 -Elektronenkonfiguration im oktaedrischen Ligandenfeld [11].

6.3 d-Elektronenzustände von Cr^{3+} in unterschiedlichen Ligandenfeldern

Bedingt durch die Liganden kommt es in Komplexen zu einer Störung der Elektronenzustände und damit zu einer Aufspaltung der Terme des freien Ions in Folgeterme. Deren Aufspaltungsmuster hängt von der Art der Liganden und ihrer räumlichen Anordnung ab. In Abbildung 6.1 ist die Besetzung und Energie der Orbitale des freien Cr^{3+} -Ions und des Ions im oktaedrischen Ligandenfeld dargestellt. Die Energiedifferenzen zwischen den verschiedenen Elektronenzuständen können UV/VIS/NIR-spektroskopisch bestimmt werden. In Abhängigkeit von der angularen und radialen Verzerrung haben $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$ -Chromophore unterschiedliche Arten und Abfolgen von Folgetermen des ^4F Grundterms und des ersten angeregten ^4P Terms. Im folgenden sollen diese Aufspaltungen für einige Polyeder mit unterschiedlicher Symmetrie erläutert werden.

O_h -Symmetrie. Der Grundterm ^4F spaltet in die Terme $^4\text{A}_{2g}$, $^4\text{T}_{2g}$ und $^4\text{T}_{1g}$ auf. Aus dem ersten angeregten Zustand ^4P folgt der Term $^4\text{T}_{1g}(\text{P})$. Im oktaedrischen Ligandenfeld treten daher drei spinerlaubte d-d-Elektronenübergänge auf $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}(\text{F})$ (nachfolgend mit $\tilde{\nu}_1$ bezeichnet), $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ ($\tilde{\nu}_2$) und $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ ($\tilde{\nu}_3$). In Abbildung 6.3 sind die möglichen Übergänge graphisch dargestellt.

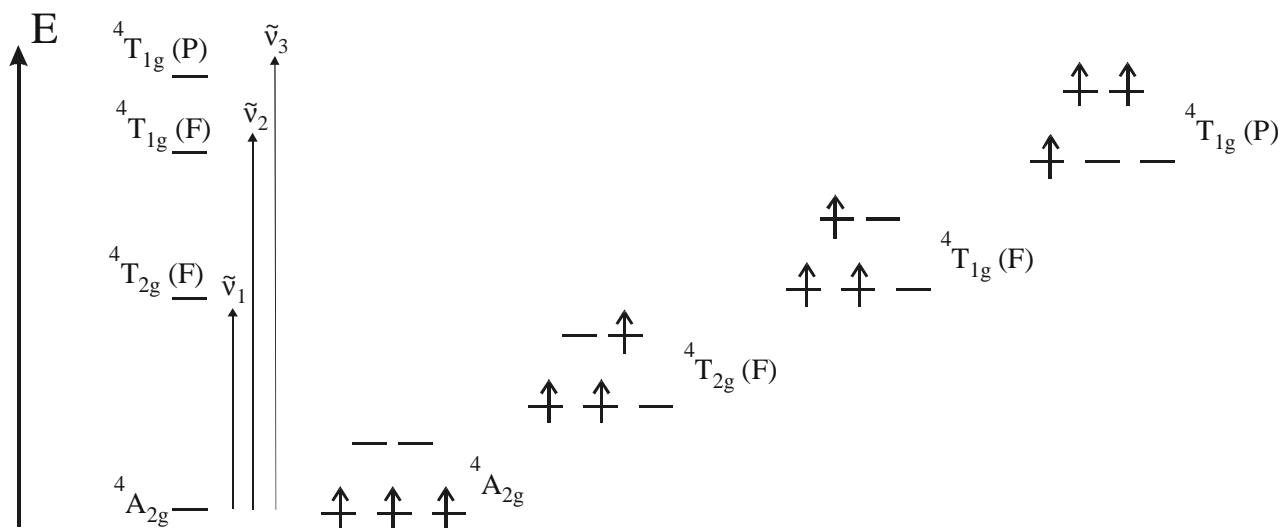


Abbildung 6.3 Elektronenkonfiguration und spinerlaubte d-d-Elektronenübergänge für Cr^{3+} in oktaedrischem Ligandenfeld.

Die Energie des ersten Überganges $\tilde{\nu}_1$ stimmt mit Δ bzw. $10Dq$ überein [11]. Die Ursache für den energetischen Unterschied zwischen $\tilde{\nu}_1$ und $\tilde{\nu}_2$, liegt in der höheren interelektronischen Abstoßung im Zustand ${}^4T_{1g}(F)$. Veranschaulichen kann man diesen Unterschied mit der vermehrten Besetzung von Orbitalen mit einem z-Anteil. Die Elektronen rücken dichter zusammen. Der dritte Übergang, bei dem es sich um einen Zwei-Elektronen-Übergang handelt, wird häufig durch Charge-Transfer-Übergänge verdeckt. Im Spektrum von Cr^{3+} in Wasser liegt der erste Übergang $\tilde{\nu}_1$ (${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$) bei ungefähr 17000 cm^{-1} und entspricht der Energie von Δ , $\tilde{\nu}_2$ (${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$) liegt bei ca. 24000 cm^{-1} und $\tilde{\nu}_3$ (${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$), der als Schulter der Charge-Transfer-Bande auftritt, bei ca. 37000 cm^{-1} [11]. In Abbildung 6.4 ist das Spektrum von $Cr_2(SO_4)_3$ abgebildet. Dieses zeigt die typischen drei spinerlaubten und die zwei spinverbotenen Übergänge eines Chromophoren mit O_h -Symmetrie (die tatsächliche Symmetrie liegt sehr nahe bei O_h).

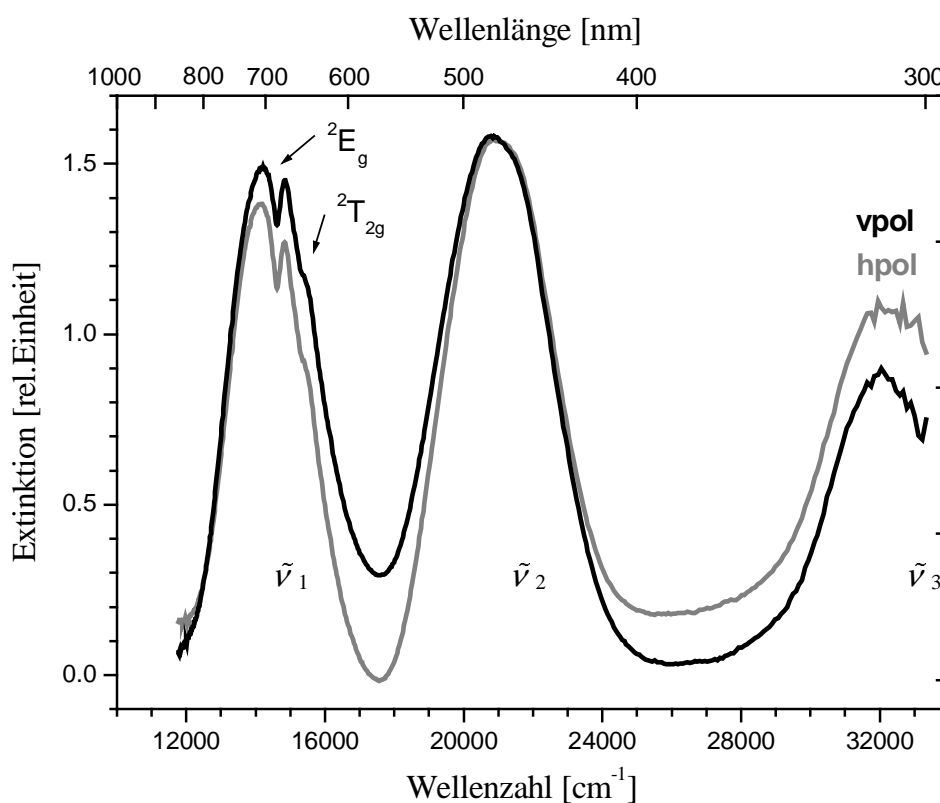


Abbildung 6.4 Einkristall-UV/VIS/NIR-Spektren von $Cr_2(SO_4)_3$. Grau: Polarisation des einstrahlten Lichtes horizontal, schwarz vertikal.

D_{4h}-Symmetrie. Abbildung 6.5 zeigt die Spaltterme, die sich durch tetragonale Verzerrung eines Oktaeders ergeben. Durch die Symmetrierniedrigung wird die Entartung der Elektronenzustände weiter reduziert und es sind zusätzliche spinerlaubte Übergänge möglich. Die verschiedenen Folgeterme und deren energetische Abfolge für einen gestauchten Oktaeder sind in Abbildung 6.6 wiedergegeben.

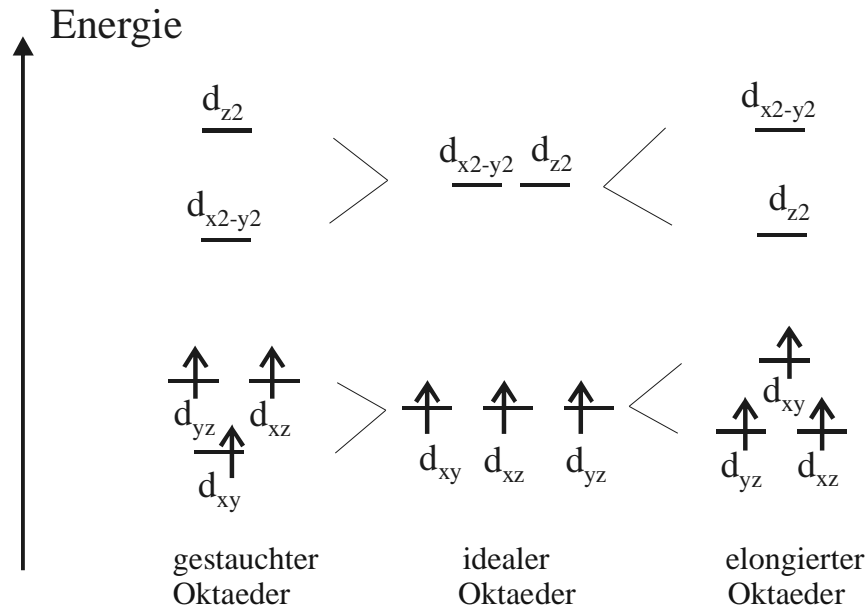


Abbildung 6.5 Energetische Abfolge der Orbitale und deren Bestzung für Cr^{3+} in einem Ligandenfeld mit D_{4h} -Symmetrie.

C_{2v}-Symmetrie. Der Übergang in die Punktgruppe C_{2v} führt zu einer weiteren Aufspaltung der Terme, und damit zu einer weiteren Verringerung der Entartung der Elektronenzustände. Unter Zuhilfenahme von gruppentheoretischen Korrelationstabellen ergeben sich Zustände der Symmetrien 4A und 4B . Den Übergang vom freien Ion nach O_h , D_{4h} und schließlich C_{2v} gibt das Korrelationsdiagramm in Abbildung 6.6 wieder.

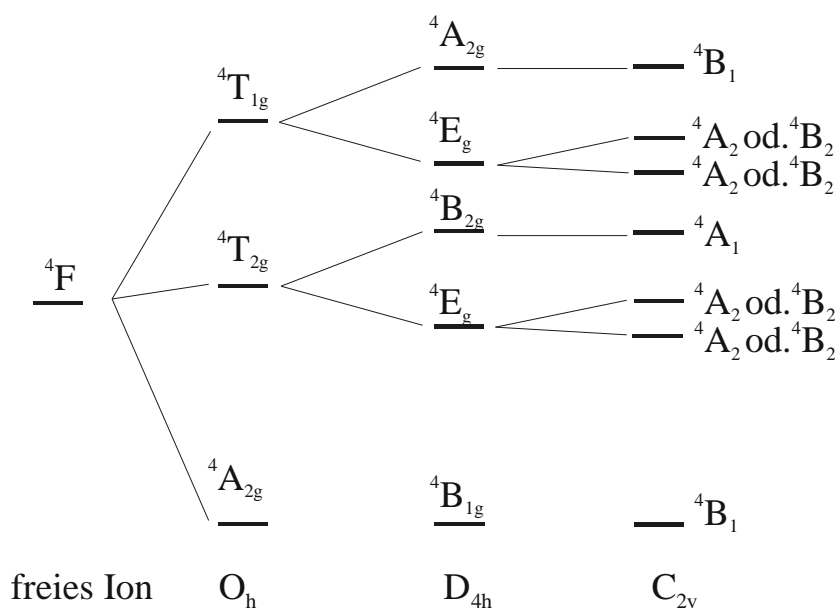


Abbildung 6.6 Korrelationsdiagramm für O_h-, D_{4h}- (gestauchter Oktaeder) und C_{2v}-Symmetrie (Termsymbole für den Chromophor [Cr₂O₆] in α-CrPO₄) (energetisch nicht maßstäblich) [4].

C_{3v}- und C_s-Symmetrie. Polyeder mit dieser Symmetrie entstehen bei der Verzerrung eines Oktaeders entlang einer der dreizähligen Achsen. Beim Übergang vom oktaedrischen Ligandenfeld in eines mit C_{3v}-Symmetrie beobachtet man die Aufspaltung der dreifach bahnentarteten T-Terme in je zwei Spaltterme. Der Grundzustand ist hier ⁴A₂, der ⁴T_{2g} (F) Zustand spaltet in die Folgeterme ⁴E und ⁴A₁ und die ⁴T_{1g}-Terme in ⁴E und ⁴A₂ auf [138]. In der Untergruppe C_s wird auch die Entartung der E Terme aufgehoben (Abbildung 6.7).

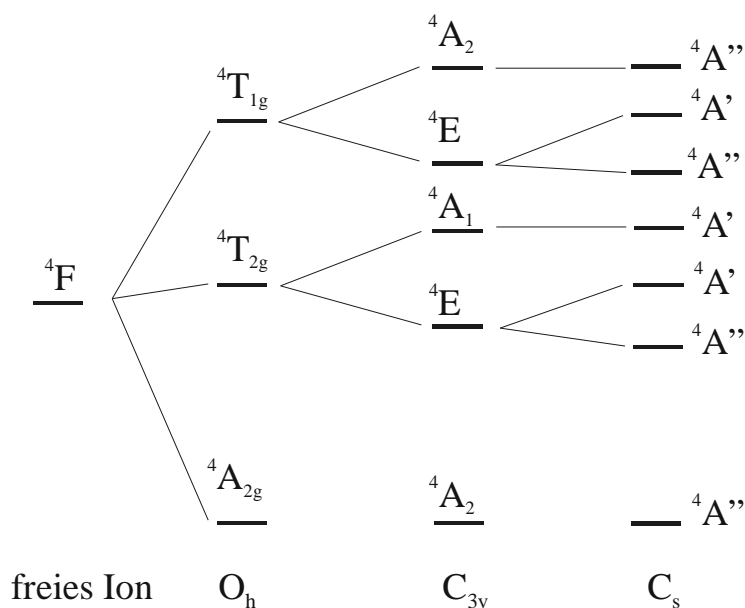


Abbildung 6.7 Korrelationsdiagramm für O_h-, C_{3v}- (tetragonal gestreckt) und C_s- Symmetrie (energetisch nicht maßstäblich).

6.4 Einfluss der zweiten Koordinationssphäre

Neben der angularen und radialen Verzerrung der Polyeder hat auch deren Verknüpfung im Kristallgitter einen starken Einfluss auf die Größe der Ligandenfeldaufspaltung [7]. Die hier untersuchten Verbindungen weisen unterschiedliche Verknüpfungen der Chromophore $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$ auf. Damit erlauben sie die Untersuchungen der Ligandenfeldaufspaltung in Abhängigkeit von der Verknüpfung der Polyeder. Für die so genannten second-sphere-ligandfield-effects sind im wesentlichen drei Ursachen verantwortlich: induktive Effekte, d-p- π -Wechselwirkungen und Metall-Metall-Wechselwirkungen.

Induktive Einflüsse der benachbarten Kationen können deutlich die Stärke der Chrom-Sauerstoffbindung verändern. So sinkt die Ligandenfeldaufspaltung mit der Ladung/Elektronegativität der weiteren Bindungspartner des Sauerstoffatoms. Trotz beinahe identischer durchschnittlicher Bindungslängen $d(\text{Cr-O})$ in $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ und wasserfreiem Chrom(III)-sulfat $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ [139] ist die Ligandenfeldaufspaltung im Sulfat deutlich kleiner ($\Delta(\text{Cr}(\text{PO}_3)_3) = 15300 \text{ cm}^{-1}$; $\Delta(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) = 14500 \text{ cm}^{-1}$ [140]). Auch weiter entfernte Kationen können über induktive Effekte die Ligandenfeldaufspaltung beeinflussen.

Zweitens können d-p- π -Wechselwirkungen zwischen Ligand und Zentralteilchen wie in Abbildung 2.6 gezeigt, die Ligandenfeldaufspaltung deutlich verändern. Für die Erklärung dieses Einflusses können drei verschiedene Modelle herangezogen werden. Zum einen kann die Hybridisierung der Sauerstoffatome verwendet werden. Die Zahl der p-Orbitale welche ein Sauerstoffatom für π -Bindungen zum Übergangsmetall zur Verfügung stellen kann, hängt wesentlich von dessen Koordinationszahl ab. In Abbildung 6.8 ist dieser Sachverhalt schematisch dargestellt.

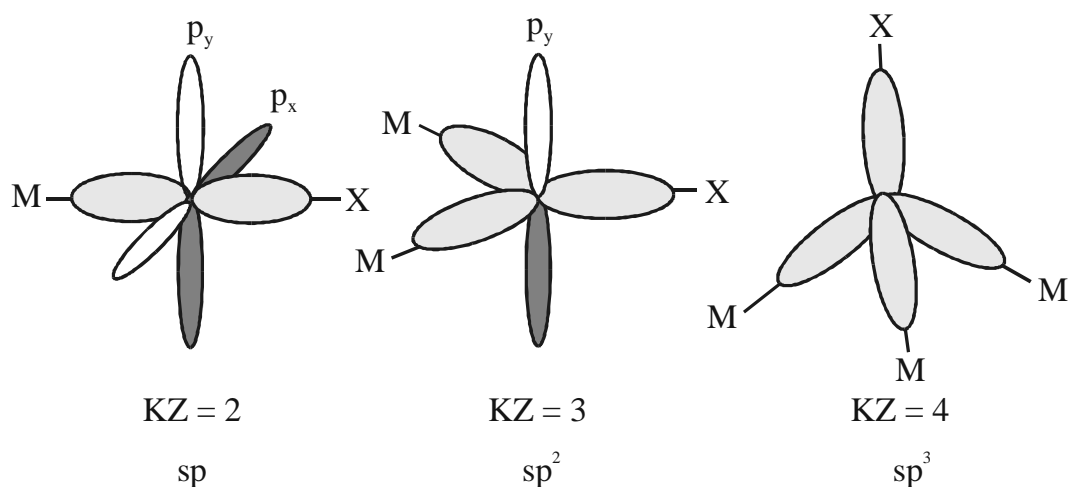


Abbildung 6.8 Hybridisierung des Sauerstoffatoms in Abhängigkeit von der Koordinationszahl. X: hochgeladenes, stark polarisierendes Gegenkation (z.B.: P^{5+} , S^{6+} , Si^{4+}), M: schwächer polarisierendes Metallkation.

Bei zwei Bindungspartnern am Sauerstoff stehen zwei p-Orbitale für π -Wechselwirkungen mit dem Zentralteilchen zur Verfügung, bei drei Bindungspartnern nur noch ein p-Orbital. Bei vierfachkoordinierten Sauerstoffatomen ist keine π -Wechselwirkung mehr möglich. Im Festkörper liegen aber auch nicht ganzzahlige Hybridisierungsgerade vor. Bei der Betrachtung der Bindungswinkel wird deutlich, dass an den Sauerstoffatomen der Phosphatgruppe keine exakte sp -, sp^2 - oder sp^3 -Hybridisierung vorliegen kann. Im Metaphosphat, in dem jedes Sauerstoffatom zweifach koordiniert ist, betragen die Bindungswinkel $\angle(\text{P},\text{O},\text{Cr}) \approx 140^\circ$ und nicht 180° . Auch die Bindungswinkel der dreifach koordinierten Sauerstoffatome in $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, $\text{Cr}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ und $\alpha\text{-CrPO}_4$ liegen bei $\approx 95^\circ$ und nicht 120° . Eine genaue Festlegung der Hybridisierung ist zwar möglich [141], auf eine genaue Berechnung wird im Rahmen dieser Arbeit verzichtet. Vereinfachend betrachtet man für jedes Sauerstoffatom eine σ -Bindung und zwei dazu orthogonale π -Wechselwirkungen.

Die Stärke der d-p- π -Wechselwirkung zwischen Kation und Ligand, hängt von der Art der weiteren Bindungspartner der Liganden ab. Können zwei oder mehr Kationen am Sauerstoffatom d-p- π -Bindungen eingehen, so müssen diese sich die vorhandenen p-Orbitale „teilen“. Durch die „Aufteilung“ der d-p- π -Wechselwirkungen zwischen zwei Metallen wird die d-p- π -Bindung zwischen Metall und Sauerstoffatom geschwächt. Die Schwächung der d-p- π -Wechselwirkung für verbrückende Atome kann noch über ein weiteres Modell erklärt werden. Liegen Sauerstoffatome vor, die zwei Polyeder miteinander verbrücken, und weiterhin zu einer Phosphatgruppe gehören (K. Z. (O^{2-}) = 3), führt diese Anordnung zu einer Konkurrenz benachbarter Metallatome um die Wechselwirkung mit dem p-Orbital. In Abbildung 6.9 wird dieser Sachverhalt verdeutlicht. Das p-Orbital des Sauerstoffatoms, in der Ebene (M1, O, M2), kann sowohl eine σ -Bindung mit dem $d_{x^2-y^2}$, wie auch eine π -Bindung mit dem d_{xy} Orbital eingehen. Die π -Wechselwirkung wird hierdurch verringert. Für das p-Orbital senkrecht zur Ebene gibt es keine Möglichkeit einer σ -Bindung. Für Titan(III)-phosphate konnte durch Elektronen-Paramagnetische-Resonanz (EPR-Messungen) die Anisotropie im π -Bindungsverhalten der verbrückenden O^{2-} belegt werden [37].

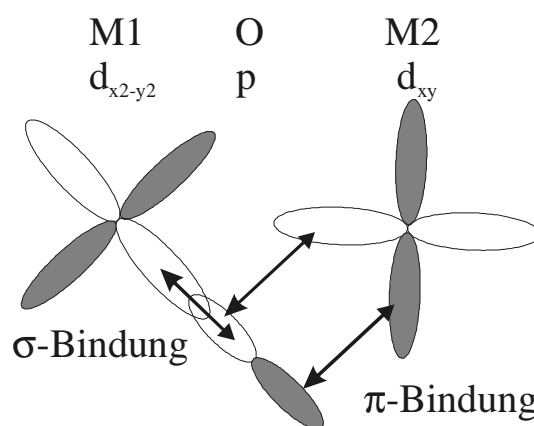


Abbildung 6.9 Schematische Darstellung der Konkurrenz zwischen den $d_{x^2-y^2}$ - und d_{xy} -Orbitalen an benachbarten Kationen um ein p-Orbital des verbrückenden Sauerstoffatoms.

Eine genauere Berücksichtigung der realen Bindungswinkel beinhaltet das Modell der „misdirected valence“ [142]. Für Sauerstoffatome mit der Koordinationszahl zwei bestimmt in diesem Modell die stark kovalente Bindung zwischen Sauerstoffatom und Phosphor die Lage der σ -Bindung (Abbildung 6.10). Senkrecht zu dieser Bindung liegen die p-Orbitale. Der Anteil des sp-Hybridorbitals an einer σ -Bindung mit dem Metall ist hier kleiner als eins, dafür kommt es aber zu einer σ -Wechselwirkung zwischen Metallorbitalen und dem p_x -Orbital. Der π -Bindungsanteil des p_x -Orbitales mit dem Metallion ist kleiner als eins. Die Wechselwirkung des p_y -Orbitals mit dem Metall besitzt reinen π -Charakter.

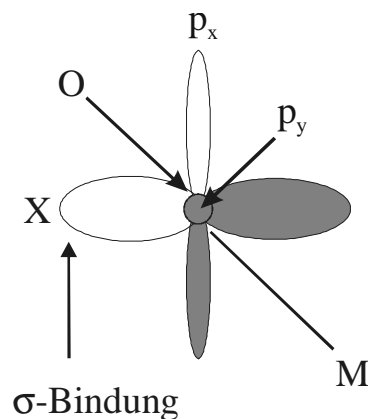


Abbildung 6.10 Lage der Orbitale im Modell der „misdirected valence“. X : hochgeladenes, stark polarisierendes Gegenkation, M : schwach polarisierendes Metallkation.

Um eine vernünftige Anzahl von zu berücksichtigenden Parametern zu erhalten, werden in dem hier verwendeten AOM-Ansatz zwischen Zentralteilchen und Ligand eine σ -Bindung und zwei π -Wechselwirkungen angenommen. Die Ligandenorbitale für die π -Wechselwirkungen stehen senkrecht zueinander. Vereinfachend wird weiterhin angenommen, dass gilt $e_{\pi,x} = e_{\pi,y} = 1/4$. Diese Modellierungen werden als „isotrope“ Simulationen bezeichnet. Bei Berücksichtigung der Koordinationszahl des Sauerstoffliganden (K.Z. = 3), wird die Modellierung als „anisotrop“ bezeichnet, hier gilt dann $e_{\pi,x} \leq 1/4 e_{\pi,y}$.

6.5 Durchführung der AOM-Anpassung mit dem Programm CAMMAG

Die Modellierung der Spektren im Rahmen des Angular Overlap Model (vgl. Abschnitt 2.4), wird mit dem Computerprogramm CAMMAG in der modifizierten PC-Version 4.0 durchgeführt [15, 16, 34]. Im Teilprogramm Setup werden die kristallographischen Informationen, anhand der Atomlagen und der Gitterkonstanten, sowie die Elektronenkonfiguration und der Basissatz eingegeben. Weiterhin wird das Koordinatensystem des Polyeders und der Liganden festgelegt. Für Modellrechnungen unter Berücksichtigung anisotroper π -Wechselwirkungen ist die genaue Festlegung der Orientierung der π -bindenden Ligandenorbitale notwendig, um einen Vergleich verschiedener Rechnungen zu ermöglichen. Daher wird das Koordinatensystem für die Liganden immer gleich aufgestellt. Die z-Achse entspricht der Verbindungslinie Metall-Sauerstoff. Senkrecht zur Ebene, die von Zentralteilchen, Sauerstoff und Phosphor aufgespannt wird, steht die y-Achse. Die x-Achse steht senkrecht auf der yz-Ebene. Das Teilprogramm Setup generiert ein File, das unter anderem die angulare und radiale Verzerrung der Polyeder enthält. Beispiel Files für die Eingabe in Setup für jeden Liganden sind in Anhang B 1 (isotrop π -WW) und Anhang B 2 (anisotrop π -WW) angegeben.

Im zweiten Programmteil („RUN“) werden die zu modellierenden Parameter, e_{σ} , $e_{\pi,x}$, $e_{\pi,y}$, die Racah-Parameter B und C, sowie die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ζ eingegeben. Für die in dieser Arbeit gezeigten Berechnungen, werden für die Racah-Parameter und für ζ die Werte der freien Ionen Cr^{3+} und Mn^{3+} von Figgis [11] übernommen (Tabelle 6.1). Wie schon in Abschnitt 2.4 beschrieben, wird innerhalb der Rechnungen die Ligandenfeldaufspaltung in die Beiträge der einzelnen Wechselwirkungen (e_{σ} , $e_{\pi,x}$, $e_{\pi,y}$) aufgeteilt. Über die Beziehungen $e_{\sigma}(\text{M-O}) \sim d(\text{M-O})^{-5}$ und $e_{\pi} = \frac{1}{4} e_{\sigma}$ können aus $e_{\sigma,\text{max}}$ für jeden Liganden die entsprechenden e_{σ} und e_{π} Werte bestimmt werden. Nach der ersten Modellrechnung wird das berechnete mit dem gemessenen Spektrum verglichen, anschließend kann durch Variation von β oder $e_{\sigma,\text{max}}$ das Modell verbessert werden, bis nach einigen Zyklen eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenem und berechnetem Spektrum gefunden wird. Innerhalb der Rechnungen wird das Verhältnis B/C beibehalten und ζ entsprechend B reduziert. Ein Beispiel eines Eingabe-Files für das Programm Run ist im Anhang B 3 dokumentiert.

Tabelle 6.1 Racah-Parameter B, das Verhältnis B/C und die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ζ für Cr^{3+} und Mn^{3+} [11].

	B_0 [cm^{-1}]	B_0/C_0	ζ [cm^{-1}]
Cr	933	4.0	275
Mn	950	4.3	355

6.6 Kristallisation der Chrom(III)-phosphate

Einkristalle der Chrom(III)-phosphate konnten über chemische Transportreaktionen (vgl. Abschnitt 3.3) gezüchtet werden. Alle Transportexperimente wurden in abgeschmolzenen Quarzglasampullen durchgeführt, die Ampullendimensionen lagen bei ungefähr $q = 2,0 \text{ cm}^2$, $l = 12 \text{ cm}$, $V = 24 \text{ cm}^3$. Die Transportbedingungen und günstigsten Transportmittel für $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$, $\text{Cr}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ und $\alpha\text{-CrPO}_4$ wurden von Glaum [4] übernommen, die verwendeten Transportbedingungen sind in Tabelle 6.2 aufgeführt. Einkristalle des Diphosphats konnten unter Verwendung sehr kleiner Mengen an PtCl_2 als Transportmittel erhalten werden. Die beobachteten Transportraten waren allerdings sehr klein. Innerhalb von zwei Wochen schieden sich nur einige wenige Kristalle auf der Senkenseite ab.

Tabelle 6.2 Experimentelle Bedingungen zur Kristallisation von wasserfreien Chrom(III)-phosphaten mittels chemischen Transports. ABK: Ausgangsbodenkörper, TM: Transportmittel, TR: Transportrate, QBK: Quellenbodenkörper, SBK: Senkenbodenkörper

Phosphat	ABK [mg]	TM [mg]	$T_2 \rightarrow T_1$ [°C]	Dauer [d]	TR [mg/d]	QBK	SBK
$\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$	CrPO_4 143	P/I 12/192	1050 \rightarrow 900	9	≈ 5	$\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$	$\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ + $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$
$\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	$\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 300	PtCl_2 10	1050 \rightarrow 950	8	≈ 1	$\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	$\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$
$\text{Cr}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ ^{a)}	$\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 100	PtCl_2/P 9/2	1050 \rightarrow 950	7	≈ 22	$\text{Cr}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$	$\text{Cr}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$
$\alpha\text{-CrPO}_4$	CrPO_4 300	PtCl_2 20	1050 \rightarrow 950	13	≈ 10	$\alpha\text{-CrPO}_4$	$\alpha\text{-CrPO}_4$

^{a)} irreversibler chemischer Transport

6.7 Chrom(III)-metaphosphat $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$

6.7.1 Die Einkristallspektren

Die Spektren von $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ zeigen keine Aufspaltung der Banden, wie es für die nur leicht verzerrten Chromophore zu erwarten ist. In den Einkristall-UV/VIS/NIR-Spektren (Abbildung 6.11) liegen zwei der drei zu erwartenden Banden innerhalb des Messbereichs (der dritte Übergang kann in den Remissionspektren deutlich beobachtet werden (vgl. Abbildung 8.7)). Die Schwerpunkte der Banden liegen bei $\tilde{\nu}_1 = 15100 \text{ cm}^{-1}$ (${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$) und $\tilde{\nu}_2 = 22000 \text{ cm}^{-1}$ (${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$), die Zuordnung erfolgte durch Vergleich mit dem Spektrum von $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [11]. Zusätzlich zeigt das Spektrum noch zwei weitere Eigenheiten. Zum einen eine Vertiefung im ersten Übergang (14840 cm^{-1}), der durch Spin-Bahn-Kopplung (Fano-Antiresonanz) zwischen dem spinerlaubten Übergang ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ und den spinverbotenem Übergang ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$ verursacht wird [143, 144]. Zum anderen sieht man rechts vom ersten Maximum noch einen weiteren spinverbotenen Übergang (${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$, 15850 cm^{-1}). Die Lage der gemessenen und berechneten Banden fasst Tabelle 6.3 zusammen. Die grüne Farbe der Substanz wird durch die Absorptionsbanden im gelben und blauen Bereich des Spektrums verursacht. Der grüne Anteil des sichtbaren Lichtes wird kaum absorbiert (Minimum bei 550 nm). Die Banden von $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ sind im Vergleich zum Spektrum des Hexaquaokomplexes rotverschoben, das heißt, sie treten bei kleineren Wellenzahlen auf.

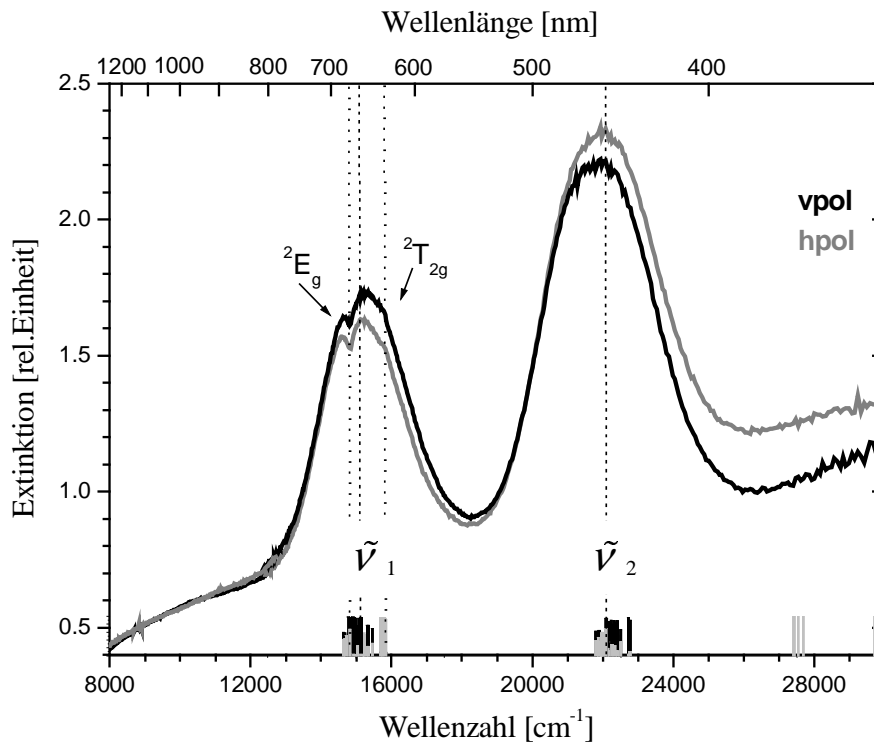


Abbildung 6.11 Einkristall-UV/VIS/NIR-Spektren von $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ mit Lagen der modellierten Übergänge für die drei Chromophore $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$. Die Markierungen geben die Energie der Quartett-Zustände (schwarz) und der Duplett-Zustände (grau) an. Die Länge der Markierungen entspricht deren Quartett/Duplett-Anteil. Grau: Polarisationsrichtung des eingestrahelten Lichtes horizontal, schwarz: vertikal.

6.7.2 Geometrische Struktur der Chromophore

Im Chrom(III)-metaphosphat liegen drei kristallographisch unterschiedliche Cr-Lagen [8] vor. Alle Chromatome sind durch sechs Sauerstoffatome koordiniert und bilden leicht verzerrte $[\text{CrO}_6]$ -Oktaeder (vgl. Abbildung 6.12). Die angulare Abweichung vom idealen Oktaeder ist für alle Winkel kleiner als 7° , auch die radiale Verzerrung ist sehr gering. Die Differenz zwischen der längsten und kürzesten Cr-O Bindung $\Delta[d(\text{Cr-O})]$ beträgt $0,013 \text{ \AA}$ für Cr2, $0,022 \text{ \AA}$ für Cr1 und $0,053 \text{ \AA}$ für Cr3. Alle Sauerstoffatome haben die Koordinationszahl zwei und sind jeweils an ein Chrom- und ein Phosphoratom gebunden. Für die Anpassungsrechnungen im Rahmen des AOM nimmt man daher für die π -Wechselwirkungen an $e_{\pi,x} = e_{\pi,y} = \frac{1}{4} e_\sigma$ (vgl. Abschnitt 6.4).

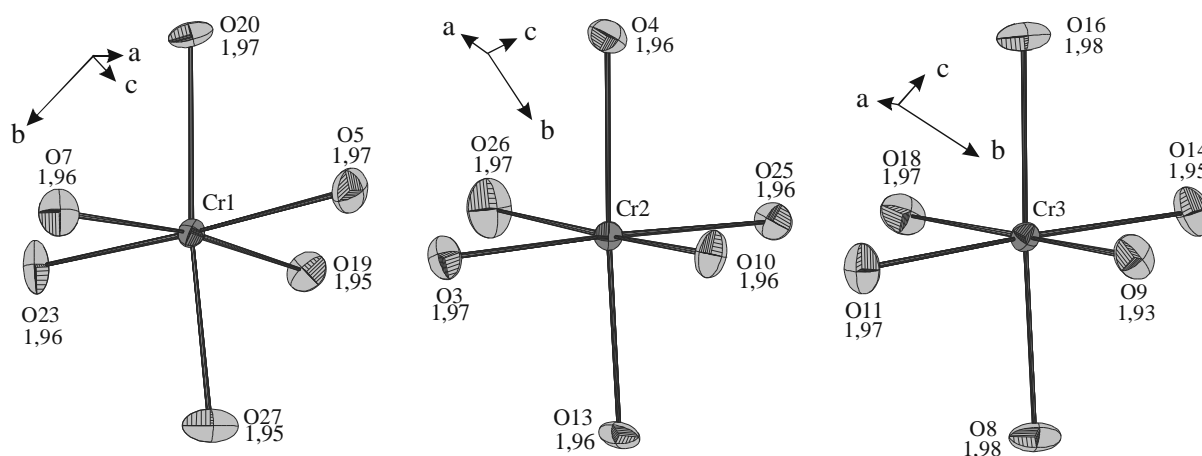


Abbildung 6.12 $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$. ORTEP-Darstellung der $[\text{CrO}_6]$ -Oktaeder (Abstände in Å). Dunkelgrau: Cr, hellgrau: O [8].

6.7.3 Modellierung

Mit Hilfe des Tanabe-Sugano-Diagramms für d^3 -Systeme (Abbildung 6.2) kann ein Startwert für den Racah Parameter B abgeleitet werden. Im Diagramm sieht man, dass bei einem Verhältnis von Δ/B von ungefähr 20 die verbotenen Übergänge ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ und ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$ im ersten Übergang ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ liegen. Da für d^3 -Systeme die Energie des ersten Übergangs (15100 cm^{-1}) mit Δ übereinstimmt, ergibt sich ein Wert für B von ungefähr 755 cm^{-1} . Dies entspricht bei einem B_0 von 933 cm^{-1} [11] einem Verhältnis $\beta = B/B_0$ von 0,81. Als Werte für das freie Ion werden für die Rechnungen die Literaturwerte [11] $\zeta = 275 \text{ cm}^{-1}$; $C/B = 4,3$ verwendet. Während der Anpassungsrechnungen (vgl. Abschnitt 6.5) wird das Verhältnis C/B beibehalten und ζ in gleicher Weise reduziert wie B .

Zunächst erfolgt die Modellierung für den Chromophor $[\text{CrO}_6]$. In Anhang B 4 wird die schrittweise Modellierung des Spektrums gezeigt. Als Startwerte für die Modellierung wurden $B = 755 \text{ cm}^{-1}$ ($\beta = 0,81$) und $e_{\sigma, \max} = 15100 \text{ cm}^{-1}$ verwendet. Es zeigt sich, dass der gewählte Wert für $e_{\sigma, \max}$ deutlich zu groß ist, die berechneten Übergänge liegen alle bei zu hohen Wellenzahlen. Eine Reduktion von $e_{\sigma, \max}$ auf 8500 cm^{-1} liefert sinnvolle Werte für die erlaubten Übergänge. Ein Vergleich der ersten und zweiten Simulation zeigt deutlich, dass die Positionen der verbotenen Übergänge kaum durch eine Variation von $e_{\sigma, \max}$ beeinflusst werden. Aus einer Vergrößerung von β von 81 % auf 85 % (vgl. Simulation 4 und 5) resultiert eine deutliche Verschiebung der spinverbotenen Übergänge zu höheren Wellenzahlen. Weiterhin wird hierdurch die Energiedifferenz zwischen den erlaubten Übergängen ($\tilde{\nu}_1$ und $\tilde{\nu}_2$) vergrößert. Zur Anpassung von

$\tilde{\nu}_2$ muss $e_{\sigma, \max}$ auf 8300 cm^{-1} verringert werden, um zu einer sehr guten Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten spinerlaubten Übergängen zu gelangen. Im nächsten Schritt wurde zur Modellierung der scharfen, spinverbotenen Übergänge B wieder etwas reduziert. Die Anpassung mit $B = 783 \text{ cm}^{-1}$ ($\beta = 0,84$) und $e_{\sigma, \max} = 8300 \text{ cm}^{-1}$ liefert die beste Übereinstimmung der berechneten Übergänge mit den gemessenen Spektren (Abbildung 6.11).

Zur Modellierung der weiteren Polyeder $[\text{Cr1O}_6]$ und $[\text{Cr2O}_6]$ werden die Werte für die Racah Parameter B und C und die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ζ festgehalten. Aus $e_{\sigma, \max} = 8300 \text{ cm}^{-1}$ werden über die Relation $e_{\sigma}(\text{M-O}) \sim d(\text{M-O})^{-5}$ die $e_{\sigma, \max}$ -Wert für den jeweils kürzesten Abstand $d(\text{Cr-O})$ der Polyeder $[\text{Cr1O}_6]$ und $[\text{Cr2O}_6]$ bestimmt.

Im Folgenden wird nur noch auf Besonderheiten innerhalb der Rechnungen eingegangen, die Modellierungen der weiteren Verbindungen wurden analog durchgeführt. Für alle in diesem Kapitel behandelten Verbindungen sind die berechneten Wechselwirkungsenergien $e_{\sigma, \max}$ aus „isotroper“ und „anisotroper“ Modellrechnung in Tabelle 6.7 dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit zwischen den verschiedenen Verbindungen wird $e_{\sigma, \text{norm}}$ bezogen auf $d(\text{Cr-O}) = 2,00 \text{ \AA}$ angegeben.

Tabelle 6.3 Beobachtete und berechnete d-d-Elektronenübergänge (Schwerpunkte) für die drei Chromophore $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$ in $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$.

Elektronenübergang	beobachtet [cm^{-1}]	berechnet ^{a)} [cm^{-1}]
${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$ ($\tilde{\nu}^2\text{E}$)	14840	14645 - 14815
${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ ($\tilde{\nu}^1$)	15100	14645 - 15460
${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{T}_{1g}$ ($\tilde{\nu}^2\text{T}$)	15850	15200 - 15800
${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ ($\tilde{\nu}^2$)	22000	21800 - 22730

^{a)} berechnet mit den Parametern $B = 783 \text{ cm}^{-1}$ ($\beta = 0,84$); $B_0/C_0 = 4,0$; $\zeta = 231 \text{ cm}^{-1}$; $e_{\sigma, \max} = 8300 \text{ cm}^{-1}$

6.8 Chrom(III)-silicophosphat $\text{Cr}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ und Chrom(III)-diphosphat $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$

6.8.1 Die Einkristallspektren

Die Einkristall-UV/VIS/NIR-Spektren von $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ und $\text{Cr}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ gleichen sich stark (Abbildung 6.13 und Abbildung 6.14), da die Chromophore in beiden Verbindungen sehr ähnlich sind. Auch visuell sind die Kristalle kaum zu unterscheiden. Kristalle von $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ und $\text{Cr}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ sind dichroitisch (grün-braun und rot-braun). Die Kristalle von $\text{Cr}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ wachsen als hexagonale Stäbchen entlang der c-Achse. Sie sind bei einer Polarisation des eingestrahnten Lichts senkrecht zur c-Achse des Kristalls grün-braun und bei einer Polarisation parallel zur c-Achse rot-braun. Die dreizählige Achse der Chromophore in $\text{Cr}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ liegt parallel zur c-Achse. Die z-Achse der Polyeder entspricht der dreizähligen Achse und damit einer gedachten Metall-Metall Verbindungslinie in den Doppeloktaedern (Abbildung 6.18). Bei den Kristallen von $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ kann man aus dem Habitus der Kristalle nicht die Lage der Achsen vorhersagen. Da aber die Einkristall-UV/VIS/NIR-Spektren von $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ und $\text{Cr}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ so ähnlich sind, tritt die grün-braune Farbe von $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ auch hier bei einer Polarisation des Lichtes senkrecht zur der z-Achse der Polyeder auf. Die Metall-Metall Verbindungslinie liegt im $\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ parallel zur [101]-Richtung (Abbildung 6.19). Im Strukturtyp von $\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ liegt die Metall-Metall Verbindungslinie parallel zur a-Achse. Die rot-braune Farbe ist bei einer Polarisation des Lichtes parallel zur z-Achse (parallel zur b-Achse in $\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$) der Polyeder zu beobachten.

Im Messbereich liegen erneut nur die Banden $\tilde{\nu}_1$ und $\tilde{\nu}_2$. Die für eine geringere Symmetrie als O_h erwartete Aufspaltung der Terme zeigt sich für beide Phosphate besonders deutlich an der zweiten Bande $\tilde{\nu}_2$. Es sind jeweils drei mögliche Komponenten, hier $\tilde{\nu}_{2a}$, $\tilde{\nu}_{2b}$ und $\tilde{\nu}_{2c}$ genannt, zu erkennen. Die Aufspaltung zeigt sich wie folgt, zum einen liegen die Maxima der beiden Kurven nicht exakt bei derselben Energie und nur in einer Polarisationsrichtung ist eine Schulter zu erkennen. Für beide Verbindungen kann man durch einen Gauß-Fit die beiden Kurven bestimmen, aus denen sich die Bande (die eine Schulter zeigt) zusammensetzt und erhält hierdurch die ungefähren Lagen für $\tilde{\nu}_{2a}$ und $\tilde{\nu}_{2b}$ ($\text{Cr}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ Abbildung 6.15 und $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ Abbildung 6.16). Die Energie von $\tilde{\nu}_{2c}$ wird durch das Maximum der Bande ohne Schulter bestimmt. Für $\text{Cr}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ liegen die Übergänge bei folgenden Wellenzahlen: $\tilde{\nu}_{2a} = 18800 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{2b} = 21000 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{2c} = 21650 \text{ cm}^{-1}$. Die Übergänge von $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ treten bei etwas erhöhten Wellenzahlen auf: $\tilde{\nu}_{2a} = 19200 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{2b} = 21500 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{2c} = 21800 \text{ cm}^{-1}$.

Für $\text{Cr}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ (Abbildung 6.13) ist auch $\tilde{\nu}_1$ in beiden Polarisationsrichtungen nicht vollkommen identisch. Hier ist allerdings die energetische Aufspaltung der Terme nicht so stark ausgeprägt. In der Polarisationsrichtung senkrecht zur z-Achse deutet sich noch eine Schulter an, die Übergänge

liegen bei 14400 cm^{-1} ($\tilde{\nu}_{1b}$) und 15600 cm^{-1} ($\tilde{\nu}_{1c}$). In der Polarisationsrichtung parallel zur z-Achse tritt nur ein Übergang $\tilde{\nu}_{1a} = 14400\text{ cm}^{-1}$ auf. Im Unterschied zu $\text{Cr}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ sind im Diphosphat die ersten Banden $\tilde{\nu}_1$ beider Polarisationsrichtungen beinahe identisch (Abbildung 6.14). Der Übergang $\tilde{\nu}_{1a}$ liegt bei 13300 cm^{-1} , dieser ist jedoch stark verbreitert. Die Energie von $\tilde{\nu}_{1b} = 13600\text{ cm}^{-1}$ ist etwas höher (Polarisationsrichtung senkrecht zur z-Achse). Die Verbreiterung der Bande ist durch eine Schulter $\tilde{\nu}_{1c}$ bei 15200 cm^{-1} zu erklären.

