

**NEUE POLYNÄRE PHOSPHATE DES
ZWEIWER TIGEN CHROMS UND EINE NEUE
MODIFIKATION VON CHROM(II)-
ORTHOPHOSPHAT**

Synthesen, Kristallstrukturen und spektroskopische
Untersuchungen

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

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Eva-Maria Hammer

aus Mülheim an der Ruhr

Bonn, im März 2011

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

1. Referent: Prof. Dr. R. Glaum

2. Referent: Prof. Dr. J. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 13.09.2011

Erscheinungsjahr 2012

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn

http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online elektronisch publiziert.

„In der Wissenschaft gleichen wir alle nur Kindern, die am Rande des Wissens hie und da einen Kiesel aufheben, während sich der weite Ozean des Unbekannten vor unseren Augen erstreckt.“

Isaac Newton

„Es ist ein großer Vorteil im Leben, die Fehler, aus denen man lernen kann, möglichst früh zu begehen.“

Winston Churchill

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Apparaturen und Präparatives | 3 |
| 2.1 | Herstellung der Kieselglasampullen | 3 |
| 2.2 | Vakuumapparatur | 4 |
| 2.3 | Öfen | 5 |
| 2.4 | Chemischer Gasphasentransport | 6 |
| 2.4.1 | Grundlagen | 6 |
| 2.4.2 | Durchführung der Transportexperimente | 10 |
| 2.5 | Isotherme Temperexperimente | 10 |
| 2.6 | Anfertigen von Presslingen | 11 |
| 2.7 | Käufliche Ausgangsverbindungen | 12 |
| 2.8 | Darstellung von Ausgangsverbindungen | 12 |
| 2.8.1 | Synthese von CrPO_4 | 12 |
| 2.8.2 | Synthese von $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ | 13 |
| 2.8.3 | Synthese und chemischer Transport von CrP | 15 |
| 2.9 | Anmerkungen zu Vierkomponentensystemen | 16 |
| 3 | Röntgenographische Untersuchungsmethoden | 18 |
| 3.1 | Guinier-Methode | 18 |
| 3.1.1 | Erstellen von Guinier-Aufnahmen | 18 |
| 3.1.2 | Simulation und Auswertung der Guinier-Diagramme | 20 |
| 3.2 | Einkristallstrukturuntersuchungen | 21 |
| 3.2.1 | Einkristalluntersuchungen am κ -CCD | 22 |
| 3.2.2 | Absorptionskorrektur | 23 |
| 3.2.3 | Auswertung der Messungen | 24 |
| 3.3 | Energiedispersive Röntgenanalyse | 29 |
| 4 | UV/vis-spektroskopische und magnetische Untersuchungen | 30 |
| 4.1 | Theoretische Grundlagen | 30 |
| 4.1.1 | Ligandenfeldtheorie | 30 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 4.1.2 | Das Angular Overlap Model | 36 |
| 4.1.3 | Durchführung der AOM-Anpassungen mit dem Programm CAMMAG | 40 |
| 4.2 | Einkristall-UV/vis/NIR-Spektroskopie | 41 |
| 4.3 | Remissionsspektroskopie | 43 |
| 4.4 | Magnetische Messungen | 45 |
| 4.5 | Messungen am VSM-Magnetometer | 47 |
| 5 | Darstellung und Charakterisierung von Chrom(II)-orthophosphat $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$... | 48 |
| 5.1 | Einleitung | 48 |
| 5.2 | Synthese der beiden Modifikationen von Chrom(II)-orthophosphat | 48 |
| 5.3 | Einkristalluntersuchung an $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ | 53 |
| 5.4 | Indizierung des Pulverdiffraktogramms..... | 53 |
| 5.5 | Beschreibung der Kristallstruktur von $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ | 55 |
| 5.6 | Diskussion der Strukturen von $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ | 58 |
| 5.7 | Spektroskopische und magnetische Untersuchungen an $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ | 60 |
| 6 | Das Dreistoffsystem SrO / „CrO“ / $\text{PO}_{2,5}$..... | 66 |
| 6.1 | Einleitung | 66 |
| 6.2 | Synthese und Gleichgewichtsuntersuchungen | 66 |
| 6.3 | Einkristallstrukturuntersuchungen an $\text{SrCr}_2(\text{PO}_4)_2$, $\text{Sr}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ und $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ | 71 |
| 6.4 | Indizierung der Pulverdiffraktogramme..... | 74 |
| 6.5 | Die Kristallstruktur von $\text{SrCr}_2(\text{PO}_4)_2$ | 75 |
| 6.6 | Die Kristallstruktur von $\text{Sr}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ | 79 |
| 6.7 | Die Kristallstruktur von $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ | 82 |
| 6.8 | Vergleich und Diskussion der Strukturen von $\text{SrCr}_2(\text{PO}_4)_2$, $\text{Sr}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ und $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ | 85 |
| 6.9 | $\text{Sr}_{9-x}\text{Cr}_{1,5-x}(\text{PO}_4)_7$ | 87 |
| 6.10 | Die gemischvalenten Orthophosphate $\text{SrCr}_2^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Sr}_3\text{Cr}_3^{\text{II}}\text{Cr}_2^{\text{III}}(\text{PO}_4)_6$ | 88 |
| 6.10.1 | Kristallstruktur von $\text{SrCr}_3(\text{PO}_4)_3$ | 91 |
| 6.10.2 | Kristallstruktur von $\text{Sr}_3\text{Cr}_5(\text{PO}_4)_6$ | 93 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 7 | UV/vis-Spektroskopische Untersuchung der Verbindungen $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Sr}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{SrCr}_2(\text{PO}_4)_2$ und $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ | 97 |
| 7.1 | Überblick..... | 97 |
| 7.2 | Beschreibung der Spektren..... | 99 |
| 7.3 | Berechnung der Energiezustände mittels einfacher AOM Ausdrücke..... | 102 |
| 7.4 | AOM-Modellierungen für Chromophore $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_6]$ bei sukzessivem Entfernen der axialen Sauerstoffliganden | 106 |
| 7.5 | AOM-Modellierungen der Spektren mit dem Programm CAMMAG..... | 108 |
| 8 | Das Dreistoffsystem BaO / „CrO“ / $\text{PO}_{2,5}$ | 117 |
| 8.1 | Einleitung | 117 |
| 8.2 | Gleichgewichtsexperimente und Darstellung von $\alpha\text{-Ba}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ | 117 |
| 8.3 | Synthese von $\beta\text{-Ba}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ | 124 |
| 8.4 | Diskussion der Synthese von $\text{Ba}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ | 124 |
| 8.5 | Einkristalluntersuchungen an $\text{Ba}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ | 126 |
| 8.6 | Beschreibung der Kristallstruktur von $\alpha\text{-Ba}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ | 131 |
| 8.7 | Beschreibung der Kristallstruktur von $\beta\text{-Ba}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ | 133 |
| 8.8 | Diskussion und Vergleich der Kristallstrukturen | 137 |
| 8.9 | UV/vis-spektroskopische Untersuchungen an $\alpha\text{-Ba}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ | 139 |
| 8.10 | Modellierung der Termabfolge mit CAMMAG..... | 146 |
| 8.11 | Magnetische Messungen | 149 |
| 9 | Polynäre Phosphate mit Barium und Chrom | 151 |
| 9.1 | Darstellung und Kristallstruktur von $\text{Ba}_7\text{Cr}^{\text{II}}_3\text{I}_2(\text{PO}_4)_6$ | 151 |
| 9.2 | Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Ba}_7\text{Cr}^{\text{II}}_3\text{I}_2(\text{PO}_4)_6$ | 154 |
| 9.3 | UV/vis Spektrum von $\text{Ba}_7\text{Cr}^{\text{II}}_3\text{I}_2(\text{PO}_4)_6$ | 156 |
| 9.4 | Darstellung und Kristallstruktur von $\text{Ba}_7\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}\text{I}(\text{PO}_4)_6$ | 157 |
| 9.5 | Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Ba}_7\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}\text{I}(\text{PO}_4)_6$ | 160 |
| 9.6 | $\text{Ba}_5\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_4(\text{PO}_4)_8$ und $\text{Ba}_3\text{Cr}^{\text{III}}_6(\text{PO}_4)_8$ | 165 |
| 9.6.1 | Kristallstruktur von $\text{Ba}_5\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_4(\text{PO}_4)_8$ | 171 |
| 9.6.2 | Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Ba}_3\text{Cr}^{\text{III}}_6(\text{PO}_4)_8$ | 174 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 10 | Die Chrom(II)-halogenidphosphate..... | 178 |
| 10.1 | Einleitung | 178 |
| 10.2 | Synthese und Kristallisation der Halogenidphosphate $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{X}(\text{PO}_4)$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) | 178 |
| 10.3 | Strukturverfeinerung von $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Cl}(\text{PO}_4)_2$ | 181 |
| 10.4 | Die Kristallstruktur von $\text{Cr}^{\text{II}}_6\text{FI}_2(\text{PO}_4)_3$ | 183 |
| 10.5 | UV/vis-Spektren der Chrom(II)-halogenidphosphate | 189 |
| 10.5.1 | Einleitung | 189 |
| 10.5.2 | Beschreibung der Spektren..... | 189 |
| 10.5.3 | Vergleich der farbgebenden Chromophore und allgemeine Überlegungen zur Bindungsstärke | 193 |
| 10.5.4 | Modellierungen der Spektren mit dem Programm CAMMAG | 197 |
| 10.5.5 | Ergebnisse und Diskussion..... | 201 |
| 11 | Zusammenfassung..... | 207 |
| 12 | Anhang A | 212 |
| 13 | Anhang B..... | 218 |
| 13.1 | Kristallstrukturdaten von $\text{Na}_3\text{Cr}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_4$ | 218 |
| 13.2 | Kristallstrukturdaten von $\text{Sr}_2\text{Cr}^{\text{III}}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ | 224 |
| 14 | Anhang C | 229 |
| 15 | Anhang D | 250 |
| 16 | Anhang E..... | 261 |
| 17 | Literaturverzeichnis..... | 272 |

1 Einleitung

In den vergangenen Jahren sind umfangreiche Untersuchungen an wasserfreien Phosphaten durchgeführt worden [1, 2]. Dabei wurden auch Chrom(II)-phosphate erhalten, die weder durch Wasser oder Luft, noch durch kurzzeitige Behandlung mit verdünnter Salpetersäure zum dreiwertigen Chrom oxidiert werden. Dies widerspricht der vorherrschenden Meinung, nicht nur in vielen Lehrbüchern der Anorganischen Chemie¹, dass Verbindungen des zweiwertigen Chroms allgemein instabil gegen Oxidation durch Luft und Wasser sein sollten.

Erstes starkes Interesse an Chrom(II) enthaltenden Verbindungen äußerte sich in der Geologie und Petrologie Anfang der 1970er Jahre in einer Vielzahl von Publikationen, nachdem die ersten Gesteinsproben vom Mond zur Verfügung standen. Unter fehlender Sauerstoffatmosphäre konnten Mineralien entstehen, die Chrom in zweiwertiger Form enthielten. So fanden HAGGERTY, BOYD et al. [3] in Gesteinen des Mare Tranquillitatis olivinische Bereiche mit hohem Chromgehalt. Das Vorkommen von Chrom und dessen Oxidationsstufe spielt weiterhin eine Rolle bei der Klassifizierung von Meteoriten (z. B. als Cr_3S_4 [4] und $(\text{Fe,Cr})_{1+x}(\text{Ti,Fe})_2\text{S}_4$ [5]). So dient die An- oder Abwesenheit von Cr^{2+} als Indikator für physikalische und chemische Bedingungen bei der Meteorit-Bildung bzw. für die späteren äußeren Einflüsse.

Auf der Erde existieren lediglich olivinische Einschlüsse in Diamanten mit Chrom in zweiwertiger Form [6], als Hauptbestandteil von Mineralien sind hingegen keine Vorkommen bekannt. Erwähnenswert sind die ebenfalls aus den 1970er Jahren stammenden Versuche, Cr^{2+} -Kationen in die Mischkristallreihe $(\text{Mg}_{8-x}\text{Cr}^{2+x})\text{Cr}^{3+}_{16}\text{O}_{32}$ einzubauen [7]. Die Blaufärbung von Diopsiden (z.B. $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - CaCrCrSiO_6 -Schmelze) unter bestimmten Darstellungsbedingungen warf lange Zeit die Frage auf, ob Cr^{2+} , tetraedrisch koordiniertes Cr^{3+} oder Si^{4+} -substituierendes vierwertiges Chrom für die ungewöhnliche Farbe verantwortlich ist [8, 9, 10, 11, 12]. Die Antwort scheint auf Grund der in dieser Arbeit und von SCHMIDT [19] gewonnen spektroskopischen Daten zu Gunsten von Cr^{2+} auszufallen. Interessant ist, dass die binäre Verbindung „CrO“ trotz abweichender Angaben in der Literatur [13, 14, 15] nach wie vor nicht bekannt ist. Gegen die Existenz von „CrO“ sprechen thermodynamische Abschätzungen [16, 17].

Heutiges Forschungsinteresse liegt vor allem in den ungewöhnlichen spektroskopischen und magnetischen Eigenschaften von Chrom(II)-verbindungen [18, 19, 20]. Diese Arbeit befasst sich daher mit Darstellung, Kristallisation und Untersuchungen der Farben und magnetischen

¹ z.B. N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1995; N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemie der Elemente, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1990.

Eigenschaften neuer Chrom(II)-oxoverbindungen. Damit soll auch das kristallchemische Verständnis zu dieser Verbindungsklasse erweitert werden. Die Synthese von $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ [18] motivierte zu intensiven Untersuchungen der quasi-binären Schnitte $M_3(\text{PO}_4)_2\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ ($M = \text{Mg, Ca}$). Die Existenz der Verbindungen $M_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ ($M = \text{Mg, Ca}$), $\text{Mg}_{3,75}\text{Cr}_{2,25}(\text{PO}_4)_4$ und $\text{Ca}_{2,00}\text{Cr}_{4,00}(\text{PO}_4)_4$ [21] rechtfertigte die Frage nach quarternären Chrom(II)-orthophosphaten der schwereren Erdalkalimetalle (Sr, Ba) und bildet die Grundlage dieser Arbeit. Von den bisher bekannten Chrom(II)-oxoverbindungen weisen die meisten eine komplizierte Strukturchemie auf. Unter den Phosphaten $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [22], $(\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{P}_2\text{O}_7$, $M\text{CrP}_2\text{O}_7$ ($M = \text{Ca, Sr, Ba}$) [23], $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$, $M_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ ($M = \text{Mg, Ca}$), $\text{Mg}_{3,75}\text{Cr}_{2,25}(\text{PO}_4)_4$ und $\text{Ca}_{2,00}\text{Cr}_{4,00}(\text{PO}_4)_4$ [21] und $\text{Cr}_2X(\text{PO}_4)$ ($X = \text{Cl, Br, I}$) [24], aber auch bei den bereits bekannten Silicaten $M\text{CrSi}_4\text{O}_{10}$ ($M = \text{Ca, Ba}$) [20, 25], $\text{Cr}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)X_2$ ($X = \text{Br, Cl}$) [26], $\text{Cr}_3(\text{Si}_2\text{O}_7) \cdot \frac{1}{4}MX$ ($MX = \text{NaCl, NaBr, KCl, KBr}$) [27] und den Boraziten $\text{Cr}_3\text{B}_7\text{O}_{13}X$ ($X = \text{Cl, Br, I}$) [19, 28, 29, 30, 31] ist mit $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$ nur eine Verbindung bezüglich ihrer spektroskopischen Eigenschaften hinreichend verstanden. Dies liegt vor allem an der einfachen Struktur dieser Verbindung, die nur ein quadratisch-planar von Sauerstoffatomen umgebenes Cr^{2+} -Ion als Chromophor enthält. Daher liegt die Hauptmotivation bei der Synthese neuer Chrom(II)-verbindungen darin, Substanzen mit möglichst einfachen Strukturen (nur einem Chromophor) zu erhalten, wodurch die Interpretation der optischen Eigenschaften erheblich vereinfacht wird.

Die Interpretation der optischen Eigenschaften soll mit strukturellen Eigenschaften in einen Zusammenhang gestellt werden. Dies gelingt auf Basis des *Angular Overlap Model*, welches die reale geometrische Struktur der Koordinationspolyeder aus Einkristalluntersuchungen berücksichtigt. Für jeden Liganden werden in diesem Modell eine σ - und zwei π -Wechselwirkungen mit jedem der fünf 3d-Orbitale des Metalls zugelassen. Das Verständnis der Chrom(II)-UV/vis-Spektren soll aufbauend auf den bereits bekannten Parametern über ligandenfeldtheoretische Überlegungen gekoppelt mit *Angular Overlap* Modellierungen ausgebaut werden. Dazu werden auch die bereits bekannten Verbindungen $\text{Cr}_2X(\text{PO}_4)_2$ ($X = \text{Cl, Br, I}$) [19, 24] nochmals spektroskopisch untersucht und interpretiert.

2 Apparaturen und Präparatives

2.1 Herstellung der Kieselglasampullen

Chemische Transport- sowie isotherme Temperexperimente wurden im Rahmen dieser Arbeit in Ampullen aus Kieselglas durchgeführt. Für Temperaturen bis zu 1050 °C werden einwandige Ampullen verwendet. Diese werden aus Kieselglasrohren mit einer Wandstärke von 1,2 mm und einem Innendurchmesser von 15,6 mm (Firma Heraeus, Hanau) hergestellt. Für Experimente oberhalb von 1050°C werden doppelwandige Ampullen benutzt, welche ebenfalls aus Kieselglasrohren mit unterschiedlichem Innendurchmessern (inneres Rohr: 12,6 mm , äußeres Rohr: 15,6 mm) und einer Wandstärke von 1,2 mm verwendet. Die Glasrohre werden mit Hilfe des Knallgasbrenners so in der Mitte abgeschmolzen, dass zwei offene Halbampullen mit einer Länge von etwa 25 – 30 cm entstehen. An das offene Ende jeder dieser Halbampullen wird dann jeweils ein Schliff (NS 19,5) zum Anschluss an den Vakuumpumpstand angeschmolzen. Die so präparierten Halbampullen werden mit handelsüblichen Reinigungsmitteln gesäubert und danach mit entmineralisiertem Wasser und Aceton gespült. Anschließend werden sie im Trockenschrank bei 120 °C über Nacht getrocknet. Die getrockneten Halbampullen werden vor dem Beschicken mit dem Transportmittel an der Vakuumanlage (siehe Abbildung 2.2) mindestens vier Stunden bei laufender Vakuumpumpe (10^{-3} bis 10^{-4} atm) bei 700 bis 800°C ausgeheizt. Heizt man die Edukte mit aus, so können diese von reversibel aufgenommenem Wasser befreit werden. Dies wurde in dieser Arbeit auch mehrfach durchgeführt um die Oxidation von Chrom(II) zu Chrom(III) zu minimieren. Dabei wurde jedoch noch nicht das Reduktionsmittel (elementares Chrom) zugesetzt, da der Restsauerstoffgehalt in der Vakuumanlage ausreichend ist, um dieses beim Ausheizen zu oxidieren. Das Beschicken erfolgt mit einem Ladestab, an dem ein Wägeröhrchen befestigt ist. Nach dem Abkühlen wird die Halbampulle mit Argon als Schutzgas befüllt und das Transportmittel oder der Mineralisator hinzugesetzt. Das Ampullenende wird daraufhin mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um das Verdampfen leicht flüchtiger Substanzen zu verhindern. Dann wird die Ampulle bei einer Länge von 8-12 cm für Transportampullen und 4-6 cm für isotherme Ampullen mit dem Knallgasbrenner verjüngt, eine Kapillare gezogen und zum evakuieren erneut an den Vakuumpumpstand angeschlossen. Mit einem Ionisator (Spark-Tester, Firma Edwards) wird überprüft, ob ausreichendes Vakuum erreicht ist. Anschließend wird die Kapillare mit dem Knallgasbrenner abgeschmolzen. Das neue Ampullenende wird beim Abschmelzen vorsichtig abgerundet, die Ampulle gereinigt und zuletzt mit entmineralisiertem Wasser gespült. Durch die Reinigung der

Ampullenoberflächen soll Rekristallisation des Kieselglases während des nachfolgenden Temperns verhindert werden. Für die doppelwandigen Ampullen wird zunächst die innere Ampulle vorbereitet. Dazu wird, wie oben beschrieben, verfahren. Die fertige Ampulle wird dann - bevor der Schliff angesetzt - wird in eine Halbampulle mit größerem Innendurchmesser gegeben. Danach wird der Schliff aufgesetzt (vgl. Abbildung 2.1) und die Ampulle wie beschrieben weiterverarbeitet. Da bei Temperaturen oberhalb von 1200°C Kieselglas weich wird, ist dafür zu sorgen, dass bei diesen Temperaturen im Inneren der Ampulle ca. 1 atm Druck vorherrscht. Dies ist bei einer Ampullenlänge von ca. 9-10 cm und oben genannten Durchmessern durch den Zusatz von ungefähr 6 mg Iod zu gewährleisten. Abgeschätzt wurde die Iodmenge über die ideale Gasgleichung.



Abbildung 2.1 Schematische Darstellung zur Vorbereitung einer Doppelampulle (a); Fotografie einer fertigen Doppelampulle (b).

2.2 Vakuumapparatur

Neben dem Ausheizen ermöglicht die verwendete Vakuumapparatur auch das Evakuieren bzw. Befüllen der Ampullen mit Gasen, wie zum Beispiel Chlor für chemische Gasphasentransportexperimente, oder Argon als Schutzgas. Zum Evakuieren wird eine Ölpumpe (BS5000, Firma Edwards) benutzt. Die für die Experimente benötigten Gase müssen vor ihrem Einsatz getrocknet werden. Dazu wird Chlor, wie man Abbildung 2-1 entnehmen kann, durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure, über Calciumchlorid, Molekularsieb (3 Å, Korngröße ca. 2 mm) und P_4O_{10} geleitet. Auch Argon wird durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet und strömt anschließend durch vier Trockentürme, die mit KOH, einem Molekularsieb (5 Å, Korngröße ca. 2 mm) und P_4O_{10} gefüllt sind. Zum Druckausgleich beim Befüllen mit Argon oder Chlor dient ein mit konz. KOH gefüllter Rundkolben.

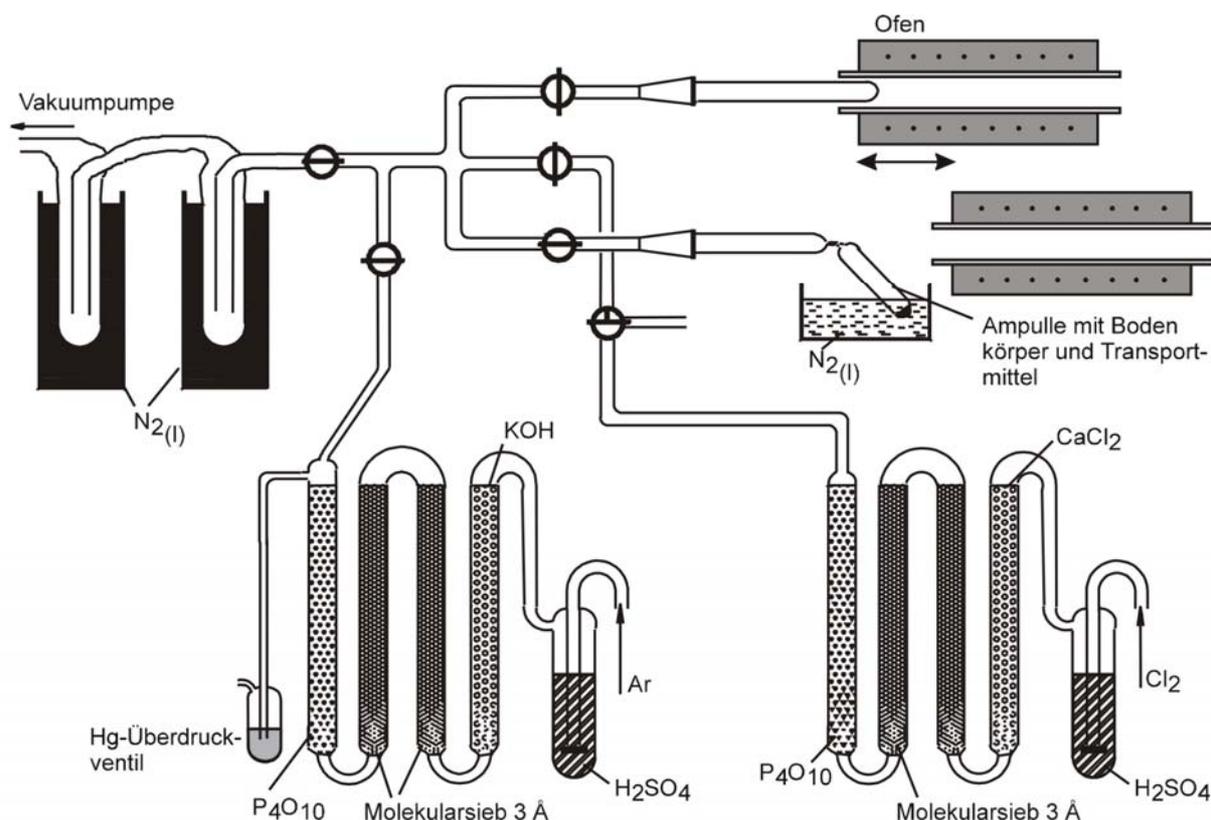


Abbildung 2.2 Skizze der multifunktionellen Vakuumanlage [32].