Wie bei $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ liegen die spinverbotenen Übergänge im Bereich der ersten Bande, was zu Fano-Antiresonanz [143, 144] führt und damit zu einem Minimum innerhalb der ersten Bande. In der Tieftemperaturaufnahme von $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ bei 15 K (Abbildung 6.17) sieht man rechts vom ersten Maximum noch einen weiteren spinverbotenen Übergang. Obwohl die Dynamik des verwendeten Detektors nicht ausreicht, das $\tilde{\nu}_2$ ohne Abflachung wiederzugeben, zeigt sich auch hier eine deutliche Aufspaltung dieser Bande. In Tabelle 6.4 sind die berechneten und gemessenen Übergänge des Silicophosphats und in Tabelle 6.5 die des Diphosphats dargestellt.

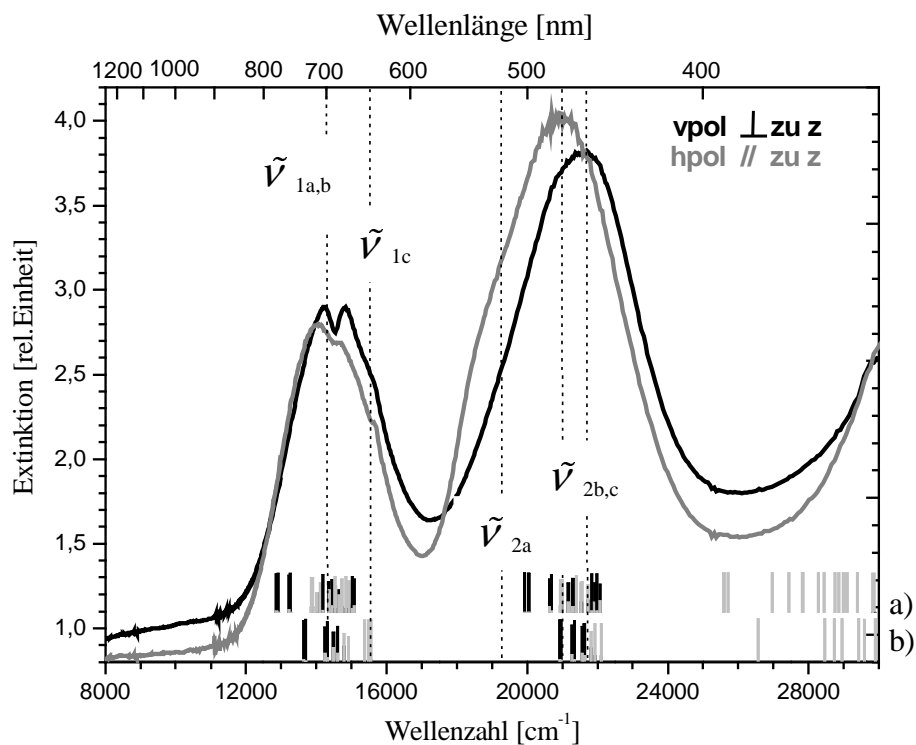


Abbildung 6.13 Einkristall-UV/VIS/NIR-Spektren von $\text{Cr}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ mit Lagen der modellierten Übergänge; a) zwei Chromophore $[\text{In}_2\text{O}_6]$ und $[\text{In}_4\text{O}_6]$ aus $\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, b) Chromophor aus $\text{In}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$. Die Markierungen geben die Energie der Quartett-Zustände (schwarz) und der Duplett-Zustände (grau) an. Die Länge der Markierungen entspricht deren Quartett/Duplett-Anteil. Grau: Polarisationsrichtung des eingestrahnten Lichtes horizontal, schwarz: vertikal.

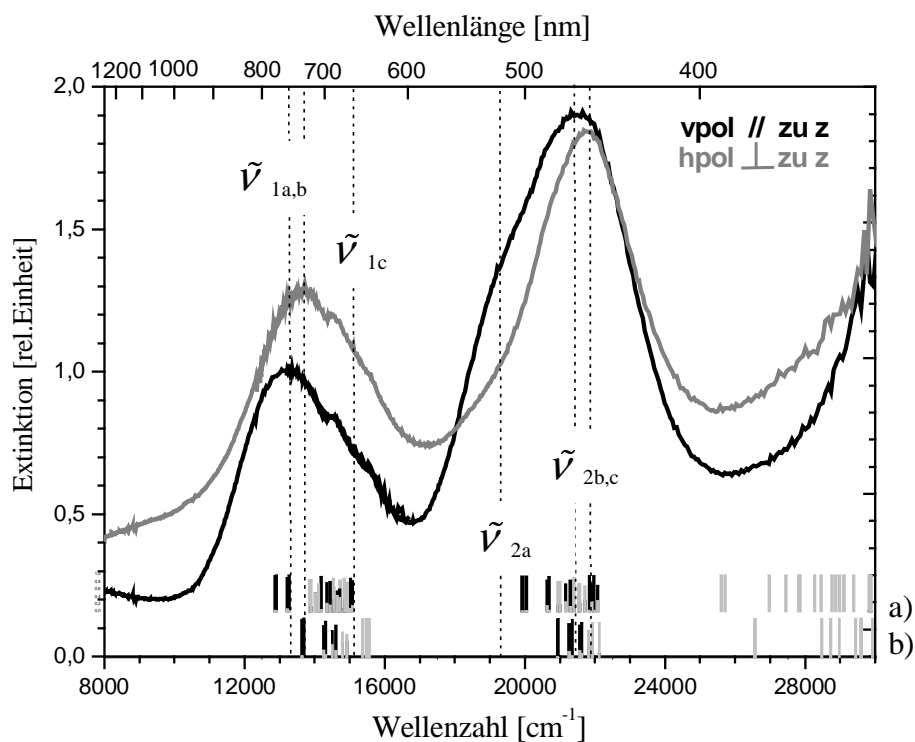


Abbildung 6.14 Einkristall-UV/VIS/NIR-Spektren von $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ mit Lagen der modellierten Übergänge. a) zwei Chromophore $[\text{In}_2\text{O}_6]$ und $[\text{In}_4\text{O}_6]$ aus $\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, b) Chromophor aus $\text{In}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$. Die Markierungen geben die Energie der Quartett-Zustände (schwarz) und der Duplett-Zustände (grau) an. Die Länge der Markierungen entspricht deren Quartett/Duplett-Anteil. Grau: Polarisation des eingestrahlten Lichtes horizontal, schwarz: vertikal.

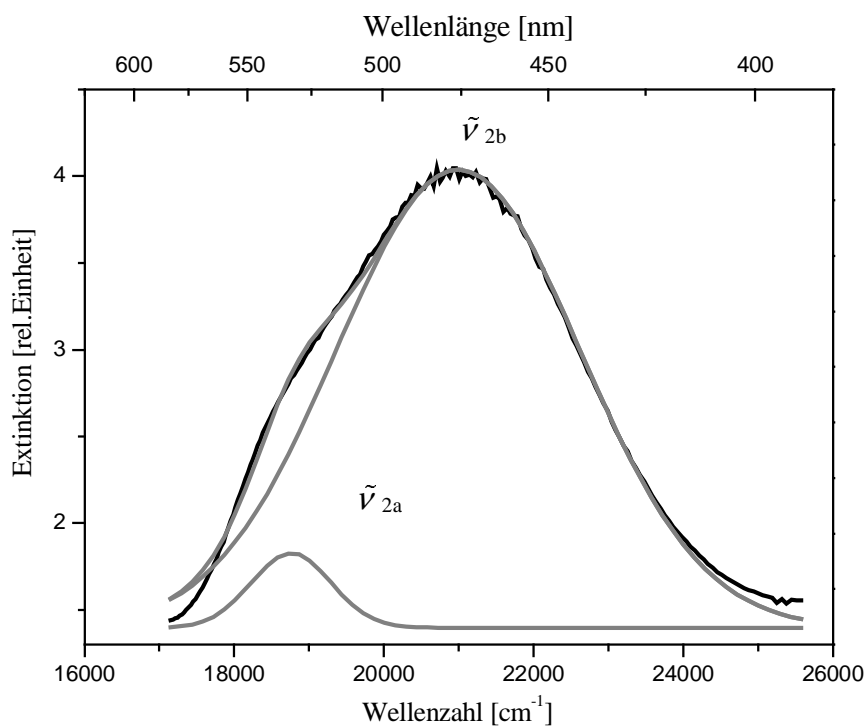


Abbildung 6.15 Gauß-Fit der zweiten Absorptionsbande des Einkristall-UV/VIS/NIR-Spektrums von $\text{Cr}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$. Polarisation // zur z-Achse des Dimers (schwarz: gemessene Kurve; grau: die zwei berechneten Kurven und deren Summe).

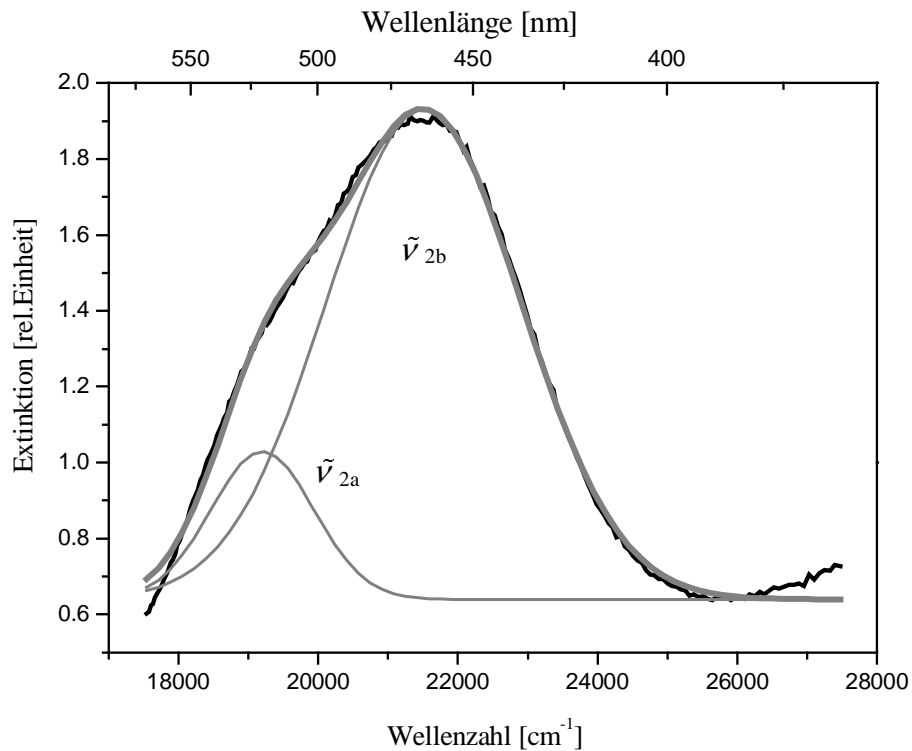


Abbildung 6.16 Gauß-Fit der zweiten Absorptionsbande des Einkristall-UV/VIS/NIR-Spektrums von $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$. Polarisation // zur z-Achse des Dimers (schwarz: gemessene Kurve; grau: die zwei berechneten Kurven und deren Summe).

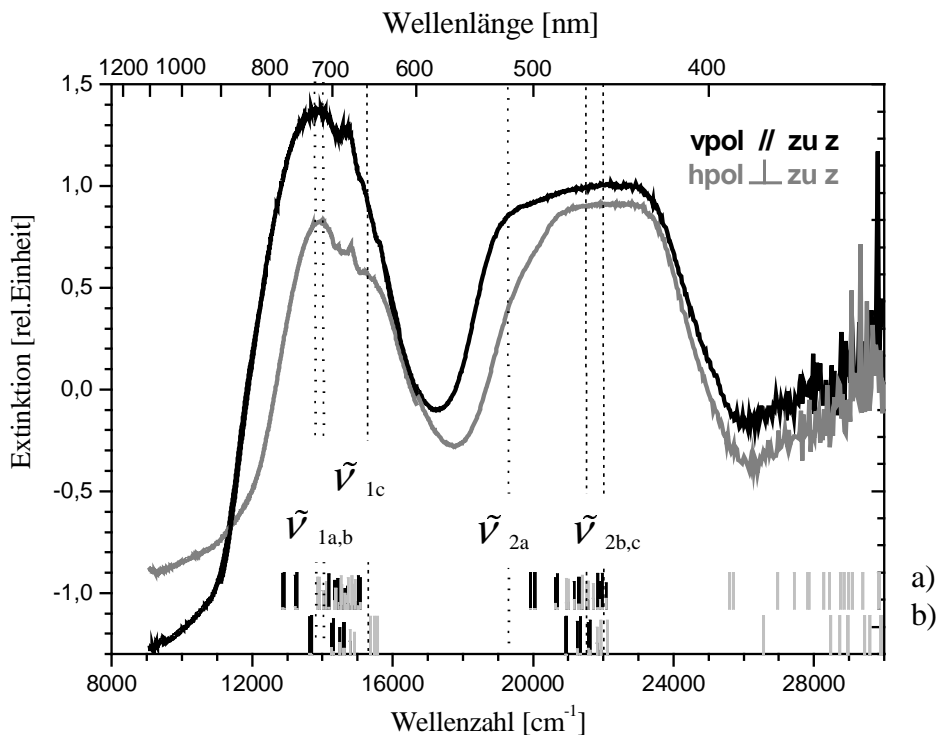


Abbildung 6.17 Tieftemperatur-Einkristall-UV/VIS/NIR-Spektren von $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ mit Lagen der modellierten Übergänge. a) zwei Chromophore $[\text{In}_2\text{O}_6]$ und $[\text{In}_4\text{O}_6]$ aus $\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, b) Chromophor aus $\text{In}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$. Die Markierungen geben die Energie der Quartett-Zustände (schwarz) und der Duplett-Zustände (grau) an. Die Länge der Markierungen entspricht deren Quartett/Duplett-Anteil. Grau: Polarisationsrichtung des eingestrahlten Lichtes horizontal, schwarz: vertikal.

6.8.2 Geometrische Struktur der Chromophore

Für beide in diesem Kapitel untersuchten Phosphate gibt es bisher keine befriedigende Kristallstrukturverfeinerung. Die Abstände $d(\text{Cr-O})$ und Winkel $\angle(\text{O,Cr,O})$ sind nur ungenau bestimmt. Von den Diphosphaten $\text{M}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ konnte eine überzeugende Strukturverfeinerung bisher nur für das Indium(III)-diphosphat [19] durchgeführt werden. Dieses Strukturmodell enthält genau bestimmte und sinnvolle Abstände $d(\text{In-O})$ und Winkel $\angle(\text{O,In,O})$. Aus der Gruppe der Silicophosphate (Abschnitt 5.4) mit der allgemeinen Summenformel $\text{M}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ konnte für das Titan(III)-silicophosphat ein überzeugendes Strukturmodell gefunden werden [128]. Auch für das Indium(III)-silicophosphat $\text{In}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ [123] liegt eine Verfeinerung mit sinnvollen Abständen $d(\text{In-O})$ und Winkeln $\angle(\text{O,In,O})$ vor. In allen genannten Strukturmodellen sind zwei Oktaeder über eine gemeinsame Fläche verknüpft und bilden somit $[\text{M}_2\text{O}_9]$ -Doppeloktaeder (Abbildung 6.18). In $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ und $\text{In}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ haben diese Paare C_1 -Symmetrie (nahe C_s), in $\text{In}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ C_{3v} . Da die genaue angulare und radiale Verzerrung weder von $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ noch von $\text{Cr}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ bekannt ist, werden die AOM-Rechnungen sowohl mit der angularen und radialen Verzerrung der $[\text{In}_2\text{O}_9]$ -Einheiten aus der Struktur von $\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ wie auch mit jener von $\text{In}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ durchgeführt. Ein Vorteil dieser Vorgehensweise besteht auch in der einfachen Vergleichbarkeit mit der Modellierung der Mischkristallreihe $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ (vgl. Abschnitt 8.4.2).

In $\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ treten $[\text{InO}_6]$ -Oktaeder auf, die über eine gemeinsame Fläche zu Dimeren $[\text{In}_2\text{O}_9]$ verknüpft sind (Abbildung 6.19). Jeder Oktaeder zeigt zu den verbrückenden Sauerstoffatomen drei lange Abstände $d(\text{In-O})$, während zu den terminalen drei kürzere Abstände $d(\text{In-O})$ beobachtet werden. Der Polyeder selbst besitzt die Punktgruppe C_1 , wobei die Abweichung von C_s sehr gering ist. Die Differenz zwischen der längsten und kürzesten In-O Bindung beträgt $\Delta[d(\text{In-O})] = 0,28 \text{ \AA}$.

In $\text{In}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ treten nur zwei unterschiedliche Abstände $d(\text{In-O}) = 2,07$ und $2,21 \text{ \AA}$ ($\Delta[d(\text{In-O})] = 0,14 \text{ \AA}$) auf. In den Chromophoren liegt die z-Achse der Polyeder parallel zur In-In Verbindungslinie, dies entspricht in $\text{In}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ der kristallographischen c-Achse, in $\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ der $[101]$ -Richtung und in $\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ der a-Achse.

Beide Verbindungen enthalten durch die Verknüpfung zweier Oktaeder Sauerstoffatome mit der Koordinationszahl $\text{K.Z.}(\text{O}^{2-}) = 2 (\text{In}^{3+} + \text{P}^{5+})$ und solche mit $\text{K.Z.}(\text{O}^{2-}) = 3 (2 \times \text{In}^{3+} + \text{P}^{5+})$. Aufgrund des Bindungsverhaltens gilt in den AOM-Rechnungen nur noch für die terminalen Sauerstoffatome $e_{\pi,x} = e_{\pi,y} = \frac{1}{4} e_{\sigma}$. Für die verbrückenden Sauerstoffatome werden die π -Wechselwirkungen $e_{\pi,x}$ in den Modellrechnungen verringert (vgl. Abschnitt 6.4).

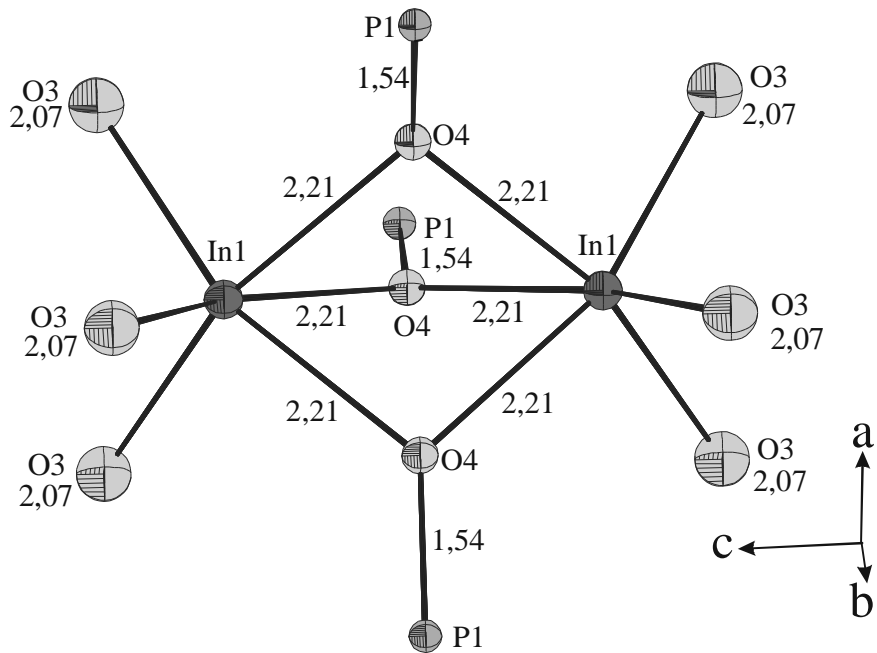


Abbildung 6.18 $\text{In}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$. ORTEP-Darstellung der $[\text{In}_2\text{O}_9]$ -Einheiten (Abstände in Å). Dunkelgrau: In, mittelgrau P und hellgrau: O [123].

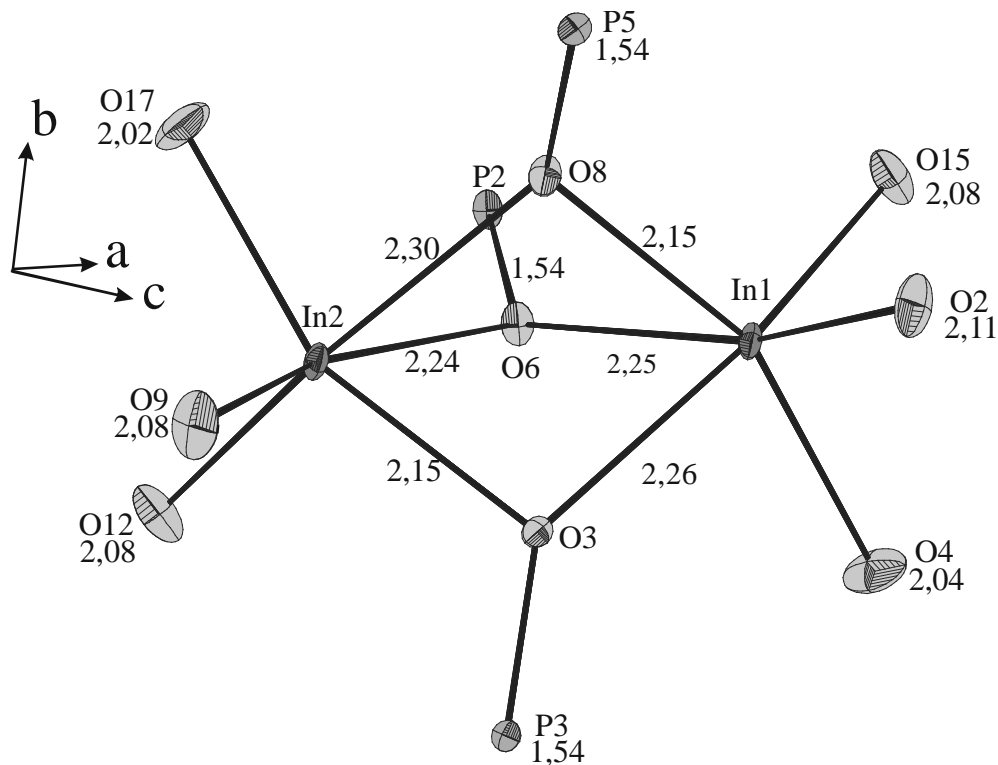


Abbildung 6.19 $\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$. ORTEP-Darstellung der $[\text{In}_2\text{O}_9]$ -Doppeloktaeder (Abstände in Å). Dunkelgrau: In, mittelgrau: P und hellgrau: O [19]. Ellipsoide mit 97% Wahrscheinlichkeit.

6.8.3 AOM-Modellierung

Da weder von $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ noch von $\text{Cr}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ die exakte angulare und radiale Verzerrung der Chromophore bekannt sind, wird sowohl eine Modellierung mit dem $[\text{InO}_6]$ -Polyeder aus $\text{In}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ (C_{3v} -Symmetrie), wie auch mit dem Polyeder aus $\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ durchgeführt.

Zunächst wird die Anpassung des Spektrums von $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ mit der Polyedergeometrie des Diphosphats durchgeführt (vgl. Anhang B 5). Als Startwerte für die Modellierungen des Spektrums von $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ wurden die Werte vom Chrom(III)-metaphosphat übernommen. Für die Modellierung der Elektronenübergänge wird der Chromophor mit dem kürzesten Abstand $d(\text{In-O})$ $[\text{In}_2\text{O}_6]$, verwendet. Es zeigte sich, dass mit diesen Parametern die beobachtete Aufspaltung der Banden nicht angepasst werden kann. Erst mit einer Reduktion von $e_{\pi,x}$ auf 0,05 $e_{\pi,y}$ für die verbrückenden Sauerstoffatome kann die, aus dem Gauß-Fit erhaltene, Aufspaltung erreicht werden. Da nur für den zweiten Übergang eine mathematische Bestimmung durch einen Gauß-Fit sinnvoll war, wurde auch nur diese Separierung in zwei Kurven für die Bestimmung der π -Anisotropie verwendet. Qualitativ werden auch die Lagen und Aufspaltungen der ersten Banden gut wiedergegeben. Durch die Wahl von $B = 746 \text{ cm}^{-1}$ ($\beta = 0,80$) (vgl. Simulation 5 und 7) kann die Differenz zwischen dem ersten und zweiten Übergang befriedigend angepasst werden. Anschließend wurde aus $e_{\sigma,\text{max}} = 8400 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\sigma,\text{max}}$ für die übrigen Polyeder, über die Abhängigkeit $e_{\sigma}(\text{M-O}) \sim d(\text{M-O})^{-5}$ bestimmt. Die berechneten Energieniveaus zweier Chromophore ($[\text{In}_2\text{O}_6]$ und $[\text{In}_4\text{O}_6]$) werden in Abbildung 6.14 und Abbildung 6.17 dargestellt. Die Ergebnisse der AOM-Rechnungen sind in Tabelle 6.5 aufgeführt.

Anschließend erfolgte die Berechnung der d-d-Elektronenübergänge für das Silicophosphat unter Verwendung der radialen und angularen Verzerrung des Polyeders $[\text{InO}_6]$ in $\text{In}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$. Aufgrund der Ähnlichkeit der Chromophore wird die erste Modellierung mit den AOM-Parametern von $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ durchgeführt. Mit diesen Werten konnte direkt eine gute Übereinstimmung erzielt werden (Anhang B). Zur Anpassung der ersten Bande wird $e_{\sigma,\text{max}}$ etwas erhöht (8400 nach 8600 cm^{-1}). Um den zweiten spinverbotenen Übergang wiederzugeben, muss B von 746 cm^{-1} auf 783 cm^{-1} (β von 0,80 nach 0,84) vergrößert werden. Die Aufspaltung der zweiten Bande kann, auch wenn man keine Wechselwirkung $e_{\pi,x}$ annimmt, nicht exakt wiedergegeben werden (Abbildung 6.13). Tabelle 6.4 vergleicht die Ergebnisse der AOM-Rechnungen mit den gemessenen Absorptionsbanden.

Tabelle 6.4 Beobachtete Bandenschwerpunkte für $\text{Cr}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ und berechnete d-d-Elektronenübergänge (geometrische Struktur des Chromophoren $[\text{InO}_6]$ in $\text{In}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$).

Elektronenübergang ^{a)}	beobachtet vpol [cm ⁻¹]	beobachtet hpol [cm ⁻¹]	berechnet ^{b)} [cm ⁻¹]
$^4\text{A}'' \rightarrow ^4\text{A}''(\tilde{\nu}_{1a})$		14400 ^{c)}	13060-13530
$^4\text{A}'' \rightarrow ^4\text{A}'(\tilde{\nu}_{1b})$	14400 ^{c)}	-	13060-13530
$^4\text{A}'' \rightarrow ^2\text{A}''; ^2\text{A}'(\tilde{\nu}^2\text{E})$	14500	14500	14490-14790
$^4\text{A}'' \rightarrow ^2\text{A}''; ^2\text{A}'(\tilde{\nu}^2\text{T})$	15500	15500	15370-15570
$^4\text{A}'' \rightarrow ^4\text{A}'(\tilde{\nu}_{1c})$	15600 ^{c)}	-	14070-14980
$^4\text{A}'' \rightarrow ^4\text{A}''(\tilde{\nu}_{2a})$	-	18800 ^{d)}	20900-20950
$^4\text{A}'' \rightarrow ^4\text{A}''(\tilde{\nu}_{2b})$	-	21000 ^{d)}	21260-21350
$^4\text{A}'' \rightarrow ^4\text{A}'(\tilde{\nu}_{2c})$	21650 ^{d)}	-	21560-21620

a) Termsymbole für C_s , b) berechnet mit den Parametern $B = 783 \text{ cm}^{-1}$ ($\beta = 0,84$); $B_0/C_0 = 4,0$; $\zeta = 231 \text{ cm}^{-1}$; $e_{\sigma, \max} = 8600 \text{ cm}^{-1}$; $e_{\pi, x} = 0,00e_{\pi, y}$, c) visuell abgeschätzt, d) Separierung mittels Gauß-Fit

Tabelle 6.5 Beobachtete Bandenschwerpunkte für $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ und berechneten d-d-Elektronenübergänge (geometrische Struktur der Chromophore $[\text{In}_2\text{O}_6]$ und $[\text{In}_4\text{O}_6]$ in $\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$).

Elektronenübergang ^{a)}	beobachtet vpol [cm ⁻¹]	beobachtet hpol [cm ⁻¹]	berechnet ^{b)} [cm ⁻¹]
$^4\text{A}'' \rightarrow ^4\text{A}''(\tilde{\nu}_{1a})$	13300 ^{c)}	-	12800-13200
$^4\text{A}'' \rightarrow ^2\text{A}''; ^2\text{A}'(\tilde{\nu}^2\text{E})$	14350	14350	13800-14200
$^4\text{A}'' \rightarrow ^4\text{A}'(\tilde{\nu}_{1b})$		13700 ^{c)}	13800-14100
$^4\text{A}'' \rightarrow ^4\text{A}'(\tilde{\nu}_{1c})$	15200 ^{c), e)}	15200 ^{c)}	14800-15100
$^4\text{A}'' \rightarrow ^4\text{A}''(\tilde{\nu}_{2a})$	19300 ^{d)}	-	19900-20050
$^4\text{A}'' \rightarrow ^4\text{A}''(\tilde{\nu}_{2b})$	21500 ^{d)}	-	20600-21200
$^4\text{A}'' \rightarrow ^4\text{A}'(\tilde{\nu}_{2c})$	-	21800 ^{c)}	21800-21950

a) Termsymbole für C_s , b) berechnet mit den Parametern $B = 746 \text{ cm}^{-1}$ ($\beta = 0,80$); $B_0/C_0 = 4,0$; $\zeta = 220 \text{ cm}^{-1}$; $e_{\sigma, \max} = 8400 \text{ cm}^{-1}$; $e_{\pi, x} = 0,05e_{\pi, y}$, c) visuell abgeschätzt, d) Separierung mittels Gauß-Fit e) sollte laut Auslöschungsbedingung für C_s nicht Auftreten

Für einen besseren Vergleich sind die berechneten d-d-Übergänge beider Modellierungen in die Spektren von $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ und $\text{Cr}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ eingezeichnet (Abbildung 6.13 und 6.14). Die starke Aufspaltung der Banden beider Spektren korreliert deutlich besser mit der Berechnung unter Verwendung der geometrischen Struktur der Polyeder $[\text{InO}_6]$ des Diphosphats. Bis auf den zweiten spinverbotenen Übergang im Spektrum des Silicophosphates können alle beobachteten Banden gut wiedergegeben werden. Hierraus lässt sich schließen, dass die tatsächliche Symmetrie der Chromophore in $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ und $\text{Cr}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ niedriger als C_{3v} ist.

Mit Hilfe der Auslöschbedingungen können die möglichen Punktgruppen festgelegt werden. Die Punktgruppe C_1 besitzt keine Auslöschungsbedingungen, tatsächlich tritt in den Spektren beider Verbindungen jedoch mindestens ein Übergang nur in einer der Polarisationsrichtungen auf. Es scheint eine höhere Symmetrie als C_1 vorzuliegen. In C_{3v} ist der Grundzustand der 4A_2 Term, der ${}^4T_{2g}$ -Zustand spaltet in die Folgeterme 4E und 4A_1 auf und der ${}^4T_{1g}$ -Term in 4E und 4A_2 [138] (Abbildung 6.6) auf. Die erlaubten Übergänge lassen sich in diesem Fall mit Hilfe der Gruppentheorie ermitteln. Für nicht-zentrosymmetrische Komplexe muss zunächst die irreduzible Darstellung, der beiden Terme, zwischen denen der Übergang stattfindet, bestimmt werden. Enthält dieses Produkt eine Darstellung, die z.B. wie die z-Komponente des Dipolvektors transformiert, so ist der Übergang parallel zur z-Achse des Polyeders erlaubt. In der hier betrachteten Punktgruppe C_{3v} sind alle Übergänge ${}^4A_2 \rightarrow {}^4E$ senkrecht zur z-Achse polarisiert und die Übergänge ${}^4A_2 \rightarrow {}^4A_1$ parallel zur z-Achse polarisiert. Der Übergang ${}^4A_2 \rightarrow {}^4A_1$ ist grundsätzlich verboten (Abbildung 6.20). Aufgrund der Auswahlregeln sollten in den Spektren in der Polarisationsrichtung senkrecht zur z-Achse zwei Übergänge, in der anderen Richtung (parallel zur z-Achse) nur ein Übergang auftreten. Diesem entspricht aber weder das Spektrum von $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ noch das von $\text{Cr}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$, so dass keine C_{3v} -Symmetrie der Polyeder vorliegen kann.

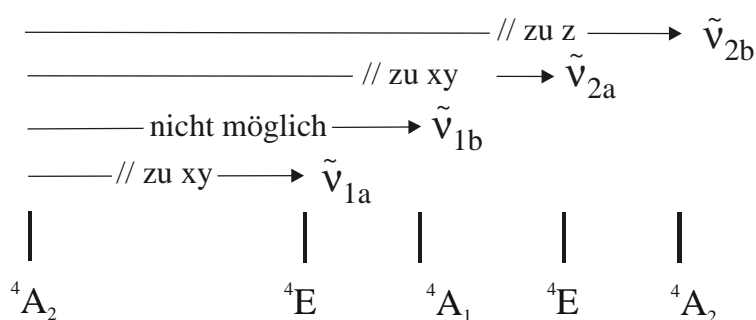


Abbildung 6.20 Darstellung der je nach Polarisationsrichtung erlaubten und verbotenen Übergänge für Cr^{3+} im trigonalen Kristallfeld.

Eine Untergruppe von C_{3v} ist die Punktgruppe C_s . Hier wird die Entartung der E-Terme aufgehoben (Abbildung 6.21). In Polyedern mit der Symmetrie C_s sind die Übergänge ${}^4A'' \rightarrow {}^4A'$ bei einer Polarisation des einfallenden Lichtes senkrecht zur z-Achse erlaubt und parallel zur z-Achse die Übergänge ${}^4A'' \rightarrow {}^4A''$.

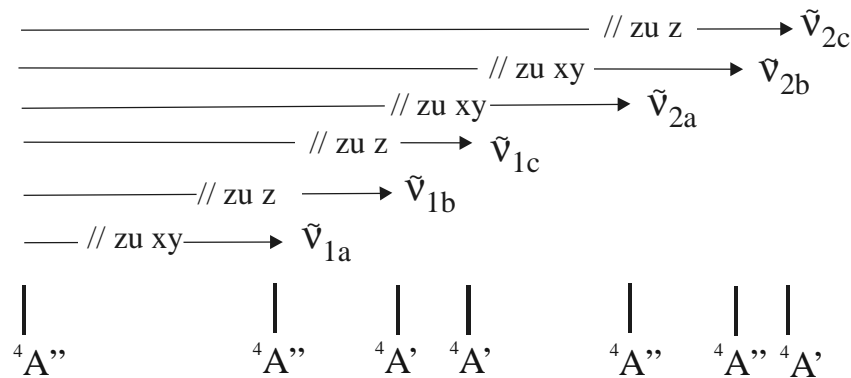


Abbildung 6.21 Darstellung der je nach Polarisationsrichtung erlaubten und verbotenen Übergänge für Cr^{3+} in Komplexen mit C_s -Symmetrie.

Mit Hilfe der Auswahlregeln kann die Zuordnung der Polarisationsrichtungen überprüft werden (Abschnitt 6.8.1). Die Zuordnung der Übergänge erfolgt anhand der zweiten Absorptionsbande $\tilde{\nu}_2$ des Spektrums von $Cr_4P_6Si_2O_{25}$ (Abbildung 6.13). Bei dieser Bande (gemessen in hpol) ist eine Schulter ($\tilde{\nu} = 19300 \text{ cm}^{-1}$) zu beobachten, die Bande enthält offenbar zwei Übergänge. Die Polarisationsrichtung hpol entspricht einer Polarisation des einfallenden Lichtes senkrecht zur z-Achse der Polyeder (nur hier sind zwei Übergänge erlaubt, $2 \times {}^4A'' \rightarrow {}^4A''$). Die Bande in vpol wird demnach durch den Übergang ${}^4A'' \rightarrow {}^4A'$ hervorgerufen. Mit dieser Zuordnung der Spektren kann auch das Erscheinungsbild von $\tilde{\nu}_1$ erklärt werden. In hpol ist nur ein Übergang erlaubt ($\tilde{\nu}_{1a}$, ${}^4A'' \rightarrow {}^4A''$). Wohingegen sich für $\tilde{\nu}_1$ gemessen in vpol eine Schulter andeutet, unter dieser Bande liegen demnach die Übergänge $\tilde{\nu}_{1b}$ (${}^4A'' \rightarrow {}^4A'$) und $\tilde{\nu}_{1c}$ (${}^4A'' \rightarrow {}^4A''$).

Die Zuordnung der Übergänge und Polarisationsrichtungen für das Spektrum von $Cr_4(P_2O_7)_3$ (Abbildung 6.14) kann, aufgrund der Analogie der Chromophore und Spektren, vom Silicophosphat übernommen werden. Den Komponenten der Bande $\tilde{\nu}_2$ können folgende Übergänge zugeordnet werden. Die Komponenten $\tilde{\nu}_{2a}$ und $\tilde{\nu}_{2b}$ werden durch die Übergänge ${}^4A'' \rightarrow {}^4A''$ (zweimal) hervorgerufen. Die Komponente $\tilde{\nu}_{2c}$ entspricht dem Übergang ${}^4A'' \rightarrow {}^4A'$.

Das Erscheinungsbild von $\tilde{\nu}_1$ kann nicht vollständig mit der Annahme der C_s -Symmetrie erklärt werden. Hier hat die Bande in beiden Polarisationsrichtungen eine Schulter, die anzeigt, dass unter dieser Bande zwei Übergänge liegen. Tatsächlich ist bei einer Polarisation des einfallenden Lichts senkrecht zur z-Achse der Polyeder nur ein Übergang erlaubt ($\tilde{\nu}_{1a}$, ${}^4A'' \rightarrow {}^4A''$). Nur bei einer Polarisation parallel zur z-Achse der Polyeder sollten zwei Übergänge $\tilde{\nu}_{1b}$ (${}^4A'' \rightarrow {}^4A'$) und $\tilde{\nu}_{1c}$ (${}^4A'' \rightarrow {}^4A'$) zu beobachten sein.

Für die tatsächliche Koordinationsgeometrie in $Cr_4(P_2O_7)_3$ und $Cr_4P_6Si_2O_{25}$ kann nach der Auswertung der spektroskopischen Untersuchungen die Punktgruppe C_s angenommen werden. Für diese stimmen die Auswahlregeln mit den vorliegenden Spektren sehr gut überein. Weiterhin lieferten auch die AOM-Rechnungen mit dem Chromophoren aus $In_4(P_2O_7)_3$, (deren Symmetrie liegt sehr nahe an C_s) die bessere Anpassung von beobachteten und berechneten d-d-Elektronenübergängen.

Weiterhin sollte es möglich sein, durch einen Vergleich mit den Ergebnissen der Modellierungen der anderen Chrom(III)-phosphate, eine Aussage über die tatsächlichen Bindungslängen $d(Cr-O)$ in $Cr_4(P_2O_7)_3$ und $Cr_4P_6Si_2O_{25}$ zu machen. Tabelle 6.7. zeigt die Ergebnisse der AOM-Rechnungen, die berechneten Wechselwirkungsenergien $e_{\sigma,max}$, $e_{\sigma,norm}$ und Δ , aller Verbindungen.

6.9 Chrom(III)-orthophosphat $\alpha\text{-CrPO}_4$

6.9.1 Die Einkristallspektren

Die Einkristalle von $\alpha\text{-CrPO}_4$ [145] zeigen einen ausgeprägten Trichroismus. Sie erscheinen grün bei Polarisation des einfallenden Lichts entlang der kristallographischen c-Achse, blau bei Polarisation entlang der a-Achse und braun bei Polarisation entlang der b-Achse. Anhand von zwei verschiedenen Kristallen konnten UV/VIS/NIR-Spektren aller drei Polarisationsrichtungen gemessen werden. Durch die Punktsymmetrie der Chromophore nahe C_{2v} spalten die Terme der O_h -Symmetrie (vgl. Abbildung 6.22) jeweils in drei Splatterme auf. Besonders deutlich zeigt sich dies anhand des Übergangs $\tilde{\nu}_2$. Weiterhin sind einige scharfe, spinverbotene Übergänge zu beobachten (z.B. bei 14750, 15560, 21950 und 22770 cm^{-1}). In Tabelle 6.6 sind die Lagen der berechneten und gemessenen Übergänge zusammengefasst. Auf die Zuordnung der elektronischen Zustände zu Symmetrierassen wurde verzichtet.

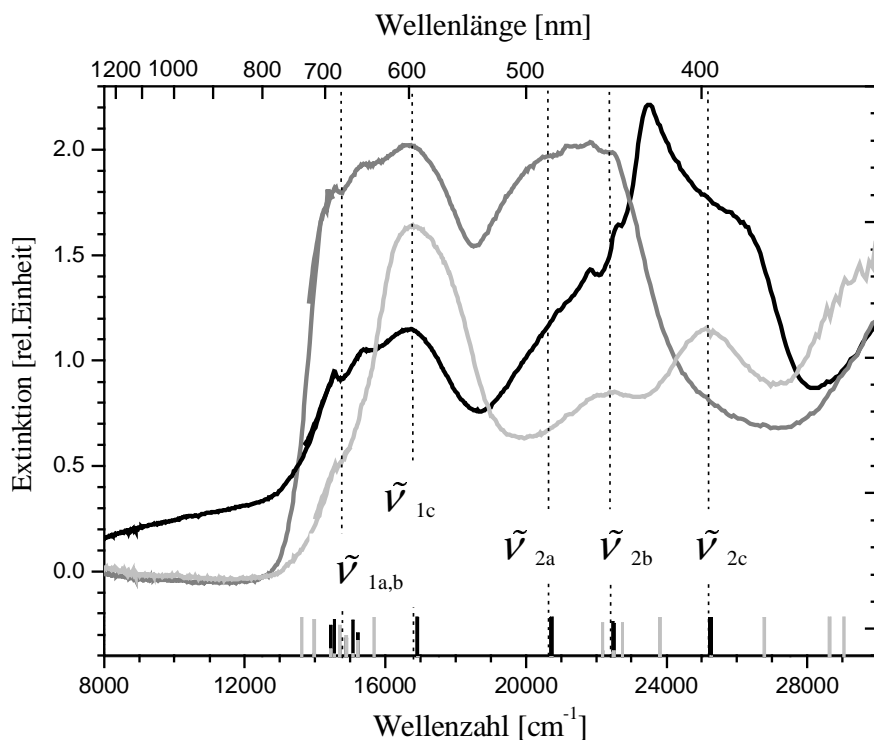


Abbildung 6.22 Einkristall-UV/VIS/NIR-Spektren von $\alpha\text{-CrPO}_4$. Grau: Polarisation entlang der c-Achse, hellgrau: Polarisation entlang der a-Achse; schwarz: Polarisation entlang der b-Achse. Gezeigt werden auch die Lagen der modellierten Übergänge des Chromophors $[\text{Cr}_2\text{O}_6]$. Die Markierungen geben die Energie der Quartett-Zustände (schwarz) und der Duplett-Zustände (grau) an. Die Länge der Markierungen entspricht deren Quartett/Duplett-Anteil.

6.9.2 Geometrische Struktur der Chromophore

Die Struktur von α -CrPO₄ [145] enthält zwei kristallographisch unterschiedliche Chromlagen. Für den Chromophor [Cr1O₆] ergibt sich aus der Kristallstruktur die Punktsymmetrie C_{2h}, für [Cr2O₆] die Punktsymmetrie C₂. Die Abweichung von C_{2v} ist nur gering. Die Annahme, dass die azentrisch koordinierten Cr³⁺-Ionen deutlich intensivere Absorptionsbanden hervorrufen [146] und das Aussehen des Spektrums bestimmen, erscheint gerechtfertigt.

In der Kristallstruktur bilden sich Dimere aus kantenverknüpften [Cr₂O₆]-Einheiten (Abbildung 6.23). Auch hier sind die Abstände zu den verbrückenden Sauerstoffatomen ($\approx 2,00$ Å) deutlich länger, als die zu den terminalen Sauerstoffatomen ($\approx 1,94$ Å), wodurch sich in grober Näherung ein gestauchter Oktaeder ergibt. Die Koordinationszahl der äquatorialen Sauerstoffatome beträgt K.Z.(O²⁻) = 3 (2 x Cr³⁺ + P⁵⁺). Für die terminalen Sauerstoffatome soll gelten $e_{\pi,y} = e_{\pi,x}$. Für die axialen $e_{\pi,y} \leq e_{\pi,x}$ (vgl. Abschnitt 6.4).

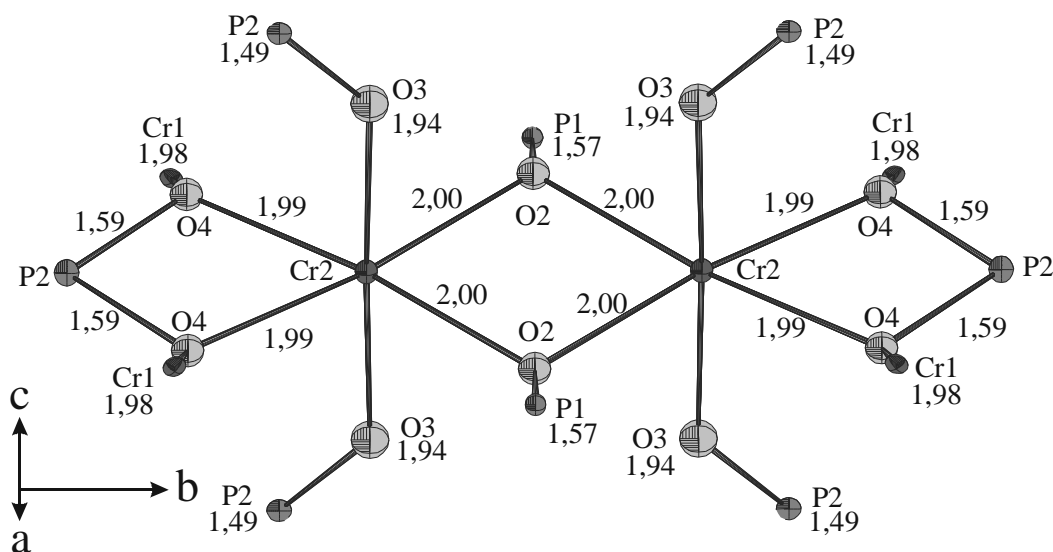


Abbildung 6.23 α -CrPO₄. ORTEP-Darstellung des Dimers aus kantenverknüpften [Cr₂O₆]-Einheiten einschließlich der weiteren Bindungspartnern (Abstände in Å). Dunkelgrau: In, mittelgrau: P und hellgrau: O [145]. Ellipsoide mit 97% Wahrscheinlichkeit.

6.9.3 Modellierung

Die Modellierung der Spektren von α -CrPO₄ konnte sehr detailliert durchgeführt werden, da insgesamt fünf deutlich voneinander getrennte Banden und zusätzlich einige spinverbotene Übergänge in den verschiedenen Spektren vorliegen. In Anhang B sind nur die letzten sieben Schritte der Anpassung dargestellt. Zur Anpassung wurde nur der Chromophor [Cr₂O₆] verwendet, da dieser azentrisch ist und bedingt durch die Aufhebung des Laport-Verbotens erheblich höhere Extinktionskoeffizienten zu erwarten sind [146]. Mit den Werten $e_{\pi,x} = 0,45e_{\pi,y}$, $B = 774 \text{ cm}^{-1}$ ($\beta = 0,83$) und $e_{\sigma,\max} = 8000 \text{ cm}^{-1}$ können die Spektren sehr gut beschrieben werden. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse zeigt Tabelle 6.6. Ein Vergleich der AOM-Rechnungen, die berechneten Wechselwirkungsenergien $e_{\sigma,\max}$, $e_{\sigma,\text{norm}}$ und Δ aller Verbindungen sind in Tabelle 6.7 dargestellt.

Tabelle 6.6 Beobachtete Banden (Schwerpunkte) und berechnete d-d-Elektronenübergänge (geometrische Struktur des Chromophoren [Cr₂O₆] in α -CrPO₄)

Elektronenübergang ^{a)}	beob. „braun“ [cm ⁻¹]	beob. „grün“ [cm ⁻¹]	beob. „blau“ [cm ⁻¹]	berechnet ^{b)} [cm ⁻¹]
${}^4B_1 \rightarrow {}^4A_2, {}^4B_2, {}^4A_1$ ($\tilde{\nu}_{1a,b}$)	14700	14700		14450-15217
($\tilde{\nu}_{1c}$)	16730	16730	16730	16800-16900
${}^4B_1 \rightarrow {}^4A_2, {}^4B_2, {}^4B_1$ ($\tilde{\nu}_{2a}$)	20500			20710-20737
($\tilde{\nu}_{2b}$)	22320		22320	22470-22747
($\tilde{\nu}_{2c}$)		25200	25200	25219-25260
spinverbotene Übergänge				
	14750	14750	14750	14890
	15560	15560		15580
	21800	21800	21800	22100
	22600	22600		22600

a) Termsymbole für C_{2v}, b) berechnet mit den Parametern $B = 774 \text{ cm}^{-1}$ $\beta = 0,83$; $B_0/C_0 = 4,0$; $\zeta = 228 \text{ cm}^{-1}$ $e_{\sigma,\max} = 8000 \text{ cm}^{-1}$; $e_{\pi,x} = 0,45e_{\pi,y}$

6.10 Diskussion

In vielen Fällen wird die Farbe von Verbindungen, die 3d-Metallionen enthalten, zutreffend mit Hilfe der Kristallfeldtheorie erklärt. In einer oktaedrischen Koordination $[\text{MO}_6]$ werden für Cr^{3+} drei spinerlaubte Elektronenübergänge erwartet (${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$, ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ und ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ (${}^4\text{P}$)), wobei nur die ersten beiden im sichtbaren Bereich der Spektren liegen. Mit der Kristallfeldtheorie lässt sich von den hier beobachteten Spektren der Chrom(III)-phosphate nur jenes des Chrom(III)-metaphosphats zufriedenstellend beschreiben. Die starke Aufspaltung der Banden in den Spektren der anderen Verbindungen wird nicht wiedergegeben. Dies ist jedoch mit Hilfe der Ligandenfeldtheorie möglich (vgl. Abschnitt 2.3). Die Rechnungen mit dem Programm CAMMAG, basierend auf dem Angular Overlap Model, ermöglichten es, die Größe der Aufspaltungen direkt mit der radialen und angularen Verzerrung der Polyeder und gleichzeitig auch mit deren Verknüpfungsgrad zu korrelieren.

Weiterhin zeigt sich, dass die Energie von e_σ sehr gut mit der Abhängigkeit $e_\sigma(\text{M-O}) \sim d(\text{M-O})^{-5}$ vom Abstand [37] beschrieben werden konnte. Mit dieser Annahme lieferten die Modellierungen aller Verbindungen sinnvolle Ergebnisse. Für das Verhältnis B/B_0 wurden für die Verbindungen Werte zwischen 0,76 und 0,84 gefunden, diese zeigen gute Übereinstimmungen mit den Ergebnissen für $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $\beta = 0,85$ [11] und scheinen einen sinnvollen Grad der „Kovalenz“ darzustellen (Tabelle 6.7). Mit der Möglichkeit der Elektronendelokalisation entlang von Cr-O-Cr-Brücken erhöht sich die Kovalenz einer Cr-O-Bindung [5]. Dieses Verhalten spiegelt sich im Racah-Parameter B der verschiedenen Chrom(III)-phosphate wider ($\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$: $B = 783 \text{ cm}^{-1}$, $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$: $B = 746 \text{ cm}^{-1}$; $\alpha\text{-CrPO}_4$: $B = 709 \text{ cm}^{-1}$). Hier sinkt B mit der Zahl der verbrückenden Sauerstoffatome. Eine Ausnahme bildet hierbei die AOM-Anpassung mit der Struktur des Indium(III)-silicophosphats, die Ursache hierfür ist aber vermutlich in der Verwendung eines Chromophoren mit der „falschen“ Symmetrie (s. u.) zu finden.

Die Werte für die Ligandenfeldaufspaltung Δ liegen etwas unterhalb des Hexaquokomplexes $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $\Delta = 17000 \text{ cm}^{-1}$. Die Ligandenfeldaufspaltung kann näherungsweise, wie dies auch von Reinen zur Interpretation der Spektren von Cr^{3+} -enthaltenden oxidischen Mischkristallen angenommen wurde [5], (vgl. Tabelle 6.7) aus der Energie der ersten gemessenen Bande erhalten werden (exakt gilt dies nur für Chromophore mit O_h -Symmetrie). Mit den AOM-Ergebnissen des Silicophosphats und des Diphosphats können die Spektren der beiden Verbindungen korrekt beschrieben werden. Es scheint, dass die der Indiumverbindungen entlehnten angularen Anordnungen der Liganden nahe an den tatsächlichen liegen. Die spektroskopischen Untersuchungen machen für die tatsächliche Symmetrie der Koordinationspolyeder in $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ und $\text{Cr}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ die Punktgruppe C_s wahrscheinlich. Für diese stimmen die Auswahlregeln mit den beobachteten Spektren sehr gut überein. Weiterhin lieferten auch die AOM-Rechnungen mit dem

Chromophoren aus $\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, (deren Symmetrie liegt sehr nahe an C_s) eine gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten d-d-Übergängen.

Die aus $\tilde{\nu}_1$ bestimmte Ligandenfeldaufspaltung Δ sinkt mit der Symmetrie der $[\text{MO}_6]$ -Polyeder der hier vorgestellten Phosphate (Tabelle 6.7). Allerdings sollte die Ligandenfeldaufspaltung mit steigenden π -Wechselwirkungen sinken (vgl. Abbildung 2.6), dies ist hier eindeutig nicht der Fall. Die Ligandenfeldaufspaltung $\Delta = 15100 \text{ cm}^{-1}$ für $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ (hier gilt $e_{\pi,x} = e_{\pi,y} = 1/4e_\sigma$) ist deutlich größer als diejenige für $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ und $\text{Cr}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ ($\Delta = 13600$ bzw. 14700 cm^{-1} , hier gilt $e_{\pi,x} \leq e_{\pi,y}$). Es scheint, dass die Näherung Δ aus der Energie des ersten Überganges zu bestimmen nur für eine grobe Betrachtung sinnvoll ist. Genauere Werte für Δ ließen sich aus den einzelnen Übergängen zwischen den Spalttermen berechnen, selbige sind in den Spektren nicht deutlich genug aufgelöst.

Auffallend ist, dass $e_{\sigma,\text{norm}}$ der beiden Verbindungen mit bekannter Kristallstruktur sehr nahe beieinander liegen. Aus dem Mittelwert dieser beiden wird $e_{\sigma,\text{norm}} = 6890 \text{ cm}^{-1}$ für $2,00 \text{ \AA}$ erhalten. Hierraus kann $d(\text{Cr-O})_{\text{min}}$ für die Verbindungen $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ und $\text{Cr}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ ($d(\text{Cr-O}) = 1,922$ bzw. $1,923 \text{ \AA}$), abgeschätzt werden. Der so berechnete Wert liegt nahe bei $d(\text{V-O}_{\text{min}})$ der Vanadiumverbindung $\text{V}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ [4] ($d(\text{V-O}) = 1,93 \text{ \AA}$) und erscheint entsprechend plausibel.

In den Modellierungen für $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, $\text{Cr}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$, und $\alpha\text{-CrPO}_4$ wird deutlich, dass die Aufspaltungen der Banden nicht allein auf die angularen und radialen Verzerrungen zurückzuführen sind, sondern nur unter Berücksichtigung anisotroper π -Wechselwirkungen für metall-metall-verbückende Sauerstoffatome korrekt beschrieben werden können. In den hier gezeigten Phosphaten äußern sich die Unterschiede im π -Bindungsverhalten des Sauerstoffatoms derart, dass für $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$, welches nur Sauerstoffatome mit der Koordinationszahl zwei enthält, isotrope π -Wechselwirkungen ($e_{\pi,x} = e_{\pi,y} = 1/4e_\sigma$) angenommen werden können. In den weiteren Verbindungen liegen auch Sauerstoffatome vor, die zwei Polyeder miteinander verbrücken, und zu einer Phosphatgruppe gehören (K. Z. (O^{2-}) = 3). Diese Bindungssituation führt dazu, dass die jeweils benachbarten Metallatome um die Wechselwirkung mit dem p-Orbital konkurrieren und diese daher geschwächt wird (vgl. Abschnitt 6.4). Wie in den Modellierungen von $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, $\text{Cr}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$, und $\alpha\text{-CrPO}_4$ deutlich erkennbar ist, kann die große Aufspaltung der Banden nicht allein mit der angularen und radialen Verzerrung begründet werden. In den Berechnungen, in denen gilt $e_{\pi,x} = e_{\pi,y} = 0,25e_\sigma$, ist die Energiedifferenz der berechneten Terme immer deutlich kleiner als die beobachtete Aufspaltung der Banden. Die Aufspaltung der Banden ist also auch eine Folge der π -Anisotropie. Da eine Modellierung der Spektren ohne Reduktion der π -Wechselwirkungen nicht möglich ist, scheint die Überlegung, dass bei verbückenden Sauerstoffatomen eine Verringerung der π -Wechselwirkungen auftritt, begründet. Dies soll anhand der UV/VIS/NIR-Spektren von chrom- und mangan-dotierten Indiumphosphaten (Kapitel 8) genauer untersucht werden. Für die Klärung der Abhängigkeit der Anisotropie vom Brückenwinkel $\angle(\text{M1,O,M2})$ sind Untersuchungen an weiteren Verbindungen, mit dreifach koordinierten Sauerstoffatomen notwendig. In den hier untersuchten Verbindungen liegen die Brückenwinkel $\angle(\text{P,O,P})$ alle nahe bei 94° . Der

Brückenwinkel ist daher nicht die Ursache für die unterschiedliche π -Anisotropie ($\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$: $e_{\pi,x} = 0,05e_{\pi,y}$; $\text{Cr}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$: $e_{\pi,x} = 0,05e_{\pi,y}$; $\alpha\text{-CrPO}_4$: $e_{\pi,x} = 0,4e_{\pi,y}$).

Mit den hier vorgestellten Verbindungen und Rechnungen kann gezeigt werden, dass mit der sehr einfachen und überschaubaren Parametrisierung des AOM sehr gute, chemisch plausible Ergebnisse erzielt werden und einige allgemeine Aussagen über die Ursachen der Absorptionsspektren (Farben) getroffen werden können.

Tabelle 6.7 Vergleich der Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen an den verschiedenen Chrom(III)-phosphaten.

	$\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$	$\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	$\text{Cr}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$	$\alpha\text{-CrPO}_4$
$d(\text{Cr-O})_{\min}$ [Å]	1,927	^{f)}	^{f)}	1,942
$d(\text{Cr-O})^{\text{a)}$ [Å]	-	1,922 ^{a)}	1,923 ^{a)}	-
$\Delta_0^{\text{b)}$ [cm^{-1}]	15100	13600	14200	15700
$\tilde{\nu}_{2c} - \tilde{\nu}_{2a}^{\text{d)}$ [cm^{-1}]	-	2500	2750	4700
B [cm^{-1}] / β	783 / 0,84	746 / 0,80	783 / 0,84	709 / 0,76
$e_{\sigma,\max}$ [cm^{-1}]	8300	8400	8600	8000
$e_{\sigma,\text{norm}}^{\text{d)}$ [cm^{-1}]	6880	^{f)}	^{f)}	6904
$e_{\pi,x}/e_{\pi,y}^{\text{e)}$ [cm^{-1}]	1	0,05	0	0,04

^{a)} $d(\text{Cr-O})_{\min}$ berechnet aus $e_{\sigma,\text{norm}}$, ^{b)} Δ_0 Mittelwert der Energie der ersten Bande des Spektrums, ^{c)} Energien der gemessenen Übergänge, ^{d)} normiert auf 2,00 Å, ^{e)} für die verbrückenden Sauerstoffatome, ^{f)} unbekannt.

7 Die Einkristallspektren von $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$

7.1 Einleitung

Mangan(III) mit d^4 -Elektronenkonfiguration zeigt in oktaedrischer Koordination meist einen ausgeprägten Jahn-Teller-Effekt, der eine starke Aufspaltung der t_{2g} - und e_g -Orbitalsätze verursacht. Durch die Aufhebung der Entartung der d-Orbitale treten häufig bis zu vier d-d-Elektronenübergänge auf.

Nachdem Reinen et. al [147] schon systematische Arbeiten über den Zusammenhang zwischen der Aufspaltung der e_g -Orbitale (d_z^2 und $d_{x^2-y^2}$) und dem Ausmaß der Jahn-Teller-Verzerrung bei Manganfluoriden durchgeführt haben, soll hier geprüft werden, ob sich das Verhalten der Fluoride auf Phosphate übertragen lässt. Reinen konnte zeigen, dass für die Elpasolithe $A^I_2B^I\text{MnF}_6$ ($A^I, B^I = \text{Cs}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$) ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der energetischen Lage des Übergangs ${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5A_{1g}$ (Anregung eines Elektrons vom d_z^2 -Orbital in das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital, Abbildung 7.4) und der Elongation des Oktaeders vorliegt. In Einkristallspektren, im Gegensatz zu Pulverspektren, sind spinverbotenen Übergänge häufig gut aufgelöst. Anhand des Einkristallspektrums von $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$, dies ist das einzige wohldefinierte, ternäre Mangan(III)-phosphat, soll das nephelauxetische Verhältnis β bestimmt werden. Der aus AOM-Rechnungen ermittelte Parameter β soll für die Modellierungen der Pulverspektren der Mischkristallreihe $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_3)_3$ übernommen werden, da in den Pulverspektren keine spinverbotenen Übergänge zu beobachten sind, aus denen sich die Racah-Parameter bestimmen lassen.

7.2 Grundlagen zu den Elektronenspektren von Mn^{3+}

Mn^{3+} -Ionen besitzen die Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^4$. Der Grundzustand des freien Ions ist damit 5D (vgl. Abschnitt 6.2). Der vollständige Basissatz für das Mn^{3+} -Ion enthält die Terme: ${}^1S_1, {}^1S_2, {}^1D_1, {}^1D_2, {}^1F, {}^1G_1, {}^1G_2, {}^1I, {}^3P_1, {}^3P_2, {}^3D, {}^3F_1, {}^3F_2, {}^3G, {}^3H, {}^5D$. In Komplexen kommt es durch die Wechselwirkungen mit den Liganden zu einer Aufspaltung der Terme des freien Ions, die energetische Abfolge der Folgeterme hängt von der Art der Liganden und ihrer räumlichen Anordnung ab. In Abbildung 7.1 ist das Tanabe-Sugano-Diagramm für d^4 -Systeme im oktaedrischen Ligandenfeld dargestellt. Im Gegensatz zu d^3 -Systemen tritt hier bei großer Ligandenfeldaufspaltung ($\Delta/B \geq 25$) die Low-Spin Konfiguration auf (vgl. Abschnitt 6.3).

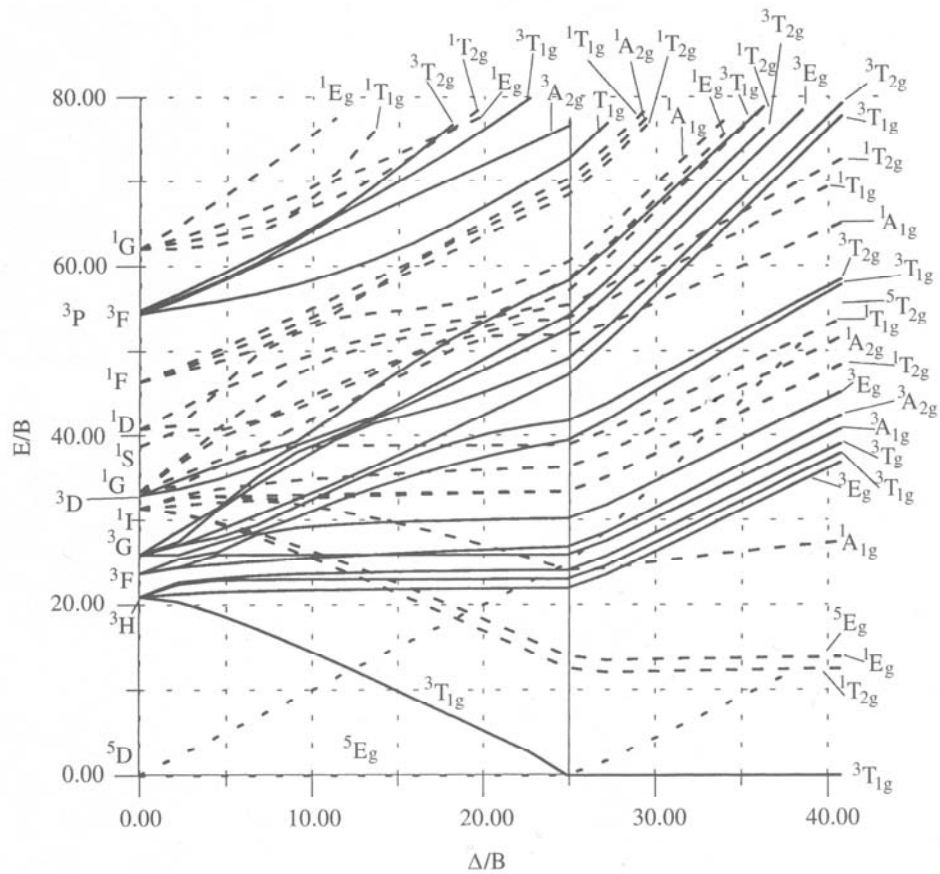


Abbildung 7.1 Tanabe-Sugano-Diagramm für d^4 -Systeme im oktaedrischen Ligandenfeld [11].

Je nach angularer und radialer Verzerrung treten für $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}_6]$ -Komplexe unterschiedliche Folgetermen auf. Hier sollen für den Grundterm 5D die Aufspaltungen in O_h - und D_{4h} -Symmetrie behandelt werden.

O_h -Symmetrie. Der Grundterm 5D spaltet in die zwei Folgeterme $^5T_{2g}$ und 5E_g auf. Im oktaedrischen Ligandenfeld tritt daher nur ein spinerlaubter d-d-Elektronenübergang $^5E_g \rightarrow ^5T_{2g}$ auf (vgl. Abbildung 7.1 und 7.2).

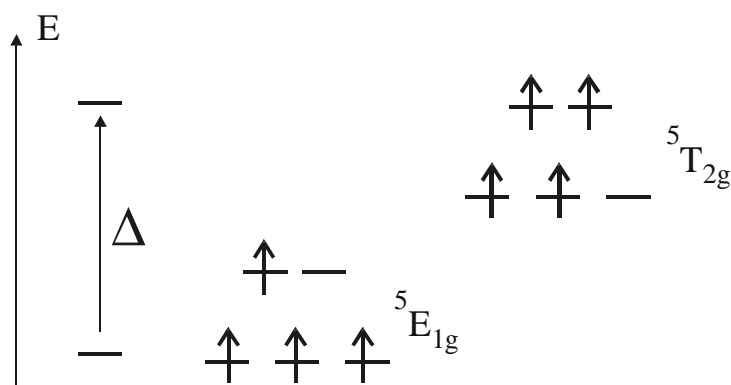


Abbildung 7.2 Spinerlaubter d-d-Elektronenübergang zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand eines d^4 -Kations in oktaedrischem Ligandenfeld.

D_{4h} -Symmetrie. In Abbildung 7.4 sind die d-Orbitale und die möglichen spinerlaubten Übergänge für einen elongierten Oktaeder (Jahn-Teller-Verzerrung) gezeigt. Diese Art der Verzerrung tritt für d^4 -Systeme häufig auf. Das Tanabe-Sugano-Diagramm für d^4 -Kationen unter dem Einfluss einer tetragonalen Ligandenfeldkomponente (Weitung) zeigt Abbildung 7.3. Durch diese Verzerrung kommt es zur starken Aufspaltung des ${}^5T_{2g}$ - und des 5E_g -Zustände, so dass durch die Symmetrierniedrigung von O_h nach D_{4h} drei spinerlaubte Übergänge möglich sind (vgl. Abbildung 7.3 bis 7.5).

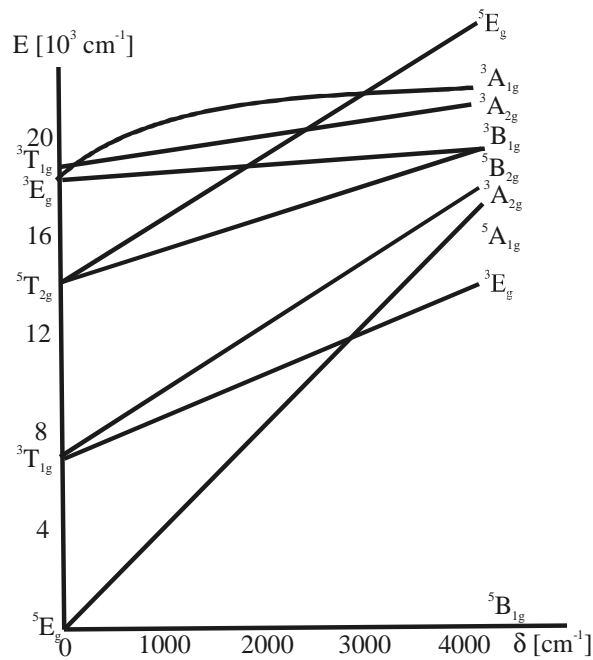


Abbildung 7.3 Tanabe-Sugano-Diagramm für d^4 -Kationen unter dem Einfluss einer tetragonalen Ligandenfeldkomponente [147]. Der linke Rand des Diagramms entspricht etwa der Termabfolge bei $\Delta/B = 16$ in Abbildung 7.1.

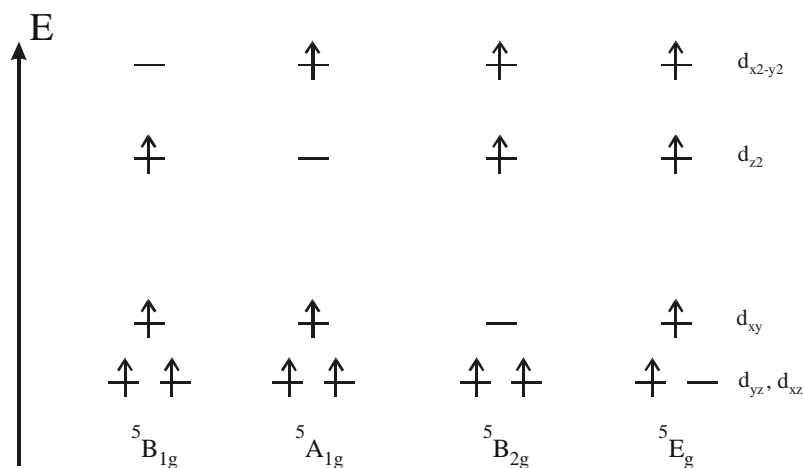


Abbildung 7.4 Darstellung der Folgeterme für d⁴-Systeme in D_{4h}-Symmetrie (elongierter Oktaeder).

Für dⁿ-Systeme in denen Polyeder mit von O_h abweichender Symmetrie vorliegen, kann Δ nicht direkt aus dem Spektrum entnommen werden. Mit der Annahme, dass der ⁵E_g-Term symmetrisch aufspaltet und der ⁵T_{2g}-Term im Verhältnis 1/3 zu 2/3, kann man Δ näherungsweise aus der Energie der Übergänge ($\tilde{\nu}_1$ bis $\tilde{\nu}_3$) berechnen (Abbildung 7.5). Sind im Spektrum nur zwei Banden aufgelöst, kann man die Ligandenfeldstärke über Gleichung 7.1 bestimmen [11]. Im Falle von stärkeren Verzerrungen sind drei Banden zu erkennen, dann ergibt sich Δ aus Gleichung 7.2.

Gleichung 7.1 $\Delta = \tilde{\nu}_2 - \frac{1}{2} \tilde{\nu}_1$

Gleichung 7.2 $\Delta = (\tilde{\nu}_2 - \frac{1}{2} \tilde{\nu}_1) + \frac{1}{3} (\tilde{\nu}_3 - \tilde{\nu}_2)$

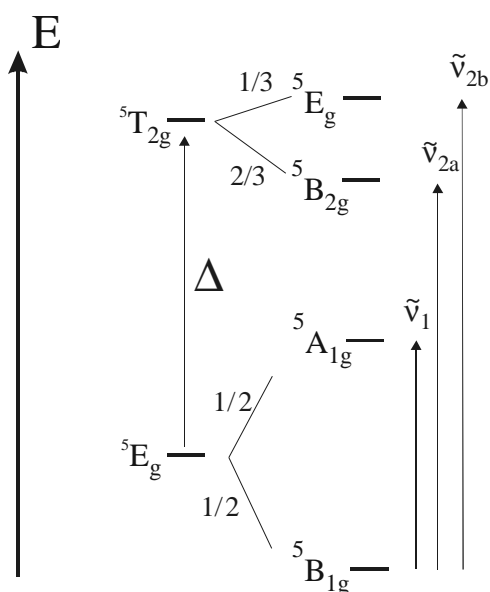


Abbildung 7.5 Mögliche Elektronenübergänge für d⁴-Kationen in gestreckt-oktaedrischem Ligandenfeld.

7.3 Darstellung und Einkristallspektren

Einkristalle von Mangan(III)-metaphosphat wurden synthetisiert, indem elementares Mangan in Phosphorsäure (Merck; p.a.; 85%; mindestens zehnfacher molarer Überschuss) aufgelöst wurde. Anschließend wurde diese Lösung in einem Goldtiegel über drei Wochen bei 500°C bis zur Trockene getempert. Die entstandenen Kristalle waren häufig stark verwachsen, es konnten aber auch einige transparente Stäbchen von hinreichender optischer Qualität isoliert werden (Kantenlänge 0,4 mm). Diese sind violett und zeigen keinen Dichroismus.

Im Einkristall-UV/VIS/NIR-Spektrum einer willkürlich gewählten Kristallfläche von $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ (Abbildung 7.6) sind zwei Banden zu sehen, wobei die zweite eine ausgeprägte Schulter zeigt. Der Schwerpunkt der ersten Bande liegt bei $\tilde{\nu}_1 = 11450 \text{ cm}^{-1}$ (${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{A}_{1g}$). Der zweite Übergang kann mit Hilfe eines Gauß-Fits in zwei Kurven zerlegt werden. Die so ermittelte Energie des Übergangs ${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{B}_{2g}$ ($\tilde{\nu}_{2a}$) liegt bei 18870 cm^{-1} und die des Übergangs ${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{E}_g$ ($\tilde{\nu}_{2b}$) bei 20060 cm^{-1} (Abbildung 7.7). Zusätzlich zeigt das Spektrum noch einige spinverbotene Übergänge, zum einen im Maximum der zweiten Bande (${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^3\text{B}_{1g}$) und zum anderen im Minimum vor dem Anstieg zum Charge-Transfer-Bereich des Spektrums (${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^3\text{A}_{2g}$).

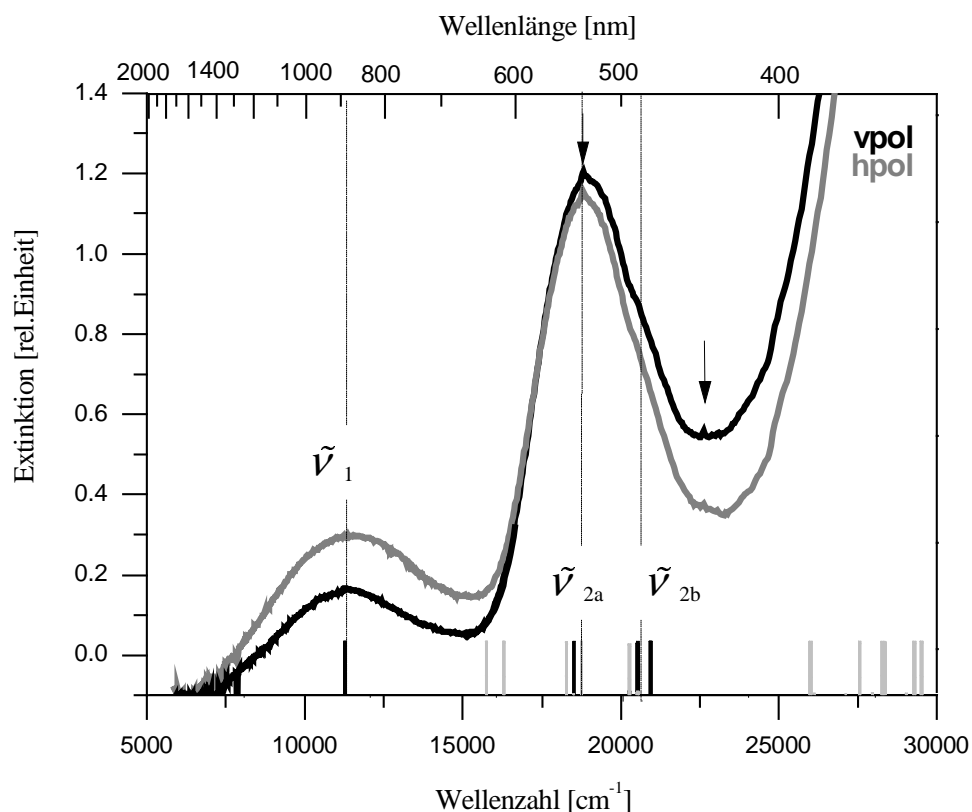


Abbildung 7.6 Einkristall-UV/VIS/NIR-Spektren von $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ mit den Lagen der modellierten Übergänge; des Chromophors $[\text{MnO}_6]$. Die Markierungen geben die Energie der Quintett-Zustände (schwarz) und der Triplett-Zustände (grau) an. Die Länge der Markierungen entspricht deren Quintett/Triplett-Anteil. Grau: Polarisationsrichtung des eingestrahlten Lichtes horizontal, schwarz: vertikal. Die Pfeile zeigen die spinverbotenen Übergänge.

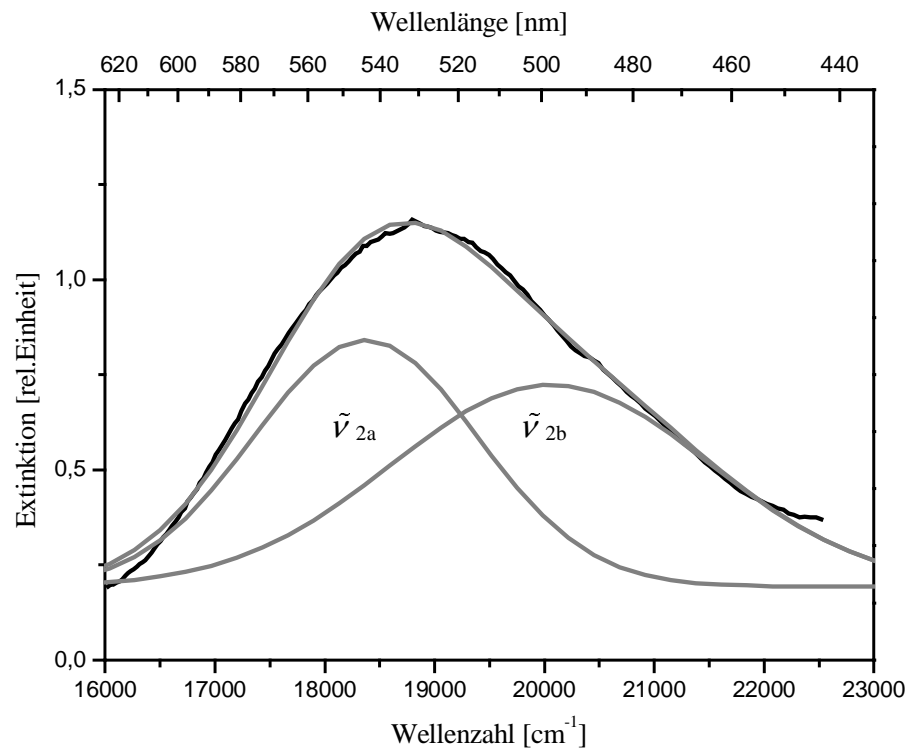


Abbildung 7.7 Gauß-Fit der zweiten Absorptionsbande im Einkristall-UV/VIS/NIR-Spektrum (vpol) von $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ (schwarz: gemessene Kurve; grau: die zwei berechneten Kurven und deren Summe).

7.4 Geometrische Struktur des Chromophors in $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}_6]$

Die Kristallstruktur von Mangan(III)-metaphosphat [148] enthält nur eine kristallographisch unabhängige Lage für die Mn^{3+} -Ionen. Dieses ist von sechs Sauerstoffatomen in Form eines elongierten Oktaeders umgeben (Abbildung 7.8). Die Abstände der vier equatorialen Sauerstoffatome betragen 1,88 und 1,91 Å (je zweimal), die Abstände zu den terminalen Sauerstoffatomen betragen $d(\text{Mn}-\text{O}_{\text{ax}}) = 2,16$ Å. Die Koordinationszahl aller Sauerstoffatome des Koordinationspolyeders beträgt zwei (Mn^{3+} und P^{5+}).

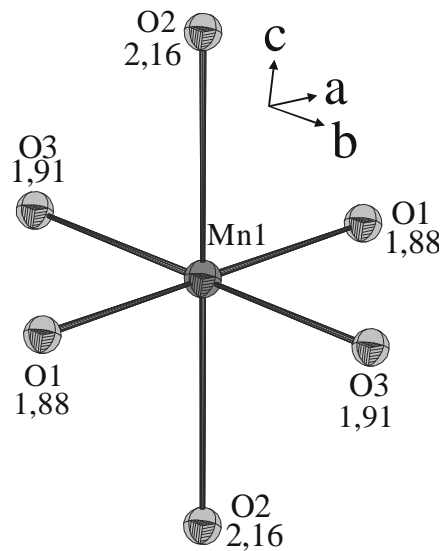


Abbildung 7.8 $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$. ORTEP-Darstellung der $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}_6]$ -Oktaeder (Abstände in Å). Dunkelgrau: Mn, hellgrau: O [148]. Ellipsoide mit 97% Wahrscheinlichkeit.

7.5 AOM-Anpassung

Die Modellierung erfolgt wie in Abschnitt 6.5 beschrieben. Durch die Jahn-Teller-Verzerrung kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen dem $3d_{z^2}$ - und dem $4s$ -Orbital [11]. Besonders deutlich wird dieses sogenannte ds -mixing bei quadratisch-planaren Komplexen (diese können als Extremfall einer tetragonalen Elongation angesehen werden). So können die Spektren verschiedener Chlorocuprate(II) mit dem Chromophor $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ nicht mit dem konventionellen AOM-Ansatz berechnet werden [149]. Dies wird mit einer Energierniedrigung des d_{z^2} -Orbitals als Folge einer Wechselwirkung mit dem $4s$ -Orbitale erklärt. Von den fünf $3d$ -Orbitalen entspricht in D_{4h} nur die Symmetrie des $3d_{z^2}$ -Orbitals jener der $4s$ -Orbitals, daher kommt dieses als einziges für eine konfigurations Wechselwirkung in Frage. Das beschriebene ds -mixing führt häufig zu Problemen bei der AOM-Anpassung von d - d -Spektren Jahn-Teller-verzerrter Chromophore. Um die Energieabsenkung des $3d_{z^2}$ -Orbitals zu berücksichtigen, kann der Parameter e_{ds} eingeführt werden [34, 150].

Der Parameter e_{ds} definiert die Energie, um die, durch die Konfigurations-Wechselwirkung mit dem $4s$ -Orbital, das d_{z^2} -Orbital abgesenkt wurde (vgl. Abbildung 7.9). Es gibt Hinweise, dass sich die Größe des Parameters e_{ds} mit dem Grad der Verzerrung des Koordinationspolyeders weg von O_h -Symmetrie ändern. Für den quadratisch-planaren Komplex CuCl_4^{2-} wird die Beziehung $e_{ds} = \frac{1}{4} e_{\sigma}$ angegeben [11].

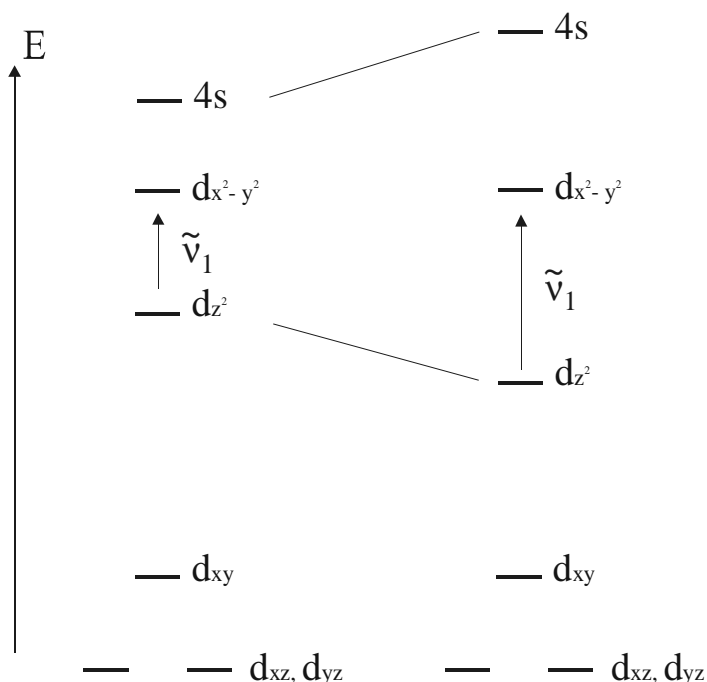


Abbildung 7.9 Wechselwirkung zwischen 3d- und 4s-Orbital für tetragonal verzernte Oktaeder [11].

Als Startwerte für die AOM-Rechnungen wurde $e_{\sigma, \max} = 8000 \text{ cm}^{-1}$ und $B = 769 \text{ cm}^{-1}$ ($\beta = 0,80$) angenommen. Weiterhin wird $B(\text{Mn}^{3+}) = 769 \text{ cm}^{-1}$, $\zeta(\text{Mn}^{3+}) = 355 \text{ cm}^{-1}$ und $C/B = 4,3$ verwendet [11]. Während der Anpassung wird das Verhältnis C/B beibehalten und ζ entsprechend B reduziert. Die Modellierung mit dem Programm CAMMAG [11, 34] zeigt, dass $e_{\sigma, \max}$ wesentlich zu klein gewählt war (vgl. Anhang B 8). Erst nach einer Anhebung von $e_{\sigma, \max}$ auf 9600 cm^{-1} wird sowohl die Energie, wie auch die Aufspaltung der zweiten Bande gut wiedergegeben. Die berechnete Energie des ersten Übergangs liegt aber weiterhin bei viel zu geringen Wellenzahlen. Eine Variation von B hat keinen Einfluss auf die Lage der spinerlaubten Banden. Der Übergang $\tilde{\nu}_1$ (${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5A_{1g}$) kann nur durch Berücksichtigung des Parameters $e_{ds} = 0,06e_{\sigma}$ (für die zwei größten Abstände) angepasst werden. Nach einer geringen Steigerung des Racah-Parameters auf $B = 769 \text{ cm}^{-1}$ ($\beta = 0,81$) kann auch der scharfe spinverbotene Übergang gut wieder gegeben werden. Die Anpassung liefert mit $B = 769 \text{ cm}^{-1}$ ($\beta = 0,81$), $e_{\sigma, \max} = 9600 \text{ cm}^{-1}$ und $e_{ds} = 0,06e_{\sigma}$ eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Übergängen (Abbildung 7.6). In Tabelle 7.1 sind diese Energien nebeneinander dargestellt.

Tabelle 7.1 Beobachtete und berechnete d-d-Elektronenübergänge (Schwerpunkte) für $[\text{MnO}_6]$ in $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$.

Elektronenübergang	beobachtet [cm^{-1}]	berechnet ^{a)} [cm^{-1}]
${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{A}_{1g}$ ($\tilde{\nu}_1$)	11450	11284-11289
${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^3\text{B}_{1g}$	18800	18814 (2x) + 18817
${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{B}_{2g}$ ($\tilde{\nu}_{2a}$)	18870 ^{b)}	18371-18373
${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{E}_g$ ($\tilde{\nu}_{2b}$)	20060 ^{b)}	20380-20805

^{a)} berechnet mit den Parametern $B = 769 \text{ cm}^{-1}$; $B_0/C_0 = 4,3$; $\zeta = 355 \text{ cm}^{-1}$; $e_{\sigma, \text{max}} = 9600 \text{ cm}^{-1}$; $e_{\text{ds}} = 0,06e_{\sigma}$; ^{b)} Bestimmung der Komponenten mittels eines Gauß-Fits

7.6 Diskussion

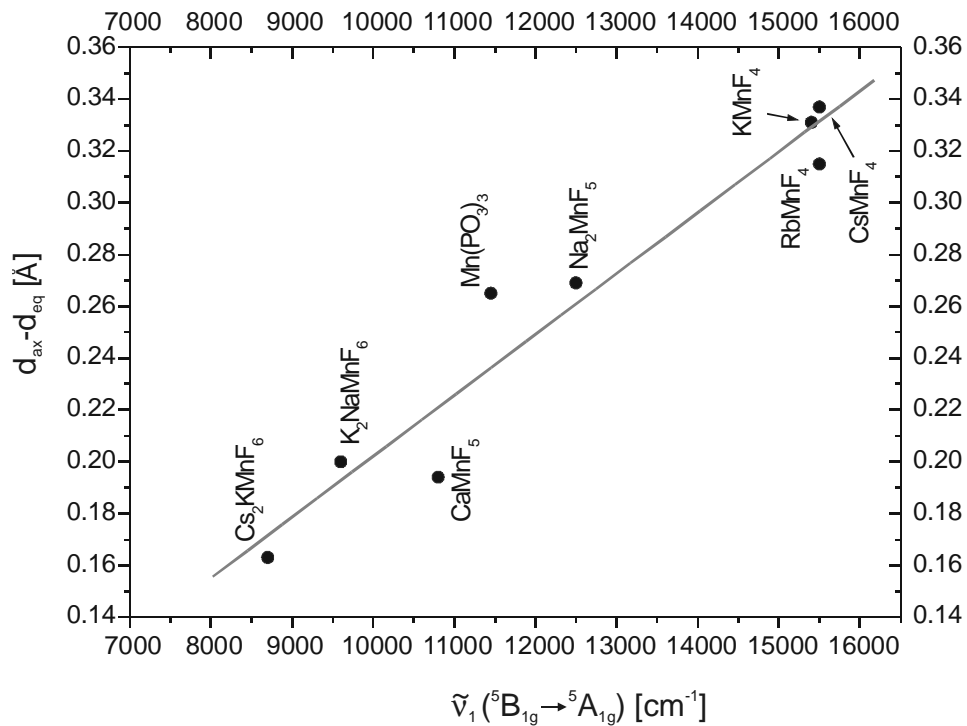
Die ermittelten Ligandenfeld-Parameter für $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ liegen nahe bei jenen der Mangan(III)-fluoride [147]. Mit dem von Reinen aus den scharfen Quintett-Triplett-Übergängen ermittelten nephelauxetischen Verhältnis $\beta = 0,81$ lässt sich der eindeutig beobachtete, spinverbotene Übergang ($\tilde{\nu} = 18815 \text{ cm}^{-1}$) im Spektrum von $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ sehr gut wiedergeben. Die über Gleichung 7.1 berechnete Ligandenfeldaufspaltung $\Delta = 13100 \text{ cm}^{-1}$ ist 500 bis 1000 cm^{-1} niedriger als in den Mangan(III)-fluoriden. Die Anpassung im Rahmen des AOM ist nur unter Verwendung des Parameters e_{ds} möglich. Dies zeigt, dass eine Wechselwirkung zwischen dem 4s und $3d_z^2$ anzunehmen ist. Auch die Größe des Parameters $e_{\text{ds}} = 0,06e_{\sigma}$ (für die zwei größten Abstände) liegt im erwarteten Bereich [11].

In Tabelle 7.2 sind für einige ternäre Mangan(III)-fluoride und $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ der Grad der Verzerrung ($d_{\text{ax}}-d_{\text{eq}}$), die Energie des ersten Überganges, die Ligandenfeldaufspaltung Δ und β zusammengefasst. Die hier ermittelten Werte für $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ reihen sich gut in diese Gruppe ein. Trägt man die Verzerrung ($d_{\text{ax}}-d_{\text{eq}}$) gegen die Energie des ersten Überganges (${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{A}_{1g}$) auf, ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Man kann also die Energie von $\tilde{\nu}_1$ als quantitatives Maß für die Deformation der $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{X}_6]$ -Polyeder angeben. Für Verbindungen mit unbekannter Struktur der Chromophore kann bei bekannter Energie des ersten Überganges mit dieser Gleichung eine Abschätzung zum Grad der Verzerrung getroffen werden.

Tabelle 7.2 Gegenüberstellung der Verzerrung ($d_{ax}-d_{eq}$), der Energie von $\tilde{\nu}_1$ (${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5A_{1g}$), der Ligandenfeldaufspaltung Δ und β für einige ternäre Mangan(III)-fluoride und Mn(PO₃)₃.

Verbindung	Aufspaltung des e_g -Satzes [cm^{-1}]	Grad der Verzerrung ($d_{axial}-d_{\text{äquatorial}}$) [\AA]	β	Ligandenfeldaufspaltung Δ [cm^{-1}]
Cs ₂ KMnF ₆ [151]	8700 ^{a)}	0,163	0,81 ^{a)}	14300 ±150 ¹⁾
K ₂ NaMnF ₆ [152]	9600 ^{a)}	0,2	0,81 ^{a)}	14300 ±150 ¹⁾
CaMnF ₅ [153]	10800 ^{a)}	0,194	0,81 ^{a)}	14800 ¹⁾
Mn(PO₃)₃	11450	0,265	0,81	13100
Na ₂ MnF ₅ [154]	12500 ^{a)}	0,269		
KMnF ₄ [155]	15400 ^{a)}	0,331	0,78 ^{a)}	13500 ±150 ¹⁾
RbMnF ₄ [155]	15500 ^{a)}	0,315	0,78 ^{a)}	13500 ±150 ¹⁾
CsMnF ₄ [155]	15500 ^{a)}	0,337	0,78 ^{a)}	13500 ±150 ¹⁾

a) Ergebnisse von Reinen [147]

Abbildung 7.10 Korrelation zwischen Polyedergeometrie und Energie des Übergangs ${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5A_{1g}$ ($\tilde{\nu}_1$) für einige Mangan(III)-Verbindungen mit dem Chromophor $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{X}_6]$ ($\text{X} = \text{O}^{2-}, \text{F}$).