2.3 Öfen

Das Ausheizen von geschlossenen Ampullen und offenen Halbampullen wird in Einzonen-Rohröfen durchgeführt, die auch für Temperexperimente genutzt werden können. Die Öfen bestehen aus einem Keramikrohr (Pythagorasmasse, $\text{Ø} = 4 \text{ cm}$, Länge 30 cm), um das eine elektrische Heizwicklung aus Kanthaldraht (KanthalA-1: 22% Cr, 5,8% Al, 72,2% Fe) sowie eine Isolation aus Glimmerverschleimmasse gewickelt sind. Die Öfen können für Versuche bis maximal 1100°C genutzt werden.

Neben den Einzonenöfen kamen für Temperexperimente bis 700°C an Luft Laborkammeröfen der Firma Lenton Furnaces (Typ: Le16 7PS, Hope Valley, England) mit thermischen Reglern zum Einsatz, die bei der Temperatursteuerung über digitale Messregler (Temperaturregler 818 der Firma Eurotherm) eine Regelgenauigkeit von $\pm 1^\circ\text{C}$ erreichen. Die absolute Temperaturgenauigkeit beträgt in diesen Öfen ca. $\pm 20^\circ$. Zu beobachten ist auch, dass die Temperaturverteilung in der Ofenkammer ungleichmäßig verläuft. Daher kann man Kammeröfen nicht nutzen, wenn präzisere Temperatureinstellungen benötigt werden. Dann kommt der Einzonenofen zum Einsatz, da dort durch die Reproduzierbarkeit der

Positionierung der Ampullen im Ofen einheitliche Versuchsbedingungen geschaffen werden. Die Temperaturmessung erfolgt über Pt-Pt/Rh-Thermoelemente.

Chemische Transportexperimente werden in Zweizonenöfen, so genannten „Transportöfen“ durchgeführt, bei denen sich auf dem ebenfalls aus Pythagorasmasse bestehenden Keramikrohr zwei Heizwicklungen befinden. Damit können die beiden Seiten des Ofens auf unterschiedliche Temperaturen (max. 1100°C) erhitzt werden. Im Idealfall sollten sich zwei unterschiedliche Temperaturzonen mit scharfer Grenzlinie ausbilden. Tatsächlich wird ein kontinuierlicher Temperaturgradient zwischen den Solltemperaturen beobachtet. An den Ofenenden fällt die Temperatur stark ab (Abbildung 2.3). Zur Stabilisierung der Temperaturen und zur Verringerung von thermischer Konvektion im Ofenrohr wird dieses mit Keramikstopfen verschlossen. Die Regler sind ebenfalls von der Firma Eurotherm mit dazugehörigen Pt/Pt-Rh-Thermoelementen.

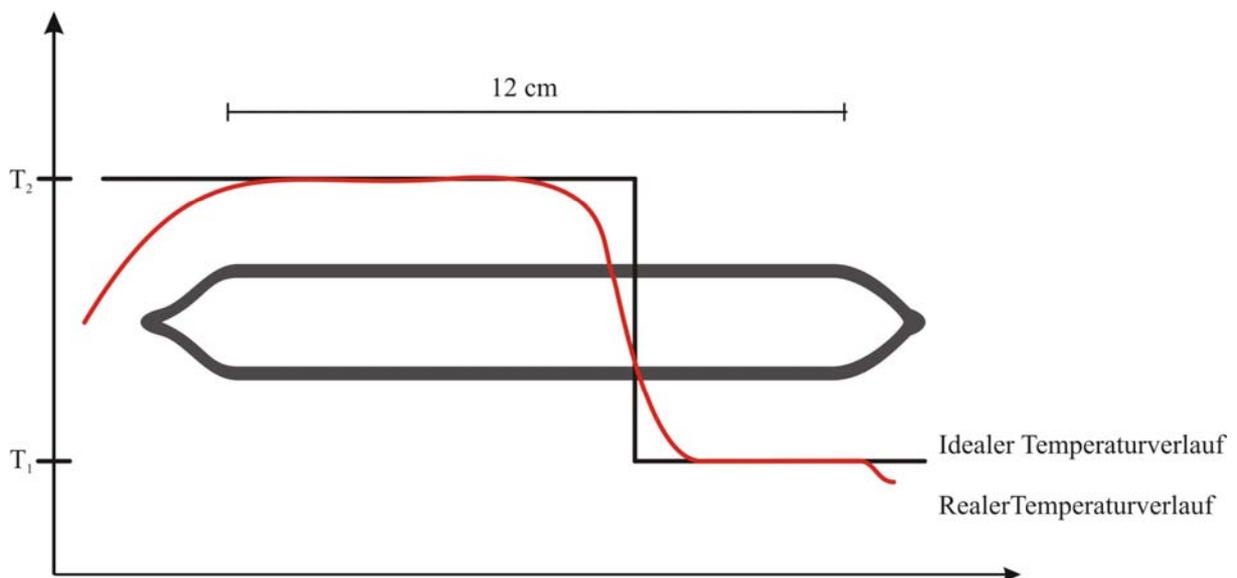


Abbildung 2.3 Skizze von realem und idealem Temperaturverlauf im Zweizonenofen.

2.4 Chemischer Gasphasentransport

2.4.1 Grundlagen

Der chemische Gasphasentransport stellt eine Möglichkeit zur Reinigung und Kristallisation von Festkörpern dar und ist charakterisiert durch eine Wanderung eines Feststoffes A in einem chemischen Potentialgradienten [33]. Gegenüber den physikalischen Transportvorgängen (Sublimation und Destillation) zeichnet sich der chemische Gasphasentransport dadurch aus, dass die Ausgangssubstanz A gemäß der Transportgleichung 2.1 zunächst mit dem Transportmittel B unter Bildung der für den

Transport notwendigerweise gasförmigen Produkte C, D (Abbildung 2.4) reagiert. Dabei kommt es zu einer charakteristischen Gleichgewichtseinstellung zwischen der gasförmigen Komponente und einer (oder mehrerer) kondensierter Phasen unter Bildung ausschließlich gasförmiger Reaktionsprodukte.



Der Transport des Stoffes A erfolgt durch die Diffusion der Stoffe C, D... im Partialdruckgefälle, welches durch Anlegen eines Temperaturgradientens entsteht. Das Volumen der Ampulle wird zur Beschreibung des Vorgangs in zwei Subräume unterteilt; den Quellen- und den Senkenraum. In jedem Subraum stellen sich, entsprechend der dort vorherrschenden Temperatur, die zugehörigen Gleichgewichtspartialdrücke ein. Die daraus resultierenden Partialdruckdifferenzen zwischen den Subräumen verursachen die Wanderung des Bodenkörpers im Temperaturgradienten von der Quelle zur Senke. Die Reversibilität der Transportreaktion ist eine wichtige Voraussetzung für den Stofftransport, da eine Abscheidung von A an der Senkenseite nur durch eine Rückreaktion stattfinden kann (Abbildung 2.4).

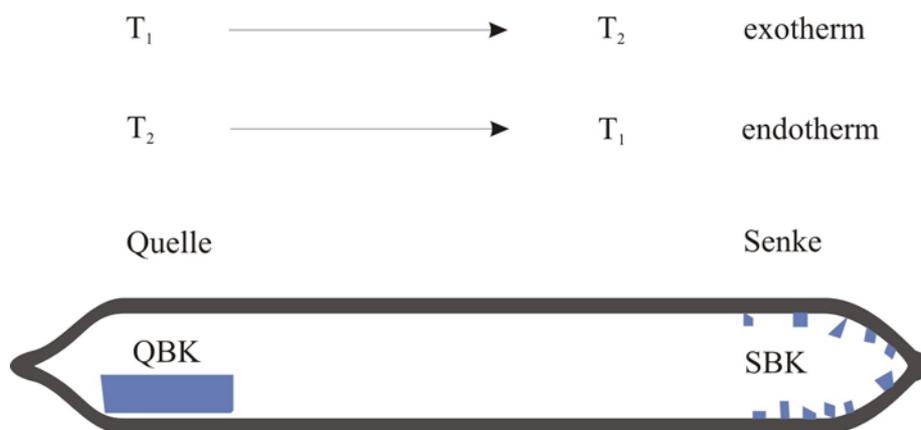


Abbildung 2.4 Schematische Zeichnung einer Transportampulle. QBK: Quellbodenkörper, SBK: Senkenbodenkörper. Es gilt $T_2 > T_1$.

Ein chemischer Transport ist im Unterschied zum physikalischen Transport nicht nur in Richtung der kälteren, sondern auch in Richtung der wärmeren Zone möglich, also von T_2 nach T_1 und von T_1 nach T_2 . Definitionsgemäß ist $T_2 > T_1$. Die Transportrichtung wird durch das Vorzeichen der Reaktionsenthalpie der Transportreaktion bestimmt. Ist die Reaktion endotherm, d.h. $\Delta_R H > 0$, wird von der höheren zur niedrigeren Temperatur transportiert. Ist $\Delta_R H < 0$, d.h. die Reaktion exotherm, so erfolgt der Transport von T_1 nach T_2 .

Sowohl die Temperaturabhängigkeit von K_P als auch die Abhängigkeit der Transportrichtung

vom Vorzeichen der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H_T$ lassen sich durch die VAN'T HOFF Gleichung 2.2 [34] erklären.

$$\log K_p = -\frac{\Delta_R H_T}{4,567 \cdot T} + \frac{\Delta_R S_T}{4,567} \quad (\text{Gl. 2.2})$$

Für endotherme Reaktionen ist $\Delta_R H_T$ positiv, woraus folgt, dass der Partialdruck von C respektive D... in der Gasphase mit der Temperatur steigt. Auf der heißeren Quellenseite lösen sich somit mehr C und D... in der Gasphase als auf der kälteren Senkenseite. Nach Diffusion der Gleichgewichtsphase aus dem Quellenraum in den Senkenraum wird dort das Löslichkeitsprodukt überschritten und A scheidet sich durch Rückreaktion ab. Für exotherme Reaktionen sinkt die Löslichkeit der Produkte mit steigender Temperatur und der Massentransport erfolgt von kalt nach heiß.