8 Der Einbau von Chrom(III) und Mangan(III) in Indium(III)-phosphate

8.1 Einleitung

Cr_2O_3 und $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ sind seit langem bekannte Grünpigmente, während einige mit Chrom(III) dotierte Aluminate und Spinelle als Rotpigmente Verwendung finden [156]. Letztere weisen jedoch eine geringe Farbintensität auf, wodurch ihre Verwendung als Pigmente stark eingeschränkt wird. Neben der Suche nach neuen thermisch stabilen Chrom(III)-oxoverbindungen, war auch die mögliche Darstellung neuer Lasermaterialien eine Motivation für die Durchführung der Untersuchungen. Mit Hilfe der hier vorgestellten Untersuchungen soll das Wissen über den farbgebenden Mechanismus von Festkörpern dotiert mit Chrom erweitert werden, wodurch die Suche nach neuen Rotpigmenten erleichtert werden könnte.

Um die Ursachen für die Variationen in der Farbe von Chrom(III) enthaltenden Verbindungen besser zu verstehen und im speziellen den Einfluss der geringen Symmetrie und die Anisotropie im π -Bindungsverhalten zwischen Chrom und Sauerstoff zu untersuchen, sollen detaillierte UV/VIS/NIR-spektroskopische Untersuchungen an Cr^{3+} - und Mn^{3+} -dotierten Indium(III)-phosphaten durchgeführt werden. Im Unterschied zu den hier untersuchten Phosphatmischkristallen wurden in der Literatur bisher häufig nur Untersuchungen zur Farbe von Chrom(III)-oxoverbindungen beschrieben, in denen die Chromophore als ideal oktaedrisch behandelt wurden.

Die Lage der d-d-Übergänge und damit die korrespondierende Farbe der Verbindung sind von unterschiedlichen Parametern abhängig. Dies sind in erster Linie die radiale und angulare Verzerrung der Chromophore und die Möglichkeit von Ligand und Zentralteilchen, d-p- π -Wechselwirkungen auszubilden. Sowohl der Einfluss der geometrischen Struktur (Anstände d(M-O) und angulare Verzerrung) [4] auf die Ligandenfeldaufspaltung, wie auch der Einfluss des interelektronischen Abstoßungsparameters sind bereits gut untersucht, wohingegen Variationen des π -Bindungsverhaltens bisher kaum analysiert wurden.

Um die verschiedenen Einflüsse genauer zu erkunden, sind Cr^{3+} - und Mn^{3+} -dotierte Indium(III)-phosphate aus zwei Gründen geeignete Substanzen. Zum einem enthalten die Phosphate, die sowohl vom dreiwertigen Chrom, als auch dreiwertigen Indium bekannt sind, sehr unterschiedliche $[\text{MO}_6]$ -Polyeder. In $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ [20] treten isolierte $[\text{In}^{\text{III}}\text{O}_6]$ -Oktaeder auf, $\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ [19] enthält flächenverknüpfte Oktaederpaare mit einer Symmetrie nahe C_{3v} . In InPO_4 [17] liegen Ketten von kantenverknüpften Oktaedern $[\text{M}^{\text{III}}\text{O}_2\text{O}_{4/2}]$ mit D_{2h} -Symmetrie vor.

Zum anderen wurden Indium(III)-phosphate als Wirtsgitter gewählt, da In^{3+} -Ionen eine d^{10} -Elektronenkonfiguration aufweisen und im Unterschied zu 3d-Metallen keine π -Bindungen ausbilden können.

Wie frühere Untersuchungen an den tri-Rutilen A_2NiMO_6 ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Y}, \text{La}$; $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{W}, \text{U}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Te}$) zeigten [7], kann durch eine Umgebung von Übergangsmetallen mit d^0 - und d^{10} -Ionen in der zweiten Koordinationssphäre das π -Bindungsverhalten zwischen Zentralteilchen und Ligand stark abgewandelt und damit eine enorme Variation von Δ erreicht werden. Erweiternde Untersuchungen dieses so genannten „second-sphere ligand field effect“, sollen anhand der Mischkristallreihen $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_3)_3$, $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ und $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_3)_3$ durchgeführt werden.

8.2 Darstellung

8.2.1 $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_3)_3$, $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ und $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$

Die Ansatzgröße für alle Mischkristalle wurde so gewählt, dass jeweils ca. 500 mg Produkt erhalten wurde. Die Darstellung erfolgt aus den Elementen und 1 molarer Phosphorsäure. Für die Synthese wurde die entsprechende Menge Chrom in halbkonzentrierter Salzsäure aufgelöst, bis zur Trockene eingedampft und anschließend mit halbkonzentrierter Salpetersäure aufgenommen. Die Prozedur wurde insgesamt drei Mal wiederholt. Diese Vorgehensweise ist notwendig, da sich elementares Chrom, aufgrund seiner Passivierung, nicht direkt in Salpetersäure auflösen lässt. Anschließend wurden Indium und die stöchiometrische Menge 1 molarer ortho-Phosphorsäure zugegeben. Das Gemisch wurde bei 200°C erneut bis zur Trockene eingedampft, der Rückstand gründlich gemörsert, in eine einseitig geöffnete Quarzglasampulle gegeben und langsam von 300°C auf 1000°C erhitzt. Die Mischkristalle des Diphosphate wurden nur auf 800°C erhitzt, da sich ansonsten an der Ampullenwand größere Mengen des Silicophosphats bildeten. Die Substitution von Indium durch Chrom erfolgte in Schritten von 10% ($x = 0,1, 0,2, 0,3$ usw.).

Die so entstandenen Feststoffe zeigen deutliche Variationen in ihrer Farbe. In der Serie $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_3)_3$ tritt ein grüner Farbton auf, der mit steigendem Chromgehalt intensiver wird. In der Serie $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ sind die Pulver bei einem geringen Chromgehalt rosa und verändern ihre Farbe mit steigendem $x(\text{Cr})$ bis hin zu einem grünen Farbton. Die Farbe der Diphosphatreihe $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ variiert von hellrosa nach braun.

8.2.2 $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_3)_3$

Für die Mischkristallreihe des Mangan/Indium-Metaphosphats wurden die Ansatzgrößen so gewählt, dass ca. 500 mg Produkt entsteht. Die Einwaagen an Indium und Mangan konnten hier direkt in halbkonzentrierter Salpetersäure aufgelöst werden. Anschließend wurde die stöchiometrische Menge an 1 molarer ortho-Phosphorsäure zugegeben. Die Lösung wurde bei 300°C bis zur Trockene eingedampft, wobei lila/violette bis blaue Bodenkörper entstanden. Der Trockenrückstand wurde gemörsert und mehrere Tage bei 500°C getempert. Die Farbe der Mischkristallreihe reicht von hellblau bis violett.

8.3 Bestimmung der Gitterkonstanten

Die Diffraktogramme der Mischkristallreihen entsprechen denen der jeweiligen Indium-Verbindung, wobei sich der wachsende Gehalt an Chrom in einer Verschiebung der Reflexe zu größeren 2θ Werten zeigt. Ob sich tatsächlich Mischkristalle gebildet haben, wurde durch eine Indizierung der Pulverdiffraktogramme überprüft. Hierfür wurden von allen Verbindungen Pulverdiffraktogramme aufgenommen und mit dem Programm SOS [43] die Gitterkonstanten bestimmt. Anschließend wurden die Gitterkonstanten gegen den Molenbruch aufgetragen (vgl. Abbildung 8.1 bis 8.4).

Eine durchgängige Mischbarkeit ($0 \leq x \leq 1$) konnte für die Metaphosphate $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_3)_3$ (Abbildung 8.2) bestimmt werden. Der stärkste Reflex der Überstruktur (0 2 0), der die Verdreifachung der b-Achse anzeigt, kann für alle Mitglieder dieser Serie beobachtet werden. Aus den Pulverdiffraktogrammen kann der Homogenitätsbereich der Mischkristalle $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ $0 \leq x(\text{Cr}) \leq 0,7$ (Abbildung 8.3) festgelegt werden. Für höhere Substitutionsgrade tritt ein Zweiphasengebiet auf, in dem $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ($x = 0,7$; mit $\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ -Struktur [19]) und $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ (mit $\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ -Struktur [157]) nebeneinander vorliegen.

Für die isotypen Orthophosphate InPO_4 und $\beta\text{-CrPO}_4$ liegt durchgängige Mischbarkeit vor (Abbildung 8.1). Bis zu 80 mol% $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ kann in $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ eingebaut werden, für $0,80 \leq x(\text{Mn}) \leq 1,00$ existiert ein Zweiphasengebiet, in welchem $\text{In}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}(\text{PO}_3)_3$ und $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ nebeneinander auftreten (Abbildung 8.4).

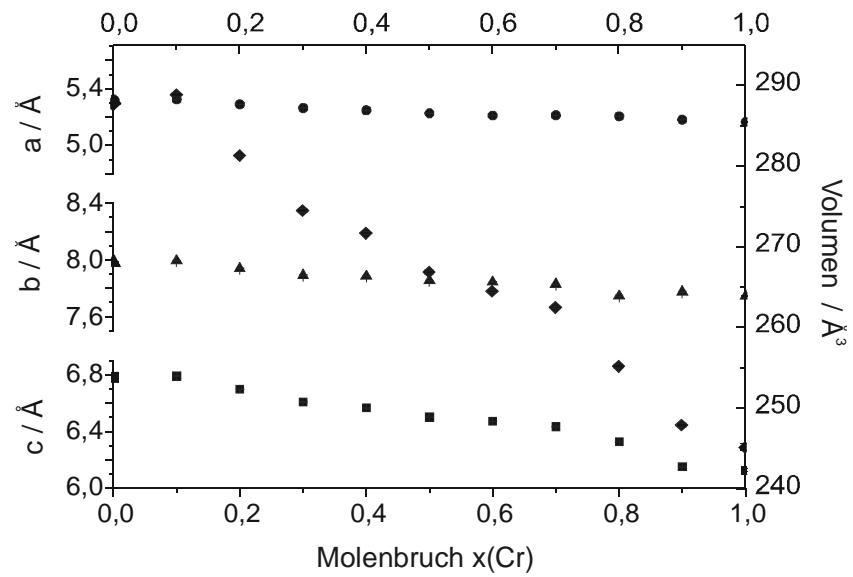


Abbildung 8.1 Vegard-Auftragung der Mischkristallreihe $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$. \bullet a-Achse, \blacktriangle b-Achse, \blacksquare c-Achse, \blacklozenge Zellvolumen.

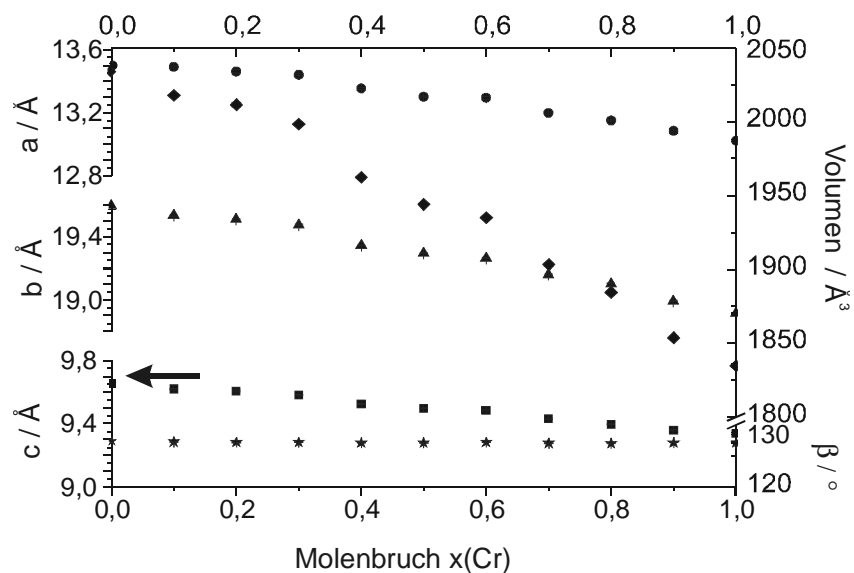


Abbildung 8.2 Vegard-Auftragung der Mischkristallreihe $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_3)_3$. \bullet a-Achse, \blacktriangle b-Achse, \blacksquare c-Achse, \star Winkel β , \blacklozenge Zellvolumen.

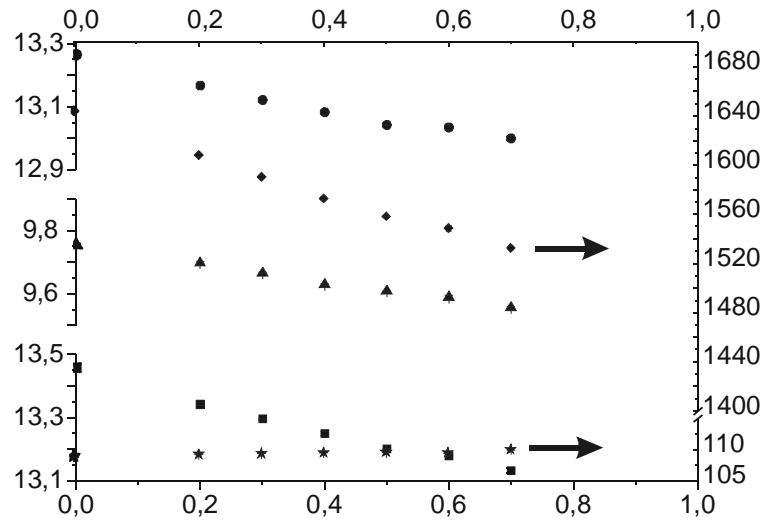


Abbildung 8.3 Vegard-Auftragung der Mischkristallreihe $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$. ● a-Achse, ▲ b-Achse, ■ c-Achse, ★ Winkel β , ◆ Zellvolumen.

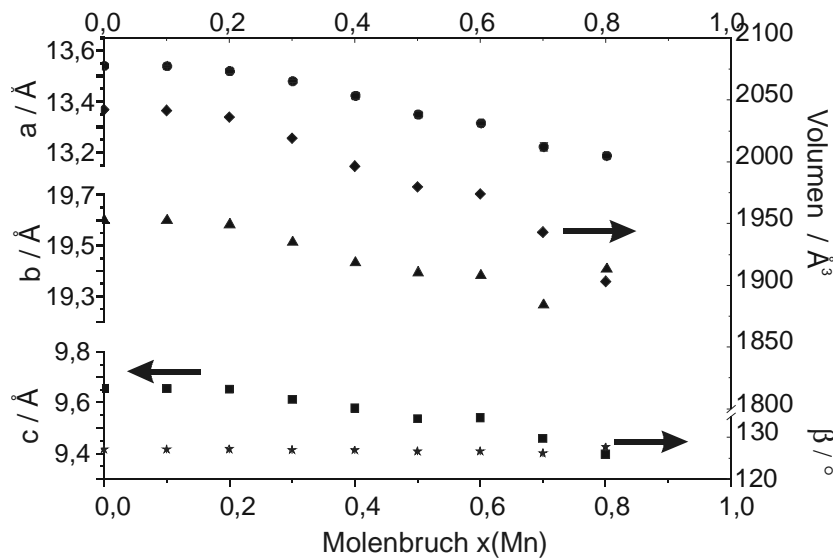


Abbildung 8.4 Vegard-Auftragung der Mischkristallreihe $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_3)_3$. ● a-Achse, ▲ b-Achse, ■ c-Achse, ★ Winkel β , ◆ Zellvolumen.

8.4 Pulverremissionsspektren im UV/VIS/NIR

8.4.1 $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_3)_3$

Von den Mischkristallen wurden, wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben, Pulverremissionsspektren aufgenommen. Für die Reihe $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_3)_3$ kann mit steigendem x eine leichte Blauverschiebung der spinerlaubten Absorptionsbanden beobachtet werden. Für den Übergang ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ beträgt $\Delta\tilde{\nu}_1 \sim 880 \text{ cm}^{-1}$, für ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ wird $\Delta\tilde{\nu}_2 \sim 1180 \text{ cm}^{-1}$ gefunden und für ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g} ({}^4\text{P})$ ist $\Delta\tilde{\nu}_3 \sim 2050 \text{ cm}^{-1}$. Die Lage des Minimums bei $\tilde{\nu} \sim 14800 \text{ cm}^{-1}$, welches durch Spin-Bahn-Kopplung des verbotenen Übergangs ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$ mit dem ersten erlaubten Übergang ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ verursacht wird [143, 144], bleibt innerhalb der gesamten Serie konstant (vgl. Abbildung 8.5). In Tabelle 8.1 sind die Wellenzahlen der beobachteten Übergänge aufgeführt. Mit Abbildung 8.6 ist die energetische Lage der Banden gegen den Molenbruch aufgetragen.

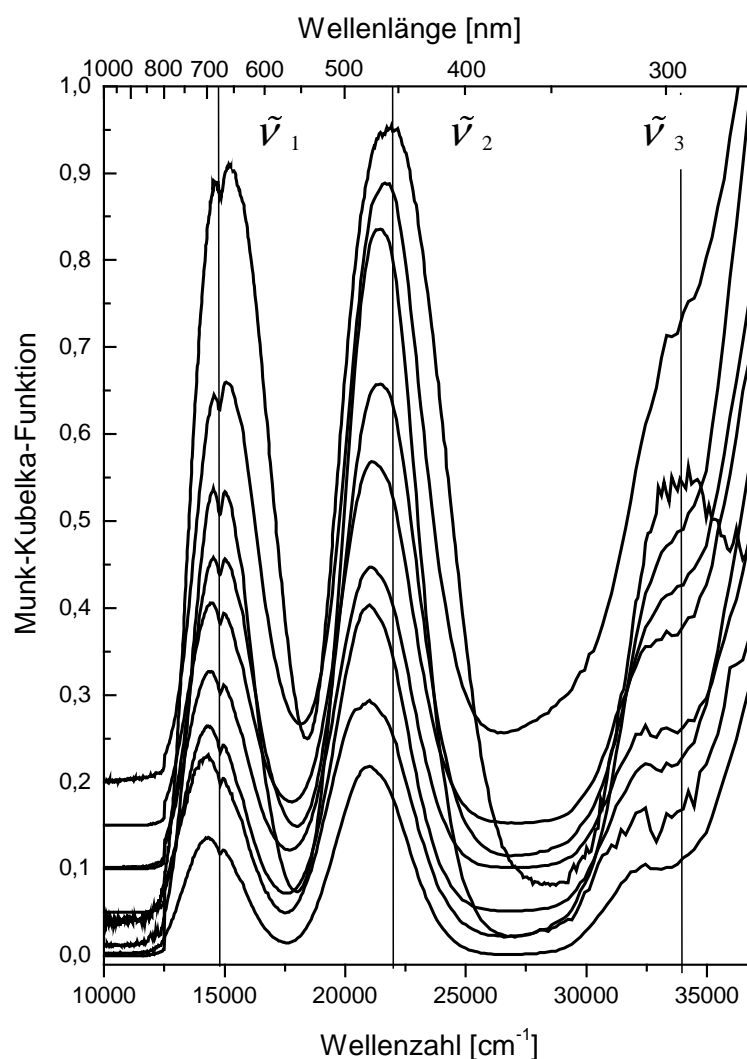


Abbildung 8.5 Pulverremissionsspektren der Mischkristallreihe $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_3)_3$ mit $0,1 \leq x(\text{Cr}) \leq 1$ (ohne 0,6). Die vertikalen Linien dienen der besseren Orientierung.

Tabelle 8.1 Energien der d-d-Elektronenübergänge (Schwerpunkte) in der Serie $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_3)_3$ (vgl. Abbildung 8.5). $\tilde{\nu}_1$: ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$, $\tilde{\nu}({}^2\text{E})$: ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$, $\tilde{\nu}_2$: ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$, $\tilde{\nu}_3$: ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{3g}$ ^{a)}.

Zusammensetzung	Absorptionsmaximae ^{b)} [cm^{-1}]			
	$\tilde{\nu}_1$	$\tilde{\nu}({}^2\text{E})$	$\tilde{\nu}_2$	$\tilde{\nu}_3$
$\text{In}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}(\text{PO}_3)_3$	14180	14800	20700	32670
$\text{In}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}(\text{PO}_3)_3$	14300	14800	20870	32690
$\text{In}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}(\text{PO}_3)_3$	14370	14800	20960	32890
$\text{In}_{0,6}\text{Cr}_{0,4}(\text{PO}_3)_3$	14450	14800	21050	33110
$\text{In}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}(\text{PO}_3)_3$	14580	14800	21140	33560
$\text{In}_{0,4}\text{Cr}_{0,6}(\text{PO}_3)_3$	14660	14800	21280	- ^{d)}
$\text{In}_{0,3}\text{Cr}_{0,7}(\text{PO}_3)_3$	14770	14800	21320	34010
$\text{In}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}(\text{PO}_3)_3$	14850	14800	21460	34240
$\text{In}_{0,1}\text{Cr}_{0,9}(\text{PO}_3)_3$	14970	14800	21600	34480
$\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$	15060	14800	21880	34720
ΔE ^{c)}	880	0	1180	2050

^{a)} Termsymbole für O_h , ^{b)} Energien visuell abgeschätzt aus den Spektren in Abbildung 8.5, ^{c)} $\Delta E = \tilde{\nu}(\text{Cr}(\text{PO}_3)_3) - \tilde{\nu}(\text{In}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}(\text{PO}_3)_3)$, ^{d)} konnte aus dem Spektrum nicht ermittelt werden

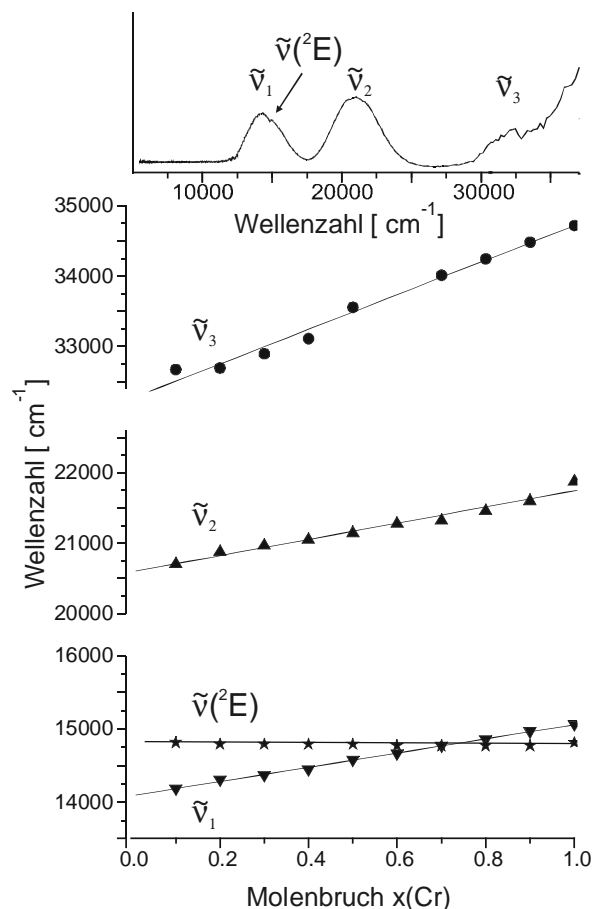


Abbildung 8.6 Variation der Energien der d-d Elektronenübergänge als Funktion von $x(\text{Cr})$ in der Reihe $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_3)_3$.

8.4.2 $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$

Die Energie des Übergangs $\tilde{\nu}_1$ der Mischkristallreihe $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ liegt $600\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ tiefer als bei den Metaphosphaten. Innerhalb der Reihe wird eine leichte Absenkung der Energie $\Delta\tilde{\nu}_1 \sim -390\text{ cm}^{-1}$ mit steigendem $x(\text{Cr})$ beobachtet. Gleiches gilt für die Energie des spinverbotenen Übergangs ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$ ($\Delta\tilde{\nu} \sim -280\text{ cm}^{-1}$). Die zweite Bande zeigt zwei Komponenten $\tilde{\nu}_{2a}$ und $\tilde{\nu}_{2b}$, wobei die Schulter ($\tilde{\nu}_{2a}$) immer deutlicher hervortritt, je mehr Chrom eine Verbindung enthält. Mittels einer Gauß-Anpassung können die zwei Kurven bestimmt werden, die diese Absorptionsbande verursachen. Wie in Abbildung 8.7 zu sehen, ist die Blauverschiebung des dritten Übergangs etwas kleiner, als in der Reihe $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_3)_3$. Die Lagen aller Maxima sind in Tabelle 8.2 aufgeführt und in Abbildung 8.8 graphisch dargestellt.

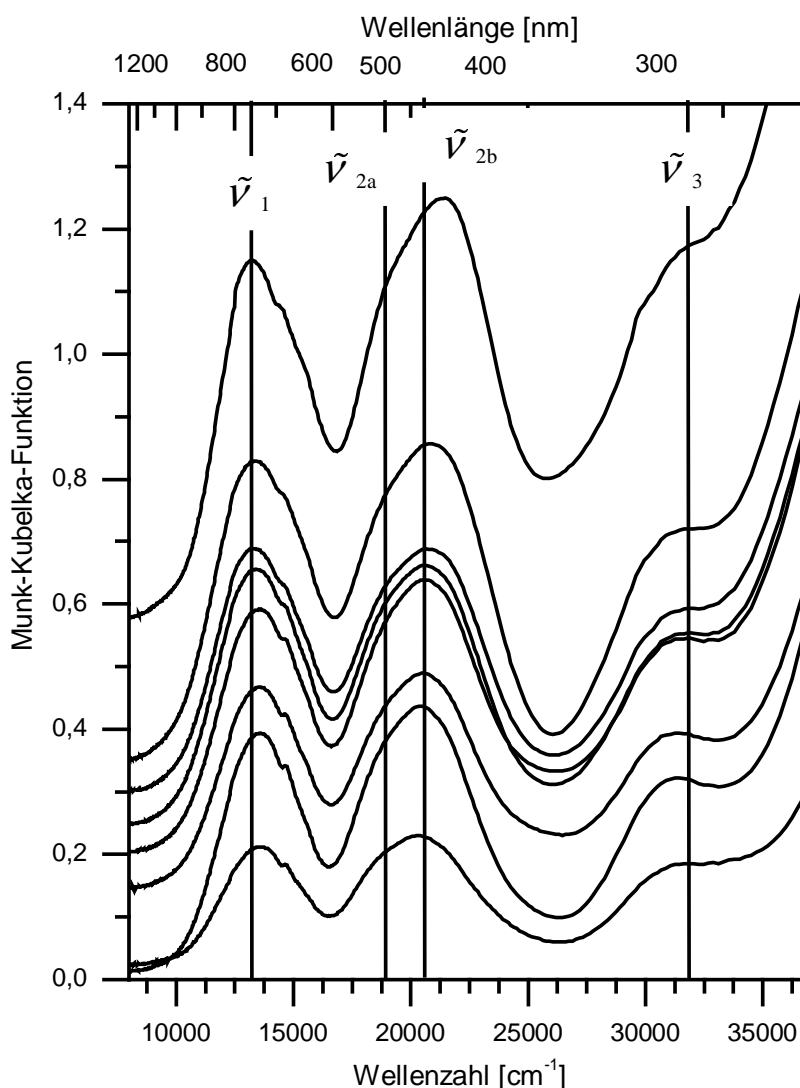


Abbildung 8.7 Pulverremissionsspektren der Mischkristallreihe $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ mit $0,1 \leq x(\text{Cr}) \leq 0,7$ und 1. Die vertikalen Linien dienen der besseren Orientierung.

Tabelle 8.2 Energien der d-d-Elektronenübergänge (Schwerpunkte) in der Serie $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$. (vgl. Abbildung 8.7). $\tilde{\nu}_1$: ${}^4\text{A}'' \rightarrow {}^4\text{A}'$, ${}^4\text{A}'$ (2x), $\tilde{\nu}^2\text{E}$: ${}^4\text{A}'' \rightarrow {}^2\text{A}''$, ${}^2\text{A}'$, $\tilde{\nu}_{2a}$: ${}^4\text{A}'' \rightarrow {}^4\text{A}''$, $\tilde{\nu}_{2b}$: ${}^4\text{A}'' \rightarrow {}^4\text{A}''$, ${}^4\text{A}'$, $\tilde{\nu}_3$: ${}^4\text{A}'' \rightarrow {}^4\text{A}''$ (2x), ${}^4\text{A}'$, ${}^4\text{A}''$.

Zusammensetzung	Absorptionsmaxima ^{b)} [cm^{-1}]				
	$\tilde{\nu}_1$	$\tilde{\nu}^2\text{E}$	$\tilde{\nu}_{2a}$	$\tilde{\nu}_{2b}$	$\tilde{\nu}_3$
$(\text{In}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	13620	14534	18900	20330	31470
$(\text{In}_{0,8}\text{Cr}_{0,2})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	13590	14534	18940	20400	31250
$(\text{In}_{0,7}\text{Cr}_{0,3})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	13550	14534	18980	20550	31440
$(\text{In}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	13550	14534	19050	20580	31850
$(\text{In}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	13400	14534	18940	20660	32050
$(\text{In}_{0,4}\text{Cr}_{0,6})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	13330	14450	18870	20740	32260
$(\text{In}_{0,3}\text{Cr}_{0,7})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	13370	14367	18940	20830	32470
$\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	13230	14254	18980	21370	32680
ΔE ^{c)}	-390	-280	~0	1040	1210

a) Termsymbole für C_s , b) Energien visuell abgeschätzt aus den Spektren in Abbildung 8.7, c) $\Delta E = \tilde{\nu}(\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3) - \tilde{\nu}((\text{In}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3)$

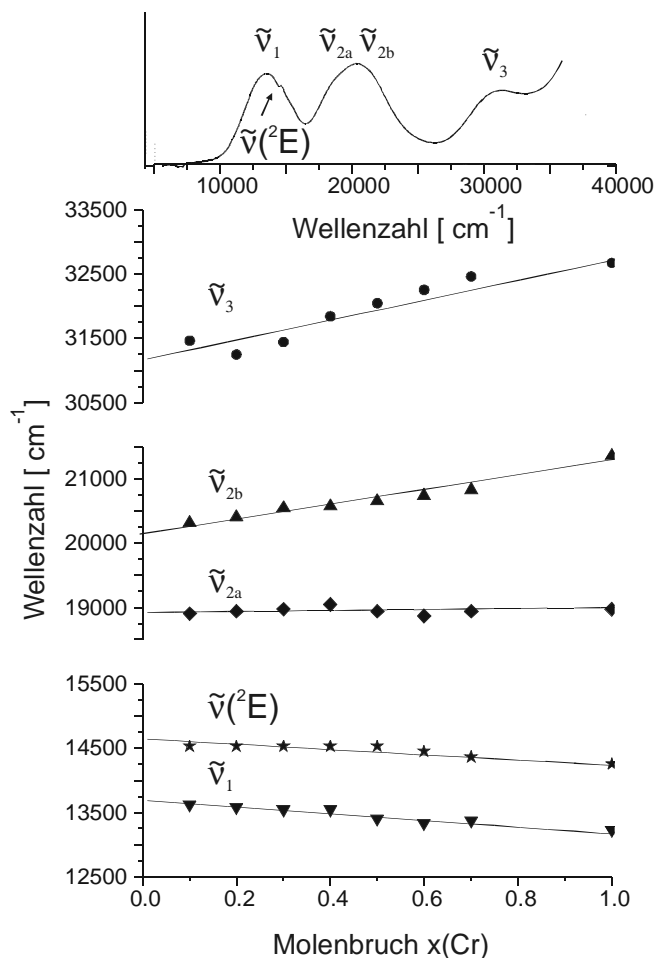


Abbildung 8.8 Variation der Energien der d-d Elektronenübergänge als Funktion von $x(\text{Cr})$ in der Reihe $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$.

8.4.3 $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4$

Wie in Abbildung 8.9 dargestellt, sind die Veränderungen der Spektren in der Serie $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4$ wesentlich ausgeprägter als in jenen der anderen chromdotierten Phosphate. Der Übergang $\tilde{\nu}_1$ (${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ für O_h) verschiebt sich innerhalb der Reihe um 1700 cm^{-1} . Als Folge der niedrigeren Symmetrie (Punktgruppe D_{2h}) des Chromophoren zeigt der Übergang $\tilde{\nu}_2$ (${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ für O_h) zwei klar voneinander getrennte Maxima ($\tilde{\nu}_{2a}$ und $\tilde{\nu}_{2b}$). Wie schon bei den Diphosphaten nimmt auch hier die Aufspaltung beider Komponenten mit $x(\text{Cr})$ zu. Der dritte Übergang kann nicht mehr deutlich beobachtet werden, da dieser im Charge-Transfer-Bereich liegt. Nur innerhalb der Serie $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4$ treten bei hohen Chromkonzentrationen zusätzliche Banden im im NIR-Bereich ($9000 - 12500\text{ cm}^{-1}$) auf. Diese können keinem d-d-Übergang von $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$ zugeordnet werden. Die energetische Lage aller Banden in Abhängigkeit von $x(\text{Cr})$ ist in Abbildung 8.10 und in Tabelle 8.3 dargestellt.

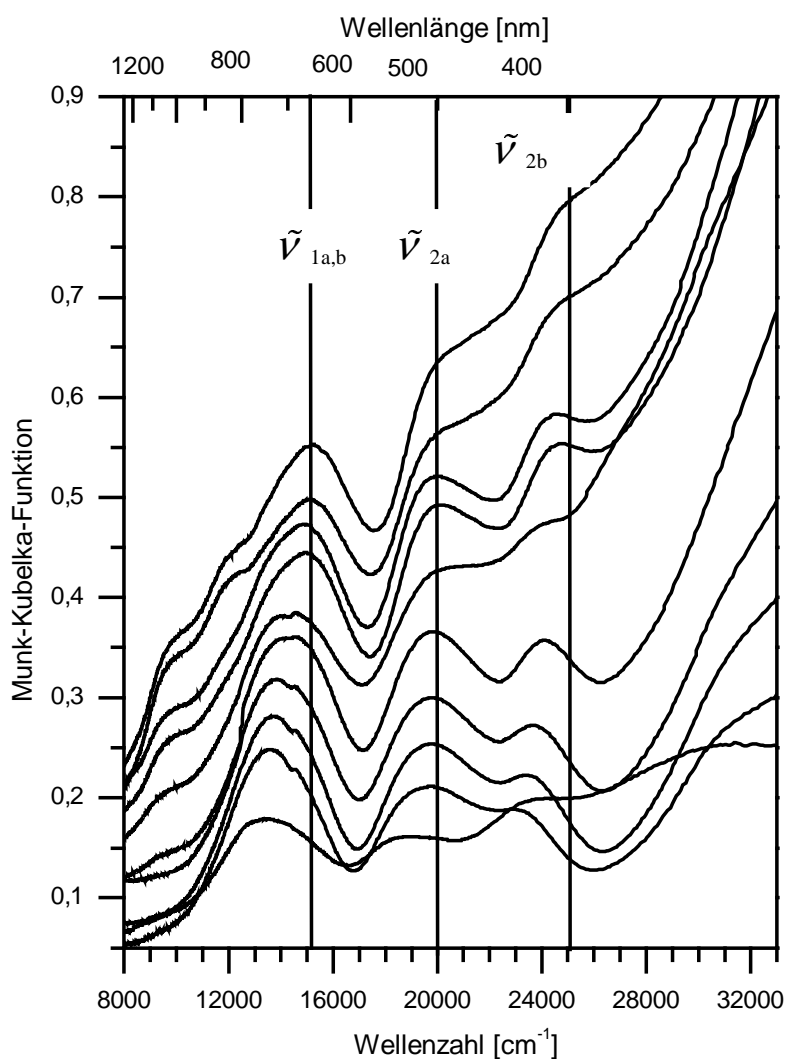


Abbildung 8.9 Pulveremissionsspektren der Mischkristallreihe $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4$ mit $0,1 \leq x(\text{Cr}) \leq 1$. Die vertikalen Linien dienen der besseren Orientierung.

Tabelle 8.3 Energien der d-d-Elektronenübergänge (Schwerpunkte) in der Serie $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4$. (vgl. Abbildung 8.9). $\tilde{\nu}_1$: ${}^4\text{B}_{1g} \rightarrow {}^4\text{E}_g$, ${}^4\text{B}_{2g}$, $\tilde{\nu}({}^2\text{E})$: ${}^4\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{A}_{1g}$, ${}^2\text{B}_{1g}$, $\tilde{\nu}_{2a}$: ${}^4\text{B}_{1g} \rightarrow {}^4\text{E}_g$, $\tilde{\nu}_{2b}$: ${}^4\text{B}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ ^{a)}.

Zusammensetzung	Absorptionsmaxima ^{b)} [cm^{-1}]			
	$\tilde{\nu}_1$	$\tilde{\nu}({}^2\text{E})$	$\tilde{\nu}_{2a}$	($\tilde{\nu}_{2b}$)
$\text{In}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{PO}_4$	13500	--	18822	22786
$\text{In}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{PO}_4$	13600	14430	19569	23310
$\text{In}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{PO}_4$	13750	14425	19686	23484
$\text{In}_{0,6}\text{Cr}_{0,4}\text{PO}_4$	13810	14409	19686	23613
$\text{In}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{PO}_4$	14370	14177	19746	23743
$\text{In}_{0,4}\text{Cr}_{0,6}\text{PO}_4$	14330	14313	19868	24053
$\text{In}_{0,3}\text{Cr}_{0,7}\text{PO}_4$	14980	--	19807	24188
$\text{In}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}\text{PO}_4$	14860	--	19991	24603
$\text{In}_{0,1}\text{Cr}_{0,9}\text{PO}_4$	15200	--	19937	24536
$\beta\text{-CrPO}_4$	15250	--	20060	24814
ΔE ^{c)}	1750	--	1240	2020

^{a)} Termsymbole für D_{4h} , ^{b)} Energien visuell abgeschätzt aus den Spektren in Abbildung 8.9, ^{c)} $\Delta E = \tilde{\nu}(\beta\text{-CrPO}_4) - \tilde{\nu}(\text{In}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{PO}_4)$.

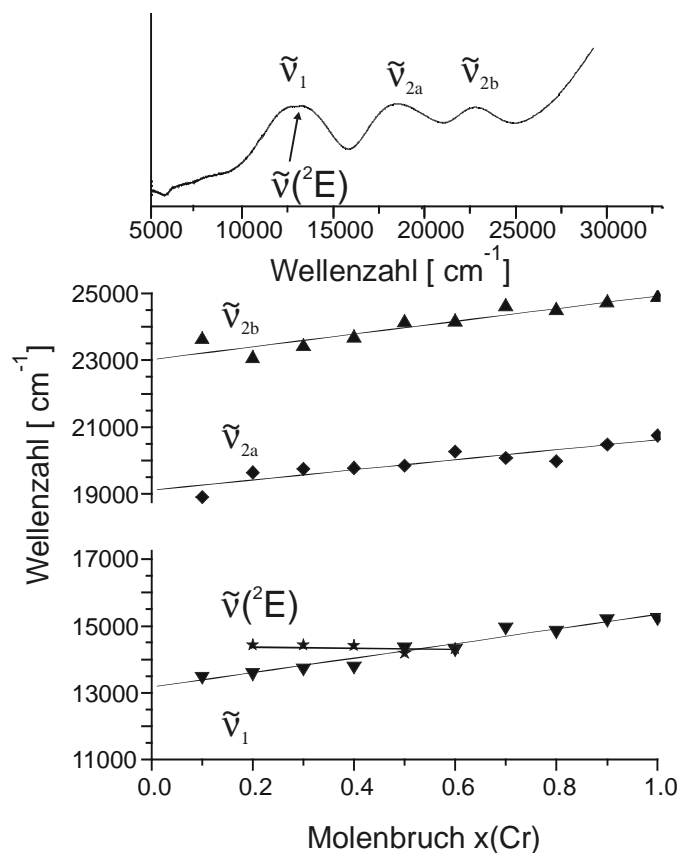


Abbildung 8.10 Variation der Energien der d-d Elektronenübergänge als Funktion von $x(\text{Cr})$ in der Reihe $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4$.

8.4.4 $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_3)_3$

Die Remissionsspektren der Mischkristallreihe $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_3)_3$ (Abbildung 8.11) zeigen zwei Absorptionsbanden $\tilde{\nu}_1$ und $\tilde{\nu}_2$, deren Energie mit wachsendem Mangangehalt deutlich ansteigt. Hierbei ist die Verschiebung des ersten Übergangs (${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{A}_{1g}$) deutlich größer, $\Delta\tilde{\nu}_1 \sim 2100 \text{ cm}^{-1}$, als die des zweiten Übergangs (${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{B}_{2g}$; $\Delta\tilde{\nu}_2 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$). Besonders deutlich wird das unterschiedliche Verhalten von $\tilde{\nu}_1$ und $\tilde{\nu}_2$ mit zunehmendem $x(\text{Mn})$ an den unterschiedlichen Steigungen der Geraden in Abbildung 8.12. Bei hohen Mangangehalten zeigt die zweite Bande $\tilde{\nu}_2$ eine deutliche Schulter ($\tilde{\nu}_{2a} {}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{B}_{2g}$; und $\tilde{\nu}_{2b} {}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{E}_g$), die mit steigendem $x(\text{Mn})$ immer deutlicher in Erscheinung tritt. Die Lage aller Absorptionsbanden in Abhängigkeit des Mangangehalts ist in Tabelle 8.4 zusammengefasst.

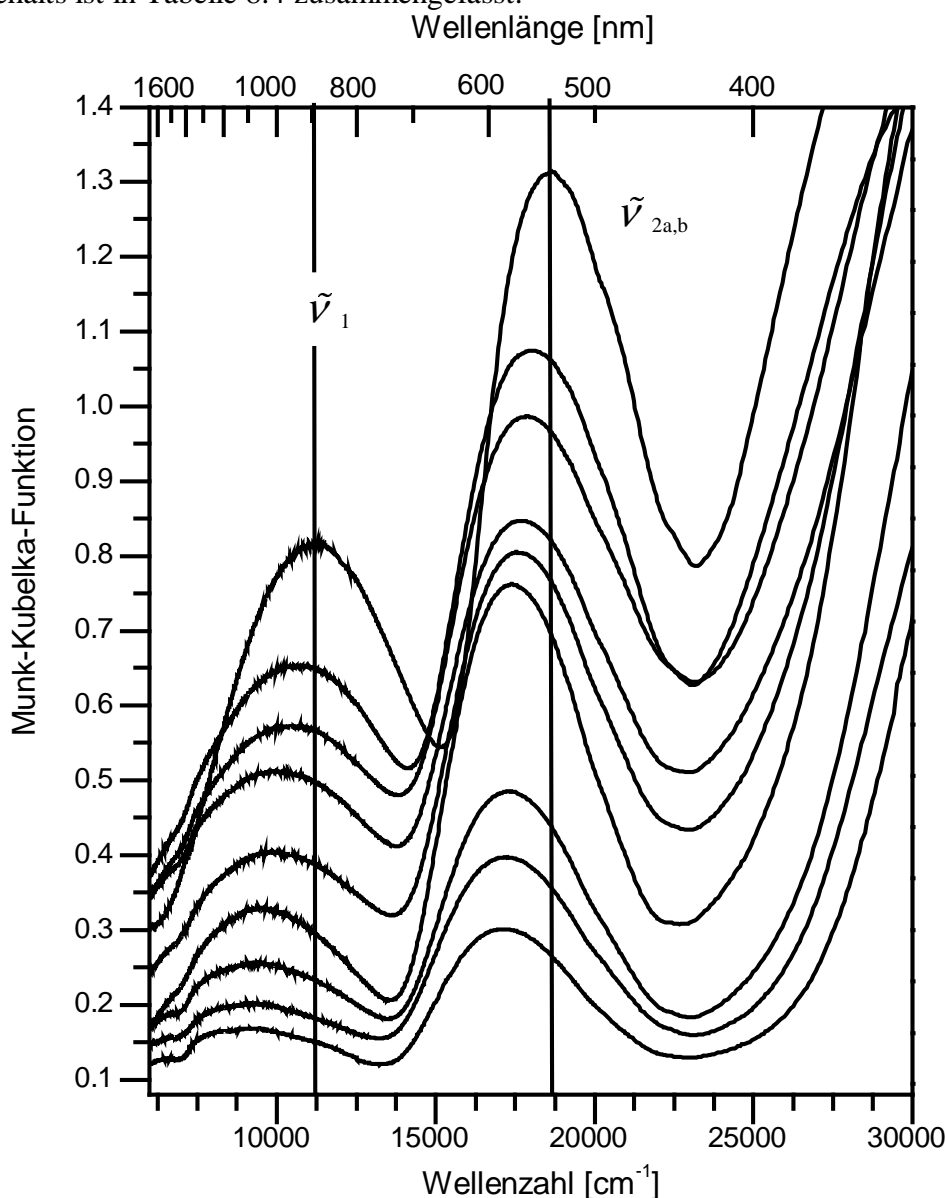


Abbildung 8.11 Pulverremissionsspektren der Mischkristallreihe $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_3)_3$ mit $0,1 \leq x(\text{Mn}) \leq 0,8$ und 1. Die vertikalen Linien dienen der besseren Orientierung.

Tabelle 8.4 Energien der d-d-Elektronenübergänge (Schwerpunkte) in der Serie $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_3)_3$ (vgl. Abbildung 8.11). $\tilde{\nu}_1$: ${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{A}_{1g}$, ${}^4\text{B}_{2g}$, $\tilde{\nu}_2$: ${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{B}_{2g}$ ^{a)}.

Zusammensetzung	Absorptionsmaxima ^{b)} [cm^{-1}]	
	$\tilde{\nu}_1$	$\tilde{\nu}_2$
$\text{In}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(\text{PO}_3)_3$	9260	17180
$\text{In}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_3)_3$	9340	17300
$\text{In}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}(\text{PO}_3)_3$	9560	17420
$\text{In}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}(\text{PO}_3)_3$	9880	17570
$\text{In}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}(\text{PO}_3)_3$	9950	17640
$\text{In}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}(\text{PO}_3)_3$	10480	17880
$\text{In}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}(\text{PO}_3)_3$	10790	18050
$\text{In}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}(\text{PO}_3)_3$	11390	18350
$\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$	11450	18870
ΔE ^{c)}	2220	1640

^{a)} Termsymbole für D_{4h} , ^{b)} Energien visuell abgeschätzt aus den Spektren in Abbildung 8.11, ^{c)} $\Delta E = \tilde{\nu} \text{Mn}(\text{PO}_3)_3 - \tilde{\nu} \text{In}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(\text{PO}_3)_3$.

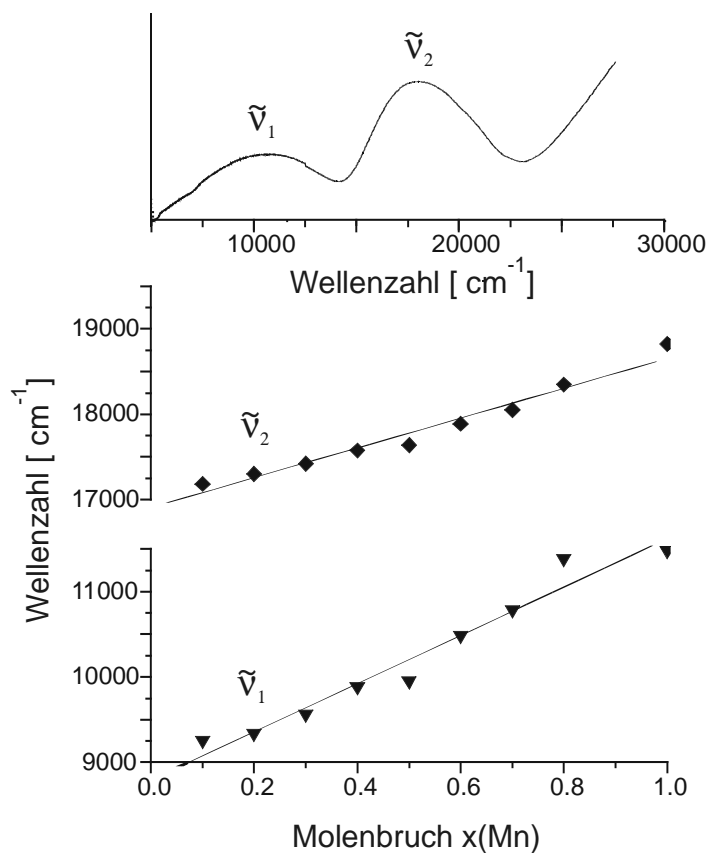


Abbildung 8.12 Variation der Energien der d-d Elektronenübergänge als Funktion von $x(\text{Mn})$ in der Reihe $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_3)_3$.

8.5 Geometrische Struktur der Chromophore

Die Modellierungen der Energien für die d-Elektronenzustände mit dem Program CAMMAG basieren auf den Kristallstrukturen der Randphasen. Soweit bekannt, werden die Strukturen der entsprechenden Chrom- oder Mangan-Verbindungen verwendet. Die geometrischen Strukturen der Chromophore der meisten Verbindungen wurden bereits in vorangegangenen Kapiteln beschrieben ($\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ [8], Abschnitt 6.7.2; $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ [148] Abschnitt 7.4; $\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ [19] Abschnitt 6.8.2), sie werden hier zum besseren Verständnis nochmals gezeigt. Die Chromophore im Chrom(III)-metaphosphat zeigt Abbildung 8.13a, jene des Mangan(III)-metaphosphats Abbildung 8.13b und ein Dimer aus $\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ist in Abbildung 8.13c dargestellt.

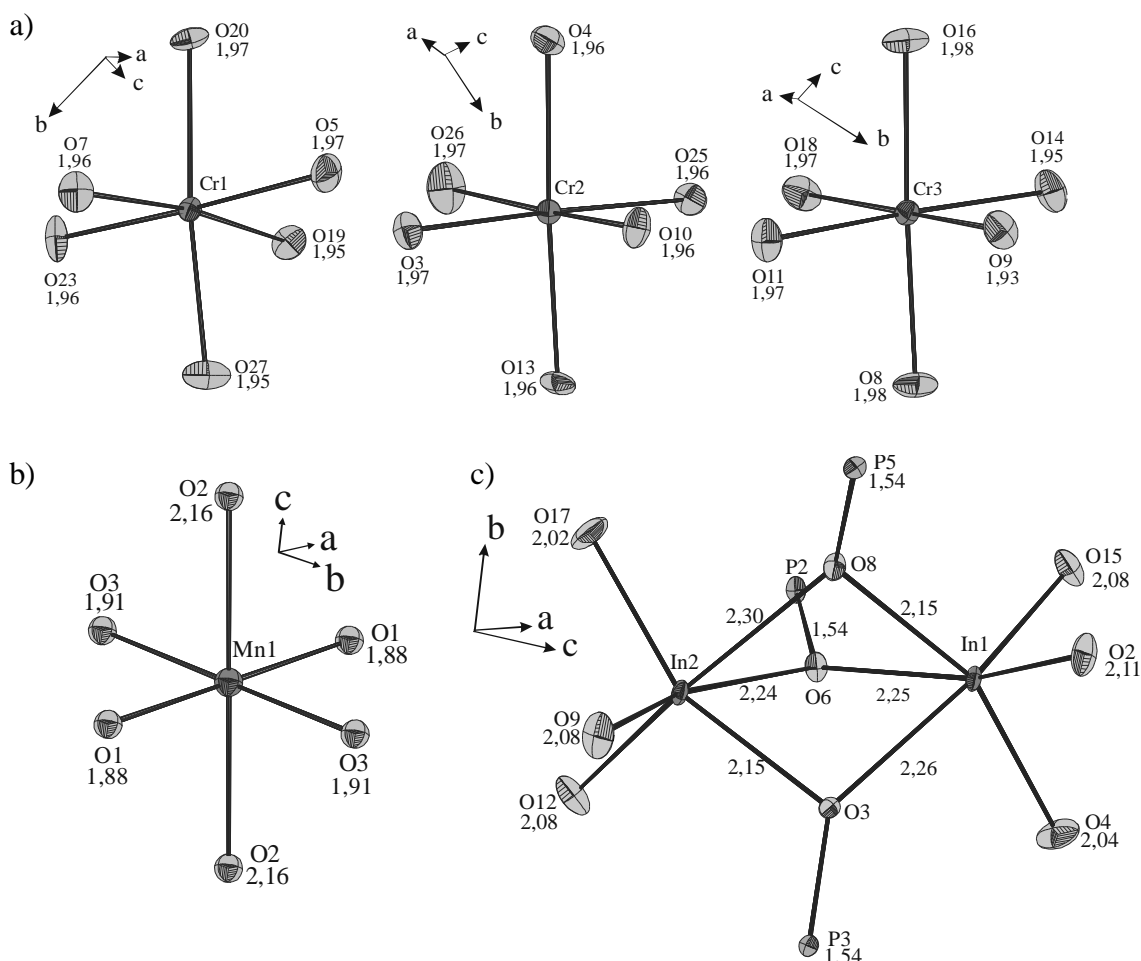


Abbildung 8.13 a) $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$, b) $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$, c) $\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$. ORTEP-Darstellung der $[\text{M}^{\text{III}}\text{O}_6]$ -Oktaeder (Abstände in Å). Dunkelgrau: Übergangsmetall, hellgrau: O. Ellipsoide mit 97% Wahrscheinlichkeit.

In β -CrPO₄ [10] treten gestauchte Oktaeder mit D_{2h} -Symmetrie auf (Abbildung 8.14). Der Abstand $d(\text{Cr}-\text{O})$ für die vier equatorialen Sauerstoffatome beträgt 2,03 Å, für die axialen Sauerstoffatome 1,93 Å. Über jeweils zwei Kanten sind die Oktaeder trans-ständig zu unendlichen Ketten verknüpft, die verbrückenden Sauerstoffatome erhalten hierdurch die Koordinationszahl $K.Z.(\text{O}^{2-}) = 3$ ($2 \times \text{Cr}^{3+} + \text{P}^{5+}$). Für die axialen Sauerstoffatome liegt die Koordinationszahl $K.Z.(\text{O}^{2-}) = 2$ (Cr^{3+} und P^{5+}) vor. Der Brückenwinkel $\angle(\text{Cr}, \text{O}, \text{Cr}) = 97,9^\circ$ ist wesentlich kleiner, als für eine sp^2 -Hybridisierung zu erwarten wäre (vgl. Abschnitt 6.4).

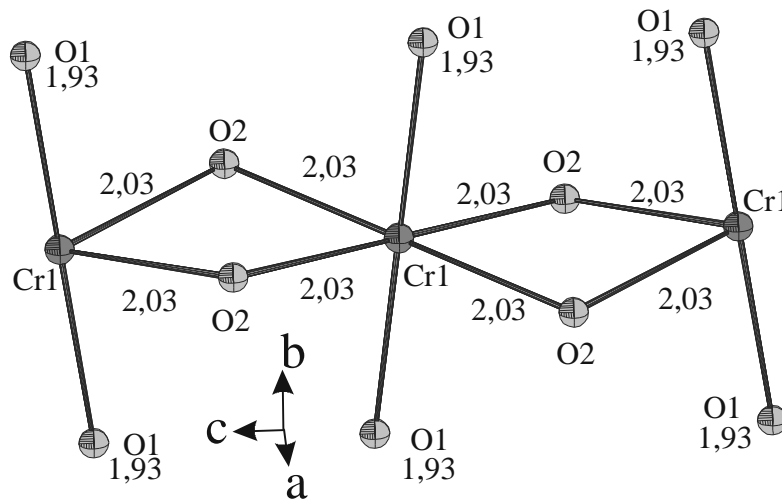


Abbildung 8.14 β -CrPO₄. ORTEP-Darstellung der [CrO₆]-Polyeder (Abstände in Å). Dunkelgrau: Cr, hellgrau: O [10]. Ellipsoide mit 97% Wahrscheinlichkeit.

8.6 AOM-Parameter

Die Modellierung der Spektren erfolgt wie schon in Abschnitt 6.5 beschrieben. Hier sollen nur noch die wichtigsten Kenndaten gezeigt werden. Die Wechselwirkung zwischen Liganden und Zentralteilchen werden in sechs σ - und zwölf π -Bindungsanteile zerlegt. Für die Energie von e_σ wird erneut die Relation $e_\sigma(\text{M}-\text{O}) \sim d(\text{M}-\text{O})^{-5}$ verwendet. Beträgt die Koordinationszahl eines Sauerstoffatoms zwei, so gilt $e_{\pi,x} = e_{\pi,y} = \frac{1}{4}e_\sigma$. Spektren von Verbindungen, die Sauerstoffatome mit einer höheren Koordinationszahl als zwei enthalten, werden unter Berücksichtigung anisotroper p-Wechselwirkungen zwischen Zentralteilchen und Ligand angepasst. Das bedeutet, dass nicht mehr zwangsläufig gilt $e_{\pi,x} = e_{\pi,y}$. Die Racah-Parameter B, C und die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ξ werden von Figgis [11] übernommen (vgl. Tabelle 6.1). Während der Anpassung wird B reduziert und das Verhältnis C/B beibehalten. Die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ξ wird analog zu B reduziert. Zur Berechnung der Übergänge wurde das Computerprogramm CAMMAG (PC-Version 4.0) [15, 16] in einer modifizierten Version [34] verwendet. Zur Berücksichtigung des ds-mixing bei der Modellierung der Mischkristalle $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_3)_3$ wird der Parameter e_{ds} [34] zugelassen.

8.7 Modellierungen

Die AOM-Rechnungen wurden jeweils für die Zusammensetzungen $x(\text{Cr/Mn}) = 1, 0,8, 0,5$ und $0,2$ durchgeführt. Die Ergebnisse der AOM-Anpassungen für die d-d-Elektronenübergänge der Einkristallspektren wurden für die Remissionsspektren der reinen Übergangsmetallphosphate übernommen (vgl. Kapitel 6 und 7). Die Verschiebungen der Banden der Mischkristalle wurden durch Variation der AOM-Parameter $e_{\sigma_{\max}}$, B , und des Verhältnisses $e_{\pi,x}/e_{\pi,y}$ (für die verbrückenden Sauerstoffatome) angepasst.

Alle Spektren der Mischkristallreihe $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_3)_3$ konnten mit isotropen π -Wechselwirkungen, $e_{\pi,x} = e_{\pi,y} = \frac{1}{4}e_{\sigma}$, angepasst werden. Für reines Chrom(III)-metaphosphat wurden die AOM-Ergebnisse der Einkristallspektren übernommen ($B = 783 \text{ cm}^{-1}$ ($\beta = 0,84$); $e_{\sigma_{\max}} = 8300 \text{ cm}^{-1}$). Wie Abbildung 8.6 zeigt, steigen die Energien der spinerlaubten Übergänge mit $x(\text{Cr})$, wohingegen die Lage des spinverbotenen Übergangs konstant bleibt. Dies lässt vermuten, dass Δ und damit auch $e_{\sigma_{\max}}$ innerhalb der Serie abfallen und B nicht variiert werden muss. Tatsächlich können die Spektren durch eine geringe Reduktion von $e_{\sigma_{\max}}$ (von 8300 cm^{-1} auf 7900 cm^{-1}) unter Beibehaltung von $B = 783 \text{ cm}^{-1}$ sehr gut angepasst werden. Abbildung 8.15 vergleicht die berechneten und beobachteten Spektren von $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_3)_3$ für $x = 1, 0,8, 0,5$ und $0,2$.

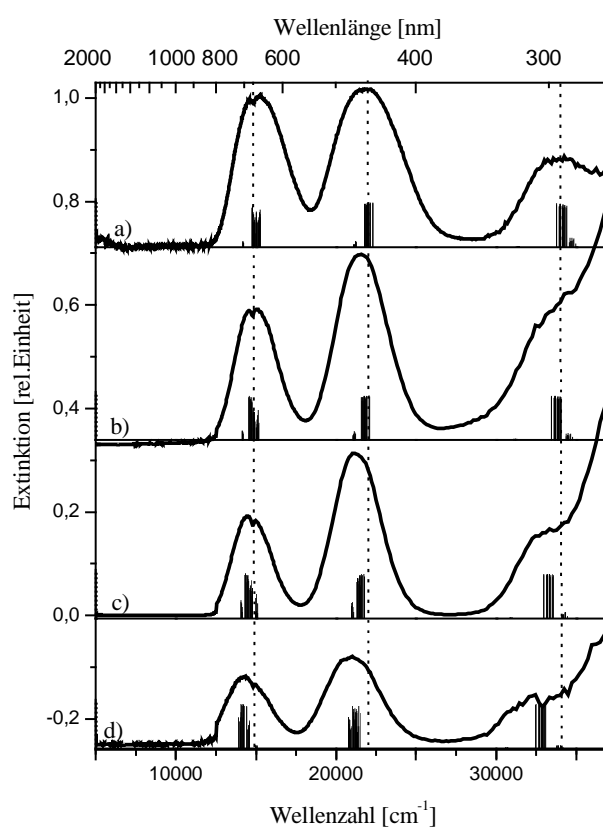


Abbildung 8.15 Pulverremissionsspektren und modellierte Übergänge für a) $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ ($B = 783 \text{ cm}^{-1}$; $e_{\sigma_{\max}} = 8300 \text{ cm}^{-1}$), b) $\text{In}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}(\text{PO}_3)_3$ ($B = 783 \text{ cm}^{-1}$; $e_{\sigma_{\max}} = 8200 \text{ cm}^{-1}$), c) $\text{In}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}(\text{PO}_3)_3$ ($B = 783 \text{ cm}^{-1}$; $e_{\sigma_{\max}} = 8050 \text{ cm}^{-1}$), d) $\text{In}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}(\text{PO}_3)_3$ ($B = 783 \text{ cm}^{-1}$; $e_{\sigma_{\max}} = 7900 \text{ cm}^{-1}$).

Wie schon die Anpassungen der Einkristallspektren von $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ zeigen, ist hier ein Abgleich der Energien von berechneten und beobachteten d-Elektronenzuständen mit isotropen π -Wechselwirkungen nicht möglich. Für die Anpassungsrechnungen werden für reines Chrom(III)-diphosphat die Ergebnisse der Einkristalluntersuchungen ($B = 746 \text{ cm}^{-1}$ ($\beta = 0,80$); $e_{\sigma,\text{max}} = 8400 \text{ cm}^{-1}$; $e_{\pi,x} = 0,05e_{\pi,y}$) übernommen. Die Energie des Übergangs $\tilde{\nu}_1$ sinkt leicht mit $x(\text{Cr})$, dies kann durch eine geringe Vergrößerung von $e_{\sigma,\text{max}}$ angepasst werden. Der Anstieg der Energie des spinverbotenen Übergangs (${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$, für O_h) wird durch eine minimale Vergrößerung von B berücksichtigt (746 auf 755 cm^{-1}). In Abbildung 8.8 ist zu erkennen, dass die Energiedifferenz zwischen $\tilde{\nu}_{2a}$ (${}^4\text{A}'' \rightarrow {}^4\text{A}''$; für C_s) und $\tilde{\nu}_{2b}$ (${}^4\text{A}'' \rightarrow {}^4\text{A}''$ und ${}^4\text{A}'' \rightarrow {}^4\text{A}'$; für C_s) mit steigendem Indiumgehalt abnimmt. Dieser Trend kann mit einer Verringerung der Anisotropie in den π -Wechselwirkungen der verbrückenden Sauerstoffatome modelliert werden. $E_{\pi,x}$ steigt von $0,05e_{\pi,y}$ auf $0,8e_{\pi,y}$. Die Ergebnisse der Modellierungen sind in Abbildung 8.16 zusammengefasst.

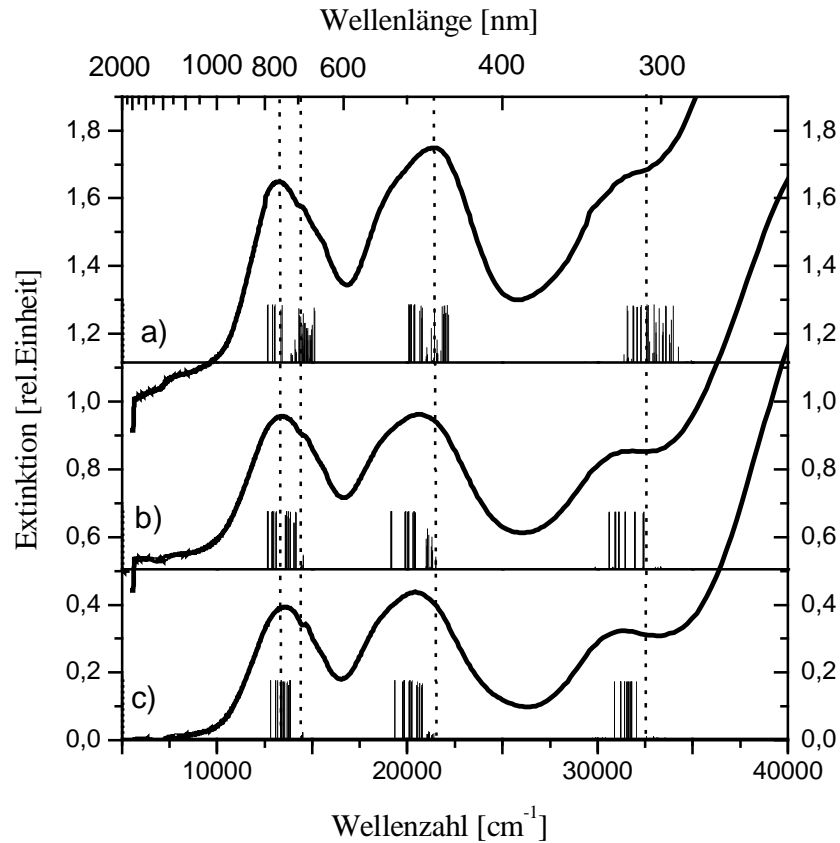


Abbildung 8.16 Pulverremissionsspektren und modellierte Übergänge für a) $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ($B = 746 \text{ cm}^{-1}$; $e_{\sigma,\text{max}} = 8400 \text{ cm}^{-1}$; $e_{\pi,x} = 0,05e_{\pi,y}$), b) $(\text{In}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ($B = 755 \text{ cm}^{-1}$; $e_{\sigma,\text{max}} = 8600 \text{ cm}^{-1}$; $e_{\pi,x} = 0,5e_{\pi,y}$), c) $(\text{In}_{0,8}\text{Cr}_{0,2})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ($B = 755 \text{ cm}^{-1}$; $e_{\sigma,\text{max}} = 8700 \text{ cm}^{-1}$; $e_{\pi,x} = 0,8e_{\pi,y}$).

Das Spektrum von $\text{In}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{PO}_4$ (Kurve d) in Abbildung 8.17) zeigt vier deutlich voneinander getrennte Banden. Die Form der zweiten und dritten Bande legt nahe, dass zwischen beiden eine weitere Absorptionsbande liegt. Tatsächlich kann diese über einen Gauß-Fit ermittelt werden. Da hierdurch mehr Banden für eine Berechnung vorliegen, beginnt die Anpassung dieser Serie mit der Chromkonzentration $x = 0,2$. Mit $e_{\sigma,\text{max}} = 8000 \text{ cm}^{-1}$ für den kürzesten Abstand $d(\text{Cr-O}) = 1,93 \text{ \AA}$ und $B = 709 \text{ cm}^{-1}$ kann das Spektrum zwar angepasst werden, ein genauer Fit ist aber nur mit einer Reduktion der π -Wechselwirkungen möglich ($e_{\pi,x} = 0,8e_{\pi,y}$). Insbesondere die drei Komponenten (${}^4\text{A}_g \rightarrow {}^4\text{B}_{3g}$, ${}^4\text{A}_g \rightarrow {}^4\text{B}_{2g}$, ${}^4\text{A}_g \rightarrow {}^4\text{B}_{1g}$; für D_{2h}) stimmen gut mit den berechneten Übergängen überein. Mit steigender Chromdotierung steigt die Energiedifferenz zwischen $\tilde{\nu}_{2a}$ und $\tilde{\nu}_{2b}$ (Abbildung 8.10). Dies kann durch einen Anstieg der π -Anisotropie bis zu $e_{\pi,x} = 0,3e_{\pi,y}$ für $\beta\text{-CrPO}_4$, reproduziert werden. Mit einer Erhöhung von $e_{\sigma,\text{max}}$ (8000 cm^{-1} auf 8200 cm^{-1}) kann die Verschiebung zu höheren Wellenzahlen des gesamten Spektrums mit steigendem $x(\text{Cr})$ gut beschrieben werden. Abbildung 8.17 zeigt die berechneten und gemessenen Übergänge für $x = 0,2, 0,5, 0,8, 1,0$.

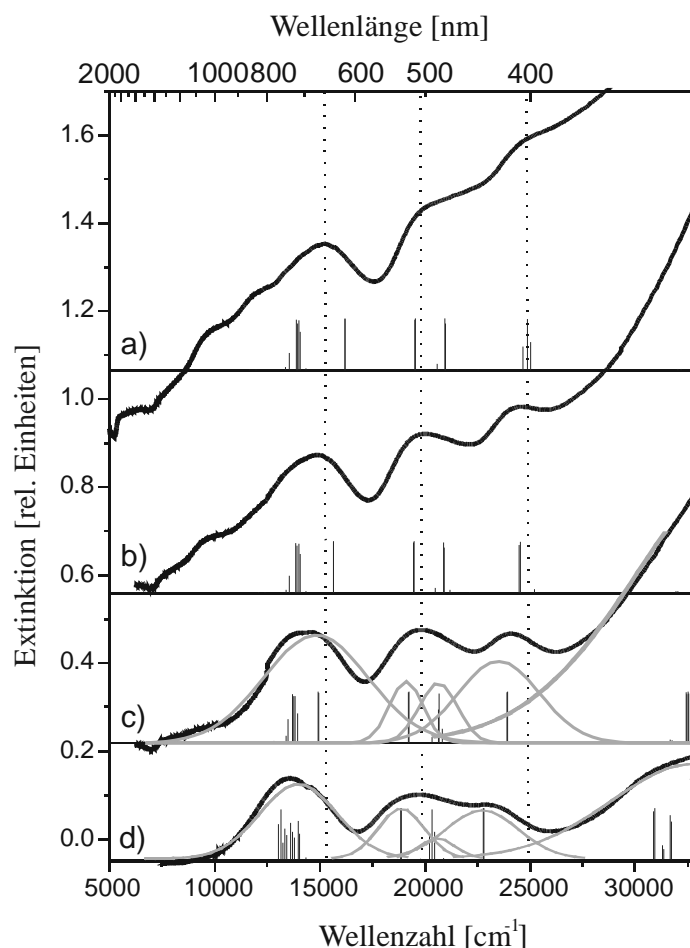


Abbildung 8.17 Pulverremissionsspektren (schwarz), Komponenten aus dem Gauß-Fit (grau) und modellierte Übergänge a) $\beta\text{-CrPO}_4$ ($B = 709 \text{ cm}^{-1}$; $e_{\sigma,\text{max}} = 8200 \text{ cm}^{-1}$; $e_{\pi,x} = 0,3e_{\pi,y}$), b) $\text{In}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{PO}_4$ ($B = 709 \text{ cm}^{-1}$; $e_{\sigma,\text{max}} = 8200 \text{ cm}^{-1}$; $e_{\pi,x} = 0,4e_{\pi,y}$), c) $\text{In}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{PO}_4$ ($B = 709 \text{ cm}^{-1}$; $e_{\sigma,\text{max}} = 8100 \text{ cm}^{-1}$; $e_{\pi,x} = 0,5e_{\pi,y}$), d) $\text{In}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{PO}_4$ ($B = 709 \text{ cm}^{-1}$; $e_{\sigma,\text{max}} = 8000 \text{ cm}^{-1}$; $e_{\pi,x} = 0,75e_{\pi,y}$).

Für die Spektren von $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_3)_3$ wird die Anpassung wie folgt modifiziert, die Parameter $B = 769 \text{ cm}^{-1}$ ($\beta = 0,81$) und $e_{\text{ds}} = 576 \text{ cm}^{-1}$ werden aus der Modellierung des Einkristallspektrums übernommen (Kapitel 7). Weiterhin werden für die radiale Verzerrung nur noch zwei verschiedene Abstände $d(\text{Mn-O})_{\text{ax}}$ und $d(\text{Mn-O})_{\text{eq}}$ verwendet, deren Werte für e_{σ} unabhängig voneinander variiert werden. In der Serie $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_3)_3$ verringert sich die Energie der Absorptionsbanden mit abnehmendem Mangangehalt, wohingegen die Energiedifferenz $\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1$ ansteigt. Dieses Verhalten kann mit einer Verringerung von $e_{\sigma,\text{eq}}$ (9200 cm^{-1} auf 8600 cm^{-1}) bei simultanem Anheben von $e_{\sigma,\text{ax}}$ (4800 cm^{-1} auf 5200 cm^{-1}) gut reproduziert werden. Ein anderer Ansatz zeigt, dass die Variation innerhalb der Serie auch mit einer Veränderung des Parameters e_{ds} (576 cm^{-1} auf 270 cm^{-1}) und einer Reduktion von $e_{\sigma,\text{max}}$ (9600 cm^{-1} auf 9000 cm^{-1}) angepasst werden kann. Für alle Rechnungen wurde $e_{\pi,x} = e_{\pi,y} = 1/4e_{\sigma}$ verwendet. Die Ergebnisse der Rechnungen im Vergleich zu den Messungen für $x = 0,2, 0,5, 0,8, 1,0$ zeigt Abbildung 8.18. In Tabelle 8.5 sind die Ergebnisse aller AOM-Rechnungen zusammengefasst.

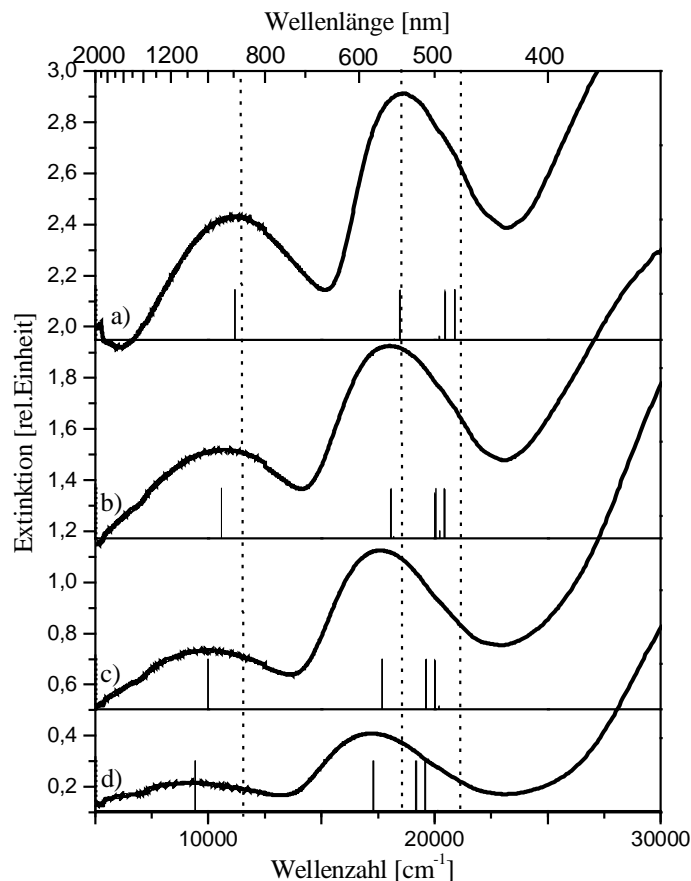


Abbildung 8.18 Pulverremissionsspektren und modellierte Übergänge a) $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ ($e_{\sigma,\text{eq}}/e_{\sigma,\text{ax}}$ $9200/4800 \text{ cm}^{-1}$), b) $\text{In}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}(\text{PO}_3)_3$ ($e_{\sigma,\text{eq}}/e_{\sigma,\text{ax}}$ $9000/4900 \text{ cm}^{-1}$), c) $\text{In}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}(\text{PO}_3)_3$ ($e_{\sigma,\text{eq}}/e_{\sigma,\text{ax}}$ $8800/5100 \text{ cm}^{-1}$), d) $\text{In}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_3)_3$ ($e_{\sigma,\text{eq}}/e_{\sigma,\text{ax}}$ $8600/5200 \text{ cm}^{-1}$); für alle wurde verwendet $B = 769 \text{ cm}^{-1}$ und $e_{\text{ds}} = 576 \text{ cm}^{-1}$.

Tabelle 8.5 AOM-Parameter und Bindungssituation der Kationen Cr^{3+} und Mn^{3+} in den verschiedenen Mischkristallreihen.

Verbindung	Bindungsstatus von (O^{2-})	$e_{\sigma, \max}$ [cm^{-1}]	$e_{\pi, x} / e_{\pi, y}$	B^a [cm^{-1}]	e_{ds} [cm^{-1}]
$\text{In}_0\text{Cr}_1(\text{PO}_3)_3$	6 endständige	8300	1	783	
$\text{In}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}(\text{PO}_3)_3$	$1,93 \leq d(\text{M-O}) \leq 1,98 \text{ \AA}$	8200	1	783	
$\text{In}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}(\text{PO}_3)_3$		8050	1	783	
$\text{In}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}(\text{PO}_3)_3$		7900	1	783	
$(\text{In}_0\text{Cr}_1)_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	3 verbrückende $2,02 \leq d(\text{M-O}) \leq 2,10 \text{ \AA}$	8400	0,05	746	
$(\text{In}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$		8600	0,5	755	
$(\text{In}_{0,8}\text{Cr}_{0,2})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	3 endständige $2,18 \leq d(\text{M-O}) \leq 2,30 \text{ \AA}$	8700	0,8	755	
$\text{In}_0\text{Cr}_1\text{PO}_4$	4 verbrückende $2,03 \text{ \AA}$	8200	0,3	709	
$\text{In}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}\text{PO}_4$		8200	0,4	709	
$\text{In}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{PO}_4$	2 endständige $1,93 \text{ \AA}$	8100	0,5	709	
$\text{In}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{PO}_4$		8000	0,75	709	
$\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$	6 endständige $1,88 \text{ \AA}, 1,91 \text{ \AA}, 2,16 \text{ \AA}$	9600, 8822, 4809	1	769	576
$\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$	berechnet mit 4 kurzen und 2 langen Abständen	9200, 4800	1	769	576
$\text{In}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}(\text{PO}_3)_3$	$d(\text{Mn-O})$	9000, 4900	1	769	576
$\text{In}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}(\text{PO}_3)_3$		8800, 5100	1	769	576
$\text{In}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_3)_3$		8600, 5200	1	769	576

^{a)} $B_0(\text{Cr}^{3+}) = 933 \text{ cm}^{-1}$, $B_0(\text{Mn}^{3+}) = 950 \text{ cm}^{-1}$ und $C_0/B_0 = 4,0$ für Cr^{3+} und $4,3$ für Mn^{3+} ; ξ wurde entsprechend B reduziert ($\xi_0(\text{Cr}^{3+}) = 275 \text{ cm}^{-1}$, ($\xi_0(\text{Mn}^{3+}) = 355 \text{ cm}^{-1}$) [11].

8.8 Diskussion

Für die Indium und Chrom enthaltenden Meta- und Orthophosphate konnte durchgängige Mischbarkeit, mit Vegard-Verhalten der Gitterkonstanten, beobachtet werden. In der Serie $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{PO}_4$ führt die Substitution von In^{3+} durch das kleinere Cr^{3+} zu einer vier- bis fünfmal stärkeren Verkürzung der c-Achse der orthorhombischen Elementarzelle relativ zur a- und b-Achse (Abbildung 8.1). Dieses Verhalten kann anhand der Kristallstruktur von $\beta\text{-CrPO}_4$, in der Oktaederketten entlang der c-Achse auftreten, erklärt werden (Abbildung 8.14). Eine Abnahme der Abstände, verursacht durch ein kleineres Kation, wirkt sich wesentlich stärker auf die Abstände innerhalb der Oktaederketten aus, als auf die Abstände zwischen diesen. Mischkristalle von $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ bilden sich bis $x \leq 0,7$. Bei höheren Substitutionsgraden bildet sich $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ mit der Struktur von $\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ [157] neben $(\text{In}_{0,3}\text{Cr}_{0,7})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$. Auch ein geringfügiger Einbau von Indium in $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ist zu beobachten. Das Auftreten einer Mischungslücke ist wegen der nahen Verwandtschaft beider Strukturen bemerkenswert. Bis zu 80 mol% $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ kann in $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ eingebaut werden. Für $0,80 \leq x(\text{Mn}) \leq 1,00$ existiert eine Zweiphasenregion, in der $\text{In}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}(\text{PO}_3)_3$ und $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ nebeneinander auftreten. Hier geben die Pulverdiffraktogramme keinen Hinweis auf einen Einbau von Indium in das Mangan(III)-metaphosphat.

Mit Hilfe der AOM-Rechnungen können sowohl die Spektren der Mischkristalle wie auch der reinen Chrom/Manganphosphate sehr gut wiedergegeben werden. Die Größe der Bandenaufspaltung kann mit der geometrischen Verzerrung der $[\text{MO}_6]$ -Polyeder korreliert werden. Es zeigte sich auch, dass die Aufspaltung deutlich mit der Variation der d-p- π -Wechselwirkung zusammenhängt.

Im Gegensatz zu den Reihen $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_3)_3$ und $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{PO}_4$, in denen die Lage des spinverbotenen Übergangs $\tilde{\nu}({}^2\text{E})$ konstant bleibt, wird in den gemischten Diphosphaten $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ eine Verringerung von $\tilde{\nu}({}^2\text{E})$ mit wachsendem Chromgehalt beobachtet. Dies stimmt mit den Ergebnissen für die Mischkristalle $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ überein [5]. In beiden Fällen treten flächenverknüpfte Oktaederpaare $[\text{M}_2\text{O}_9]$ auf. Durch eine Elektronendelokalisierung zwischen den benachbarten Cr^{3+} -Ionen kommt es mit steigendem Chromgehalt zu einer Reduktion der interelektronischen Abstoßung und damit zu einer Absenkung des Racah-Parameters B von 755 auf 746 cm^{-1} . Die Kristallstrukturen der beiden anderen Serien geben keinerlei Anlass für eine Annahme von Cr^{3+} - Cr^{3+} Wechselwirkungen. Des weiteren soll noch erwähnt werden, dass der Dip, der durch Fano-Antiresonanz hervorgerufen wird, in der Reihe $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_3)_3$ am deutlichstem ausgeprägt ist.

Die Ligandenfeldaufspaltung Δ wächst mit steigendem Übergangsmetallgehalt in den Mischkristallreihen $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_3)_3$, $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_3)_3$, und $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{PO}_4$. Als naheliegendste Erklärung für die Zunahme könnten geringfügig kürzere Abstände $d(\text{Cr}-\text{O})$ bzw. $d(\text{Mn}-\text{O})$ in den indiumärmeren Mischkristallen herrangezogen werden.

Zieht man aber in Betracht, dass Δ für die Diphosphate mit steigendem Chromgehalt sogar sinkt, scheint diese Erklärung nicht ausreichend. Für die Serie $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ kann ein Rückgang von Δ mit reguläreren Oktaedern $[\text{CrO}_6]$ in den Dimeren $[\text{Cr}_2\text{O}_9]$ als in $[\text{CrInO}_9]$ -Einheiten begründet werden. Anziehende Wechselwirkungen zwischen den Chromatomen sollten zu weniger verzerrten $[\text{CrO}_6]$ -Oktaedern führen. Diese Annahme bestätigt sich bei einem Vergleich der Abstände $d(\text{M}-\text{M})$ und $d(\text{M}-\text{O})$ in den Verbindungen M_2O_3 ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) mit Korund-Struktur. Hier tritt, wie schon von Reinen beschrieben [5], für die Chromverbindung eine deutlich geringere Verzerrung der $[\text{M}_2\text{O}_9]$ -Einheiten auf. Als Konsequenz hieraus werden die Oktaeder mit steigender Konzentration an Chrom deutlich regulärer und die Ligandenfeldaufspaltung sinkt entsprechend. Trotz der geringeren geometrischen Deformation der $[\text{CrO}_6]$ -Oktaeder bei höherem Chromgehalt zeigt sich eine stärkere Aufspaltung von $\tilde{\nu}_2$ mit steigendem $x(\text{Cr})$, wodurch eine deutliche Symmetrierniedrigung angezeigt wird. Dies kann mit wachsender π -Anisotropie für die verbrückenden Sauerstoffatome begründet werden. Entsprechende AOM-Rechnungen ergeben eine gute Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten d-d-Elektronenübergänge. In der Reihe $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ scheinen also die Verringerung der geometrischen Verzerrung und die steigende Anisotropie der π -Wechselwirkungen gegenläufige, sich teilweise kompensierende Effekte, darzustellen. Dieser Ausgleich tritt in der Reihe $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{PO}_4$ nicht auf (keine Cr^{3+} - Cr^{3+} Wechselwirkungen). Hier führt die steigende π -Anisotropie mit steigendem $x(\text{Cr})$ zu einer wachsenden Aufspaltung von $\tilde{\nu}_2$ und gleichzeitig auch zu höheren Werten von $\tilde{\nu}_1$.

Die geringe Blauverschiebung der Absorptionsbanden von $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_3)_3$ mit wachsendem x kann in den AOM-Rechnungen mit einer Zunahme von $e_{\sigma, \text{max}}(\text{Cr}-\text{O})$ von 7900 cm^{-1} auf 8300 cm^{-1} wiedergegeben werden. Unter der Annahme, dass die Veränderung von e_{σ} ausschließlich auf eine Verringerung von $d(\text{M}-\text{O})$ zurückzuführen ist, ergibt sich mit der Beziehung $e_{\sigma}(\text{M}-\text{O}) \sim d(\text{M}-\text{O})^{-5}$ eine Veränderung der Bindungslängen zwischen reinem $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ und $\text{In}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}(\text{PO}_3)_3$ von nur $0,01 \text{ \AA}$. Die Chromophore $[\text{CrO}_6]$ in $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ und wasserfreiem Chrom(III)-sulfat $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ [139] sind beinahe identisch und zeigen dieselben mittleren Bindungslängen $d(\text{Cr}-\text{O})$. Überraschenderweise zeigen sie trotzdem deutliche Unterschiede in der Ligandenfeldaufspaltung ($\Delta(\text{Cr}(\text{PO}_3)_3) = 15300 \text{ cm}^{-1}$; $\Delta(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) = 14500 \text{ cm}^{-1}$ [140]). Daraus ergibt sich, dass selbst bei gleichen Bindungslängen die e_{σ} -Werte durch die nächsten Nachbarn stark beeinflusst werden können. Aus den genannten Gründen scheint ein induktiver Effekt der In^{3+} -Ionen für die Variationen in den Spektren der Serie $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_3)_3$ verantwortlich zu sein.

Mangan(III)-Ionen zeigen bei einem ideal oktaedrischem Ligandenfeld nur einen spinerlaubten Übergang (${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$). Allerdings treten bei d^4 -Übergangsmetallionen häufig sogenannte Jahn-Teller-Verzerrungen auf, wodurch sich die Zahl der möglichen Übergänge erhöht. In allen Spektren der Serie $In_{1-x}Mn_x(PO_3)_3$, sind zwei Übergänge deutlich zu erkennen ($\tilde{\nu}_1: {}^5B_{1g} \rightarrow {}^5A_{1g}$ und $\tilde{\nu}_2: {}^5B_{1g} \rightarrow {}^5B_{2g}$). Nur für hohe Mangangehalte tritt im zweiten Übergang eine Schulter auf (${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5E_g$). Die Termsymbole beziehen sich auf D_{4h} -Symmetrie. Berechnet man die Ligandenfeldaufspaltung ($\Delta = \tilde{\nu}_2 - \frac{1}{2}\tilde{\nu}_1$, Abschnitt Gleichung 7.1) von $In_{0,9}Mn_{0,1}(PO_3)_3$ (12550 cm^{-1}) und $Mn(PO_3)_3$ (13100 cm^{-1}), erkennt man, wie schon in der Serie $In_{1-x}Cr_x(PO_3)_3$, ein Absinken der Ligandenfeldaufspaltung mit dem Indiumgehalt. Ein induktiver Effekt der In^{3+} -Ionen ist demnach auch in dieser Mischkristallreihe zu beobachten.

Die starke Änderung der Farbe, von hellblau nach violett, wird durch die Verschiebung der zweiten Absorptionsbande (17200 auf 18800 cm^{-1}) hervorgerufen. Die Verschiebung der ersten Bande ($\Delta\tilde{\nu}_1 \sim 2220 \text{ cm}^{-1}$) ist die stärkste innerhalb aller Mischkristallreihen. Hierdurch wird auch eine Verringerung der Energiedifferenz ($\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1$) mit steigendem Mangangehalt hervorgerufen. Diese Modifikationen in den Spektren können mit einer wachsenden radialen Verzerrung, und nicht mit einer isotropen Aufweitung der $[MnO_6]$ -Chromophore durch eine Umgebung von größeren Ionen erklärt werden. Da $In(PO_3)_3$ nur leicht verzerrte Oktaeder enthält, sind bei kleinen Mangankonzentrationen auch die Polyeder $[MnO_6]$ nur leicht verzerrt. Erhöht sich die Mangankonzentration, treten immer mehr elongierte Oktaeder auf. Hierdurch entstehen in der Struktur neue Freiräume, in die nun benachbarte Oktaeder vordringen können. Somit ergibt sich die Möglichkeit zu einer stärkeren Verzerrung. Dies kann als Kooperativer Jahn-Teller Effekt [148] bezeichnet werden und erklärt die steigende Elongation mit steigendem $x(Mn)$. Dieses Verhalten kann auch durch AOM-Rechnungen reproduziert werden. Verwendet man nur zwei unterschiedliche e_σ für zwei verschiedene Abstände $d(Mn-O)$ (vier kurze, zwei lange), bei Verwendung der Racah-Parameter und des Parameters e_{ds} aus der Modellierung des Einkristallspektrums von $Mn(PO_3)_3$, können die Spektren mit einer sinkenden Energiedifferenz zwischen $e_{\sigma,ax}$ und $e_{\sigma,eq}$ sehr gut wiedergegeben werden. Berechnet man aus $e_{\sigma,ax}$ und $e_{\sigma,eq}$ mit $e_\sigma(M-O) \sim d(M-O)^{-5}$ die Abstände $d(MnO)$ für $In_{1-x}Mn_x(PO_3)_3$ ($4x$ $1,92 \text{ \AA}$ und $2x$ $2,13 \text{ \AA}$) und trägt deren Differenz gegen die Energie des ersten Überganges in Abbildung 7.10 ein, zeigt sich auch hier eine gute Übereinstimmung (vgl. Abbildung 8.19). Auch eine zweite AOM-Rechnung, in der die Geometrie des $[MnO_6]$ -Polyeders aus der Kristallstruktur von $Mn(PO_3)_3$ verwendet wird (vgl. Kapitel 7) bestätigt die Annahme eines Kooperativen Jahn-Teller Effekts. Hier sinken die Parameter $e_{\sigma,max}$ und e_{ds} mit $x(Mn)$. Eine Verringerung von $e_{\sigma,max}$ entspricht einer Verlängerung der äquatorialen Bindungen $d(Mn-O)$, eine Abnahme des Parameters e_{ds} entspricht einem Rückgang der Verzerrung.

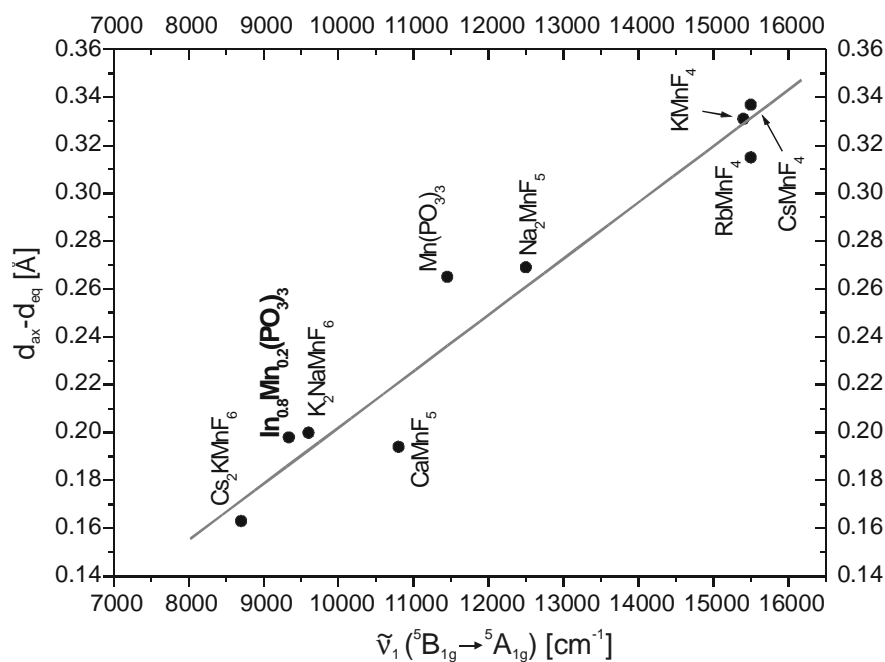


Abbildung 8.19 Vergleich der Energie des ersten Überganges $\tilde{\nu}_1$ mit den Abständen, für $\text{In}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_3)_3$ und verschiedenen $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{X}_6]$ -Verbindungen (vgl. Abbildung 7.10).

Zusammenfassend für alle hier untersuchten Mischkristallreihen kann man feststellen, dass eine merkliche Verschiebung der Absorptionsbanden und damit eine Variation der Farbe nicht mit einer isotropen Schrumpfung oder Aufweitung durch eine Umgebung von größeren oder kleineren Kationen erreicht werden kann. Für isolierte Oktaeder tritt, wie die Metaphosphate zeigen, nur dann eine deutliche Verschiebung der Banden auf, wenn das Übergangsmetall, hier Mangan(III), in eine andere Kristallstruktur eingebaut wird und damit eine neue Koordinationsgeometrie erhält. Die Randphasen der Mischkristalle $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_3)_3$ sind nahezu identisch, so dass hier das Cr^{3+} unabhängig vom Dotierungsgrad nahezu dieselbe Koordination beibehalten kann. Daher ist auch nur eine geringe Farbverschiebung zu erkennen.

Für die Mischkristalle mit verknüpften $[\text{MO}_6]$ -Polyedern ist eine deutlich stärkere Änderung der Spektren als im $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_3)_3$ zu beobachten. Hier ist eine Farbänderung auch visuell wahrnehmbar. So verschiebt sich im Orthophosphat die erste Absorptionsbande um 1740 cm^{-1} , im Metaphosphat nur um 880 cm^{-1} . Diese stark unterschiedlichen Verschiebungen können nicht mit einer Aufweitung durch eine Umgebung von größeren Ionen erklärt werden. Daher scheinen die Überlegungen richtig zu sein, dass die bemerkenswerten Veränderungen in der Reihe $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4$ und $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ das Ergebnis einer Variation der π -Bindungen ist. Dies wird auch durch die AOM-Rechnungen bestätigt.

9 Untersuchungen an Einkristallen von chromdotierten Indium(III)-phosphaten

9.1 Einleitung

Die Untersuchungen an den pulverförmigen Mischkristallreihen sollen durch UV/VIS/NIR-Spektren entsprechender Einkristalle vervollständigt werden. In den Einkristallspektren der Randphasen Cr(PO₃)₃, Cr₄(P₂O₇)₃ und Mn(PO₃)₃ treten spinverbotene Übergänge auf, die in den Pulverremmissionsaufnahmen nicht beobachtbar waren. Weiterhin sind in den Einkristallspektren der reinen Verbindungen z.B. Cr₄(P₂O₇)₃ die Auslöschung einzelner Banden zu beobachten. Es soll daher untersucht werden, ob spinverbotene Übergänge und Auslöschungen einzelner Banden in den Spektren von Chrom/Indium Einkristallen zu beobachten sind. Dies könnte eine bessere Experimentelle Basis zur genaueren Anpassung der Mischkristallspektren liefern.