Auch die Reaktionsenthalpie und -entropie sind temperaturabhängig. Deren Änderungen werden über die Kirchhoff'schen Sätze beschrieben (Gl. 2.3).

$$\Delta_R H_T = \Delta_R H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p(T) dT ; \quad S_T = S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT \quad (\text{Gl. 2.3})$$

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

Generell ist mit einer Transportreaktion zu rechnen, wenn der Wert für die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ nahe bei Null liegt (± 10 kcal/mol) [33]. Hin- und Rückreaktion sind dann ähnlich günstig. Die Abhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie von $\Delta_R H$ und $\Delta_R S$ wird durch die Gibbs-Helmholtz-Gleichung beschrieben (Gl.2.4).

$$\Delta_R G_T = \Delta_R H_T - \Delta_R S_T \cdot T \quad (\text{Gl. 2.4})$$

Aus Gleichung 2.4 folgt, dass bei großen Entropiedifferenzen nur dann ein erheblicher Transport erfolgt, wenn $\Delta_R H$ und $\Delta_R S$ das gleiche Vorzeichen haben. Ist $\Delta_R H$ positiv, so findet ein merklicher Bodenkörpertransport nur statt, wenn die Entropie zunimmt. Das ist zum Beispiel der Fall, wenn sich bei einer 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 häufig durch eine geeignete Wahl dieser für die freie Reaktionsenthalpie Werte erzielen, die nahe bei null liegen. Somit können durch systematische Variation der Temperatur die geeigneten Reaktionsbedingungen für den jeweiligen Transport gefunden werden.

Der Diffusionsansatz nach SCHÄFER (vgl. Gl. 2.5) [33] liefert hingegen eine Möglichkeit zur quantitativen Beschreibung von Transportreaktionen. Hierzu geht Schäfer von einem rein diffusionskontrollierten Transport entlang der Ampullenachse aus. Die treibende Kraft der Wanderung ist allein die Partialdruckdifferenz zwischen den beiden Halbräumen der Ampulle. Konvektion und Molekularströmungen werden außer Acht gelassen.

$$\dot{n} = \frac{a}{c} \cdot \frac{\Delta p_c}{\sum p} \cdot \frac{\bar{T}^{-0.8}}{s} \cdot q \cdot 1.8 \cdot 10^{-4} [\text{mol/h}] \quad (\text{Gl. 2.5})$$

| | | | |
|---------------------------------|----------------------------|---|---|
| \dot{n} | Transportrate / mol/h | Δp_c | Partialdruckdifferenz / atm |
| $\sum p$ | Gesamtdruck in der Ampulle | q | Diffusionsquerschnitt / cm ² |
| a, c | Reaktionskoeffizient | s | Diffusionsstrecke / cm |
| $\bar{T} = \frac{T_1 + T_2}{2}$ | / K | Der Diffusionskoeffizient $D^0 = 0,1 \text{ cm}^2/\text{s}$ ist im Faktor $1,8 \cdot 10^{-4}$ enthalten. | |

Der Massentransport ist somit umgekehrt proportional zur Länge der Diffusionsstrecke und zum Gesamtdruck in der Ampulle und proportional zum Ampullenquerschnitt, der Versuchsdauer, der mittleren Temperatur und der Differenz der Partialdrücke von C und D... bei T_1 und T_2 . Da bei steigender Teilchenzahl die mittlere freie Weglänge abnimmt, wodurch die Diffusion verlangsamt wird, ist der Massentransport ebenfalls Gesamtdruck abhängig. Die Diffusion wird hingegen durch höhere Temperaturen beschleunigt, da sich die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen erhöht. Am ehesten ist die Transportgeschwindigkeit jedoch durch die Partialdruckdifferenz zu beeinflussen, da diese den Anteil des transportierten Stoffes bestimmt, der im Senkenraum abgeschieden wird.

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 [35]. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit von Transportreaktionen ist die Reinigung von Festkörpern, die einen zu geringen Dampfdruck haben, um durch Sublimation aufgereinigt zu werden.

2.4.2 Durchführung der Transportexperimente

Zunächst werden die Ofenzonen mit einer Aufheizrate von 100 °C/h auf die gewünschte Temperatur eingestellt. Die vorbereiteten Ampullen (vgl. Kapitel 2.1) werden so in den Transportofen gebracht, dass etwa zwei Drittel der Ampulle im Bereich der Quelltemperatur und ein Drittel im Bereich der Senktemperatur liegt. So ergibt sich ein möglichst kleiner Abscheidungsgebiet. Vor Beginn des eigentlichen Transports wird zur Reinigung der Senkenseite von unerwünschten Kristallisationskeimen zunächst ein Klartransport (Reinigungstransport) durchgeführt. Hierzu wird die Ampulle etwa 24 Stunden lang in einen Temperaturgradienten gebracht, welcher der eigentlichen Transportrichtung entgegengesetzt ist. Nach Beendigung des Transportexperiments wird die Ampulle mit der Quellenseite zuerst mittels eines Metallstabs aus dem Ofen gezogen, so dass die Gasphase auf dem nicht transportierten Rückstand kondensiert. Die noch heiße Ampulle wird auf ein gebogenes Drahtnetz gelegt und zuerst die Quellenseite (bis sich die kondensierbaren Bestandteile der Gasphase dort abgeschieden hat) und dann die Senkenseite mit kaltem Wasser abgeschreckt. Zum Öffnen wird die Ampulle in der Mitte rundherum mit einer Diamanttrennscheibe angeritzt und dann in ein Papiertuch eingewickelt in zwei Hälften gebrochen. Liegen der Bodenkörper bzw. die Kristalle lose auf der Ampulleninnenseite, so werden sie vorsichtig herausgenommen. Haften die Kristalle fest an der Ampulleninnenseite, so werden sie mit 0,5%iger Flusssäure herausgelöst, indem man die Ampullenhälften mit dieser befüllt und sie eine halbe Stunde bis hin zu einem Tag stehen lässt. Hat sich der Feststoff von der Wand gelöst wird er filtriert, mit demineralisiertem Wasser und Aceton gewaschen und zum Schluss im Trockenschrank getrocknet. Anschließend werden die Kristalle unter dem Mikroskop inspiziert. Wurde Jod als Transportmittel oder Mineralisator eingesetzt, so wird der Bodenkörper zusätzlich mit verdünnter Natronlauge gewaschen.

2.5 Isotherme Temperexperimente

Isotherme Temperexperimente wurden im Rahmen dieser Arbeit in Laborkammeröfen der Firma Lenton Furnaces in einem Temperaturbereich von 800-1100 °C durchgeführt. Die durchschnittliche Temperdauer betrug sieben Tage, wobei ein Pressling, hergestellt aus den

Edukten, in eine Kieselglasampulle unter Zusatz eines Mineralisators eingebracht wurde. Die Ampulle wurde wie in Kapitel 2.1 beschrieben an der Ausheizapparatur abgeschmolzen und mit einem Korundmantel umgeben in den Ofen eingebracht. Als Mineralisator diente in allen Fällen elementares Iod. Dieses wurde zur Kristallisation der Produkte eingesetzt, welche über einen Kurzstreckentransport ablief. Der Korundmantel sorgte für eine gleichmäßige Temperaturverteilung um die Ampulle und glich natürliche Temperaturschwankungen des Ofens aus, um ein Temperaturgefälle an der Ampulle zu vermeiden, welches zu unerwünschten Transportreaktionen geführt hätte. Ebenfalls um ein Temperaturgefälle zu vermeiden wurde die durchschnittliche Länge der isotherm getemperten Ampullen so kurz wie möglich gewählt (ca. 5 cm). Für isotherme Temperexperimente oberhalb von 1100 °C zur Darstellung von Chom(II)-orthophosphat wurden Einzohnenrohröfen mit einer maximalen Temperatur $T_{\max} = 1600$ °C der Firma Nabertherm verwendet. Diese Öfen sind entlang ihrer Längsachse frei drehbar und konnten somit auch für Experimente verwendet werden, bei denen Korund- oder Platintiegel als Behälter für Salzschnmelzen in Ampullen eingeschmolzen wurden. Die Ampullen wurden an einem Kieselglasrohr mit Haken befestigt und daran senkrecht in den Ofen gehängt.

2.6 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 2.5 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.

2.7 Käufliche Ausgangsverbindungen

Für die Durchführung der Versuche wurden die in Tabelle 2.1 aufgeführten käuflichen Substanzen verwendet. Auf die selbsthergestellten Edukte wird in den jeweiligen Abschnitten eingegangen.

Tabelle 2.1 Käufliche Substanzen.

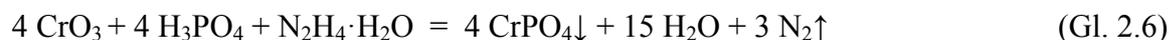
| Substanz | Hersteller | Reinheit |
|--------------------|-------------------------|--------------------|
| Aceton | Merck, Darmstadt | 99 % |
| Bariumcarbonat | Applichem | 99 % |
| Chrom | ChemPur, Karlsruhe | 99,99 % |
| Chrom(VI)-oxid | Alfa | 99 % |
| Flußsäure | Merck, Darmstadt | 38-40 %, reinst |
| Hydrazin | Merck, Darmstadt | 80 %, zur Synthese |
| Iod | Acros, Geel | p. A. |
| Orthophosphorsäure | Merck, Darmstadt | 85-88 %, reinst |
| Phosphor | Knapsack | Electronic grade |
| Kieselglas | GVB, Aachen | |
| Salpetersäure | Merck, Darmstadt | 65 %, reinst |
| Salzsäure | Riedel de Haën | 37 % p.A. |
| Sauerstoff | Air Products, Hattingen | 99,9 % |
| Strontiumcarbonat | Riedel de Haën | 99,9 % |
| Tiefquarz | Merck, Darmstadt | p.A. |
| Wasserstoff | Air Products, Hattingen | 99,9 % |

2.8 Darstellung von Ausgangsverbindungen

2.8.1 Synthese von CrPO_4

Chrom(III)-orthophosphat wurde wie bei BRAUER [36] beschrieben hergestellt (vgl. Gl. 2.6). Dazu wurden 23,2 g 85%iger Phosphorsäurelösung und 25 g Chrom(VI)-oxid in 200 mL Wasser gelöst und anschließend 10,8 g einer 80%igen Hydrazinlösung vorsichtig hinzugegeben. Nach 15 minütigem Rühren bei 50°C wurde der entstandene Niederschlag

einen Tag abgedeckt stehen gelassen, bevor er gewaschen, filtriert und bei 100°C im Trockenschrank getrocknet wurde. Nach dem Trocknen wurde das türkisgrüne Pulver für mindestens 3 Tage bei 1000°C im Laborkammerofen getempert. Man erhält die graugrüne β -Modifikation des Chrom(III)-orthophosphats.



Die gelungene Synthese des Produkts wurde durch eine Guinier-Aufnahme bestätigt (vgl. Abbildung 2.5). In einigen Ansätzen wurde Cr_2O_3 als Verunreinigung beobachtet.

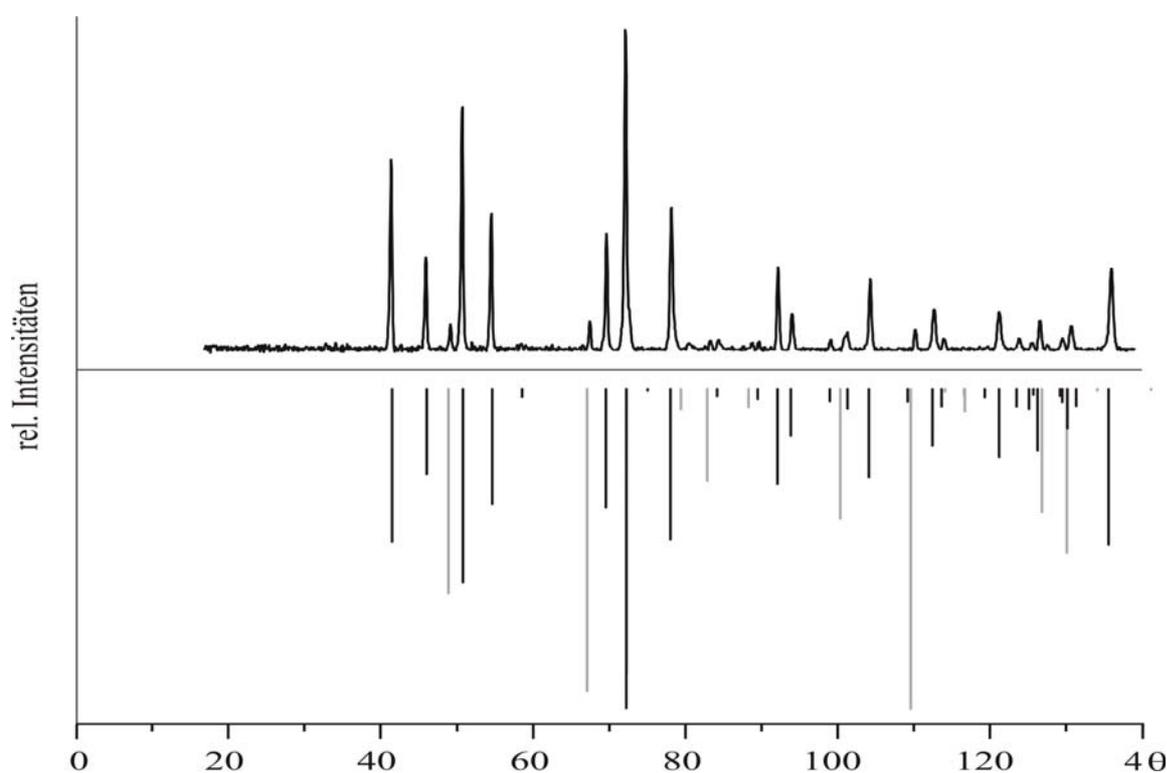


Abbildung 2.5 Guinieraufnahme ($\text{Cu-K}\alpha_1$) zur Synthese von CrPO_4 (oben); simulierte Beugungsdiagramme für $\beta\text{-CrPO}_4$ [147] (schwarz) und Cr_2O_3 [37] (grau) (unten).