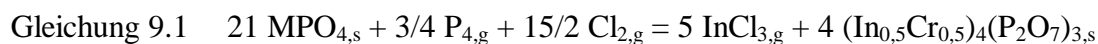
Die vorhandene Strukturbestimmung von InPO₄ aus dem Jahre 1956 [17] erfolgte nur aus Weißbergaufnahmen. Schon in der Arbeit von H. Görzel [158] konnte anhand von Pulveraufnahmen gezeigt werden, dass die Gitterkonstanten nicht korrekt bestimmt waren. Daher, und zum besseren Vergleich mit der Einkristallstrukturverfeinerung von In_{0,76}Cr_{0,24}PO₄, wurde auch von InPO₄ eine neue Strukturverfeinerung durchgeführt.

9.2 Darstellung

Die Darstellung der Einkristalle von chromdotierten Indiumphosphaten erfolgten mittels chemischen Transports (vgl. Abschnitt 3.3). Durchgeführt wurden die Transportexperimente in abgeschmolzenen Kieselglasampullen, mit den Ampullendimensionen $q = 2,0 \text{ cm}^2$, $l = 12 \text{ cm}$, $V = 24 \text{ cm}^3$.

Einkristalle von **In_{1-x}Cr_xPO₄** konnten über chemische Transportreaktionen (1050 → 950°C, Ampullenabmessungen: $q = 2,0 \text{ cm}^2$, $l = 12 \text{ cm}$, $V = 24 \text{ cm}^3$, vgl. Abschnitt 3.3) mit Chlor (aus PtCl₂) als Transportmittel gezüchtet werden. Die eingesetzten Mengen an Ausgangsbodenkörpern und Transportmittel, sowie die Zusammensetzung der Bodenkörper zeigt Tabelle 9.1. In allen Versuchen ist eine Indiumanreicherung im Senkenbodenkörper zu beobachten. Dies kann mit einer besseren Löslichkeit der Indiumhalogenide im Vergleich zu den Chromhalogeniden begründet werden.

Ausgehend von In_{0,5}Cr_{0,5}PO₄ konnten mit Phosphor und PtCl₂ als Transportmittelgemisch auch Einkristalle des gemischten Diphosphats (In_{0,5}Cr_{0,5})₄(P₂O₇)₃ erhalten werden. Die Anreicherung von Phosphat im Bodenkörper erfolgt vermutlich über Gleichung 9.1, als Folge der guten Löslichkeit der Indiumhallogenide in der Gasphase.



Geeignete Einkristalle der Metaphosphate In_{1-x}Cr_x(PO₃)₃ konnten nicht erhalten werden, es bildeten sich lediglich verwachsene hauchdünne Blättchen. Die verwendeten Transportbedingungen aller Versuche sind in Tabelle 9.1 aufgeführt. Zur Bestimmung des Verhältnisses Chrom/Indium wurden EDX-Analysen an einem Kristall des Senkenbodenkörpers durchgeführt. Eine Röntgenstrukturanalyse wurde mit einem Kristall der ungefähren Zusammensetzung In_{0,8}Cr_{0,2}PO₄ (nach EDAX-Analyse) durchgeführt. Für die Strukturverfeinerung von InPO₄ wurde ein, wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, gezüchteter Einkristall verwendet.

Tabelle 9.1 Experimentelle Bedingungen zur Kristallisation von chrom(III)-dotierten Indium(III)-phosphaten mittels chemischem Transport. ABK: Ausgangsbodenkörper, TM: Transportmittel, SBK: Senkenbodenkörper, TR: Transportrate.

ABK ^{a)} [mg]	TM [mg]	T ₂ → T ₁ [°C]	Dauer [d]	SBK ^{b)} / TR [mg]	Farbe
In _{0,9} Cr _{0,1} PO ₄ 300	Iod/P 10/2	1000→900	7	InPO ₄ / ~ 2mg/h	farblos
In _{1-x} Cr _x PO ₄ ^{d)} 150	PtCl ₂ 17	1050→950	15	In _{1-x} Cr _x PO ₄ ^{c,d)}	hellgelb
In _{0,3} Cr _{0,7} PO ₄ 157	PtCl ₂ 10	1050→950	20	In _{0,8} Cr _{0,2} PO ₄ ^{c)}	hellrosa
In _{0,9} Cr _{0,1} PO ₄ 130	PtCl ₂ 38	1050→950	14	In _{0,5} Cr _{0,5} PO ₄ ^{c)}	braun
In _{0,5} Cr _{0,5} PO ₄ 100	PtCl ₂ /P 20/2	1000→900	6	(In _{0,5} Cr _{0,5}) ₄ (P ₂ O ₇) ₃ ^{c)}	rosa
In _{0,5} Cr _{0,5} (PO ₃) ₃ 119	PtCl ₂ 12	1000→900	5		grüner Flitter möglicherweise In _{1-x} Cr _x (PO ₃) ₃

^{a)} Darstellung der QBK erfolgte wie in Abschnitt 8.2 beschrieben, ^{b)} Zusammensetzung aus EDAX-Analysen ^{c)} Es schieden sich nur wenige Kristalle ab, ^{d)} x ≤ 0,01.

9.2.1 Einkristallstrukturanalyse von InPO₄ und In_{0,76}Cr_{0,24}PO₄

Die Auswahl, Vorbereitung und Messung der Einkristalle erfolgte wie im Abschnitt 4.1.2 beschrieben. Es wurde im Bereich von $2,80^\circ \leq \theta \leq 34,98^\circ$ für InPO₄ und im Bereich von $4,63 \leq \theta \leq 34,98$ für In_{0,76}Cr_{0,24}PO₄ in θ gemessen (InPO₄: 2437 davon 329 symmetrieunabhängige Reflexe; In_{0,76}Cr_{0,24}PO₄ : 7309/360). Die Messung von InPO₄ erfolgte am Vierkreisdiffraktometer. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur anhand von 9 ψ -scans [50] durchgeführt. Der Mischkristall wurde am κ -CCD vermessen, die Absorptionskorrektur erfolgte mit Hilfe von Multiscans [156].

Die Startpunktlagen für die Indium- und Phosphoratome wurden mit dem Programm SHELXS-97 [54] im Programmpaket WinGX [67] über Direkte Methoden ermittelt. Die Lagen der Sauerstoffatome wurden den bereits bekannten Verbindungen entnommen und anschließend unter Berücksichtigung anisotroper Auslenkungsparameter mit SHELXL-97 [68] verfeinert. Das Strukturmodell lieferte für InPO₄ einem R(F)-Wert von 2,3 %.

Eine Verfeinerung des Mischkristalls nur mit Indium auf den Metallagen führt zu einem R(F)-Wert von 3,6 %. Mit einer Besetzungsfehlordnung Chrom/Indium kann ein R(F)-Wert von 1,9 % erreicht und die Zusammensetzung auf In_{0,76}Cr_{0,24}PO₄ festgelegt werden. Eine Verfeinerung mit Splitpositionen für die Sauerstoffatome führt zu keiner Verbesserung im R-Wert. Für einen anderen Kristall aus diesem Ansatz wurde über eine EDX Analyse die Zusammensetzung In_{0,8}Cr_{0,2}PO₄ bestimmt. Die maximale Restelektronendichte ($1,26 \text{ [e}^-/\text{\AA}^3]$) liegt bei der Verfeinerung von InPO₄ in der Nähe der Indiumatome. Für In_{0,76}Cr_{0,24}PO₄ befindet sich diese in der Nähe eines Phosphoratoms ($0,71 \text{ [e}^-/\text{\AA}^3]$). Tabelle 9.2 zeigt weitere Einzelheiten zu den kristallographischen Daten, den Messungen und den Strukturverfeinerungen. Die Lageparameter und anisotropen Auslenkungsparameter enthalten die Tabellen 9.3 bis 9.6.

Tabelle 9.2 Kristallographische Daten von InPO₄ und In_{0,76}Cr_{0,24}PO₄. Angaben zur Datensammlung sowie Kristallstrukturbestimmung und Verfeinerung.

I. Kristallographische Daten		
Formel	InPO₄	In_{0,76}Cr_{0,24}PO₄
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Cmcm</i>	<i>Cmcm</i>
Gitterparameter	a = 5,3039(9) Å	a = 5,286(3) Å
(aus Einkristall- untersuchungen)	b = 7,9840(11) Å	b = 7,938(4) Å
	c = 6,7811(9) Å	c = 6,672(3) Å
Z; μ	4; 8,595 mm ⁻¹	4; 7,771 mm ⁻¹
V	287,15(7) Å ³	279,9(2) Å ³
Dichte _{rön}	4,853 g/cm ³	5,287 g/cm ³
Farbe	farblos	hellrosa
Kristallform / Kristallgröße	Bruchstück / 0,09·0,09·0,17mm ³	Bruchstück / 0,5 · 0,4 · 0,2 mm ³
Molgewicht	209,79	194,71
F(000)	384	360
II. Intensitätsmessungen		
Diffraktometer	Enraf Nonius CAD4	Enraf Nonius FR590 κ-CCD
Monochromator	Graphit	Graphit
μ · r	8,595 · 0,087 = 0,75	7,771 · 0,1 = 0,78
Temperatur [K]	293(2)	293(2)
Wellenlänge (MoKα)	0,71073 Å	0,71073 Å
Messbereich θ	2,80 - 34,98	4,63 - 34,98
Absorptionskorrektur	9 psi-scans [50]	multiscans [159]
Anzahl der Reflexe		
gemessen	2437	7309
unabhängig	329	360
h _{min} - h _{max}	-8 / 8	-8 / 8
k _{min} - k _{max}	-12 / 12	-12 / 12
l _{min} - l _{max}	-10 / 10	-10 / 10
III. Verfeinerung		
benutztes Programm	SHELXL-97 [68], WinGX [67]	SHELXL-97 [68], WinGX [67]
Parameter	22	23
Gütefaktoren R(F) ^{a)} /wR(F ²) ^{b)}	0,0231 / 0,0514	0,0187 / 0,0483
Wichtungsschema	A = 0,0296; B = 0,9429	A = 0,0183; B = 0,7523

$$^a) R(F) = \frac{\sum | |F_o| - |F_c| |}{\sum |F_o|},$$

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

Tabelle 9.3 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für InPO₄.

Atom	x	y	z	U _{eq} [Å ²] ^{a)}
In	0	0	0	0,00387(18)
P	0	0,35347(19)	1/4	0,0026(3)
O1	0,2399(6)	0,4668(4)	1/4	0,0048(5)
O2	0	0,2540(4)	0,0608(5)	0,0060(5)

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

Tabelle 9.4 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für In_{0,76}Cr_{0,24}PO₄.

Atom	x	y	z	s. o. f.	U _{eq} [Å ²] ^{a)}
In	0	0	0	0,19166	0,00636(12)
Cr	0	0	0	0,05834	0,00636(12)
P	0	0,35311(10)	0,2500	0,25	0,00685(17)
O1	0,2407(4)	0,4681(2)	0,2500	0,50	0,0108(3)
O2	0,0000	0,2529(2)	0,0578(3)	0,50	0,0106(3)

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

Tabelle 9.5 Anisotrope Auslenkungsparameter für InPO₄ in [Å²].

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
In	0,0049(2)	0,0038(2)	0,0030(2)	-0,00059(10)	0	0
P	0,0010(5)	0,0025(5)	0,0042(5)	0	0	0
O1	0,0035(11)	0,0064(11)	0,0044(11)	0	0	-0,0026(10)
O2	0,0068(11)	0,0061(12)	0,0049(12)	-0,0021(10)	0	0

Tabelle 9.6 Anisotrope Auslenkungsparameter für In_{0,76}Cr_{0,24}PO₄ in [Å²].

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
In	0,00726(16)	0,00618(16)	0,00563(16)	-0,00082(6)	0	0
Cr	0,00726(16)	0,00618(16)	0,00563(16)	-0,00082(6)	0	0
P	0,0051(3)	0,0056(3)	0,0099(3)	0,000	0	0
O1	0,0072(6)	0,0091(6)	0,0163(9)	0,000	0	-0,0028(6)
O2	0,0123(7)	0,0108(7)	0,0088(8)	-0,0016(6)	0	0

In InPO_4 werden die Indiumatome von sechs Sauerstoffatomen koordiniert, O2 befindet sich im Abstand von 2,069(3) Å und vier O1 im Abstand von 2,202(2) Å. Die Abstände $d(\text{In-O})$ verkürzen sich im Mischkristall um 0,03 Å. Der $[\text{InO}_6]$ -Polyeder besitzt D_{2h} Symmetrie (Abbildung 9.1a und b). Die Oktaeder sind trans-ständig über jeweils zwei Kanten zu unendlichen Ketten verknüpft. Hierdurch erhalten die verbrückenden Sauerstoffatome die Koordinationszahl $K. Z. (\text{O}^{2-}) = 3$ ($2 \times \text{M}^{3+} + \text{P}^{5+}$). Die axialen Sauerstoffatome besitzen $K. Z. (\text{O}^{2-}) = 2$ ($\text{M}^{3+} + \text{P}^{5+}$).

In den $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern (Abbildung 9.1c und d) liegen zwei kürzere (O2; 1,509(3) Å) und zwei längere (O1; 1,561(3) Å) Abstände $d(\text{P-O})$ vor. Entsprechend sind auch hier die Abstände zu den Sauerstoffatomen mit Koordinationszahl drei länger als zu jenen mit der Koordinationszahl zwei. Die $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder in reinem InPO_4 und im Mischkristall sind nahezu identisch, lediglich eine Phosphor-Sauerstoff-Bindung im Mischkristall ist um 0,01 Å verkürzt.

In der dreidimensionalen Struktur verlaufen die Oktaederketten parallel zur c-Achse und senkrecht zur ab-Ebene und bilden eine hexagonale Stabpackung. Die Oktaederketten sind durch $[\text{PO}_4]$ -Gruppen verknüpft (Abbildung 9.2a und b). Eine andere Betrachtungsweise der Struktur ermöglicht ein Vergleich mit der Rutilstruktur. Im InPO_4 ist nur jeder zweite Oktaederstrang der Rutilstruktur vorhanden, die dazwischen liegenden Oktaederstränge sind zu einer Reihe von Phosphatgruppen degeneriert.

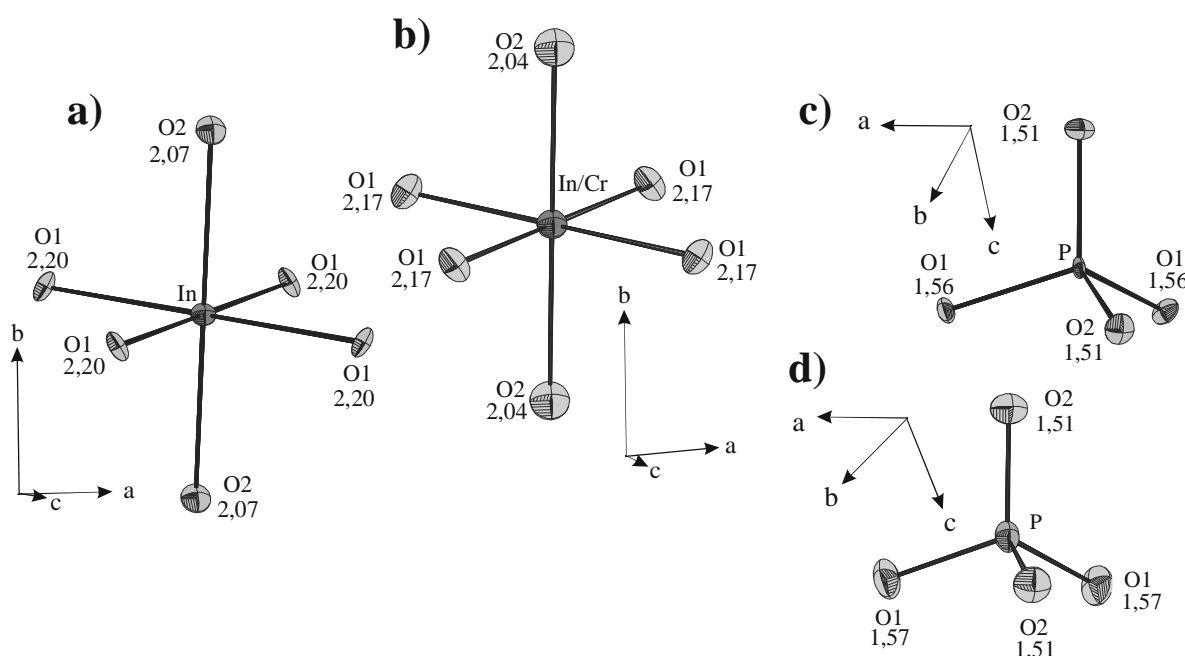


Abbildung 9.1 InPO_4 und $\text{In}_{0,76}\text{Cr}_{0,24}\text{PO}_4$. ORTEP-Darstellung der a) $[\text{InO}_6]$ -Oktaeder, b) $[\text{In}_{0,76}\text{Cr}_{0,24}\text{O}_6]$ -Oktaeder, c) $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder in InPO_4 , d) $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder in $\text{In}_{0,76}\text{Cr}_{0,24}\text{PO}_4$ (Abstände in Å). Dunkelgrau: In, mittelgrau: P und hellgrau: O. Ellipsoide mit 97% Wahrscheinlichkeit.

Tabelle 9.7 Vergleich der interatomaren Abstände [\AA] der Polyeder $[\text{MO}_6]$ und $[\text{PO}_4]$ in InPO_4 , $\text{In}_{0,76}\text{Cr}_{0,24}\text{PO}_4$ und $\beta\text{-CrPO}_4$.

$[\text{InO}_6]^{1)}$		$[\text{In}_{0,76}\text{Cr}_{0,24}\text{O}_6]^{2)}$		$[\text{CrO}_6]^{3)}$	
In-O2	2,069(3)	In-O2	2,044(2)	Cr-O1	1,925(2)
In-O1	2,202(2)	In-O1	2,173(1)	Cr-O2	2,028(2)
$[\text{PO}_4]^{1)}$		$[\text{PO}_4]^{2)}$		$[\text{PO}_4]^{3)}$	
P-O2	1,509(3)	P-O2	1,509(2)	P-O1	1,504(3)
P-O1	1,561(3)	P-O1	1,565(2)	P-O2	1,579(3)

¹⁾ InPO_4 , ²⁾ $\text{In}_{0,76}\text{Cr}_{0,24}\text{PO}_4$, ³⁾ $\beta\text{-CrPO}_4$ [10].

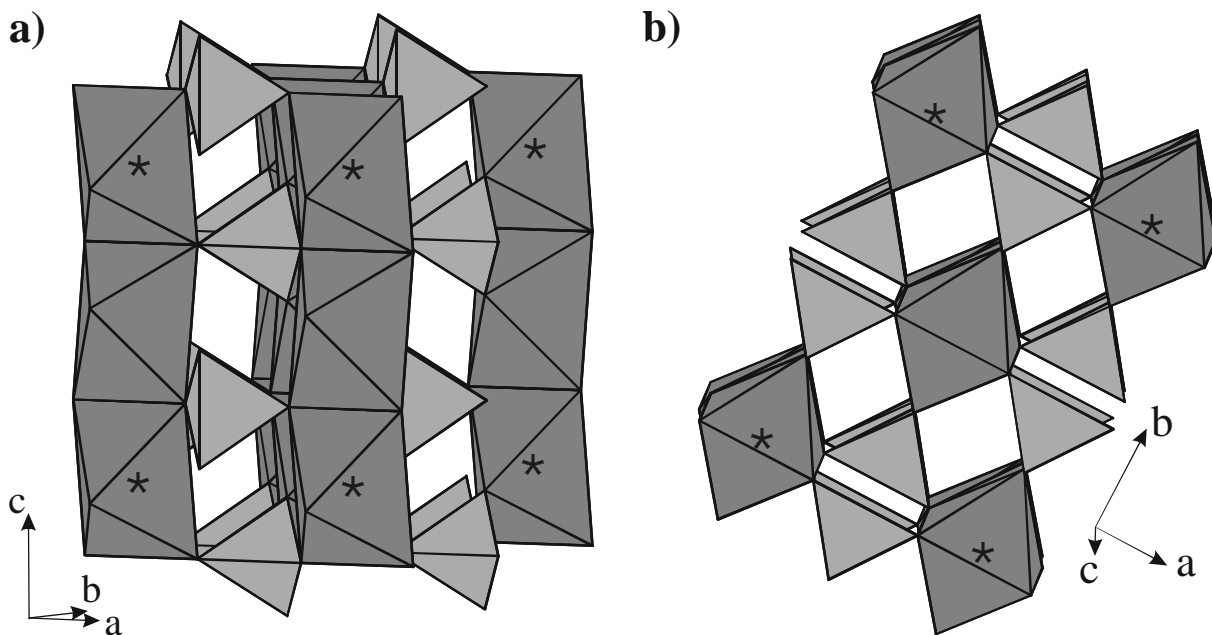


Abbildung 9.2 InPO_4 und $\text{In}_{0,76}\text{Cr}_{0,24}\text{PO}_4$. Darstellung der Kristallstruktur mit schematisierten Koordinationspolyedern (Atoms V6.0 [85]). Dunkelgrau: $[\text{MO}_6]$ -Oktaeder; hellgrau: Phosphatgruppen; Ecken der Elementarzelle sind mit * markiert.

Die Gitterkonstanten der neuen Einkristallstrukturverfeinerung bestätigen die Ergebnisse von Görzel [158] ($a = 5,3039(9) \text{ \AA}$; $b = 7,9840(11) \text{ \AA}$; $c = 6,7811(9) \text{ \AA}$) anstelle der angegebenen Werte ($a = 5,308$; $b = 7,851$; $c = 6,767$) [17]. Vornehmlich zeigt sich dies anhand einer deutlich längeren b-Achse. Da die Bindung In-O2 genau parallel zur b-Achse liegt, führte die zu kurze b-Achse zu einem zu kleinen Abstand $d(\text{In-O})$ für das Sauerstoffatom O2 ($1,97 \text{ \AA}$ anstelle von $2,069 \text{ \AA}$). Der von Mooney gefundene Abstand $d(\text{In-O2})$ in InPO_4 war sogar kürzer als der im Mischkristall. Mit der neuen Verfeinerung des Indium(III)-orthophosphats liegen nun alle Abstände $d(\text{In-O})$ in $\text{In}_{0,76}\text{Cr}_{0,24}\text{PO}_4$ zwischen denen der beiden Randphasen InPO_4 und $\beta\text{-CrPO}_4$ (vgl. Tabelle 9.7).

Die ermittelten Gitterkonstanten des Mischkristalls ($a = 5,286(3) \text{ \AA}$; $b = 7,938(4) \text{ \AA}$; $c = 6,672(3) \text{ \AA}$) passen am besten zu jenen des Pulvers mit der Zusammensetzung $\text{In}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{PO}_4$ ($a = 5,288(1) \text{ \AA}$; $b = 7,941(1) \text{ \AA}$; $c = 6,699(1) \text{ \AA}$). Auch die EDX-Analyse des Senkenbodenkörpers des Transportversuches, aus dem der vermessene Kristall entnommen wurde, ergab dieses Chrom/Indium Verhältnis. Beide Ergebnisse stehen im Einklang mit der bei Besetzungsfehlordnung gefundenen Zusammensetzung $\text{In}_{0,76}\text{Cr}_{0,24}\text{PO}_4$. Die Berücksichtigung der Fehlordnung in der Verfeinerung führt auch zu einem deutlich besseren R(F)-Wert (von 3,6 % auf 1,9 %).

Es fällt auf, dass die anisotropen Auslenkungsparameter, bei annähernd gleichen Absorptionskoeffizienten μ und ähnlichen Kristalldimensionen ($\text{In}_{0,76}\text{Cr}_{0,24}\text{PO}_4 \mu \cdot r = 0,77$; $\text{InPO}_4 \mu \cdot r = 0,75$), für $\text{In}_{0,76}\text{Cr}_{0,24}\text{PO}_4$ deutlich größer sind als für InPO_4 . Besonders deutlich zeigt sich dies bei den Metallatomen und den Sauerstoffatomen. Dies legt die Vermutung nahe, dass im Mischkristall zwei verschiedene Oktaeder vorliegen. Ein $[\text{MO}_6]$ -Polyeder mit Cr^{3+} als Zentralteilchen und annähernd den Abständen von reinem $\beta\text{-CrPO}_4$ und ein weiterer, der im wesentlichen die geometrische Struktur des Indiumorthophosphats zeigt.

Eine isotrope Verfeinerung der Kristallstruktur von $\text{In}_{0,76}\text{Cr}_{0,24}\text{PO}_4$ mit Splitlagen für die Sauerstoffatome liefert zwei unterschiedlich lange Abstände $d(\text{M-O1A}) = 2,16 \text{ \AA}$ und $d(\text{M-O1B}) = 1,38 \text{ \AA}$. Der berechnete Abstand $d(\text{M-O1B})$ ist jedoch kristallchemisch nicht sinnvoll. Eine anisotrope Verfeinerung mit diesen Splitlagen führt zu deutlich schlechteren R-Werten ($R(\text{F}) = 2,95\%$). Für die Koordinationspolyeder liefert diese Verfeinerung die Abstände $d(\text{M-O}_{\text{ax}}) = 2,05 \text{ \AA}$ und $d(\text{M-O}_{\text{eq}}) = 2,19 \text{ \AA}$ und $d(\text{M-O}_{\text{eq}}) = 2,05 \text{ \AA}$.

Zur bestimmung der elementspezifischen Abstände $d(\text{M-O})$ wurden an den pulverförmigen Proben $\text{In}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{PO}_4$ und $\text{In}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{PO}_4$ EXAFS Untersuchungen durchgeführt [160]. Eine Anpassung der gemessenen EXAFS-Spektren ist mit zwei verschiedenen Abständen $d(\text{Cr-O})$ praktisch immer möglich, so dass aus den Messwerten keine Aussagen über die tatsächlichen Abstände $d(\text{Cr-O})$ in den Mischkristallen abgeleitet werden können.

9.3 Die Einkristallspektren von $In_{1-x}Cr_xPO_4$

Die Einkristallspektren $In_{1-x}Cr_xPO_4$ ($x = 0,24$ und $0,5$) stimmen gut mit den Pulveremissionspektren überein. Im Messbereich ($8000-34000\text{ cm}^{-1}$) liegen nur die ersten beiden Banden $\tilde{\nu}_1$ und $\tilde{\nu}_2$, wobei $\tilde{\nu}_2$ deutlich in zwei Komponenten $\tilde{\nu}_{2a}$ und $\tilde{\nu}_{2b}$ aufgespalten ist. Im Einkristallspektrum der Verbindung ohne messbaren Chromgehalt (EDX-Analyse) tritt nur eine Charge-Transfer-Bande ab 440 nm auf (Abbildung 9.3), diese ist auch für die hellgelbe Farbe der Kristalle verantwortlich. Kristalle des reinen Indium(III)-orthophosphats sind farblos, das Auftreten einer Farbe zeigt, dass möglicherweise doch eine minimale Menge an Chrom eingebaut wurde. Untermauert wird diese Vermutung dadurch, das man auch in den Pulveremissionsspektren der Mischkristallreihe $In_{1-x}Cr_xPO_4$ eine Verschiebung der Charge-Transfer-Bande zu kleineren Wellenzahlen mit steigendem $x(\text{Cr})$ beobachtet.

Die rosafarbenen Einkristalle mit der ungefähren Zusammensetzung $In_{0,76}Cr_{0,24}PO_4$ liefern ein Spektrum mit drei deutlich zu erkennenden Absorptionsbanden (Abbildung 9.4). Der Schwerpunkt des ersten Übergang liegt bei 14300 cm^{-1} (${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_g$, $\tilde{\nu}_{1a}$ und ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4B_{2g}$, $\tilde{\nu}_{1b}$; für D_{4h}). Die Aufspaltung des Überganges $\tilde{\nu}_2$ ist eindeutig zu beobachten $\tilde{\nu}_{2a}$ (${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_g$ für D_{4h}) erscheint bei 19200 cm^{-1} und $\tilde{\nu}_{2b}$ (${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ für D_{4h}) bei 23700 cm^{-1} .

Das Spektrum der Verbindung, die laut EDX-Analyse ca. 50% Chrom enthält, ist nicht sehr gut aufgelöst, da eine Absorption fast im gesamten Messbereich auftritt (der Kristall ist braun) und der Kristall sehr klein ($1 \times 1 \times 0,5\text{ mm}$) ist. Hierdurch gelangt kaum noch Licht zum Detektor und die messbaren Intensitäten sind äußerst gering. Dennoch kann man die erwarteten Banden erkennen (Abbildung 9.5). Die erste Bande ist deutlich breiter als im Spektrum von $In_{0,75}Cr_{0,25}PO_4$ der Schwerpunkt liegt bei ca. 14400 cm^{-1} , unter dieser Bande liegen die Übergänge $\tilde{\nu}_{1a}$ und $\tilde{\nu}_{1b}$ (${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_g$, ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4B_{2g}$ für D_{4h}). Die Maxima der folgenden Übergänge können nicht mehr exakt bestimmt werden ($\tilde{\nu}_{2a} \sim 20100\text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{2b} \sim 24200\text{ cm}^{-1}$). Insgesamt zeigt sich eine Verschiebung zu höheren Energien mit steigendem $x(\text{Cr})$. Die in der Serie $In_{1-x}Cr_xPO_4$ bei hohen Chromkonzentration beobachteten Banden (vgl. Abbildung 8.9) im NIR-Bereich ($9000 - 12500\text{ cm}^{-1}$) treten in dem Einkristall-UV/VIS/NIR-Spektrum von $In_{0,5}Cr_{0,5}PO_4$ nicht auf.

Für die Anpassungen der Spektren wurden die Resultate der AOM-Rechnungen der Mischkristallreihe $In_{1-x}Cr_xPO_4$ übernommen. Es zeigt sich jedoch, dass in beiden Fällen die AOM-Ergebnisse von Verbindungen mit höheren Chromgehalten verwendet werden müssen. Die Spektren der Kristalle mit der ungefähren Zusammensetzung $In_{0,75}Cr_{0,25}PO_4$ (laut EDX-Analyse) zeigen die besten Übereinstimmungen mit den AOM-Rechnungen der Verbindung $In_{0,5}Cr_{0,5}PO_4$. Eine gute Deckung der modellierten d-d-Übergänge und der beobachteten Spektren für $In_{0,5}Cr_{0,5}PO_4$ (Zusammensetzung laut EDX-Analyse) ergibt sich mit der Modellierung der Verbindung $In_{0,2}Cr_{0,8}PO_4$. Die energetische Lage aller Banden in Abhängigkeit von $x(\text{Cr})$ und die verwendeten AOM-Parameter sind in Tabelle 9.8 dargestellt.

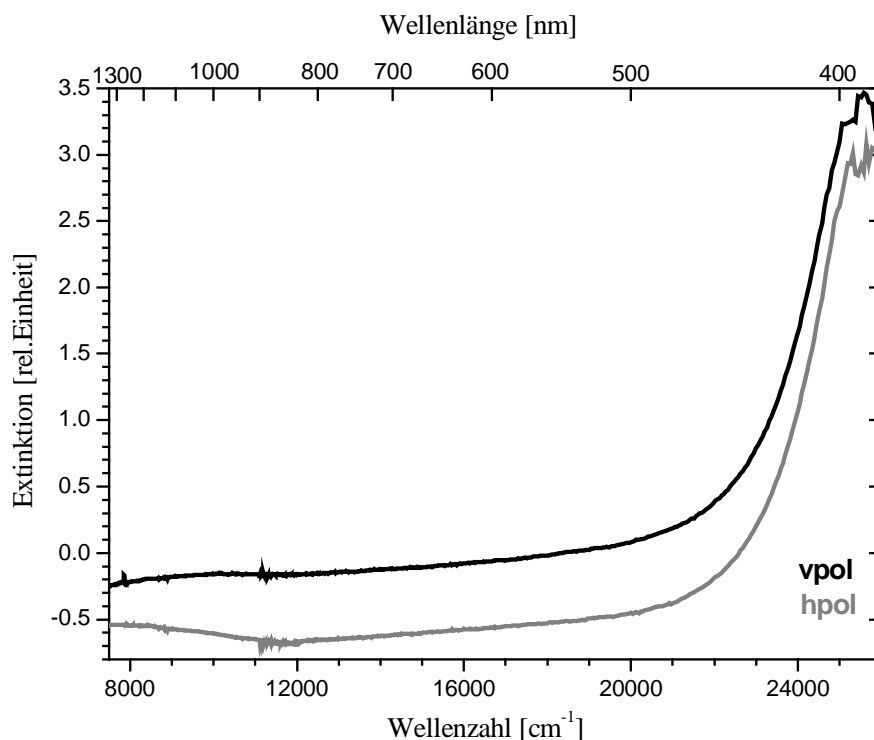


Abbildung 9.3 Einkristall-UV/VIS/NIR-Spektren von $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4$ ($x \leq 0,01$), Grau: Polarisations des eingestrahlt Lichtes horizontal, schwarz: vertikal. Die Kristalle sind hellgelb, der Einbau von Chrom ist mittels EDX-Analyse nicht nachweisbar.

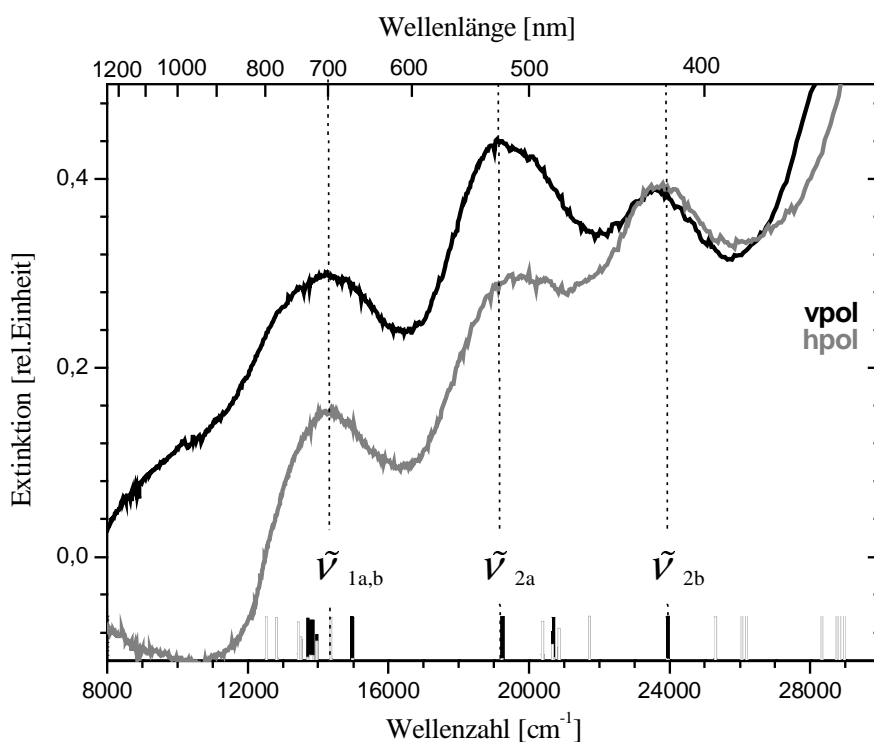


Abbildung 9.4 Einkristall-UV/VIS/NIR-Spektren von $\text{In}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{PO}_4$ mit Lagen der modellierten Übergänge des Chromophoren aus $\beta\text{-CrPO}_4$. Die Markierungen geben die Energie der Quartett-Zustände (schwarz) und der Duplett-Zustände (grau) an. Die Länge der Markierungen entspricht deren Quartett/Duplett-Anteil. Modellierung für das Pulver $\text{In}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{PO}_4$ (vgl. Abschnitt 8.7). Grau: Polarisations des eingestrahlt Lichtes horizontal, schwarz: vertikal.

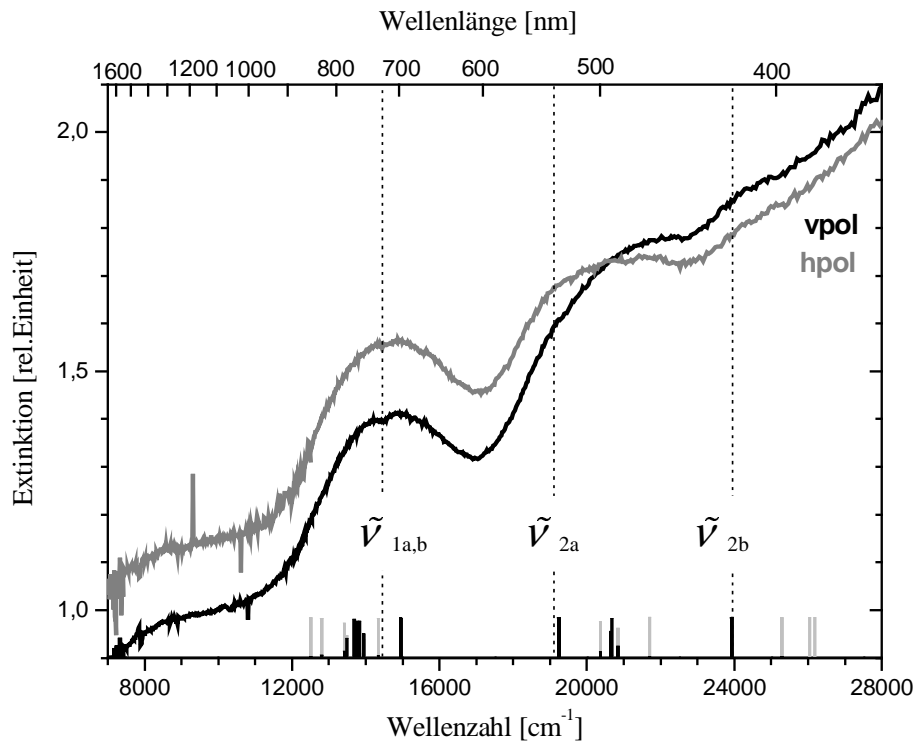


Abbildung 9.5 Einkristall-UV/VIS/NIR-Spektren von $\text{In}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{PO}_4$ mit Lagen der modellierten Übergänge des Chromophoren aus $\beta\text{-CrPO}_4$. Die Markierungen geben die Energie der Quartett-Zustände (schwarz) und der Duplett-Zustände (grau) an. Die Länge der Markierungen entspricht deren Quartett/Duplett-Anteil. Modellierung für das Pulver $\text{In}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{PO}_4$ (vgl. Abschnitt 8.7). Grau: Polarisations des eingestrahlt Lichtes horizontal, schwarz: vertikal.

9.4 Einkristall-UV/VIS/NIR-Spektren von $(\text{In}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$

Auch die Einkristall-UV/VIS/NIR-Spektren von $(\text{In}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ (Abbildung 9.6) zeigen nur die beiden Banden $\tilde{\nu}_1$ und $\tilde{\nu}_2$. Für beide Banden deutet sich eine Schulter an. Im Gegensatz zu den Spektren des Chrom(III)-diphosphats sind beide Polarisationsrichtungen so gut wie identisch. Aufgrund der Analysen der Spektren von $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ und $\text{Cr}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ (Abschnitt 6.8.3) wird für den Chromophor in $(\text{In}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ C_s -Symmetrie angenommen. Die Zuordnung der Übergänge wird ebenfalls von $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ übernommen. Unter der ersten Bande liegen demnach drei Übergänge $\tilde{\nu}_{1a}$, ${}^4A'' \rightarrow {}^4A''$ und $\tilde{\nu}_{1b}$, ${}^4A'' \rightarrow {}^4A'$ beide bei 13700 cm^{-1} , die Schulter wird durch den Übergang $\tilde{\nu}_{1c}$, ${}^4A'' \rightarrow {}^4A'$ bei ca. 14800 cm^{-1} hervorgerufen. Die Maxima der zweiten Bande liegen bei ca. 19100 cm^{-1} $\tilde{\nu}_{2a}$, ${}^4A'' \rightarrow {}^4A''$ und 21100 cm^{-1} (${}^4A'' \rightarrow {}^4A'$ und ${}^4A'' \rightarrow {}^4A''$; $\tilde{\nu}_{2b+c}$). In der ersten Bande (13700 cm^{-1}) ist ein durch Fano-Antiresonanz [143, 144] verursachtes Minimum zu beobachten (14450 cm^{-1}). Das Spektrum kann sehr gut mit der AOM-Modellierung des Mischkristalls der Zusammensetzung $(\text{In}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ angepasst werden. Hier stimmen demnach die Ergebnisse der EDX-Analyse mit denen der Anpassung gut überein. Tabelle 9.8 fasst die Lagen der Übergänge und die AOM-Parameter zusammen.

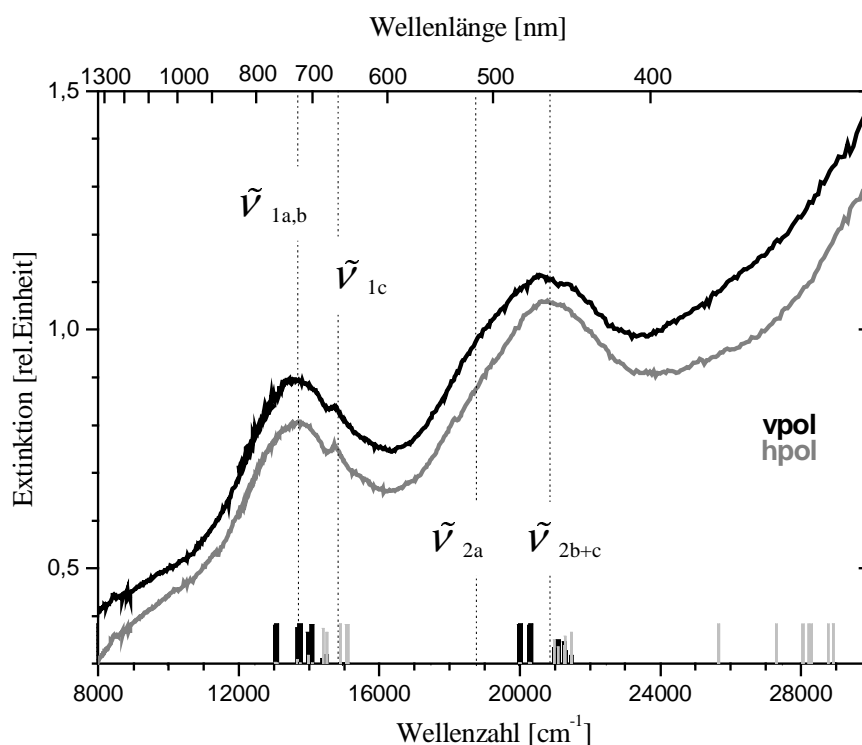


Abbildung 9.6 Einkristall-UV/VIS/NIR-Spektren von $(\text{In}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ mit Lagen der modellierten Übergänge des Chromophoren $[\text{In}_2\text{O}_6]$ aus $\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Die Markierungen geben die Energie der Quartett-Zustände (schwarz) und der Duplett-Zustände (grau) an. Die Länge der Markierungen entspricht deren Quartett/Duplett-Anteil. (schwarz: erlaubte Übergänge; grau: spinverbotene). Modellierung für das Pulver von $(\text{In}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ (vgl. Abschnitt 8.7). Grau: Polarisationsrichtung des eingestrahlten Lichtes horizontal, schwarz: vertikal.

Tabelle 9.8 Zusammenfassung der AOM-Parameter und der Bandenlagen für die Einkristall- UV/ VIS/NIR-Spektren von In_{1-x}Cr_xPO₄ und (In_{0,5}Cr_{0,5})₄(P₂O₇)₃.

Verbindung	Absorptionsmaxima [cm ⁻¹]				AOM-Ergebnisse		
	$\tilde{\nu}_{1a}, \tilde{\nu}_{1b}$	$\tilde{\nu}_{1c}$	$\tilde{\nu}_{2a}$	$\tilde{\nu}_{2b}$	$e_{\sigma, \max}$ [cm ⁻¹]	B [cm ⁻¹]	$e_{\pi, y} / e_{\pi, x}$
In _{0,76} Cr _{0,24} PO ₄	14300	-	19200	23700	8100	709	0,5
In _{0,5} Cr _{0,5} PO ₄	14400	-	20100	24200	8200	709	0,4
(In _{0,5} Cr _{0,5}) ₄ (P ₂ O ₇) ₃	13400	13530	18940	20660	8600	755	0,5
In _{1-x} Cr _x PO ₄ ^{a)}	Charge-Transfer ab 22700						

^{a)} $x \leq 0,01$

9.5 Diskussion

Einkristalle von In_{1-x}Cr_xPO₄ mit $x = 0,01, 0,24$ und $0,5$ und Einkristalle des Diphosphats mit der Zusammensetzung (In_{0,5}Cr_{0,5})₄(P₂O₇)₃ konnten mit Hilfe des chemischen Transports gezüchtet werden. Das Verhältnis Chrom/Indium wurde anhand eines Kristalls des Senkenbodenkörpers über EDX-Analysen ermittelt. Von einem der Kristalle wurde eine Strukturverfeinerung durchgeführt, innerhalb dieser wurde die Zusammensetzung In_{0,76}Cr_{0,24}PO₄ bestimmt. Die neue Verfeinerung von InPO₄ lieferte Gitterkonstanten, die mit denen aus Pulverdaten übereinstimmen. Sowohl die Gitterkonstanten, als auch die Abstände d(M-O) von In_{0,76}Cr_{0,24}PO₄ liegen zwischen jenen in InPO₄ und β -CrPO₄.

Von allen synthetisierten Einkristallen konnten Einkristall-UV/VIS/NIR-Spektren gemessen werden. Diese zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Remissionsspektren der pulverförmigen Mischkristalle. Ein Vergleich der Bandenmaxima der Einkristallspektren und der Remissionsspektren zeigt, dass für die Einkristallspektren der Orthophosphate die Maxima bei deutlich höheren Energien auftreten, als für die über EDX bestimmten Zusammensetzungen zu erwarten wäre. Dieses Verhalten spiegelt sich auch bei einem Vergleich mit den AOM-Ergebnissen der Remissionsspektren wider. Da aber die Zusammensetzung der Kristalle nur an einem Kristall (dieser war nicht identisch mit dem, der für die spektroskopischen Untersuchungen verwendet wurde) durchgeführt wurde, kann dieser Trend nicht als allgemein gültiges Verhalten angesehen werden. Die dargestellten Kristalle waren weder dichroitisch noch traten in den Einkristall-UV/VIS/NIR-Spektren zusätzliche spinverbotene Übergänge auf, so dass keine Verbesserungen der AOM-Rechnungen der Mischkristallreihen erzielt werden konnten.

10 Zusammenfassung

Durch isotherme Temperversuche konnten die im **Dreistoffsystem Indium/Phosphor/Sauerstoff** geltenden Gleichgewichtsbeziehungen für $T = 800^\circ\text{C}$ aufgeklärt werden (vgl. Abbildung 10.1). Innerhalb dieser Untersuchungen traten die neuen Phosphate **$\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$** und **$\text{In}_2\text{OPO}_4$** auf. Von beiden konnten Einkristalle gezüchtet und deren Kristallstrukturen bestimmt werden.

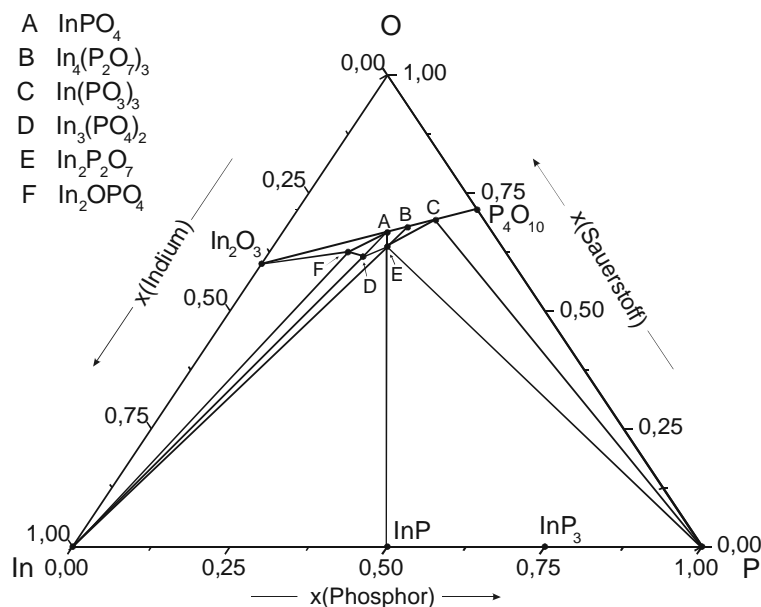


Abbildung 10.1

Das Gibbs'sche Phasendreieck für In/P/O bei 800°C .

Für die Strukturverfeinerung geeignete Kristalle von $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entstanden beim isothermen Tempern (800°C ; 7d) mit Iod als Mineralisator aus InPO_4 und InP . In $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [$P2_1/c$, $a = 7,550(1) \text{ \AA}$, $b = 10,412(1) \text{ \AA}$, $c = 8,461(2) \text{ \AA}$, $\beta = 105,82(1)^\circ$, 2813 unabhängige Reflexe, 101 Parameter, $R(F) = 0,031$, $wR(F^2) = 0,078$] werden erstmals isolierte In^+ -Ionen in einer Umgebung von Sauerstoffionen beobachtet. Die Abstände $d(\text{In}^+-\text{O})$ sind ungewöhnlich lang ($d_{\min}(\text{In}^+-\text{O}) = 2,82 \text{ \AA}$) und sprechen für einen überwiegenden s-Charakter des freien Elektronenpaares am In^+ -Ion.

Über chemische Transportexperimente im Temperaturgradienten ($800 \rightarrow 700^\circ\text{C}$, Iod als Transportmittel) konnten Einkristalle von $\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ synthetisiert werden. Die Kristallstruktur von $\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)$, besser als $(\text{In}^{\text{II}})_2 \text{In}^{\text{III}}_2 \text{O}_2 (\text{PO}_4)_2$ zu formulieren, [$P \bar{1}$, $a = 5,220(3) \text{ \AA}$, $b = 6,322(3) \text{ \AA}$, $c = 6,789(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 107,72(5)^\circ$, $\beta = 109,21(5)^\circ$, $\gamma = 95,56(6)^\circ$, 1490 unabhängige Reflexe, 74 Parameter, $R(F) = 0,027$, $wR(F^2) = 0,068$] enthält Indium in den Oxidationsstufen zwei und drei und ist neben $(\text{In}_2)_3(\text{PO}_4)_4$ ein weiteres Beispiel für eine Verbindung, die $[\text{In}_2]^{4+}$ -Einheiten enthält. Mittels Raman-Spektroskopie zur Charakterisierung der In-In Bindung konnte gezeigt werden, dass die In-In Streckschwingung für $\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ bei 163 cm^{-1} und bei 194 cm^{-1} für $(\text{In}_2)_3(\text{PO}_4)_4$ liegt.

Die Gruppe der Silicophosphate mit der allgemeinen Summenformel MP_3SiO_{11} ($M = Ti, V, Mo, Ru, Fe, Rh$) wurde um die Indiumverbindung erweitert. Ausgehend von $In(PO_3)_3$ konnten Einkristalle mit Hilfe chemischer Transportexperimente im Temperaturgradienten ($1000 \rightarrow 900^\circ C$, TM: Chlor) erhalten werden. Die Strukturverfeinerung erfolgte wie schon für die anderen Mitglieder dieser Reihe in der rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}c$ [$a = 8,457(3) \text{ \AA}$, $c = 40,007(3) \text{ \AA}$, 796 unabhängige Reflexe, 51 Parameter, $R(F) = 0,023$, $wR(F^2) = 0,051$] und nicht, wie von Raveau [131] für MoP_3SiO_{11} vorgeschlagen, in der Raumgruppe $C2/c$.

UV/VIS/NIR-Einkristallspektren wurden von $Cr(PO_3)_3$, $\alpha-CrPO_4$, $Cr_4(P_2O_7)_3$, $Cr_4P_6Si_2O_{25}$ und $Mn(PO_3)_3$ gemessen. An $Cr_4(P_2O_7)_3$ und $Cr_4P_6Si_2O_{25}$ wurden zusätzlich Messungen bei ca. 10 K durchgeführt. In Abbildung 9.1 sind exemplarisch die Spektren von $Cr_4P_6Si_2O_{25}$ dargestellt.

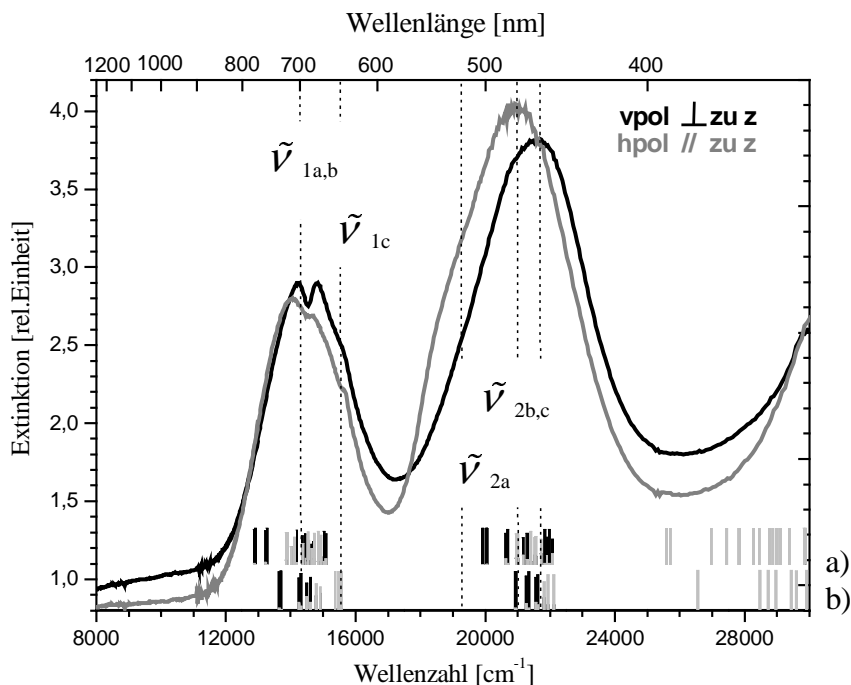


Abbildung 10.2 Einkristall-UV/VIS/NIR-Spektren von $Cr_4P_6Si_2O_{25}$ mit Lagen der model-lierten Übergänge; a) Chromophore aus $In_4(P_2O_7)_2$, b) $In_4P_6Si_2O_{25}$. Die Markierungen geben die Energie der Quartett-Zustände (schwarz) und der Duplett-Zustände (grau) an. Die Länge der Markierungen entspricht deren Quartett/Duplett-Anteil. Grau: Polarisationsrichtung horizontal, schwarz: vertikal.

Obwohl alle Phosphate Chrom(III) mit einer Koordination von sechs Sauerstoffatomen enthalten, zeigen sich deutliche Unterschiede in den erhaltenen Spektren. Dies ist auf die Variationen der Bindungsverhältnisse um die Cr^{3+} -Ionen zurückzuführen. Die $[Cr^{III}O_6]$ -Polyeder zeigen verschiedene Verknüpfungsgrade und unterschiedliche Symmetrien. In $Cr(PO_3)_3$ liegen isolierte $[Cr^{III}O_6]$ -Gruppen mit geringfügig verzerrter, oktaedrischer Koordination vor. Zu $[Cr_2O_9]$ -Einheiten flächenverknüpfte $[Cr^{III}O_6]$ -Gruppen mit einer Symmetrie nahe C_s sind in $Cr_4(P_2O_7)_3$ und $Cr_4P_6Si_2O_{25}$ enthalten. Paare aus kantenverknüpften, gestauchten $[Cr^{III}O_6]$ -Gruppen mit C_{2v} -

Symmetrie sind in α -CrPO₄ vorhanden. Zur Interpretation der Spektren wurden Rechnungen im Rahmen des Angular-Overlap-Model durchgeführt. Diese Berechnungen gestatten eine sehr gute Korrelation zwischen der geometrischen Struktur, dem Verknüpfungsgrad der Chromophore [Cr^{III}O₆] und den beobachteten Elektronenspektren. Gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen d-d-Elektronenübergängen unter Verwendung von isotropen d-p- π -Wechselwirkungen ($e_{\pi,x} = e_{\pi,y} = 0,25e_{\sigma}$) wird nur für das Metaphosphat Cr(PO₃)₃ erreicht. Für Verbindungen die Metall-Metall verbrückende Sauerstoffatome enthalten (Cr₄(P₂O₇)₃, Cr₄P₆Si₂O₂₅, und α -CrPO₄), ist eine Übereinstimmung der Modellierung mit den Spektren nur unter Berücksichtigung anisotroper π -Wechselwirkungen zu erzielen. Für die Metall-Metall verbrückenden Sauerstoffatome gilt $e_{\pi,x} < e_{\pi,y}$. Aus den unterschiedlich starken π -Wechselwirkungen ergibt sich eine weitere asymmetrische Komponente in den Chromophoren, die zu einer Symmetrierniedrigung führt, welche die Aufspaltung der elektronischen Übergänge erhöht.

Aus den Anpassungen wird die σ -Wechselwirkungsenergie $e_{\sigma, \text{norm}} = 6890 \text{ cm}^{-1}$ für eine Cr-O-Bindung mit $d(\text{Cr-O}) = 2,00 \text{ \AA}$ erhalten. Diese kann auf andere Chrom(III)-oxoverbindungen übertragen werden und ermöglicht auch die Abschätzung der d-Elektronenenergien von weiteren Verbindungen, die den Chromophor [Cr^{III}O₆] enthalten. Für das nephelauxetische Verhältnis $\beta = B/B_0$ konnten aus besser aufgelösten Einkristallspektren über die spinverbotenen Übergänge und die Energiedifferenz zwischen $\tilde{\nu}_1$ und $\tilde{\nu}_2$ genauere Werte abgeleitet werden (in vorangegangenen Arbeiten wurde das Verhältnis $\beta = B/B_0$ auf 0,8 festgelegt). Die neuen Werte (0,76 und 0,84) stehen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus früheren Arbeiten. Die Untersuchungen belegen die Anwendbarkeit der Relation $e_{\sigma}(\text{M-O}) \sim d(\text{M-O})^{-5}$.

Eine Besonderheit bei den Anpassungen der **UV/VIS/NIR-Einkristallspektren** von Mn(PO₃)₃ im Rahmen des AOM ist die Verwendung des Parameters e_{ds} . Dieser zusätzliche Energiebeitrag wird für Jahn-Teller-verzerrte Ionen eingeführt, um die Konfigurations-Wechselwirkung zwischen dem 4s- und 3d_{z²}-Orbital zu berücksichtigen. Die [Mn^{III}O₆]-Oktaeder im Mangan(III)-metaphosphat sind elongiert, wie es für d⁴-Ionen charakteristisch ist. Die ermittelten AOM-Parameter ($B = 769 \text{ cm}^{-1}$ ($\beta = 0,81$); $e_{\sigma, \text{max}} = 9600 \text{ cm}^{-1}$; $\Delta = 13100 \text{ cm}^{-1}$) für Mn(PO₃)₃ zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Werten, die von Reinen für verschiedene ternäre Mangan(III)-fluoride gefunden wurden ($\beta = 0,81$; $14300 \leq \Delta \leq 13500 \text{ cm}^{-1}$). Auch die Größe des Parameters $e_{ds} = 0,06e_{\sigma}$ für die zwei langen Abstände $d(\text{Mn-O})$ liegt im erwarteten Bereich ($0,03 \leq e_{ds} \leq 0,09$). Das Verhältnis zwischen der Energie des ersten Überganges ($\tilde{\nu}_1: {}^5B_{1g} \rightarrow {}^5A_{1g}$) und dem Grad der Verzerrung ($d_{ax}-d_{eq}$) in Mn(PO₃)₃ fügt sich in die Reihe der ternären Mangan(III)-fluoride ein (vgl. Tabelle 7.2). Mit der Korrelation zwischen $\tilde{\nu}_1$ und der Jahn-Teller-Verzerrung der [Mn^{III}O₆]-Chromophore sollte daher für Verbindungen mit unbekannter Polyedergeometrie (Gläser, Mischkristalle) eine Vorhersage über den Grad der Jahn-Teller-Verzerrung anhand der Lage des ersten Überganges möglich sein.

Mikrokristalline Proben der Mischkristalle $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$), $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_3)_3$ ($0 \leq x \leq 1$), $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ($0 \leq x \leq 0,7$) und $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_3)_3$ ($0 \leq x \leq 0,8$) konnten synthetisiert werden. Abhängig von der Übergangsmetallkonzentration zeigen diese überraschende Variationen in ihren Farben ($\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$: hellrosa nach grün-braun, $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$: hellrosa nach rot-braun, $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_3)_3$: hellgrün nach grün, $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_3)_3$: hellblau nach rot-violett).

Experimentelle Befunde. Von allen Mischkristallserien wurden Remissionsspektren aufgenommen. Es zeigt sich, dass die Ligandenfeldaufspaltung Δ der Chromophore $[\text{M}^{\text{III}}\text{O}_6]$ mit steigendem Gehalt an Indium in den Mischkristallreihen $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_3)_3$, $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_3)_3$, und $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{PO}_4$ sinkt. In der Serie $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ hingegen steigt Δ mit $x(\text{In})$. Anhand des spinverbotenen Übergangs ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$ (Termsymbole für O_h), der in allen Spektren gut erkennbar ist, wird deutlich, dass sich der Racah-Parameter B (Cr^{3+}) nur in der Serie $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ändert. B sinkt hier mit $x(\text{Cr})$. Die Energiedifferenz zwischen den Spalttermen $\tilde{\nu}_{1a}$ und $\tilde{\nu}_{1b}$, wie auch $\tilde{\nu}_{2a}$ und $\tilde{\nu}_{2b}$ in den Mischkristallreihen $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{PO}_4$ und $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ nimmt mit $x(\text{In})$ ab. Eine Besonderheit zeigen die Remissionsspektren der Serie $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4$. Hier treten bei hoher Chromkonzentration zusätzliche Banden im NIR-Bereich ($9000 - 12500 \text{ cm}^{-1}$) auf. Diese können keinem d-d-Übergang von $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$ zugeordnet werden. Einkristalle der Zusammensetzung $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4$ ($x \sim 0,01; 0,75; 0,5$) und $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ($x \sim 0,5$) konnten mit Hilfe des chemischen Transports erhalten werden. Exemplarisch wurde die Kristallstruktur von $\text{In}_{0,76}\text{Cr}_{0,24}\text{PO}_4$ [$Cmcm$ $a = 5,286(3) \text{ \AA}$; $b = 7,938(4) \text{ \AA}$; $c = 6,672(3) \text{ \AA}$, 360 unabhängige Reflexe, 23 Parameter, $R(F) = 0,019$, $wR(F^2) = 0,049$] verfeinert. Die Einkristall-UV/VIS/NIR-Spektren spiegeln das Verhalten der Pulverremissionsspektren wider.

AOM-Anpassungen. Sowohl die Remissionsspektren der Mischkristalle wie auch die der reinen Chrom/Manganphosphate konnten mit Hilfe der AOM-Rechnungen sehr gut wiedergegeben werden. Der Anstieg der Ligandenfeldaufspaltung Δ mit steigendem Übergangsmetallgehalt in den Mischkristallreihen $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_3)_3$, $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_3)_3$, und $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{PO}_4$ korreliert in den AOM-Rechnungen mit einem Anstieg von $e_{\sigma,\text{max}}$. Wie erwartet können die Spektren dieser Serien mit einem konstanten Wert für den Racah-Parameter B angepasst werden. Im Gegensatz hierzu sinkt sowohl $e_{\sigma,\text{max}}$ wie auch der Racah-Parameter B in den AOM-Rechnungen für die Spektren der Diphosphate mit steigendem $x(\text{In})$. Die beobachtete Abnahme der Energiedifferenz der Folgeterme mit $x(\text{In})$ in den Mischkristallreihen $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{PO}_4$ und $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ kann mit einer Verringerung der π -Anisotropie der Metall-Metall verbrückenden Sauerstoffatome angepasst werden. Die Blauverschiebung bei einer gleichzeitigen Verringerung der Energiedifferenz zwischen erster und zweiter Bande mit $x(\text{Mn})$ in den Spektren der Serie $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_3)_3$ kann mit einer Verringerung von $e_{\sigma,\text{eq}}$ (9200 cm^{-1} auf 8600 cm^{-1}) bei gleichzeitiger Anheben von $e_{\sigma,\text{ax}}$ (4800 cm^{-1} auf 5200 cm^{-1}) gut reproduziert werden.

d-Elektronenniveaus und Bindungsverhältnisse in den Mischkristallen. Als naheliegendste Erklärung für die Zunahme der Ligandenfeldaufspaltung in den Mischkristallreihen $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_3)_3$, $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_3)_3$, und $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{PO}_4$ könnten geringfügig kürzere Abstände $d(\text{Cr}-\text{O})$ bzw. $d(\text{Mn}-\text{O})$ in den indiumärmeren Mischkristallen herangezogen werden. Zieht man aber in Betracht, dass Δ für die Diphosphate mit steigendem Chromgehalt sogar sinkt, scheint diese Erklärung nicht ausreichend. Weiterhin zeigen auch $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ und wasserfreies Chrom(III)-sulfat $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ [139] trotz beinahe identischer mittlerer Bindungslängen $d(\text{Cr}-\text{O})$ der Chromophore $[\text{CrO}_6]$ deutliche Unterschiede in der Ligandenfeldaufspaltung ($\Delta(\text{Cr}(\text{PO}_3)_3) = 15300 \text{ cm}^{-1}$; $\Delta(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) = 14500 \text{ cm}^{-1}$ [140]). Daraus ergibt sich, dass selbst bei gleichen Bindungslängen die e_σ -Werte durch die übernächsten Nachbarn stark beeinflusst werden können. Aus den genannten Gründen scheint ein induktiver Effekt der In^{3+} -Ionen für die Variation von Δ in diesen Serien verantwortlich zu sein.

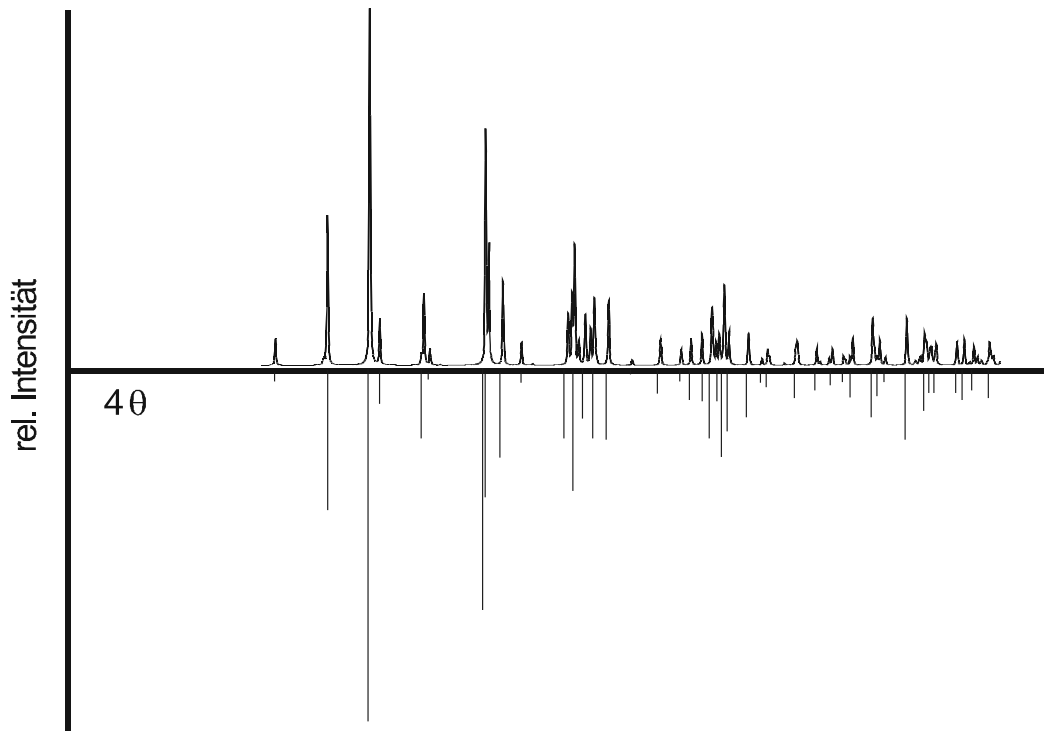
Der Einbau des größeren In^{3+} führt nicht zu einer Variation des nephelauxetischen Verhältnis B/B_0 , wie die Spektren und AOM-Rechnungen von $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_3)_3$, und $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{PO}_4$ zeigen. Die Veränderung der interelektronischen Abstoßung in der Reihe der Diphosphate ist das Ergebnis von Cr^{3+} - Cr^{3+} Wechselwirkungen. Diese Annahme bestätigt sich bei einem Vergleich der Abstände $d(\text{M}-\text{M})$ und $d(\text{M}-\text{O})$ in den Verbindungen M_2O_3 ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) mit Korund-Struktur. Hier tritt, wie schon von Reinen beschrieben [5], für die Chromverbindung eine deutlich geringere Verzerrung der $[\text{M}_2\text{O}_9]$ -Einheiten auf. Anziehende Wechselwirkungen zwischen den Chromatomen führen zu weniger verzerrten $[\text{CrO}_6]$ -Oktaedern. Als Konsequenz hieraus werden die Oktaeder mit steigender Konzentration an Chrom deutlich regulärer. Dies kann als Ursache für die Abnahme der Ligandenfeldaufspaltung in der Serie $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ angesehen werden.

Die AOM-Rechnungen der Mischkristallreihen $\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4$ und $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ spiegeln auch das unterschiedliche π -Bindungsverhalten des Sauerstoffatoms gegenüber Cr^{3+} (d^3 -Ion) und In^{3+} (d^{10} -Ion) wider. In beiden Phosphaten kann die deutlich stärkere Aufspaltung der Banden mit steigendem $x(\text{Cr})$ mit wachsender π -Anisotropie für die verbrückenden Sauerstoffatome begründet werden. Diese Ergebnisse zeigen deutlich den starken Einfluss der π -Wechselwirkungen auf die d-Elektronenniveaus. Die Energiedifferenz zwischen $\tilde{\nu}_{2a}$ (${}^4\text{B}_{1g} \rightarrow {}^4\text{E}_g$) und $\tilde{\nu}_{2b}$ (${}^4\text{B}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$) führt im $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{PO}_4$ sogar zu zwei deutlich voneinander getrennten Banden. In der Reihe $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ist der Anstieg der Aufspaltung mit $x(\text{Cr})$ wesentlich geringer. Die Ursache hierfür ist, dass die Asymmetrie in den π -Wechselwirkungen teilweise durch die Verringerung der geometrischen Verzerrung kompensiert wird. Dieser Ausgleich tritt in der Reihe $(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{PO}_4$ nicht auf. Innerhalb der Oktaederketten würden allerdings auch anziehende Cr^{3+} - Cr^{3+} Wechselwirkungen die Symmetrie verringern.

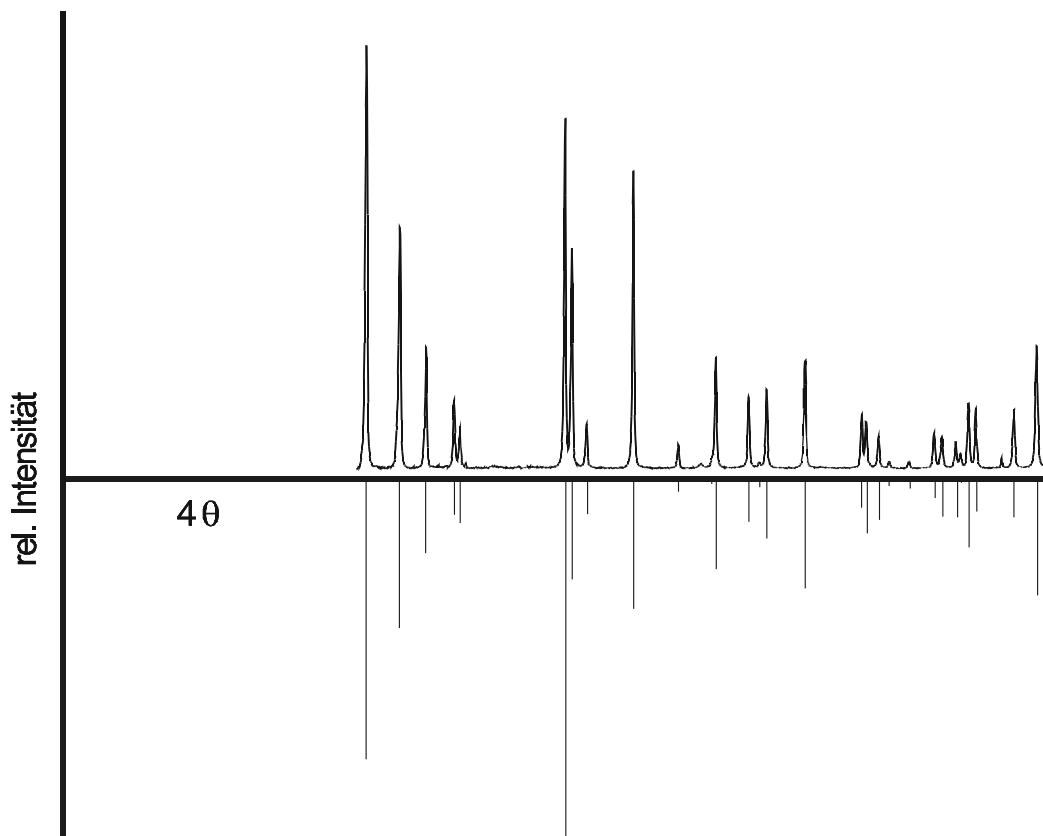
Die Ergebnisse der AOM-Modellierungen der Serie $(\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_3)_3)$ zeigen, dass die Jahn-Teller-Verzerrung mit steigendem Gehalt an Mangan zunimmt. Begründen kann man dieses Verhalten mit einem Kooperativen Jahn-Teller-Effekt. Der Chromophor $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}_6]$ zeigt, bedingt durch das Wirtsgitter $\text{In}(\text{PO}_3)_3$, für kleine Dotierungsgrade eine geringere Elongation als im $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ an und gelangt erst mit steigender Konzentration an Mangan zu seiner eigentliche Koordination.

Die aus den AOM-Modellierungen erhaltenen Abstände für $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_3)_3$ ($4 \times 1,92 \text{ \AA}$ und $2 \times 2,13 \text{ \AA}$) und die Lage des ersten Überganges ($\tilde{\nu}_1: {}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{A}_{1g}$) zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Verhältnissen zwischen Polyedergeometrie und Energie der ersten Absorptionsbande vieler Verbindungen, die ebenfalls Chromophore $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{X}_6]$ enthalten (vgl. Abbildung 8.19).

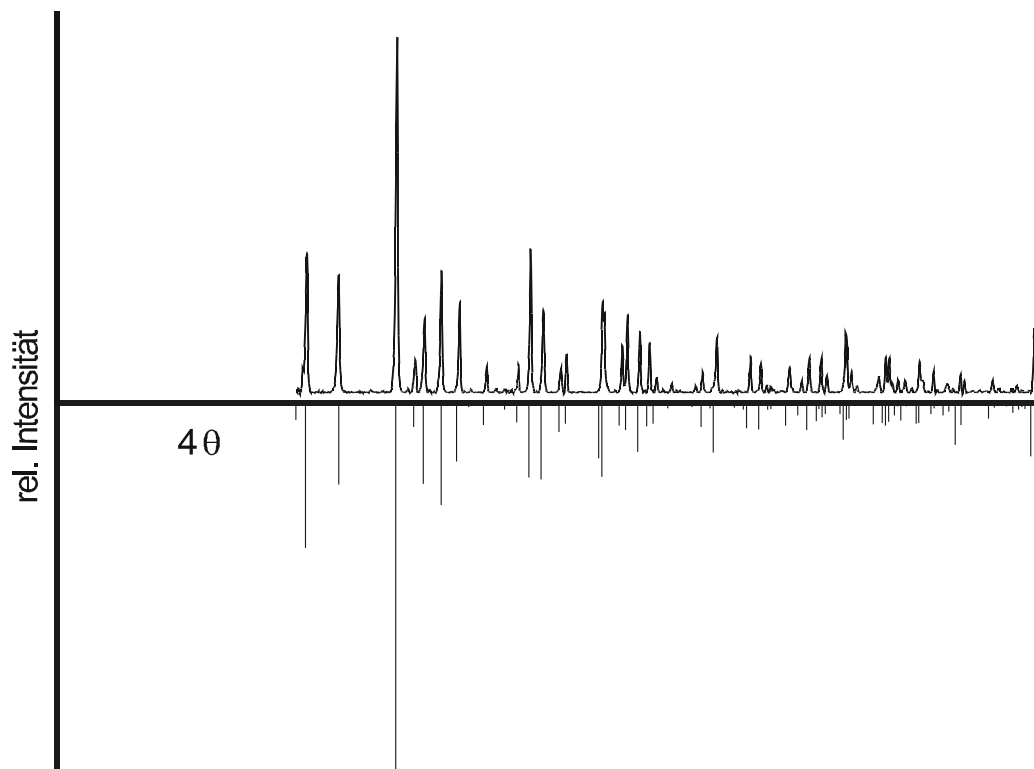
11 Anhang A



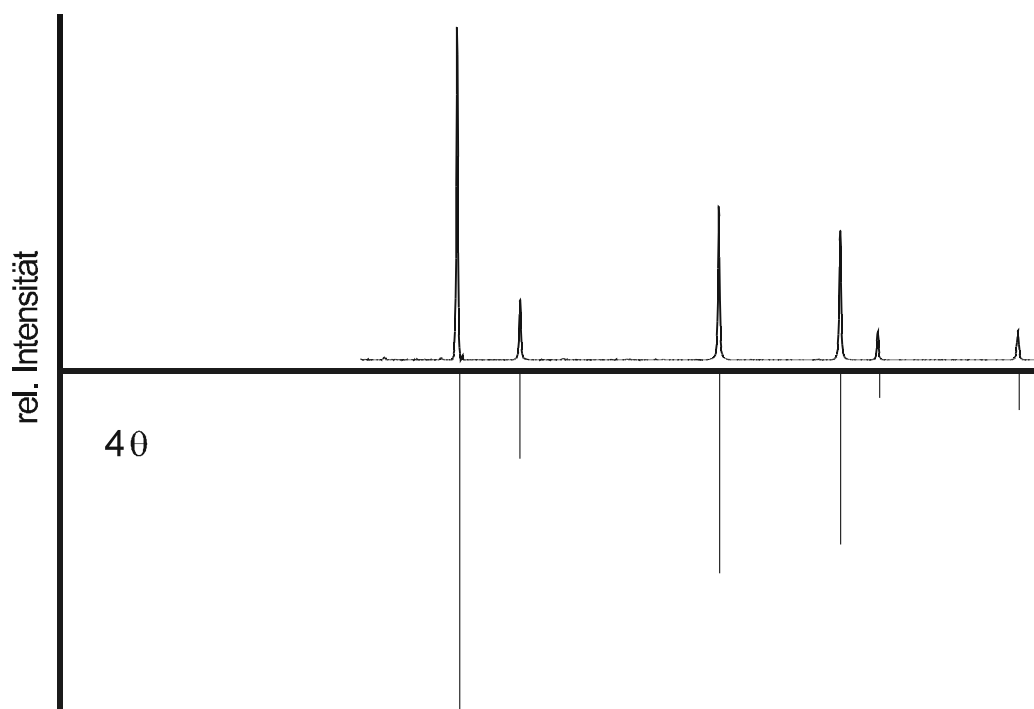
Anhang A 1 Guinierdiagramm und simuliertes Beugungsdiagramm für $\text{InPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [65].



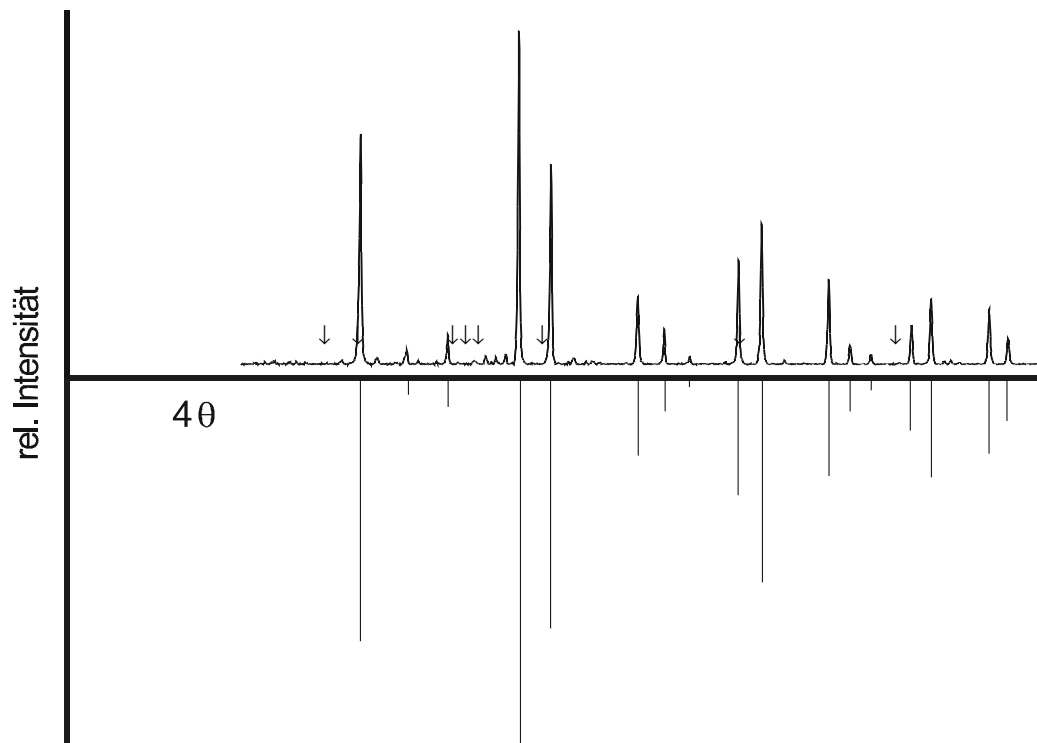
Anhang A 2 Guinierdiagramm und simuliertes Beugungsdiagramm für InPO_4 (Cmcm) [17].



Anhang A 3 Guinierdiagramm und simuliertes Beugungsdiagramm für $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ [20].



Anhang A 4 Guinierdiagramm und simuliertes Beugungsdiagramm für InP [66].



Anhang A 5 Guinierdiagramm und simuliertes Beugungsdiagramm für $(\text{In}_2)_3(\text{PO}_4)_4$ [21] (mit Reflexen von $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$).

12 Anhang B

Anhang B 1 Beispiel für einen Eingabefile des Programms Setup für eine CAMMAG- Rechnung von $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ mit isotropen π -Wechselwirkungen.

Eingabefile	Kommentare
TITL Cr(3)3+ in CrP3O9	Titelzeile
CELL 13.061,18.977,9.347,90.0,127.00,90.0	Gitterkonstanten
CONF 2 3	Elektronenkonfiguration $3d^3$
BASE 4F 4P 2P 2D1 2D2 2F 2G 2H	Kompletter Basissatz für $3d^3$
Cr3 0.7276 0.9116 0.4639	Atomkoordinaten, der am Polyeder beteiligten Atome
O9 0.8609 0.9786 0.5327	
O14 0.6842 0.9657 0.5984	
O11 0.7740 0.8619 0.3260	
O18 0.5963 0.8388 0.3890	
O16 0.8537 0.8591 0.6861	
O8 0.6032 0.9679 0.2474	
MULT 1	Zähligkeit der Ligandenpositionen; bei zentrosymmetrischen Komplexen kann mit „MULT 2“ die Hälfte der Liganden eingespart werden
XREF 6 1 3	Festlegung des molekularen Koordinatensystems: Die z-Achse zeigt von Atom 1 (Cr3) in Richtung Atom 6 (O16). Die y-Achse liegt senkrecht zur Ebene die durch die Atome 6, 1 und 3 aufgespannt wird. Die x-Achse steht senkrecht auf y und z.
LGND 1 2 1 4	Festlegung der Liganden mit ihrem jeweiligen Koordinatensystem. Atom 2 (O9) wird als Ligand 1 definiert, die z-Achse des Ligandenkoordinatensystems (Richtung der σ -Bindung) zeigt auf das Zentralteilchen (Atom 1, Cr3). Die y-Achse liegt senkrecht auf der Ebene durch die Atome 2, 1 und 4, während die x-Achse senkrecht auf y und z steht.
LGND 2 3 1 2	
LGND 3 4 1 2	
LGND 4 5 1 2	
LGND 5 6 1 4	
LGND 6 7 1 2	
END	Ende des Eingabefiles

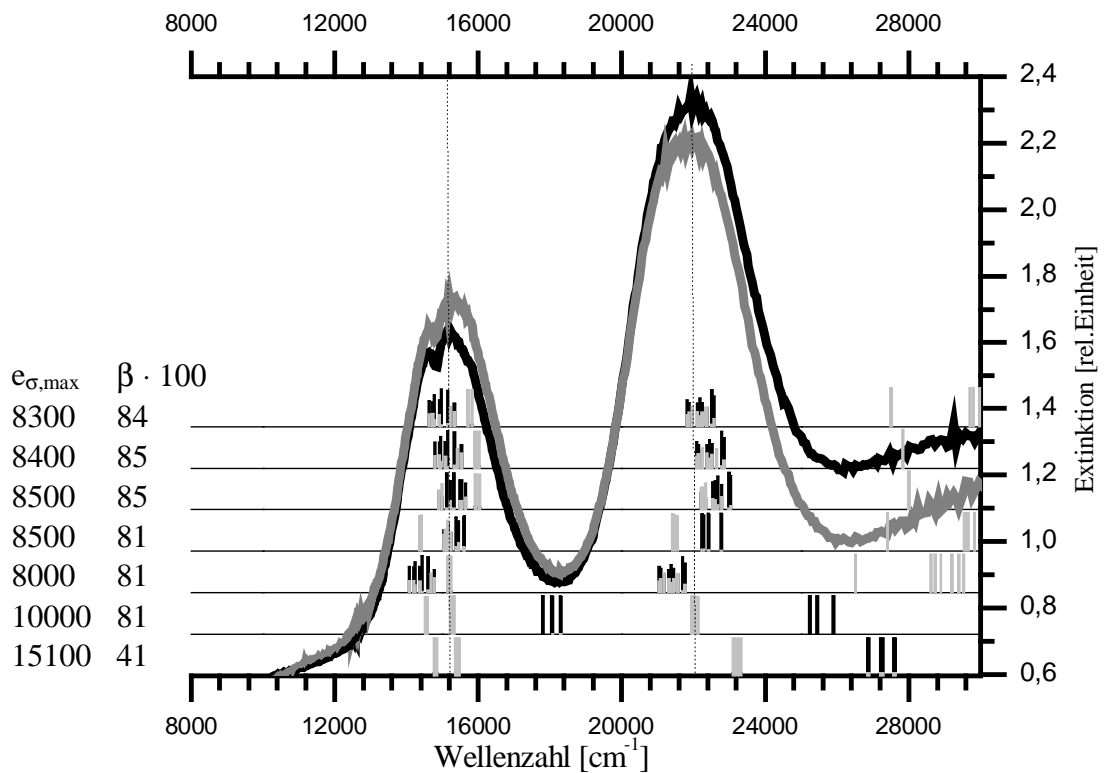
Anhang B 2 Beispiel für einen Eingabefile des Programms Setup für eine CAMMAG- Rechnung von α -CrPO₄ mit anisotropen π -Wechselwirkungen.

Eingabefile	Kommentare
TITL Cr3+ in CrPO4	Titelzeile
CELL 10.403,12.898,6.299,90.0,90.0,90.0	Gitterkonstanten
CONF 2 3	Elektronenkonfiguration 3d ³
BASE 4F 4P 2P 2D1 2D2 2F 2G 2H	Kompletter Basissatz für 3d ³
Cr 0.2500 0.6339 0.2500	Atomkoordinaten, der am Polyeder beteiligten Atome Die 2. Koordinationssphäre kann durch die Aufnahme, der an die Sauerstoffatome koordinierten Phosphoratome, bei der Festlegung des einzelnen Liganden-Koordinatensystems berücksichtigt werden.
O3 0.2238 0.6363 0.5552	
O3 0.2762 0.6363 -.0552	
O4 0.1389 0.5098 0.2146	
O4 0.3611 0.5098 0.2854	
O2 0.3773 0.7500 0.2732	
O2 0.1227 0.7500 0.2268	
Cr2 0.2500 0.8661 0.2500	
P1 0.2500 0.4264 0.2500	
P2 0.2500 0.5736 -.2500	
P3 0.2500 0.5736 0.7500	
MULT 1	Zähligkeit der Ligandenpositionen; bei zentrosymmetrischen Komplexen kann mit „MULT 2“ die Hälfte der Liganden eingespart werden.
XREF 2 1 4	Festlegung des molekularen Koordinatensystems: Die z-Achse zeigt von Atom 1 (Cr) in Richtung Atom 2 (O3). Die y-Achse liegt senkrecht zur Ebene die durch die Atome 2, 1 und 4 aufgespannt wird. Die x-Achse steht senkrecht auf y und z.
LGND 1 2 1 11	Festlegung der Liganden mit ihrem jeweiligen Koordinatensystem. Atom 2 (O3) wird als Ligand 1 definiert, die z-Achse des Ligandenkoordinatensystems (Richtung der σ -Bindung) zeigt auf das Zentralteilchen (Atom 1, Cr). Die y-Achse liegt senkrecht auf der Ebene durch die Atome 2, 1 und 11 (P3), während die x-Achse (Richtung von $e_{\pi,x}$) senkrecht auf y und z steht.
LGND 2 3 1 10	
LGND 3 4 1 9	
LGND 4 5 1 9	
LGND 5 6 1 8	
LGND 6 7 1 8	
END	Ende des Eingabefiles

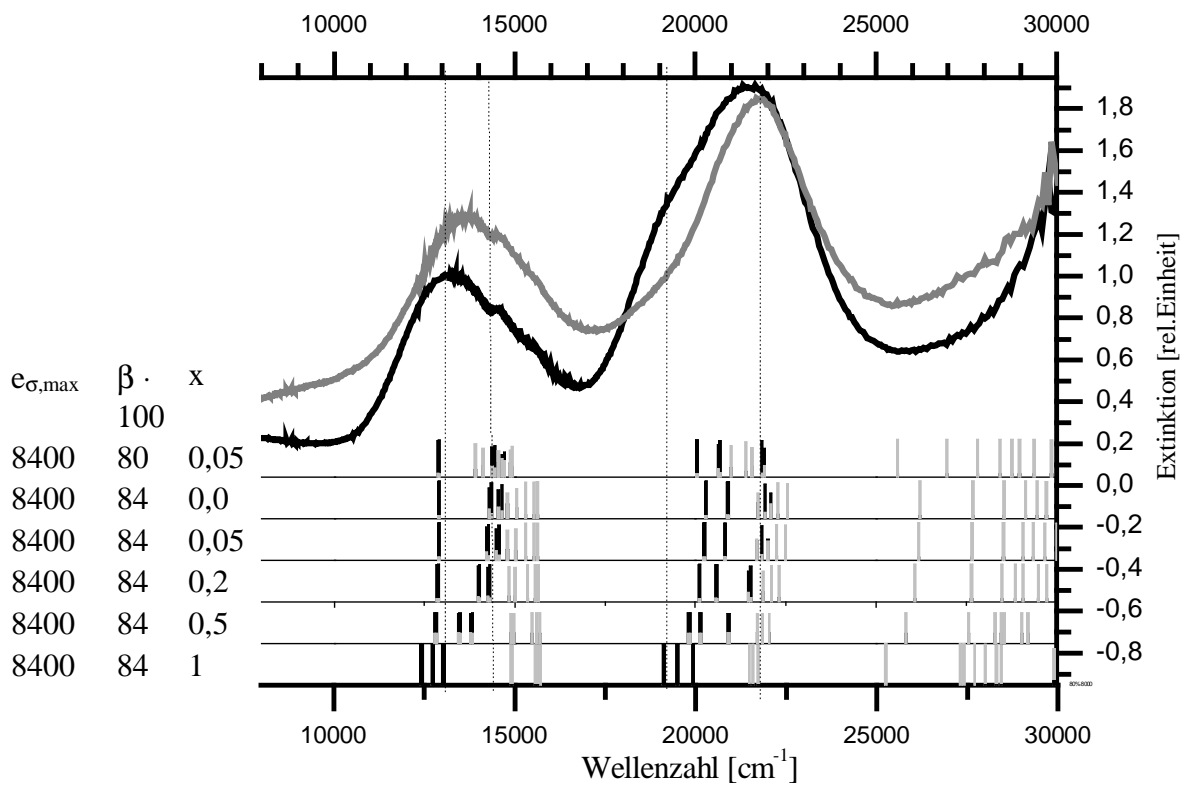
Anhang B 3 Beispiel für einen Eingabefile des Programms Run für eine CAMMAG- Rechnung von Cr(PO₃)₃.