2.8.2 Synthese von $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$

Zur Synthese der Ortho-phosphate des Strontiums und Bariums wurden Diammoniumhydrogenphosphat und das jeweilige Erdalkalimetallcarbonat in stöchiometrischen Mengenverhältnissen eingewogen, innig verrieben und zu einem Pressling verarbeitet (vgl. Gl. 2.7). Dann wurde der Pressling in einer offenen Halbampulle zunächst für einen Tag bei 1000°C getempert, anschließend erneut verrieben und noch einmal für einen weiteren Tag bei 1000°C nachgetempert. Nach dieser Prozedur konnte lediglich Strontiumorthophosphat phasenrein erhalten werden. Das weiße Produkt der auf $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ zielenden Reaktion enthielt nach dem Tempern noch mehrere Phasen: $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$,

$\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, BaCO_3 und $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ (vgl. Anhang A, Abbildung 12.2). Die Reaktion ist demnach nicht vollständig abgelaufen. Daher musste das Gemisch noch mehrfach bis zur Phasenreinheit abwechselnd gemörsert und bei 1000°C getempert werden. Die so erhaltenen Pulver wurden durch Guinier-Aufnahmen auf ihre Reinheit überprüft (vgl. Abbildung 2.6, Abbildung 2.7).



($M = \text{Sr}, \text{Ba}$)

Die Synthese der Orthophosphate von Strontium und Barium ist nicht trivial. Wird die Temperatur zu niedrig gewählt reagieren die eingesetzten Edukte zunächst zu dem jeweiligen Diphosphat und $\text{M}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$) (vgl. Anhang A, Abbildung 12.2). Wiederholtes Homogenisieren der Probe ist unerlässlich für die phasenreine Bildung von $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$.

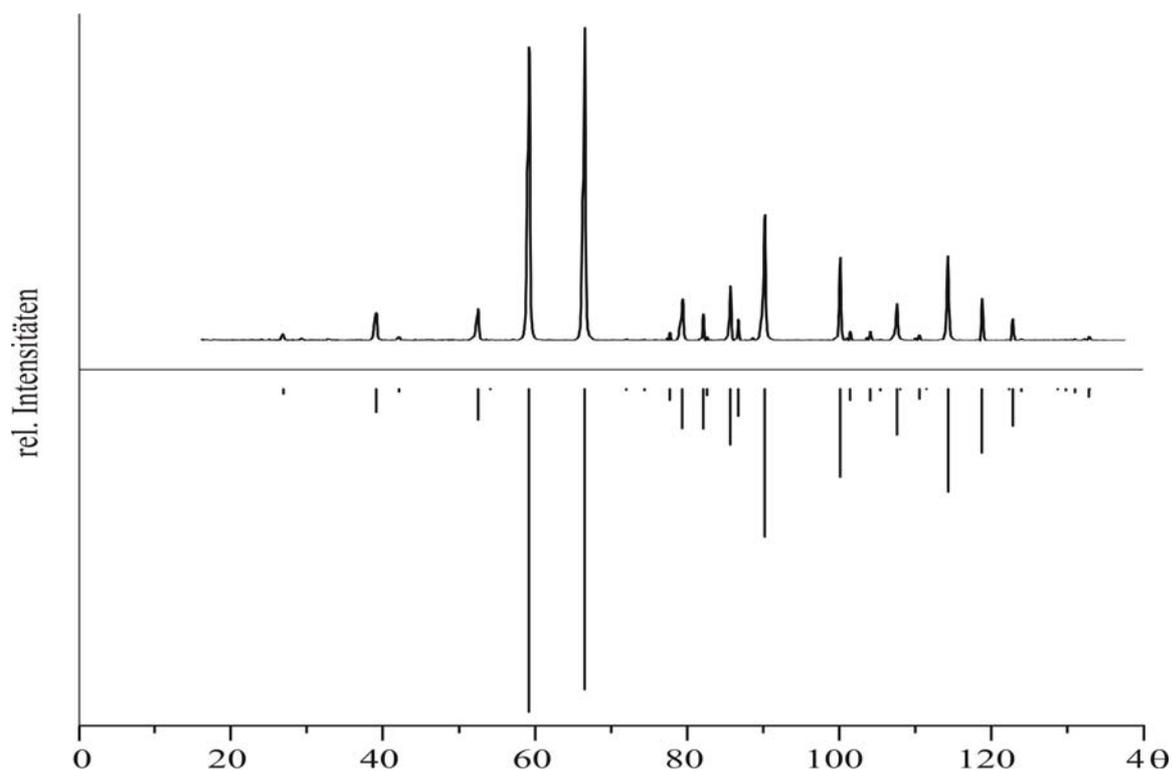


Abbildung 2.6 Guinieraufnahme ($\text{Cu-K}\alpha_1$) und simuliertes Beugungsdiagramm für $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ [38].

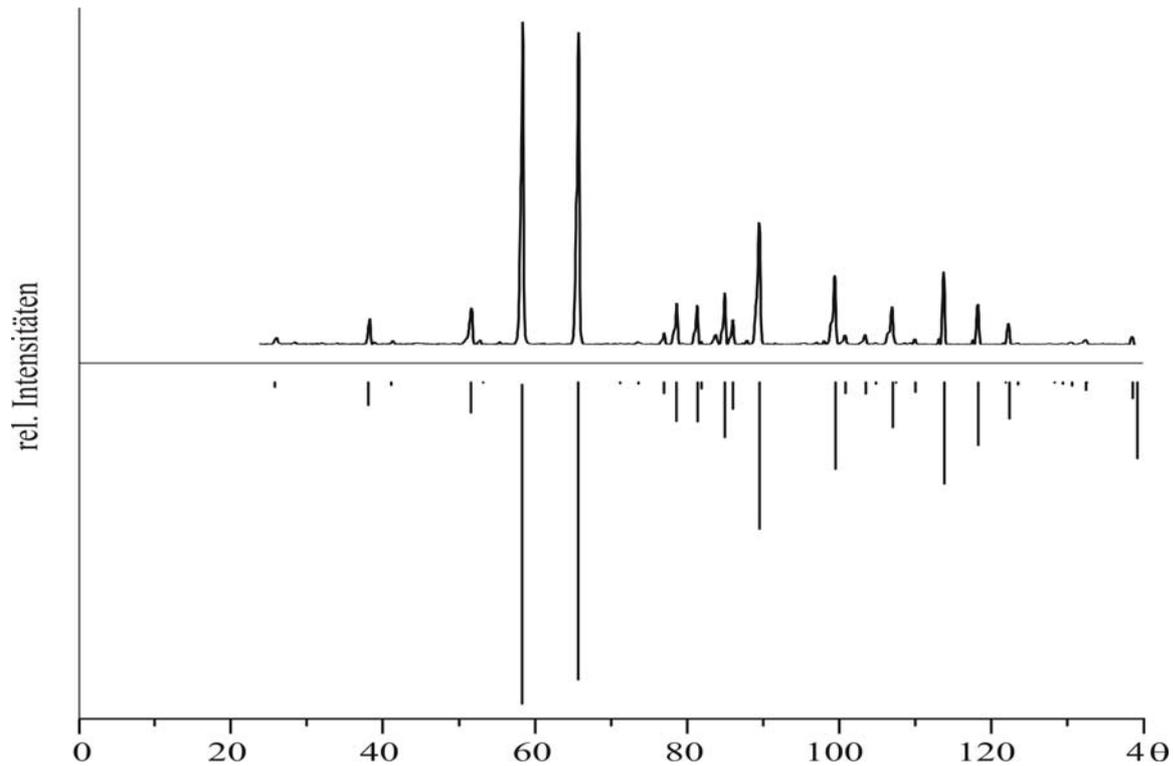


Abbildung 2.7 Guinieraufnahme (Cu-K α_1) und simuliertes Beugungsdiagramm für Ba₃(PO₄)₂ [39].

2.8.3 *Synthese und chemischer Transport von CrP*

Zur Synthese von CrP wurden stöchiometrische Mengen an elementarem Chrom und elementarem Phosphor eingewogen und in einer geschlossenen Ampulle über einem Bunsenbrenner zur Vorreaktion gebracht (vgl. Gl.2.8). Anschließend erfolgt ein endothermer Transport über die Gasphase mit Iod als Transportmittel in einem Transportgradienten von 1050 nach 950 °C (vgl. Gl. 2.9) [1].



Auch von den grau glänzenden Kristallen des Chromphosphids wurde zur Bestätigung von deren Reinheit eine Guinier-Aufnahme angefertigt (vgl. Anhang A, Abbildung 12.1).

2.9 Anmerkungen zu Vierkomponentensystemen

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 (vgl. Gl. 2.10). 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.

$$F = C - P + 2 \quad (\text{Gl. 2.10})$$

Für Systeme, die aus vier Komponenten bestehen ($C = 4$; hier Sr, Cr, P und O) gilt $F = 6 - P$. Wenn im System Druck und Temperatur konstant gehalten werden, ist die maximal mögliche Anzahl von Phasen (Verbindungen) auf vier festgelegt.

Die Phasenbeziehungen im quarternären System ($C = 4$) können in einem Phasentetraeder dargestellt werden. Jede der sechs Achsen stellt den entgegen dem Uhrzeigersinn aufgetragenen Molenbruch einer Komponente A, B, C oder D dar. Jeder Punkt im Dreieck gibt eine bestimmte Zusammensetzung $A_aB_bC_cD_d$ an. Der Molenbruch einer Komponente ist über Gleichung 2.11 bestimmt.

$$x(A) = \frac{a}{a + b + c + d} \quad (\text{Gl. 2.11})$$

Die Koordinatenquartupel jedes Punktes im Dreieck addieren sich zu eins. Sie enthalten den Anteil der jeweiligen Komponenten, so dass aus dem Koordinatenquartupel 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 Phasentetraeders ist möglich, wenn die Bodenkörper unabhängig von der Gasphase betrachtet werden können. Gelangen nennenswerte Mengen der Bodenkörper in die Gasphase, 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 Vereinfachung der graphischen Darstellung werden lediglich Dreiecksschnitte aus dem Tetraeder präsentiert. Da

ortho-Phosphatsysteme untersucht werden sollen genügt es in den meisten Fällen eine ternäre Darstellung mit MO , „CrO“ und $PO_{2,5}$ ($M = Sr, Ba$) an den Eckpunkten zu wählen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden hauptsächlich der quasi-binären Schnitte $M_3(PO_4)_2$ - $Cr_3(PO_4)_2$ ($M = Sr, Ba$) untersucht und somit die Anzahl der Freiheitsgrade auf zwei reduziert. Die Experimente wurden alle in geschlossenen Kieselglasampullen bei $1000^\circ C$ unter Zusatz von wenigen Milligramm Iod als Mineralisator 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. drei Gew. %.

3 Röntgenographische Untersuchungsmethoden

3.1 Guinier-Methode

3.1.1 Erstellen von Guinier-Aufnahmen

Die Guinier-Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Charakterisierung pulverförmiger, mikrokristalliner Proben herangezogen. Die verwendete Guinier-Kamera (Typ FR-552, Firma Enraf-Nonius; Delft) arbeitet mit Cu-K α_1 -Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$.

Zur Erzeugung eines Röntgenstrahls wird ein fokussierter Elektronenstrahl durch eine angelegte Hochspannung von 40 kV bei 25 mA auf eine Kupferanode gelenkt. Beim Auftreffen der Elektronen auf das Metall werden diese abrupt abgebremst und erzeugen dabei Strahlung („Bremsstrahlung“) mit einem kontinuierlichen Spektrum von Wellenlängen. Neben der Bremsstrahlung wird auch Röntgenstrahlung scharf definierter Wellenlängen emittiert, die charakteristische Cu-K α - und Cu-K β -Strahlung. Diese wird durch das Herausschlagen eines Elektrons aus der K-Schale der Kupferatome unter Ionisation erzeugt. Der hierbei entstehende, instabile Zustand relaxiert sofort, indem ein Elektron der L-Schale die Elektronenlücke besetzt, wobei Röntgenstrahlung mit äquivalenter Wellenlänge zur Energiedifferenz zwischen den beiden Niveaus emittiert wird.

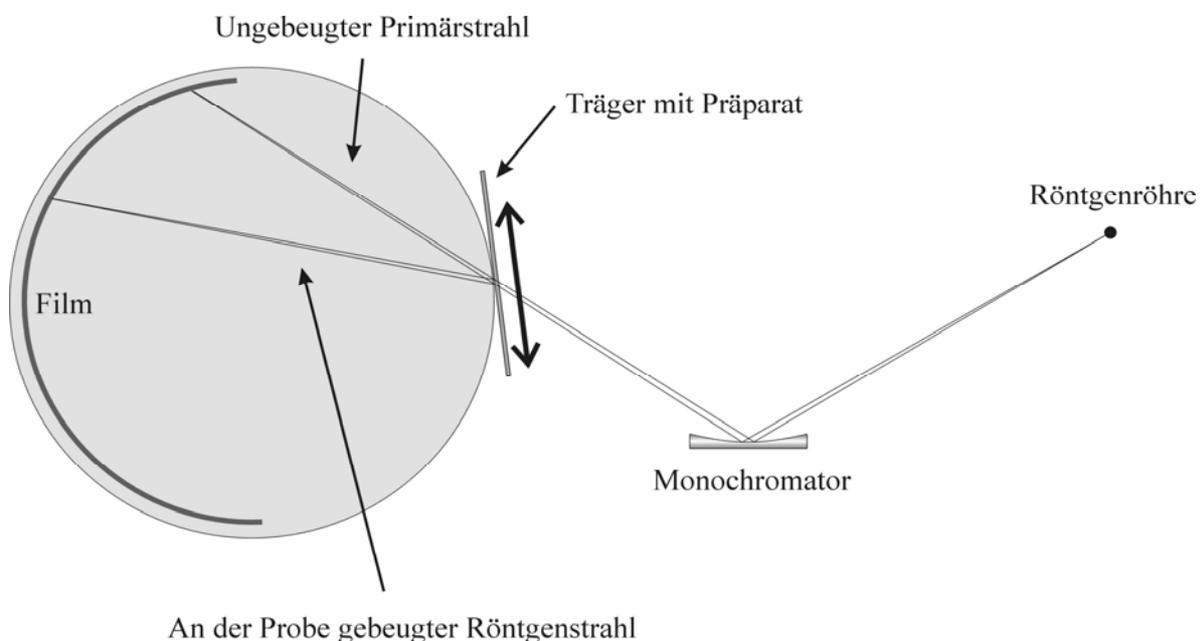


Abbildung 3.1 Schematische Darstellung einer fokussierenden Guinier-Kamera [50].

Der Ausgangsstrahl wird an einem Einkristallmonochromator gebeugt, um monochromatische Cu-K α_1 -Strahlung zu erhalten. Dieser besteht aus einem 1-2 cm² großen, geschliffenen Einkristall von α -Quarz. Der Monochromatorkristall ist so zum Primärstrahl orientiert, dass

an der Netzebenenschar $(101)_{\alpha\text{-Quarz}}$ nur für Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ die Bragg-Bedingung $2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda_{\text{ka}}$ erfüllt ist. Bei der Verwendung eines ebenen Kristallmonochromators würde durch die Divergenz des Primärstrahls ein großer Teil der Intensität verloren gehen. Um die Effektivität des Monochromators zu erhöhen, arbeitet man mit einem gebogenen Monochromatorkristall. Dieser führt zu einer Quasifokussierung des divergenten Strahls. Der Probenhalter wird im Strahlengang während der Messung hin und her bewegt, um möglichst viele Kristallite in unterschiedlicher Orientierung möglichst oft in Reflexionsstellung zu bringen. Der Detektor ist kein herkömmlicher fotografischer Film, sondern eine „imaging plate“ (IP, Abmessungen: 178x35 mm, Typ BAS-IP MS 2325, Fuji Photo Film Co. Ltd.). Die Probe und der Detektor befinden sich auf dem Fokalkreis. Die gewählte Kamerageometrie führt zu einem festliegenden Zusammenhang zwischen dem Beugungswinkel 4θ und dem Abstand eines Beugungsreflexes vom Primärstrahl auf dem abgerollten Film. Dabei entspricht 1mm Abstand entspricht genau 1° in 4θ . Nach der Belichtung einer Aufnahme wird der IP-Film mit einem Scanner (Bio-Imaging-Analyser IPR 1800; Fuji Photo Film Co. Ltd.), der mit einem Helium-Neon-Laser arbeitet, ausgelesen und mit dem BASREADER 2.26 digitalisiert. Eine anschließende Integration mit dem Programm AIDA 2.2 (Advanced Image Data Analyser) wandelt die ausgelesene Bilddatei in einen x,y-Datenfile im ASCII-Format um, in dem die absoluten Intensitäten mit den entsprechenden 4θ -Winkeln des Beugungsmusters enthalten sind. Ein Vorteil der IP-Guinier-Methode liegt in den geringen, laufenden Materialkosten, da das Beugungsmuster auf der IP durch UV-Strahlung wieder gelöscht werden kann, so dass der Streifen erneut zur Verfügung steht.

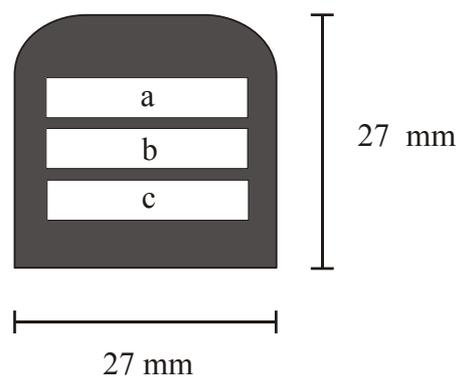


Abbildung 3.2 Guinierschieber. Fenster mit Tiefquarz (a); Fenster mit Probe (b); Fenster mit Tiefquarz und Probe (c).

Für eine Guinier-Aufnahme muss zunächst ein so genannter Guinier-Schieber vorbereitet werden (Abbildung 3.2). Dazu werden einige mg der Probe in einem Achatmörser verrieben, um möglichst viele Mikrokristallite zu erhalten und die Rückseite des Schiebers mit einem Stück Klebestreifen vom Typ Scotch Magic Transparentfilm versehen. Dann wird das Pulver

dünn in das mittlere Fenster auf den Klebestreifen aufgetragen. Im oberen Fenster wird ebenfalls fein im Achatmörser verriebener Tiefquarz als Standard aufgetragen und im unteren Fenster ein Gemenge aus Probe und Tiefquarz. Die Zugabe von Tiefquarz als Standard dient der Korrektur von Fehlern, die durch gerätebedingte Verzerrungen im Beugungsmuster auftreten. Da die Reflexpositionen von Tiefquarz gut bekannt sind, können die Beugungswinkel der zu untersuchenden Phase anhand der Reflexe des Tiefquarzes korrigiert werden.

3.1.2 Simulation und Auswertung der Guinier-Diagramme

Der beim Auslesen erhaltene x,y-Datenfile kann zum Beispiel mit dem Programm ORIGIN [40] graphisch als Diffraktogramm dargestellt werden. Mit Hilfe dieses Diffraktogramms kann die Zusammensetzung der untersuchten Probe bestimmt werden. Dazu werden Simulationen von Diffraktogrammen schon bekannter Phasen berechnet. Die hierzu nötigen Kristallstrukturdaten wurden der Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) [41,42] entnommen. Mit den Programmen LAZY-Pulverix [43] und GINA [44] werden aus diesen Daten Strichdiagramme der Beugungsmuster erstellt und mit den zu indizierenden Diffraktogrammen verglichen. Alternativ erfolgte in einigen Fällen der Vergleich mit tabellierten Beugungsdiagrammen aus der Pulverdatenbank PDF [45].

Weiterhin können anhand der erstellten Diffraktogramme mit Hilfe der Programme SOS1 und SOS2 [46], VISSER [47], DICVOL [48] oder TREOR [49] die Gitterkonstanten der Verbindung berechnet werden. SOS1 dient der Korrektur der Reflexpositionen der Substanz mittels der Standardreflexpositionen des Tiefquarzes. Anschließend müssen die Reflexe indiziert werden, was die Programme VISSER, TREOR oder DICVOL anhand der korrigierten Reflexpositionen durchführen. Unter dem Begriff Indizierung versteht man die Zuordnung von Netzebenen zu den im Beugungsmuster auftretenden Reflexen. Die Orientierung der Netzebenen im Translationsgitter wird durch die Millerschen Indizes (*hkl*) charakterisiert. Die Programme benötigen mindestens 20 ausgemessene und korrigierte Reflexe. Am Ende erhält man bei guten Daten einen Vorschlag für ein mögliches Kristallsystem, die Gitterkonstanten und somit auch das Zellvolumen. Mit SOS2 erfolgen die Verfeinerung der Gitterkonstanten und die vollständige Indizierung des Reflexmusters.

3.2 Einkristallstrukturuntersuchungen

Für die Einkristalluntersuchungen muss zunächst ein Kristall ausgesucht und montiert werden. Dazu wird unter dem Lichtmikroskop ein Kristall mit möglichst idealen Kantenlängen von 0,1-0,3 mm ausgesucht. Dieser Kristall wird dann vorsichtig mit Sekundenkleber an einen Quarzglasfaden geklebt, welcher vorher mit Bienenwachs auf einem Metallträger befestigt wurde (vgl. Abbildung 3.3). Der Metallträger wird auf einem Gonoimeterkopf fixiert. Durch zwei unabhängig voneinander verstellbare Parallelschlitten, die orthogonal zueinander stehen, ist es möglich den Kristall zu zentrieren, also in den Röntgenstrahl und den euzentrischen Punkt des Diffraktometers zu positionieren.

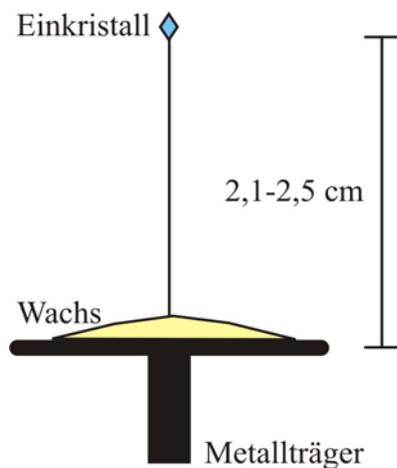


Abbildung 3.3 Schema eines auf einem Quarzglasfaden montierten Kristalls.