Eingabefile	Kommentare	
TITL Cr1 in Crp3o9	Titelzeile	
CALC 2	Berechnet Eigenwerte und magnetische Suszeptibilitäten. „CALC 3“ liefert g-Werte.	
LATT 1	Monoklines Kristallsystem	
B 793	Racah-Parameter B und C [cm ⁻¹]	
C 3172		
ZETA 220	Spin-Bahn Kopplungskonstante [cm ⁻¹]	
LIST 1 1 0 0 0 1 1 0 0 0 0	Bestimmt den Umfang des Ausgabefiles	
K 0.85	Stevens-Orbital-Reductionsparameter	
ESIG 1 7600	e _σ , e _{π,x} und e _{π,y} für die Liganden 1 bis 6. In diesen Rechnungen wird nur e _σ von Ligand 1 (= e _{σ,max}) variiert. Alle weiteren Wechselwirkungsparameter e _σ , e _{π,x} und e _{π,y} sind mit e _{σ,max} durch die Befehlszeilen „LINK“ 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		
ESIG 6 0		
EPIX 6 0		
EPIY 6 0		
LINK 9 8 0.25 0.0		Parameter 9, e _{π,x} (1), ergibt sich aus Parameter 8, e _σ (1) durch Multiplikation mit 0,25 entsprechend der Beziehung e _{π,x} = e _{π,y} = 1/4e _{σ,x} . Bei einem regulären Oktaeder würden sich alle weiteren Parameter aufgrund gleicher Bindungsabstände immer durch Multiplikation mit Faktor 1 (für e _σ) bzw. Faktor 0,25 (für e _{π,x} und e _{π,y}) ergeben. Ansonsten müssen die σ- und π-Wechselwirkungen gemäß der Beziehung e _σ (M-O) ~ d(M-O) ⁻⁵ mit steigender Bindungslänge reduziert werden. Zur Berücksichtigung von anisotropen π-Wechselwirkung werden bei dreifach koordiniertem Sauerstoffatomen die e _{π,x} -Werte und bei vierfach koordiniertem Sauerstoff auch die e _{π,y} -Werte reduziert.
LINK 10 8 0.25 0.0		
LINK 13 8 0.937 0.0		
LINK 14 8 0.234 0.0		
LINK 15 8 0.234 0.0		
LINK 18 8 0.906 0.0		
LINK 19 8 0.226 0.0		
LINK 20 8 0.226 0.0		
LINK 23 8 0.887 0.0		
LINK 24 8 0.222 0.0		
LINK 25 8 0.222 0.0		
LINK 28 8 0.883 0.0		
LINK 29 8 0.221 0.0		
LINK 30 8 0.221 0.0		
LINK 33 8 0.874 0.0		
LINK 34 8 0.219 0.0		
LINK 35 8 0.219 0.0		

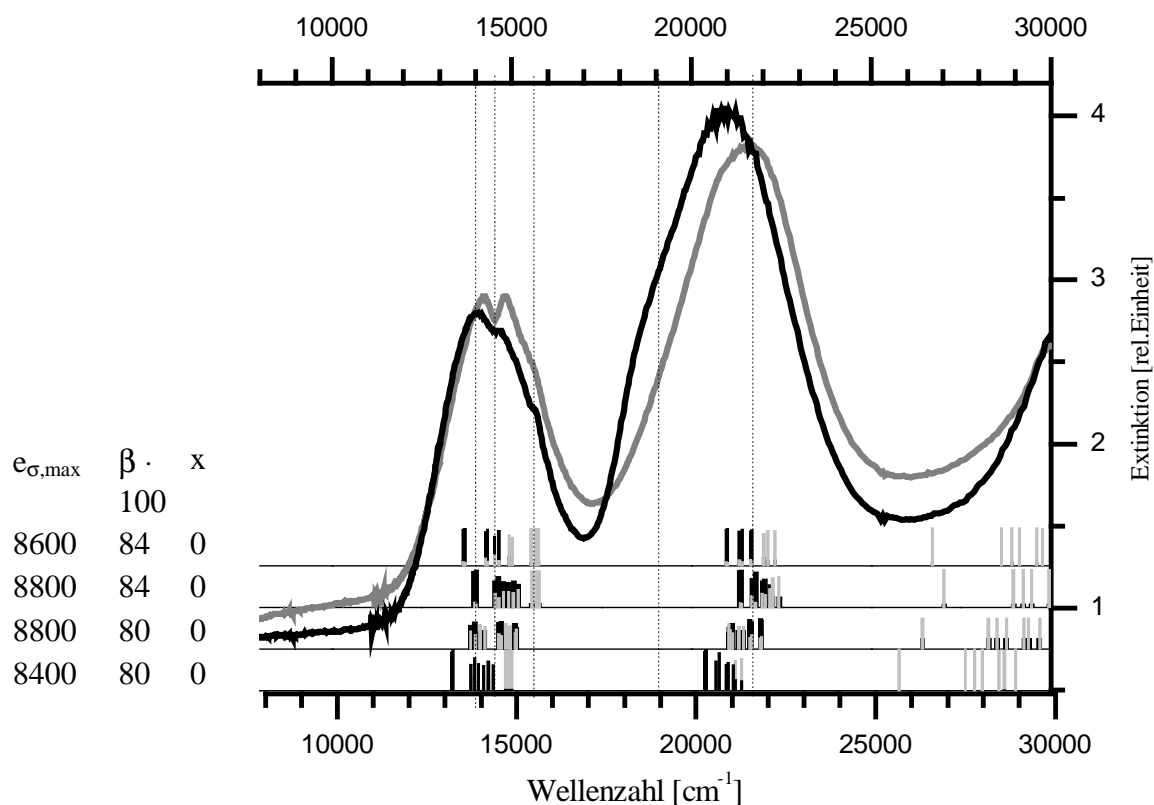
TEMP 500 450 400 350 300 250 200 Temperaturen, für die magnetische Suszeptibilitäten be-
 150 100 80 60 rechnet werden.
 END Ende des Eingabefiles



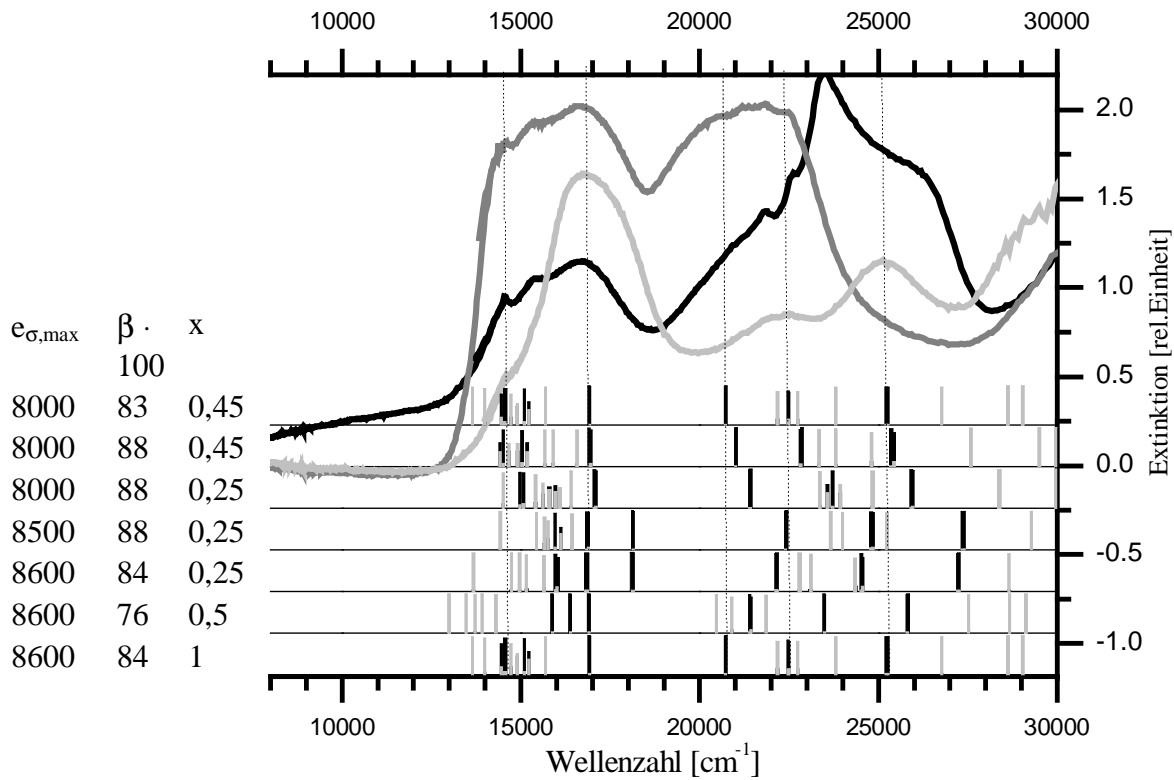
Anhang B 4 Einkristall-UV/VIS/NIR-Spektren von $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ mit den Modellierungsschritten für den Chromophor $[\text{Cr}_3\text{O}_6]$. Gezeigt werden die Lagen der modellierten Übergänge. Die Markierungen geben die Energie der Quartett-Zustände (schwarz) und der Duplett-Zustände (grau) an. Die Länge der Markierungen entspricht deren Quartett/Duplett-Anteil.



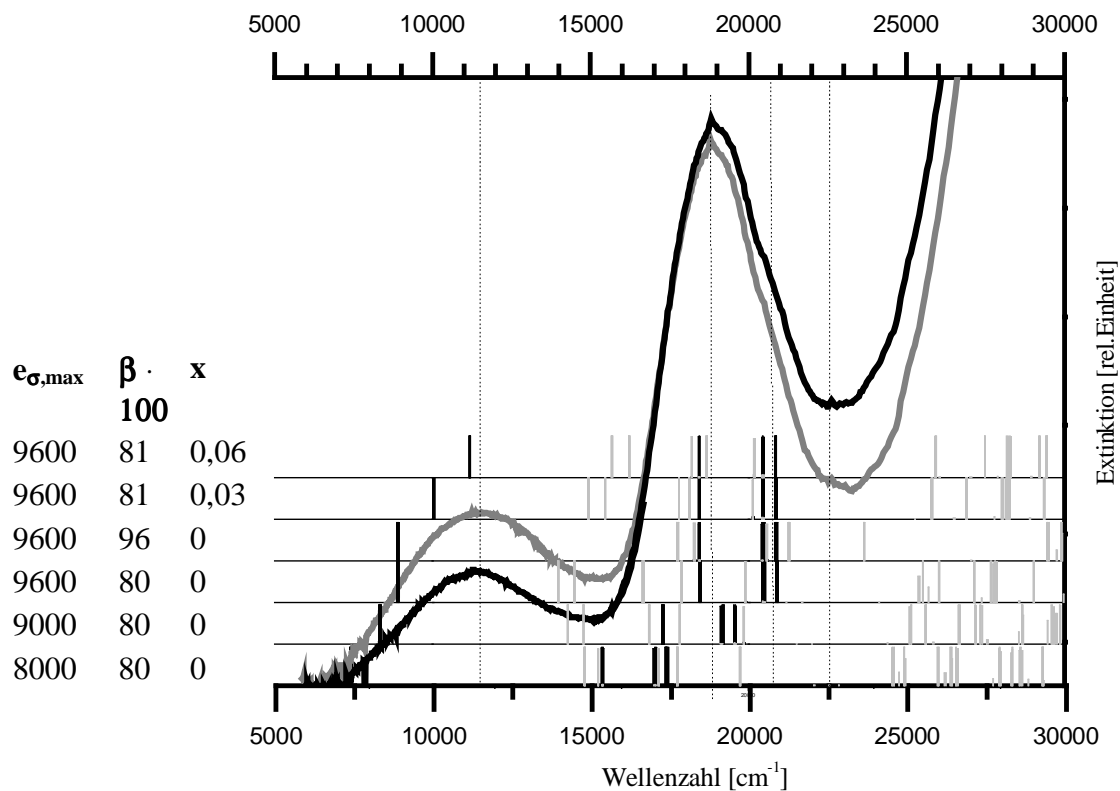
Anhang B 5 Einkristall-UV/VIS/NIR-Spektren von $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ mit den Modellierungsschritten für den Polyeder $[\text{In}_2\text{O}_6]$. Gezeigt werden die Lagen der modellierten Übergänge. Die Markierungen geben die Energie der Quartett-Zustände (schwarz) und der Duplett-Zustände (grau) an. Die Länge der Markierungen entspricht deren Quartett/Duplett-Anteil. x ist das Verhältnis $e_{\pi,x}/e_{\pi,y}$ für dreifach koordinierte Sauerstoffatome.



Anhang B 6 Einkristall-UV/VIS/NIR-Spektren von $\text{Cr}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ mit den Modellierungsschritten. Gezeigt werden die Lagen der modellierten Übergänge für den Chromopor $[\text{InO}_6]$ in $\text{In}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$. Die Markierungen geben die Energie der Quartett-Zustände (schwarz) und der Duplett-Zustände (grau) an. Die Länge der Markierungen entspricht deren Quartett/Duplett-Anteil. x ist das Verhältnis $e_{\pi, x}/e_{\pi, y}$ für dreifach koordinierte Sauerstoffatome.



Anhang B 7 Einkristall-UV/VIS/NIR-Spektren von α -CrPO₄ mit den Modellierungsschritten für den Chromophor [Cr₂O₆]. Gezeigt werden die Lagen der modellierten Übergänge. Die Markierungen geben die Energie der Quartett-Zustände (schwarz) und der Duplett-Zustände (grau) an. Die Länge der Markierungen entspricht deren Quartett/Duplett-Anteil. x ist das Verhältnis $e_{\pi, x}/e_{\pi, y}$ für dreifach koordinierte Sauerstoffatome.



Anhang B 8 UV/VIS/NIR-Spektren von von $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ mit den Modellierungsschritten. Gezeigt werden die Lagen der modellierten Übergänge. Die Markierungen geben die Energie der Quintett-Zustände (schwarz) und der Trilett-Zustände (grau) an. Die Länge der Markierungen entspricht deren Quintett/Triplett-Anteil. x ist das Verhältnis $e_{ds} = x e_{\sigma}$.

13 Literatur

- [1] R. S. Pavlov, V. B. Marzá, J. B. Carda, „*Electronic absorption spectroscopy and color of chromium-doped solids*”, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2825.
- [2] H. T. Mainman, „*Ruby laser systems*“, **1967**, Patent USA; CODEN: USXXAM US 3353115 19671114.
- [3] S. A. Payne, L. L. Chase, G.D. Wilke, „*Optical spectroscopy of the new laser Materials, LiSrAlF₆-Cr³⁺ and LiCaAlF₆-Cr³⁺*“, *J. Lumin.* **1989**, 44 167.
- [4] L. Dubicki, M. A. Hitchman, P. Day, „*Single-crystal polarized electronic spectrum of trans-difluorobis(ethylenediamine)chromium(III) perchlorate.*“, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 1399.
- [5] D. Reinen, „*Ligand-Field Spectroscopy and Chemical Bonding in Cr³⁺-Containing Oxidic Solids*“, *Structure and Bonding* **1969**, 6, 51.
- [6] 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.* **1998**, 175, 91.
- [7] D. Reinen, „*Effect of thr cationic medium on the light absorption of bivalent nickel in oxidic host-lattices*“, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **1966**, 5, 301.
- [8] M. Gruss, R. Glaum, „*Refinement of the superstructure of C-type chromium(III) tris(metaphosphate), Cr(PO₃)₃*“, *Acta Crystallogr.* **1996**, C52, 2647.
- [9] M. Watanabe, S.Sato, H. Saito, „*Constitution of NaPO₃-Cr₂O₃ Melts*“, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, 49, 3265.

- [10] J.-P. Attfield, P. D. Battle, A. K. Cheetham, „*The spiral magnetic structure of beta-chromium(III) orthophosphate*”, *J. Solid State Chem.* **1985**, 57, 357.
- [11] B. N. Figgis, M. A. Hitchman, „*Ligand Field Theory and Its Applications*”, WILEY-VCH New York, **2000**.
- [12] C. K. Jørgensen, R. Pappalardo, H. H. Schmidtke, „*Do the Ligand Field Parameters in Lanthanides Represent Weak Covalent Bonding*”, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 1422.
- [13] D. E. Richardson, „*The Angular Overlap Model as a Unified Bonding Model for Main Group and Transition Metal Compounds*“, *J. Chem. Ed.* **1993**, 70, 372.
- [14] E. Larsen, G. N. LaMar, „*The Angular Overlap Model - How to use it and why*“, *J. Chem. Ed.* **1974**, 51, 633.
- [15] D. A. Cruse, J. E. Davies, J. H. Harding, M. Gerloch, D. J. Mackey, R. F. McMeeking, „*CAMMAG, a FORTRAN program*“, Cambridge, **1980**.
- [16] M. Gerloch, „*Magnetism and Ligand Field Theory*”, *Cam. Univ. Press*, **1983**.
- [17] R. C. L. Mooney, „*Crystal Structure of Anhydrous Indium Phosphate and Thallic Phosphate by X-ray Diffraction*”, *Acta. Crystallogr.* **1956**, 9, 113.
- [18] V. Peltier, P. Deniard, R. Marchand, „*Synthese et structure d'une nouvelle variété de phosphate d'indium: β -InPO₄*”, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1998**, 1, 57.
- [19] H. Thauern, R. Glaum, „*In₂P₂O₇, ein Indium(I)-diphosphato-indat(III) und In₄(P₂O₇)₃ - Darstellung, Kristallisation und Kristallstrukturen*“, *Z. anorg. allg. Chem.* **2003**, 629, 479.
- [20] K. K. Palkina, I. S. Maksimova, M. T. Chibiskova, N. N. Chudinova, „*Crystal structure of indium polyphosphate C-In(PO₃)₃*“, *Zh. Neorg. Khim.* **1994**, 38, 1270.

- [21] J. Bentama, J. Durand, L. Cot, „*Structure cristalline du trimetaphosphate d'Indium(III)*“, *Z. anorg. allg. Chem.* **1988**, 556, 226.
- [22] V. Peltier, P. L'Haridon, R. Marchand, Y. Laurent, „*Synthese et caracterisation structurale d'un phosphate d'indium $In_3P_2O_8$ presentant des paires In-In*“, *Acta Crystallogr.* **1996**, 52, 905.
- [23] C. P. J. M. van der Vorst, W. J. A. Maaskant, „*Stereochemically active $(5S)^2$ Lone pairs in the Structures of α -InCl and β -InCl*“, *J. Solid State Chem.* **1980**, 34, 301.
- [24] C. P. J. M. van der Vorst, G. C. Verschoor, W. J. A. Maaskant, „*The structures of yellow and red indium monochloride*“, *Acta Crystallogr.* **1978**, B34, 3333.
- [25] T. Staffel, G. Meyer, „*The mono-, sesqui-, and dibromides of indium: InBr, In_2Br_3 , and $InBr_2$* “, *Z. anorg. allg. Chem.* **1987**, 552, 113.
- [26] T. Staffel, G. Meyer, „*Notiz zur Kenntnis der roten Monohalogenide des Indiums, In X ($X=Cl, Br, I$)*“, *Z. anorg. allg. Chem.* **1989**, 574, 114.
- [27] A. Zalkin, D. H. Tempelton, D. Eimerl, S. P. Velsko, „*Trithallium(I) phosphate, an optical second harmonic generator*“, *Acta Crystallogr.* **1986**, C42, 1686.
- [28] J. Werner, G. Behr, W. Bieger, G. Krabbes, „*Chemical transport of restricted solid solutions of In_2O_3 and SnO_2 : experiments and thermodynamic process analysis*“, *J. Crystal Growth* **1996**, 165, 258.
- [29] H. Schäfer, „*Chemische Transportreaktionen*“, Verlag Chemie, Weinheim, **1962**.
- [30] R. Gruehn and R. Glaum, „*Neues zum chemischen Transport als Methode zur Präparation und thermochemischen Untersuchung von Feststoffen*“, *Angew. Chemie* **2000**, 112, 706.

- [31] A. B. P. Lever, „*Inorganic electronic spectroscopy*“, Elsevier, New York, **1998**.
- [32] E. Riedel, „*Anorganische Chemie*“, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1984**.
- [33] F. A. Cotton, „*Chemical Applications of Group Theory*“, John Wiley & Sons New York, **1990**.
- [34] M. Riley, „*The effect of d-s-mixing in low symmetry transition metal complexes*“ *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 268, 55.
- [35] S. Minomura, H. G. Drickamer, „*Effect of Pressure on the Spectra of Transition Metal Ions in MgO and Al₂O₃*“, *J. Chem. Phys.* **1961**, 35, 903.
- [36] M. Bermejo, L. Pueyo, „*On the R_{ML} dependence of $10Dq$* “, *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 854.
- [37] R. Glaum, M. A. Hitchman, „*On the bonding behaviour of transition metal ions in inorganic solids - Optical and EPR spectroscopic studies on anhydrous phosphates and phosphate-silicates of Ti^{3+}* “, *Aust. J. Chem.* **1996**, 49, 1221.
- [38] G. Schmit, R. Gruehn, „*Zum Absorptions- und Desorptionsverhalten von Quarzglas gegenüber Wasser*“, *J. Cryst. Growth* **1982**, 57, 585.
- [39] Y. Amemiya, J. Miyahara, „*Imaging plate illuminates many fields*“, *Nature* **1988**, 336, 89.
- [40] Raytest Isotopenmeßgeräte, Version 2.2, **1999**.
- [41] OriginPro 6.1 V.6.1057 (B237), OriginLab Corporation, One Roundhouse Plaza, Northampton, MA 01060 USA, **2000**.
- [42] J. Glinneman, H. E. King jr., H. Schulz, T. Hahn, „*Crystal structures of the low-temperature quartz-type phases of SiO₂ and GeO₂ at elevated pressure*“, *Z. Kristallogr.* **1992**, 198, 177.

- [43] J. Soose „*SOS-Programme zur Auswertung von Guinier-Aufnahmen*“ Staatsexamensarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen, **1980**.
- [44] P. E. Werner, „*TREOR: Trial And Error Program For Indexing Of Unknown Powder Pattern*“, *Z. Kristallogr.* **1964**, 163, 375.
- [45] A. Boultif, D. Louer, „*Powder pattern indexing with the dichotomy method*“, *J. Appl. Cryst.* **2004**, 37, 724.
- [46] P. Visser, „*A fully automatic program for finding the unit cell from powder data*“, *J. Appl. Cryst.* **1966**, 2, 89.
- [47] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthè, „*Lazy-Pulverix – A program to calculate theoretical X-ray and neutron diffraction powder patterns*“, *J. Appl. Crystallogr.* **1977**, 10, 73.
- [48] R. Hübenthal, „*Gina, Version 2.6*“, Justus-Liebig-Universität Gießen, **1992**.
- [49] W. Massa, „*Kristallstrukturbestimmung*“, Teubner Studienbücher, Stuttgart, **2002**.
- [50] A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews, „*A Semi-Empirical Method of Absorption Correction*“, *Acta Crystallogr.* **1968**, A24, 351.
- [51] W. Herrendorf, „*Programm zur Optimierung der Kristallgestalt für die numerische Absorptionskorrektur anhand geeigneter ψ -abgetasteter Reflexe*“, Dissertation, Universität Karlsruhe, **1993**.
- [52] A. C. Patterson, „*A Direct Method for the Determination of the Components of Interatomic Distances in Crystals*“, *Z. Kristallogr.* **1935**, A90, 517.
- [53] J. Karlé, H. Hauptmann, „*Crystal-structure determination by means of a statistical distribution of interatomic vectors*“, *Acta Crystallogr.* **1952**, 10, 267.

- [54] G. M. Sheldrick, Phase annealing in SHELX-90, „*Direct methods for larger structures*”, *Acta. Crystallogr.* **1990**, A46, 467.
- [55] „EDAX-Analysensystem“, Fa. Philips, **1986**.
- [56] M. Gerk, „*Charakterisierung der magnetischen und elektronischen Eigenschaften von Phosphaten $M_2P_2O_7$ und MP_2O_7* “, Dissertation, Universität Gießen, **1996**.
- [57] E. Krausz, „*A single-beam approach to the absorption spectroscopy of microcrystals*”, *Aust. J. Chem.* **1993**, 46, 1041.
- [58] E. Krausz, *AOS news*. **1998**, 12, 21.
- [59] G. Meyer, „*Das Indiumsesequichlorid, In_2Cl_3 ; ein pseudobinäres, gemischtvalentes Indium(I)-hexachloroindat(III)*“, *Z. anorg. allg. Chem.* **1981**, 478, 39.
- [60] H. P. Beck, „ *In_7Cl_9 - eine neue "alte" Verbindung im System $InCl$* “, *Angew. Chem.*, **1991**, 103, 897.
- [61] H. Bärnighausen, „*Die Bestimmung der Kristallstruktur von Indiumsesequibromid bei $-60^\circ C$ - Ansatzpunkt für eine bessere kristallchemische Interpretation der Struktur*“, *Z. Kristallogr.* **1989**, 186, 16.
- [62] M. Ruck, H. Bärnighausen, „*Zur Polymorphie von In_5Br_7* “, *Z. anorg. allg. Chem.* **1999**, 625, 577.
- [63] H. P. Beck, „*Die Kristallstruktur des Indium-Diodids ($InIn(I)I_4$)*“, *Z. Naturforsch.* **1984**, 39, 310.
- [64] J. K. Fawcett, V. Kocman, S. C. Nyburg, „*The crystal structure of thallium tetrametaphosphate, $Tl_4P_4O_{12}$* “, *Acta Crystallogr.* **1974**, B30, 1979.

- [65] X. J. Tang, A. Lachgar, „*The missing link: synthesis, crystal structure, and thermogravimetric studies of $\text{InPO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})$* “ *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6181.
- [66] A. X. Iandelli, „*Sulla struttura dei composti InP , InAs e InSb* “, *Gazz. Chimi. It.* **1940**, 70, 58.
- [67] L. J. Farrugia, „*WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography*“, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 837.
- [68] G. M. Sheldrick, SHELX97 (einschließlich SHELXS97, SHELXL97, CIFTAB und SHELXA) - Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2). Institut für Anorganische Chemie der Universität, Göttingen, Germany, **1998**.
- [69] H. N. Ng, C. Calvo, „*The crystal structure of KAlP_2O_7* “, *Canad. J. Chem.* **1973**, 51, 2613.
- [70] I. V. Zatovsky, N. S. Slobodyanik, A. Kowalski, T. Slyva, T. Yu, „*Synthesis and structure of binary diphosphate KTiP_2O_7* “, *Dopov. Nats. Akad. Nauk. Ukr.* **2000**, 3, 151.
- [71] J. J. Chen, Y. P. Wang, K. H. Lii, „*Two Molybdenum Diphosphates with a Tunnel Structure Involving Mo(III): KMoP_2O_7* “, *Acta Crystallogr.* **1989**, C45, 673.
- [72] L. Benhamada, A. Grandin, M. M. Borel, A. Leclaire, B. Raveau, „*Structure of KVP_2O_7* “, *Acta Crystallogr.* **1991**, C47, 424.
- [73] A. Hamady, M. Zid Faouzi, T. Jouini, „*Structure cristalline de KYP_2O_7* “, *J. Solid State Chem.* **1994**, 113, 120.
- [74] S. Gentil, D. Andreica, M. Lujan, P.-J. Rivera, F. Kubel, H. Schmid, „*Synthesis, structure and magnetic susceptibility of KCrP_2O_7 , a potential antiferromagnetic magnetoelectric*“, *Ferroelectrics*, **1997**, 204, 35.

- [75] E. A. Genkin, V. Timofeeva, „*Synthesis and structure of double pyrophosphates $KFeP_2O_7$ and $KGaP_2O_7$* “, *Zh. Strukt. Khim.* **1989**, 30, 173.
- [76] K.-H. Lii, R. C. Haushalter, „*CsMoP₂O₇: a molybdenophosphate containing isolated Mo⁽³⁺⁾ cations*“, *Acta Crystallogr.* **1987**, C43, 2036.
- [77] Y. P. Wang, K. H. Lii, „*Structure of CsVP₂O₇*“, *Acta Crystallogr.* **1989**, C45, 1210.
- [78] M. Jansen, G. Q. Wu, K. Königstein, „*Crystal structure of caesium ytterbium diphosphates*“, *Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 245.
- [79] S. A. Linde, Y. E. Gorbunova, „*Crystal structure of caesium chromium pyrophosphate (CsCrP₂O₇)*“, *Neorg. Mater.* **1982**, 18, 464.
- [80] E. Dvoncova, K. H. Lii, „*Crystal structures of caesium and rubidium iron diphosphates RbFeP₂O₇ and CsFeP₂O₇*“, *J. Solid State Chem.* **1993**, 105, 279.
- [81] U. Flörke, „*Crystal structure of Rubidium vanadium diphosphates*“, *Z. Kristallogr.* **1990**, 191, 137.
- [82] S. M. Wang, S.-J. Hwu, „*Completion of the alkali metal titanium (III) pyrophosphate series: synthesis and structure of A(I)TiP₂O₇ (A(I)=K, Rb, Cs)*“, *J. Solid State Chem.* **1991**, 92, 219.
- [83] W. Bensch, J. Koy, „*Crystal structure of thallium chromium diphosphate, TlCrP₂O₇*“, *Z. Kristallogr.* **1995**, 210, 445.
- [84] M. Weil, R. Glaum, „*Mercury(II) diphosphate, Hg₂P₂O₇*“, *Acta Crystallogr.* **1997**, C53, 1000.

- [85] E. Dowty, „ATOMS for Windows V6.0“, Shape Software, 512 Hidden Valley Road, Kingsport, TN 37663, USA, **1995**.
- [86] V. C. Farmer, „*The Infrared Spectra of Minerals*“, Mineralogical Society, London, **1974**.
- [87] J. Weidlein, U. Müller, K. Denicke, „*Schwingungsspektroskopie*“, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1981**.
- [88] B. H. Freeland, J. L. Henschler, D. G. Tuck, J. G. Contreras, „*Coordination compounds of indium. 32. Preparation and properties of hexahalogenatodiindate(II) anions*“, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2214.
- [89] W. Bubenheim, G. Frenzen, U. Müller, „*The chloroindate $[PPh_4]_2[In_2Cl_6]$ and $[PPh_4]_2[InCl_5].CH_3CN$* “, *Acta Crystallogr.* **1995**, C51, 1120.
- [90] F. E. Faradev, N. M. Gasanly, B. N. Mavrin, N. N. Melnik, „*Infrared and Raman spectra of layer indium selenide (InSe) single crystals*“, *Phy. Status Solidi* **1978**, 85, 381.
- [91] J. H. R. Clarke, R. E. Hester, „*Raman spectrum and structure of molten indium dichloride*“, *Inorg. Chem.* **1968**, 8, 1113.
- [92] X. Wang, F. Liebau, „*Influence of lone-pair electrons of cations on bond-valence parameters*“, *Z. Kristallogr.* **1996**, 211, 437.
- [93] R. Hoppe, „*Effective coordination numbers (ECoN) and mean effective ionic radii (MEFIR)*“, *Z. Kristallogr.* **1979**, 150, 23.
- [94] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, „*Coordination and volume changes accompanying high-pressure phase transformations of oxides*“, *Acta Crystallogr.* **1969**, B25, 925.

- [95] H. Sabrowsky, „Zur Darstellung und Kristallstruktur von Tl_2O “, *Z. anorg. allg. Chem.* **1971**, 38, 266.
- [96] R. Marchand, M. Tournoux, „Structure cristalline de l'oxyde de thallium Tl_4O_3 “, *C. R. Chimie.* **1973**, C277, 863.
- [97] R. Glaum, R. Gruehn, „Synthese, Kristallstruktur und magnetisches Verhalten von V_2PO_5 “, *Z. Kristallogr.* **1989**, 186, 91.
- [98] A. Modaressi, A. Courtois, R. Gerardin, B. Malaman, C. Gleitzer, „ Fe_2PO_5 , un phosphate de fer de valence mixte. Preparation et etudes structurale, Moessbauer et magnetique“, *J. Solid State Chem.* **1981**. 40, 301.
- [99] B. Ech Chahed, F. Jeannot, B. Malaman C. Gleitzer, „Preparation et etude d'une variete basse temperature du l'oxyphosphate de fer de valence mixte beta $Fe_2(PO_4)O$ et de $NiCr(PO_4)O$. Un cas d'echange electronique rapide“, *J. Solid State Chem.* **1988**, 74, 47.
- [100] K. F. Hesse, L. Cemič, „Crystal structure of $FeAlPO_5$ “, *Z. Kristallogr.* **1994**, 209, 346.
- [101] K. F. Hesse, L. Cemič, „Crystal structure of $MgAlPO_5$ “, *Z. Kristallogr.* **1994**, 209, 660.
- [102] P. G. Nagornyi, A. A. Kapshuk, N. V. Stus', N. S. Slobodyanik, „Synthesis and structure of double lithium titanium phosphate $LiTiOPO_4$ “, *Zh. Neorg. Khim.* **1991**, 36, 2766.
- [103] P. G. Nagornyi, A. A. Kapshuk, N. V. Stus', N. S. Slobodyanik, „Synthesis and structure of sodium and titanium orthophosphate $Na_2Ti_2P_2O_{10}$ “, *Kristallografiya* **1990**, 35, 634.
- [104] I. V. Voloshina, R. G. Gerr, M. Yu. Antipin, V. G. Tsirel'son, N. I. Pavlova, Yu. T. Struchkov, R. P. Ozerov, I. S. Rez, „Electron density distribution in a nonlinear $KTiOPO_4$ crystal according to precision x-ray data“, *Kristallografiya* **1985**, 30, 668.

- [105] A. S. Lyakhov, A. F. Selevich, A. I. Verenich, „*Crystal structure of rubidium titanilphosphate α -RbTiOPO₄*“, *Zh. Neorg. Khim.* **1993**, 38, 1121.
- [106] W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, A. J. Schultz, „*The crystal structure of the nonlinear optical material thallium titanyl phosphate, TlTiOPO₄, above the ferroelectric to paraelectric phase transition*“, *J. Chem. Soc.* **1990**, 38, 127.
- [107] N. Dupre, G. Wallez, J. Gaubicher, M. Quarton, „*Phase transition induced by lithium insertion in (α I)- and (α II)-(VOPO₄)*“, *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 2809.
- [108] K.-H. Lii, C.-H. Li, T.-M. Chen, S.-L. Wang, „*Synthesis and structural characterization of sodium vanadyl(IV) orthophosphate NaVOPO₄*“, *Z. Kristallogr.* **1979**, 149, 176.
- [109] L. Benhamada, A. Grandin, M. M. Borel, Leclaire, A. Raveau, „*KVPO₅, an intersecting tunnel structure closely related to the hexagonal tungsten bronze*“, *Acta Crystallogr.* **1983**, C39, 1138.
- [110] K.-H. Lii, W.-C. Liu, „*RbVOPO₄ and CsVOPO₄, two vanadyl(IV) orthophosphates with an intersecting tunnel structure and discrete VO₅ pyramids*“, *J. Solid State Chem.* **1993**, 103, 344.
- [111] R. Kniep, G. Gözel, B. Eisenmann, C. Röhr, M. Asbrand, M. Kizilyalli, „*Borophosphate - eine vernachlässigte Verbindungsklasse: Die Kristallstrukturen von M(II)(BPO₅) (M(II)= Ca, Sr) und Ba₃(BP₃O₁₂)*“, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 791.
- [112] Y. Shi, J. Liang, H. Zhang, Q. Liu, X. Chen, J. Yang, W. Zhuang, G. Rao, „*Crystal structure and thermal decomposition studies of barium borophosphate, BaBPO₅*“, *J. Solid State Chem.* **1998**, 135, 43.

- [113] A. Ben Ali, E. Antic-Fidancev, B. Viana, P. Aschehoug, M. Taibi, J. Aride, A. Boukhari, „Crystal structure of $ABPO_5$ and optical study of $Pr(3+)$ embedded in these compounds“, *J. Phys.: Condens. Matter* **2001**, 13, 9663.
- [114] N. El Khayati, R. Cherkaoui El Moursli, J. Rodriguez-Carvajal, G. Andre, N. Blanchard, F. Bouree, G. Collin, T. Roisnel, „Crystal and magnetic structures of the oxyphosphates $MFePO_5$ ($M = Fe, Co, Ni, Cu$). Analysis of the magnetic ground state in terms of superexchange interactions“, *The Eur. Phys. J.* **2001**, 22, 429.
- [115] F. Abraham, M. Ketatni, „Crystal structure of a new bismuth nickel oxophosphate: $BiNiOPO_4$ “, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1995**, 32, 429.
- [116] X. Xun, S. Uma, A. W. Sleight, „Synthesis and structure of $BiMnPO_5$ “, *J. Alloys Compd.* **2002**, 338, 51.
- [117] S. Nadir, J. S. Swinnea, H. Steinfink, „Crystal structure and physical properties of $BiCoPO_5$ “, *J. Solid State Chem.* **1999**, 148, 295.
- [118] V. I. Voronkova, V. K. Yanovskii, N. I. Sorokina, I. A. Verin, V. I. Simonov, „Ferroelectric phase transition and crystal structure of $KGeOPO_4$ “, *Kristallografiya* **1993**, 38, 147.
- [119] M. L. F. Phillips, W. T. A. Harrison, G. D Stucky, „Influence of electronic configuration on the structure and physical properties of $KSnOPO_4$ “, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3245.
- [120] H.-M. Schwunck, P. Moser, W. Jung, „Das Kupfer(II)-indium-oxidphosphat $CuInOPO_4$ mit α -(Fe_2OPO_4)-Struktur, dargestellt durch die Oxidation einer $Cu / In / P$ - Legierung im Sauerstoffstrom“, *Z. anorg. allg. Chem.* **1999**, 625, 407.

- [121] H. J. Deiseroth, R. Walther, „*TlIn₅S₆: ein neues, gemischtvalentes ternäres Chalkogenid und sein kristallchemisches Umfeld*“, *Z. Kristallogr.* **1955**, 210, 88.
- [122] E. Tillmanns, W. Gebert, W. H. Baur, „*Computer simulation of crystal structures applied to the solution of the superstructure of cubic silicon diphosphate.*“, *J. Solid State Chem.* **1973**, 7, 69.
- [123] M. Hanawa, T. Kobayashi, H. Imoto, „*Silicophosphates of rhodium and indium*“, *Z. anorg. allg. Chem.* **2000**, 626, 216.
- [124] R. Glaum, A. Schmidt, „*Cobalt Silicon Diphosphat, Co₂Si(P₂O₇)₂*“, *Acta Crystallogr.* **1996**, C52, 762.
- [125] R. Glaum, H. Thauern, A. Schmidt, M. Gerk, „*Mn₂P₂O₇, Mn₂P₄O₁₂ und Mn₂Si(P₂O₇)₂ - Kristallzüchtung, Strukturverfeinerungen und Elektronenspektren von Mangan(II)-Phosphaten*“, *Z. anorg. allg. Chem.* **2002**, 628, 2800.
- [126] A. Schmidt, „*Fortschritte in der Festkörperchemie des zweiwertigen Chroms*“, Dissertation, Universität Gießen, **1996**.
- [127] M. Trojan, D. Brandova, J. Fabry, J. Hybler, K. Jurek, V. Petricek, „*Structure of condensed cadmium(II) silicate phosphate*“, *Acta Crystallogr.* **1987**, C43, 2038.
- [128] F. Reinauer, „*Untersuchungen im Dreistoffsystem Titan/Phosphor/Sauerstoff mit einem Seitenblick auf Titan(III)-silicophosphat*“, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, **1998**.
- [129] A. Leclaire, M. Lamire, B. Raveau, „*Mo₄P₆Si₂O₂₅, an Mo^{III} Phosphosilicate closely related to V₃P₅SiO₁₉: Oxygen Non-Stoichiometry in Silicophosphates*“, *Acta Crystallogr.* **1988**, C44, 1181.

- [130] T. Droß, „*Neue Vanadiumphosphate und das Redox-Verhalten von Phosphaten des Vanadiums und Urans - Phasengleichgewichte, Sauerstoffkoexistenzdrücke und kristallographische Untersuchungen*“, Dissertation, Universität Bonn, **2004**.
- [131] A. Leclaire, B. Raveau, „*MoP₃SiO₁₁ A silicophosphate of molybdenum(III)*“, *J. Solid State Chem.* **1987**, 71, 283.
- [132] H. Fukuoka, H. Imoto, T. Saito, „*Synthesis and crystal structure of a new ruthenium silicophosphate: RuP₃SiO₁₁*“, *J. Solid State Chem.* **1996**, 121, 247.
- [133] L. K. Elbouaanani, B. Malaman, R. Gerardin, „*Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of FeP₃SiO₁₁: first example of iron(III) silicophosphate*“, *J. Solid State Chem.* **1999**, 147, 565.
- [134] A. Leclaire, M.M. Borel, A. Grandin, B. Raveau, „*A mixed-valence niobium phosphate with an empty nasicon structure: Nb₂(PO₄)₃*“, *Acta Crystallogr.* **1989**, C45, 699.
- [135] H. Hong, „*Crystal structures and crystal chemistry in the system Na_{1+x}Zr₂Si_xP_{3-x}O₁₂*“, *Mater Res. Bull.* **1976**, 11, 173.
- [136] J. B. Goodenough, H. Hong, J. A. Kafalas, „*Fast sodium(I+) ion transport in skeleton structures*“, *Mater. Res. Bull.* **1976**, 11, 203.
- [137] M. Schöneborn, W. Hoffbauer, J. Schmedt auf der Günne, R. Glaum, „*Synthese, Kristallstruktur und kernresonanzspektroskopische Untersuchung von In₂Ti₆(PO₄)₆[Si₂O(PO₄)₆] – Ein Hybrid aus den NASICON und M₄[Si₂O(PO₄)₆] Strukturtypen*“, *Z. Naturforsch.* **2006**. zur Veröffentlichung angenommen.
- [138] R. M. Macfarlane, „*Analysis of the Spectrum of d³ ions in trigonal crystal fields*“, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 3118.

- [139] T. Dahmen, R. Gruehn, „*Einkristallstrukturverfeinerung der Metall(III)-sulfate $Cr_2(SO_4)_3$ und $Al_2(SO_4)_3$* “, *Z. Kristallogr.* **1993**, 204, 57.
- [140] R. Glaum, unveröffentlichte Ergebnisse, Univ. Bonn, **2004**.
- [141] J. M. Kennedy, C. E. Schäffer, „*Geometrical and algebraical invariances and general angular dependences of sets of s-p hybrid orbitals. Their angular overlap model relevance*“, *Chimica Acta* **1996**, 252, 185.
- [142] M. J. Duer, M. Gerloch, „*Ligand fields from misdirected valency. 5. Consequences for spectral intensity distributions*“, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4260.
- [143] M. Voda, J. Garcia Sole, F. Jaque, „*Fano antiresonances in the optical-absorption spectra of Cr^{3+} -doped $La_3Ga_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}$ and $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$ crystals*“, *Phys. Rev.* **1994**, B 46, 3577.
- [144] U. Fano, „*Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts*“, *Phys. Rev.* **1961**, 124, 1866.
- [145] R. Glaum, R. Gruehn, M. Möller, „*Darstellung und Struktur von α - $CrPO_4$* “, *Z. anorg. allg. Chem.* **1986**, 543, 111.
- [146] L. H. Gade, „*Koordinationschemie*“, WILEY-VCH New York, 1998.
- [147] P. Köhler, W. Massa, D. Reinen, B. Hofmann, R. Hoppe, „*Jahn-Teller effect of manganese(3+) ions in octahedral fluorine coordination. Ligand field spectroscopic and magnetic studies*“, *Z. anorg. allg. Chem.* **1978**, 446, 131.
- [148] M. Bagieu-Beucher, „*Structure cristalline du polyphosphate de manganese trivalent $Mn(PO_3)_3$* “, *Acta Crystallogr.* **1978**, B34, 1443.

- [149] D. W. Smith, „*Angular Overlap Treatment of d-s and d-p Mixing in Chlorocuprates(II)*“, *Inorg. Chimica Acta* **1977**, 22, 107.
- [150] R. J. Ford, M. A. Hitchman, „*Single Crystal Electronic and EPR Spectra of CaCuSi₃O₁₀, A Synthetic Silicate Containing Copper(II) in a Four-coordinate, Planar Ligand Environment*“, *Inorg. Chimica Acta* **1979**, 33, L167.
- [151] S. Schneider, R. Hoppe, „*Über neue Verbindungen Cs₂NaMF₆ und K₂NaMF₆ sowie über Cs₂KMnF₆*“, *Z. anorg. allg. Chem.* **1970**, 3766, 268.
- [152] K. Knox, „*The crystal structure of K₂NaMnF₆*“, *Acta Crystallogr.* **1963**, C16, 45.
- [153] U. Müller, R. Hoppe, „*Korrektur zu den Kristallstrukturen von CaMnF₅ und CdMnF₅*“, *Z. anorg. allg. Chem.* **1990**, 583, 205.
- [154] K. H. Wandner, R. Hoppe, „*Gehört Na₅Mn₃F₁₄ zum Chiolith-Typ?*“, *Z. anorg. allg. Chem.* **1987**, 551, 123.
- [155] M. Molinier, W. Massa, „*Die Kristallstrukturen der Tetrafluoromanganate(III) AMnF₄ (A= K, Rb, Cs)*“, *Z. Naturforsch.* **1992**, 47, 783.
- [156] R. S. Pavlov, V. B. Marzá, J. B. Carda, „*Electronic absorption spectroscopy and color of chromium-doped solids*“, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 2825.
- [157] K. K. Palkina, S. I. Maksimova, N. T. Chibiskova, K. Schlesinger, G. Ladwig, „*Doppeloktaeder-Cluster (V₂O₉) in der Kristallstruktur von Vanadium(III)-Diphosphat, V₄(P₂O₇)₃*“, *Z. anorg. allg. Chem.* **1985**, 529, 89.

- [158] H. Görzel, „*Chemische Transportexperimente und thermochemische Betrachtungen in dem Systemen M / P / O / Cl (M = Rh, Pd)*“, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, **1999**.
- [159] R. H. Blessing, „An empirical correction for absorption anisotropy“, *Acta Crystallogr.* **1995**, A51, 33.
- [160] H. Modrow, B. Brendebach, Pysikalisches Institut der Univ. Bonn, unveröffentlichte Ergebnisse, **2005**.

PUBLIKATIONEN

H. Thauern, R. Glaum,

„*Synthesis, Crystal Structure Determination and Vibrational Spectra of Indium(II) Indium(III) Oxidephosphate, $(In_2)_2 (In_3)_3 O_2(PO_4)_2$* ”,

Z. anorg. allg. Chem. **2004**, 630, 2463.

H. Thauern, R. Glaum

„ *$In_2P_2O_7$, ein Indium(I)-diphosphato-indat(III) und $In_4(P_2O_7)_3$ - Darstellung, Kristallisation und Kristallstrukturen*”,

Z. anorg. allg. Chem. **2003**, 629, 479.

M. Blum, H. Thauern, R. Glaum

„*Acid Diphosphates $M_2(H_2P_2O_7)_2$ ($M = Ni, Co, Zn$) - Crystal Structure and Dehydration Behaviour*”,

Phos. Res. Bull. **2002**, 13, 83.

R. Glaum, H. Thauern, A. Schmidt, M. Gerk

„ *$Mn_2P_2O_7$, $Mn_2P_4O_{12}$ und $Mn_2Si(P_2O_7)_2$ - Kristallzüchtung, Strukturverfeinerungen und Elektronenspektren von Mangan(II)-Phosphaten*”,

Z. anorg. allg. Chem. **2002**, 628, 2800.

H. Thauern, R. Glaum

„*Synthesis and optical spectroscopy of the solid solutions $In_{1-x}Cr_xPO_4$, $(In_{1-x}Cr_x)_4 (P_2O_7)_3$, $In_{1-x}Cr_x(PO_3)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) and $In_{1-x}Mn_x(PO_3)_3$ ($0 \leq x \leq 0.7$)*”,

zur Veröffentlichung eingereicht J. Mater. Chem.

POSTERBEITRÄGE

H. Thauern, R. Glaum

„*Synthesis and optical spectroscopy of the solid solutions $In_{1-x}Cr_xPO_4$, $In_{1-x}Cr_x (PO_3)_3$, $(In_{1-x}Cr_x)_4(P_2O_7)_3$ and $In_{1-x}Mn_x(PO_3)_3$* ”,

Jahrestagung der DGK & DGKK, Köln **2005**

H. Thauern, R. Glaum

„*Investigation of the Ternary System $In / P / O$ and the Crystal Structures of $In_4(P_2O_7)_3$, $In_2O(PO_4)$ and $In_2P_2O_7$* ”,

9th European Conference on Solid State Chemistry, Stuttgart **2003**

F. Reinauer, M. Funke, H. Thauern und R. Glaum

„*Gläser von Übergangsmetallphosphaten – Synthese, Farbe und struktureller Aufbau*”,

11. Vortragsstagung der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung Nichtstöchiometrische Festkörper Grundlagen und Anwendungen, Dresden

2002

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2002 bis Mai 2006 am
Institut für Anorganische Chemie
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
unter der Leitung von Professor Dr. R. Glaum durchgeführt.

Meinem akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Glaum, danke ich für die interessante Themenstellung, seinen Rat, seine stetige Gesprächsbereitschaft und die wertvolle Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. J. Beck für die freundliche Übernahme des Koreferates.

Mein Dank gilt im besonderen Felix für seine wertvolle Unterstützung, Hilfe und den nie endenden Schokoladenvorrat.

Für die durchgeführten Messungen bedanke ich mich herzlich bei Dirk Worch, Jörg Daniels und Marcos Schöneborn (4–Kreisdiffraktrometer), Stefan Schlüter (Raman), Volker Bendisch (IR).

Für die kritische Durchsicht dieser Arbeit möchte ich mich insbesondere bei Norbert, Felix, Kosta, Eva, Dominic und Christian bedanken.

Abschließend möchte ich meinen Laborkollegen Dank sagen für ihre Unterstützung und Hilfsbereitschaft, sowie für das gute Arbeitsklima.