Wie bei der röntgenographischen Untersuchung an Pulvern kann man durch Beugung am Einkristall entstehenden Reflexe mit Filmen registrieren oder mit einem Zählrohr auf einem Diffraktometer bzw. einem Flächendetektor. Zur vollständigen Strukturbestimmung ist nicht nur die Lage sondern auch die Intensität der Reflexe wichtig. Aus der Intensität der Reflexe lassen sich Rückschlüsse auf die atomare Anordnung in der Elementarzelle ziehen. Eine Intensitätsmessung kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Zum einen auf röntgenempfindlichen Fotofilmen (Schwärzung) nach verschiedenen Methoden (z.B. Drehkristall-, Weissenberg- oder Präzessionsmethode), zum anderen über Messungen mit einem Zählrohr (Vierkreisdiffraktometer) oder Aufzeichnung mit einem Flächendetektor (CCD, IPDS). Wegen der scharfen Interferenzbedingungen muss für jeden zu messenden Reflex die entsprechende Netzebene durch Bewegung des Kristalls in Reflexionsstellung gebracht werden.

3.2.1 Einkristalluntersuchungen am κ -CCD

Im Unterschied zu einem herkömmlichen Vierkreisdiffraktometer mit Zählrohr können mit einem Flächendetektor viele Reflexe gleichzeitig aufgenommen werden. CCD-Systeme enthalten für die Bildspeicherung entwickelte „CCD-Chips“ (CCD = charge coupled device), die durch eine Fluoreszenzschicht für Röntgenstrahlung sensibilisiert werden. Mit CCD-Detektoren ist eine sehr schnelle Registrierung der Reflexe möglich, problematisch ist jedoch das elektronisch bedingte Untergrundrauschen [50]. Nach der Zentrierung des Kristalls in der Mitte des Goniometers werden zunächst Orientierungsaufnahmen gemacht, die über die Qualität, Streukraft und Elementarzelle des Kristalls Auskunft geben. Für die Aufnahmen wird der Kristall in der Nullstellung des Goniometers um einen Winkelbetrag von $0,3-1^\circ$ um die vertikale Achse rotiert, wobei reziproke Gitterpunkte zum Schnitt mit der Ewald-Kugel (schraffierter Bereich in Abbildung 3.4) gebracht werden. Ein großer Vorteil von Flächendetektoren ist die Erfassung des gesamten reziproken Raumes mit der vollständigen Beugungsinformation des Kristalls. Die Aufnahmen geben Informationen zu Symmetrie, Auslöschungsbedingungen, Verzwillingung, Fremdreiflexe, Satellitenreflexe und diffuse Streubeträge. Anders als bei den Zählrohrdiffraktometern erfolgt die Festlegung des reziproken Kristallgitters mit einer Integration der Intensitäten an den Gitterpunkten erst nach der Messung, wodurch unter Umständen auch verschiedene Integrationen möglich sind. Dazu wird zunächst eine Orientierungsmatrix durch erneute Reflexsuche mit vielen Aufnahmen verfeinert und werden anschließend computergestützt beugungswinkelabhängige Reflexprofile bestimmt. So wird für jeden hkl -Reflex berechnet, an welchen Positionen welcher Aufnahmen Beiträge zu diesem Reflex zu messen sind. Um die errechneten Positionen wird ein Kreis gelegt, dessen Radius abhängig vom Reflexprofil gewählt wird. Die Pixelintensitäten innerhalb des Kreises werden zur Bruttointensität aufsummiert, wohingegen die Intensitäten auf dem Kreisrand als Untergrund gemessen, auf die Integrationsfläche hochgerechnet und von der Bruttointensität abgezogen werden.

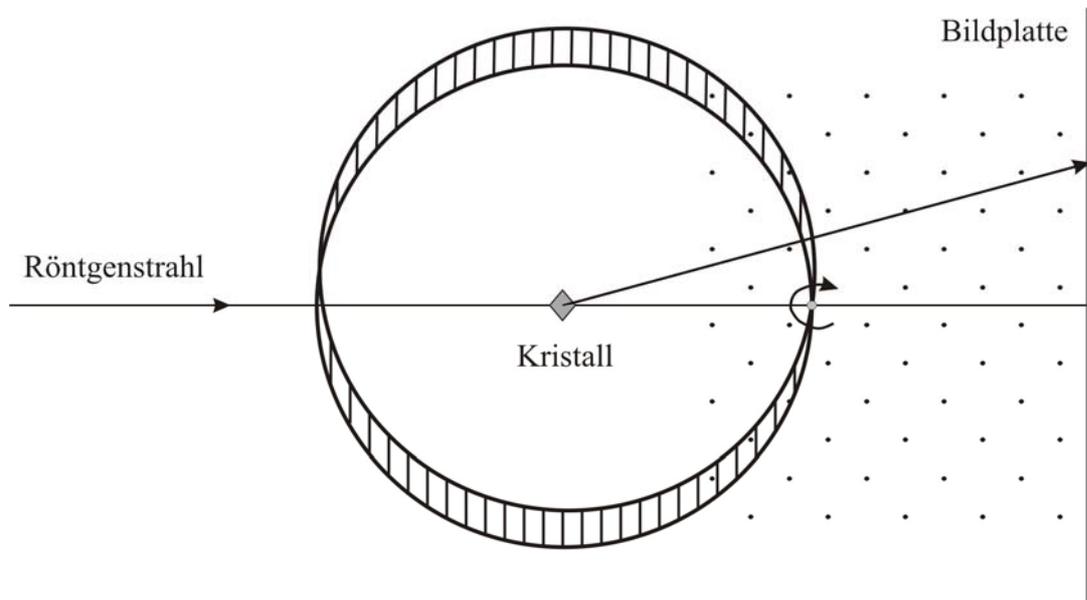


Abbildung 3.4 Messprinzip bei Flächendetektorsystemen im Bild der Ewald-Konstruktion [50].

Die korrigierten Intensitäten können nach der Datensammlung und Reduktion in Struktur Faktoren F_o umgerechnet werden, die direkt mit den berechneten F_c -Werten vergleichbar sind. Mit den korrigierten Daten werden dann durch das Programm SHELXS-86 [51] über *Direkte Methoden* Startpunktlagen für die Kristallstrukturverfeinerung berechnet und anschließend die Struktur mit dem Programm SHELXL-97 [52] verfeinert.

3.2.2 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 3.1 aus der Weglänge des Röntgenstrahles durch den Kristall und aus atomaren Inkrementen berechnen.

$$\frac{dI}{I} = \mu \cdot dl \quad (\text{Gl. 3.1})$$

| | |
|--------|---|
| dI/I | Absorption |
| l | Weg durch den Kristall / cm |
| μ | lineare Absorptionskoeffizient / cm^{-1} |

Besonders bei Substanzen mit Schweratomen oder mit stark anisotroper Kristallmorphologie (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 [53]. 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 [54]. Hierbei wird der Kristallhabitus (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.

Bei Flächendetektoren wird häufig die empirische Absorptionskorrektur mit äquivalenten Reflexen („*multi-scans*“) [55] verwendet. Die meisten Reflexe werden bei unterschiedlichen Kristallstellungen mehrfach gemessen und es sind zusätzlich ihre symmetrieäquivalenten Reflexe im Datensatz vorhanden. Daraus lässt sich ebenso wie bei den ψ -scans ein richtungsabhängiges Absorptionsprofil ermitteln. Mit dem Programm XPREP [56] lässt sich ebenfalls aus Flächendetektor- oder ψ -scan-Daten eine empirische Absorptionskorrektur durchführen. Dabei wird zusätzlich der Wert $\mu u \cdot r$ (μu = linearer Absorptionskoeffizient, r = minimale Kristalldimension) bei vorgegebener Kristallgestalt so lange variiert, bis die maximale Transmission bei $T_{\max} \approx 0,95$ liegt.

3.2.3 Auswertung der Messungen

Der Beugungsvorgang lässt sich so verstehen, dass der Kristall, beschrieben durch eine komplizierte dreidimensionale Elektronendichtefunktion, welche die Interferenzerscheinungen auslöst, den kohärenten Röntgenstrahl durch eine Fouriertransformation in lauter Einzelwellen $F_0(hkl)$ zerlegt. Somit ist das intensitätsgewichtete reziproke Gitter als die Fouriertransformierte des Kristalls anzusehen. Bei Kenntnis aller Einzelwellen und der Struktur Faktoren F_0 kann mit ihren Phasen über Fouriersynthese die Elektronendichtefunktion ρ und somit die Kristallstruktur zurückberechnet werden. Die hierfür benötigte Fouriersummutations-Gleichung lautet:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h, k, l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} \cdot e^{[-i2\pi(hx+ky+lz)]} \quad (\text{Gl. 3.2})$$

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

Da bei den Messungen nur Intensitäten ohne Vorzeichen erhalten werden kennt man lediglich die Amplitude der Streuwellen, also den Betrag der Fourierkoeffizienten F_0 . Die Phaseninformation geht verloren (vgl. Gl. 3.3), was als Phasenproblem bezeichnet wird.

$$I \sim |F_{hkl}|^2 \quad (\text{Gl. 3.3})$$

Zur Lösung des Phasenproblems, also zur Strukturlösung, können zwei unterschiedliche Verfahren genutzt werden: die *PATTERSON-Methode* oder die *Direkten Methoden*.

Bei der *PATTERSON-Methode* [57] wird eine Fouriersynthese entsprechend der Elektronendichtefunktion verwendet, wobei hier die gemessenen F_0^2 -Werte als Fourierkoeffizienten eingehen (vgl. Gl. 3.4).

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V^2} \sum_{h, k, l} |F_{hkl}|^2 \cdot \{\cos 2\pi[(hu + kv + lw)] + i \sin[2\pi(hu + kv + lw)]\} \quad (\text{Gl. 3.4})$$

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

Auf Grund des Phasenproblems kommt durch die Pattersonfunktion nur der allein in den Intensitäten verschlüsselte Teil an Strukturinformation zum tragen. Maxima in der Pattersonfunktion stellen interatomarer Abstandsvektoren im realen Raum dar. Deren Höhe ist proportional zur Häufigkeit des Vektors und dem Produkt der Elektronenzahl beider Atome. Mit Hilfe der Abstandsvektoren lassen sich Startpunktlagen für ein Strukturmodell festlegen. Die *PATTERSON-Methode* findet hauptsächlich in Strukturen Anwendung, die nur wenige Schweratome enthält.

Alle in dieser Arbeit gelösten Strukturen wurden mittels *Direkter Methoden* gelöst. Diese Methode eignet sich besonders gut für Strukturen mit vielen Atomen, deren Atomformfaktoren ähnlich sind. Die *Direkten Methoden* nutzen Zusammenhänge zwischen den Intensitäten und Phasen innerhalb von bestimmten Reflexgruppen aus. HARKER und

KASPER [50, 58] fanden erstmals heraus, dass bei Vorhandensein von Symmetrieelementen Zusammenhänge zwischen den Strukturamplituden bestimmter Reflexpaare auftreten. Ebenfalls von grundlegender Bedeutung für die Anwendbarkeit der Direkten Methoden sind Arbeiten von SAYRE [50, 59]. Er fand den allgemeineren Zusammenhang (vgl. Gl. 3.5), der darauf beruht, dass Elektronendichte im Kristall niemals negative Werte annehmen kann und in annähernd punktförmigen Maxima konzentriert ist.

$$F_{hkl} = k \sum_{h'k'l'} F_{h'k'l'} \cdot F_{hkl-h'k'l'} \quad (\text{Gl. 3.5})$$

Der Strukturfaktor eines Reflexes kann demnach aus der Summe von Produkten der Struktur Faktoren aller Reflexpaare, deren Indices sich zu denen des gesuchten Reflexes addieren, berechnet werden. Hierbei werden jedoch „normalisierte Struktur Faktoren“ oder „E-Werte“ (Gl. 3.6) genutzt. Dies sind Strukturamplituden, die sich auf einen Erwartungswert für den aktuellen Beugungswinkel beziehen.

$$E^2 = k \cdot \frac{F^2}{F_{erw}^2} \quad (\text{Gl. 3.6})$$

| | |
|-------------|--|
| E^2 | E-Wert |
| k | Skalierungsfaktor |
| F^2 | gemessene Strukturamplitude |
| F_{erw}^2 | Erwartungswert für die Strukturamplitude |

JEROME KARLÉ und HERBERT A. HAUPTMANN konnten das von SAYRE gefundene Prinzip zu einer praktikablen Methode zur Bestimmung von Kristallstrukturen weiterentwickeln und erhielten dafür 1985 den Nobelpreis [60]. Mit Hilfe von Gleichung 3.5 stellten sie die Σ -Beziehungen für Triplets starker Reflexe auf, die der SAYRE-Bedingung gehorchen. Im Fall von zentrosymmetrischen Strukturen reduziert sich das Phasenproblem auf die Bestimmung des Vorzeichens, welches aus der Σ_2 -Beziehung durch KARLÉ und HAUPTMANN abgeleitet wurde (vgl. Gl. 3.7).

$$S_{hkl} \approx S_{h'k'l'} \cdot S_{hkl-h'k'l'} \quad (\text{Gl. 3.7})$$

Einen Spezialfall der Σ_2 -Beziehung stellt die Σ_1 -Beziehung dar, die gilt, wenn alle Reflexe $E_{h'k'l'}$ und $E_{hkl-h'k'l'}$ identisch sind.

$$S_{2h2k2l} \approx S_{hkl} \cdot S_{hkl} \quad (\text{Gl. 3.8})$$

Daraus folgt, dass das Vorzeichen eines Reflexes $2h\ 2k\ 2l$ positiv ist, wenn ein Reflex hkl und seine höhere Beugungsordnung $2h\ 2k\ 2l$ zugleich sehr stark sind. Ein solches Reflexpaar liefert somit das Vorzeichen eines Reflexes.

Ausgehend von der allgemeinen Form der SAYRE-Gleichung (vgl. Gl. 3.5) kann zur Lösung von nicht zentrosymmetrischen Strukturen analog zu Gleichung 4.7 eine Beziehung zwischen den Phasenwinkeln abgeleitet werden.

$$\Phi_{hkl} \approx \Phi_{h'k'l'} \cdot \Phi_{hkl-h'k'l'} \quad (\text{Gl. 3.9})$$

Eine Phase Φ_{hkl} wird aus möglichst vielen Σ_2 -Beziehungen über die von KARLÉ und HAUPTMANN abgeleitete Tangensformel bestimmt, in der über alle geeigneten Triplets summiert wird [60].

$$\Phi_{hkl} = \frac{\sum_{h'k'l'} k \cdot \sin(\Phi_{h'k'l'} + \Phi_{hkl-h'k'l'})}{\sum_{h'k'l'} k \cdot \cos(\Phi_{h'k'l'} + \Phi_{hkl-h'k'l'})} \quad (\text{Gl. 3.10})$$

k Gewichtungsfaktor für die Wahrscheinlichkeit der richtigen Bestimmung des Phasenwinkels

Für den Startsatz einer Strukturlösung werden zunächst Reflexe verwendet, die den Nullpunkt definieren. Dazu werden strukturinvariante Reflexe und unabhängige Indices gesucht, die den Nullpunkt in allen drei Raumrichtungen durch Festlegung ihrer Phase bestimmen. Zweckmäßigerweise werden dazu Reflexe ausgewählt, die mit hoher Wahrscheinlichkeit in vielen Σ_2 -Beziehungen beteiligt sind. Anschließend werden die aus Σ_1 -Beziehungen gewonnenen Phasen hinzugenommen. Durch die so genannte „Multisolution“-Methode werden anschließend zusätzliche Reflexe in den Startsatz mit aufgenommen, deren Phase willkürlich auf einen bestimmten Wert gesetzt und alle Kombinationsmöglichkeiten durchpermutiert werden. Von jedem Startsatz aus wird dann eine Ausdehnung der Phasen auf die restlichen Reflexe über Triplettbeziehung versucht. Da sich in einer abschließenden Fouriersynthese auf Grund der besten Lösung abzeichnende Strukturmodell ist oft noch unvollständig und fehlerhaft. Es dient als Basis für die anschließende Strukturverfeinerung.

Zur Verfeinerung bestimmt das Programm SHELXS-97 [51] mit Hilfe der 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 den gemessenen Struktur Faktoren F_0 und den berechneten Struktur Faktoren F_c können mögliche

Positionen weiterer Atome erhalten werden. Je näher das Modell an der Realität liegt, desto geringer wird die Restelektronendichte.

Die Qualität einer Strukturverfeinerung kann man am so genannten R -Wert ablesen. Dieser wird aus dem Vergleich von F_0 mit F_c bestimmt. Das Programm SHELXL-97 [52] berechnet die R -Werte entsprechend der Gleichungen 3.11 bis 3.13. Das verwendete Wichtungsschema wird mit Gleichung 3.14 beschrieben.

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} [||F_0| - |F_c||]}{\sum_{hkl} |F_0|} \quad (\text{Gl. 3.11})$$

$$R_w = \frac{\sum_{hkl} [w||F_0| - |F_c||]}{\sum_{hkl} w \cdot |F_0|} \quad (\text{Gl. 3.12})$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum_{hkl} [wF_0^2]^2}} \quad (\text{Gl. 3.13})$$

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_0^2) + (a + P)^2 + b + P} \quad (\text{Gl. 3.14})$$

$$P = \frac{1}{3}(F_0^2 + 2F_c^2) \quad (\text{Gl. 3.15})$$

Ein weiteres Qualitätsmaß für eine Strukturbestimmung ist der „*Goof*“-Wert („*goodness of fit*“). Dieser sollte einen Wert um 1 annehmen (vgl. Gl. 3.16). Er berücksichtigt auch den Grad der Überbestimmung der verfeinerten Parameter (Atomlage, Schwingungstensoren, Berücksichtigung der Extinction etc.).

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{m - n}} \quad (\text{Gl. 3.16})$$

- m Zahl der Reflexe
- n Zahl der Parameter

3.3 Energiedispersive Röntgenanalyse

Zur Bestimmung der Zusammensetzung von Proben steht die „Energy Dispersive Analysis of X-Rays“ (EDX) zur Verfügung [61]. 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 Schalen 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 UV/vis-spektroskopische und magnetische Untersuchungen

4.1 Theoretische Grundlagen

4.1.1 Ligandenfeldtheorie

Die Ligandenfeldtheorie [62] 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.

In dieser Arbeit werden Verbindungen mit Cr^{2+} -Ionen (Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^4$, 4 d-Elektronen) in einem oxidischen Ligandenfeld untersucht. Unter den Termen der d^4 -Elektronenkonfiguration besitzt derjenige mit der größten Spinnultiplizität und dem größten Gesamtbahndrehimpuls (L) die niedrigste Energie und ist daher der Grundzustand. Wenn alle Elektronen den gleichen Spin besitzen summiert sich der Gesamtspin zu 2 und damit die Multiplizität $m_s = (2S+1)$ zu 5. Auf Grund der HUND'schen Regel müssen in diesem Fall vier unterschiedliche Orbitale besetzt sein. Unter den möglichen Zuständen mit $m_s = 5$ ist die Kombination $L = (-1 + 0 + 1 + 2)$ die mit dem größten Bahndrehimpuls L . Daraus leitet sich 5D als Bezeichnung des Grundterms für d^4 -Systeme ab. Der Term mit dem höchsten Gesamtdrehimpuls $L = (2 + 2 + 1 + 1) = 6$ hingegen ist ein höher energetischer 3H -Term, da die Elektronen in einem Orbital unterschiedliche Spins aufweisen müssen und eine maximale Spinnultiplizität von $m_s = 3$ besitzen. Zur Bestimmung der Abfolge der Zustände ist weiterhin die Coulomb-Abstoßung zwischen Elektronen zu berücksichtigen. Die Energie eines Terms lässt sich als Summe aus drei verschiedenen Integralsummen – den Racah-Parametern A , B , C – ausdrücken. Da der Parameter A in jedem Term genau einmal vorkommt kann er vernachlässigt werden. Zudem kann $C \approx (4 \text{ bis } 5) \cdot B$ angenommen werden. Somit reduziert sich die Zahl der zu bestimmenden Parameter stark. Im Allgemeinen ermittelt man B und C empirisch aus spektroskopischen Daten von Atomen oder Ionen in der Gasphase. Die im vorigen Absatz genannten Daten beziehen sich auf das freie Ion.

Die Racah-Parameter werden für Cr^{2+} in der Literatur zu 810 cm^{-1} und 3565 cm^{-1} ($C/B = 4,4$) [63] bzw. 830 cm^{-1} und 3430 cm^{-1} ($C/B = 4,13$) [64] angegeben. Die genannten Werte gelten jedoch für die interelektronischen Wechselwirkungen des „freien“ Ions. Befindet es sich in einem Ligandenfeld, so reduzieren sich B und C auf ca. 75 – 95 % des Wertes auf Grund der Verringerung der interelektronischen Abstoßung. Für die hier vorgestellten Rechnungen werden $B = 664 \text{ cm}^{-1}$ und $C = 2712 \text{ cm}^{-1}$ angenommen, wobei $B/B_{\text{f.l.}} = \beta = 0,80$ zugrunde gelegt wurde.

Die Energie der Terme von Kationen in einer Matrix wird entscheidend durch diese beeinflusst. Die Terme des freien Ions werden durch Ligandenfeldstörung in Folgeterme aufgespalten. Ist die Störung durch das Ligandenfeld geringer als die elektronische Abstoßung spricht man von einem schwachen Ligandenfeld und geht von den Termen des freien Ions aus. Das Ligandenfeld wird als Störung betrachtet. Umgekehrt geht man bei einem starken Ligandenfeld (Ligandenfeldstörung > Elektronenabstoßungsstörung) von der Ligandenkonfiguration aus und betrachtet die Elektronenwechselwirkung als Störung.

Am Beispiel der TANABE-SUGANO-Diagramme wird der Vorteil der Racah-Parameter deutlich. In Abbildung 4.1 ist das TANABE-SUGANO-Diagramm für d^4 -Systeme abgebildet. Die Energie der Terme ist in Form von E/B gegen $10Dq/B$ aufgetragen. Alle Terme einer Konfiguration lassen sich durch den Racah-Parameter B beschreiben ($C \sim 4,6 \cdot B$ [67]) und dadurch in einem Diagramm darstellen. In TANABE-SUGANO-Diagrammen wird der jeweilige Grundterm als Nullpunkt der Energie aufgetragen. An Hand des Diagramms kann man im Fall eines d^4 -Systems die Abhängigkeit der Termabfolge von der Ligandenfeldstärke ablesen. Bei schwächeren Ligandenfeldern ist zunächst der 5E -Zustand der Grundzustand (links), rechts hingegen – bei starkem Ligandenfeld – ist der 3H -Term der Grundzustand. Dies ist der Fall, wenn die Spinpaarung von Elektronen in einem Orbital günstiger als die Besetzung eines energetisch höheren Orbitals ist. Es handelt sich also um ein diskontinuierliches Diagramm. Man kann also bei d^4 -Systemen zwischen *high-spin* (maximale Anzahl ungepaarter Elektronen) und *low-spin* (Elektronenpaarung in energetisch niedrigen Orbitalen) Systemen unterscheiden.

Für Chrom(II) in oktaedrischer Sauerstoffkoordination wird ein *high-spin* System erwartet. Von Schnering schätzt aus dem UV/vis-Spektrum von $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ den Aufspaltungsparameter $10Dq$ zu $\sim 10500 \text{ cm}^{-1}$ ab [65, 66]. Dabei ist das Cr^{2+} -Ion mit kurzen Abständen $d(\text{Cr-O}) \approx 2,08 \text{ \AA}$ quadratisch-planar von Sauerstoffatomen umgeben. Zwei Chlorid-Liganden koordinieren zusätzlich auf axialer Position in einem Abstand von $d(\text{Cr-Cl}) = 2,67 \text{ \AA}$ an das Zentralatom. Es liegt also eine zu den in dieser Arbeit untersuchten

Verbindungen vergleichbare Bindungssituation am Cr^{2+} vor. Auch für die in dieser Arbeit untersuchten Chrom(II)-phosphate können durch die aufgenommenen UV/vis-Spektren die $10Dq$ -Werte zwischen 9000 und 11000 cm^{-1} abgeschätzt werden. Daraus ergibt sich für $\Delta_0/B \approx 1,51$. Demnach liegt der erste spinverbotene Triplett-Übergang ${}^3T_{1g}$ in einem experimentell nicht zugänglichen Bereich, kann jedoch über das TANABE-SUGANO-Diagramm grob zu ca. 6600 cm^{-1} abgeschätzt werden.

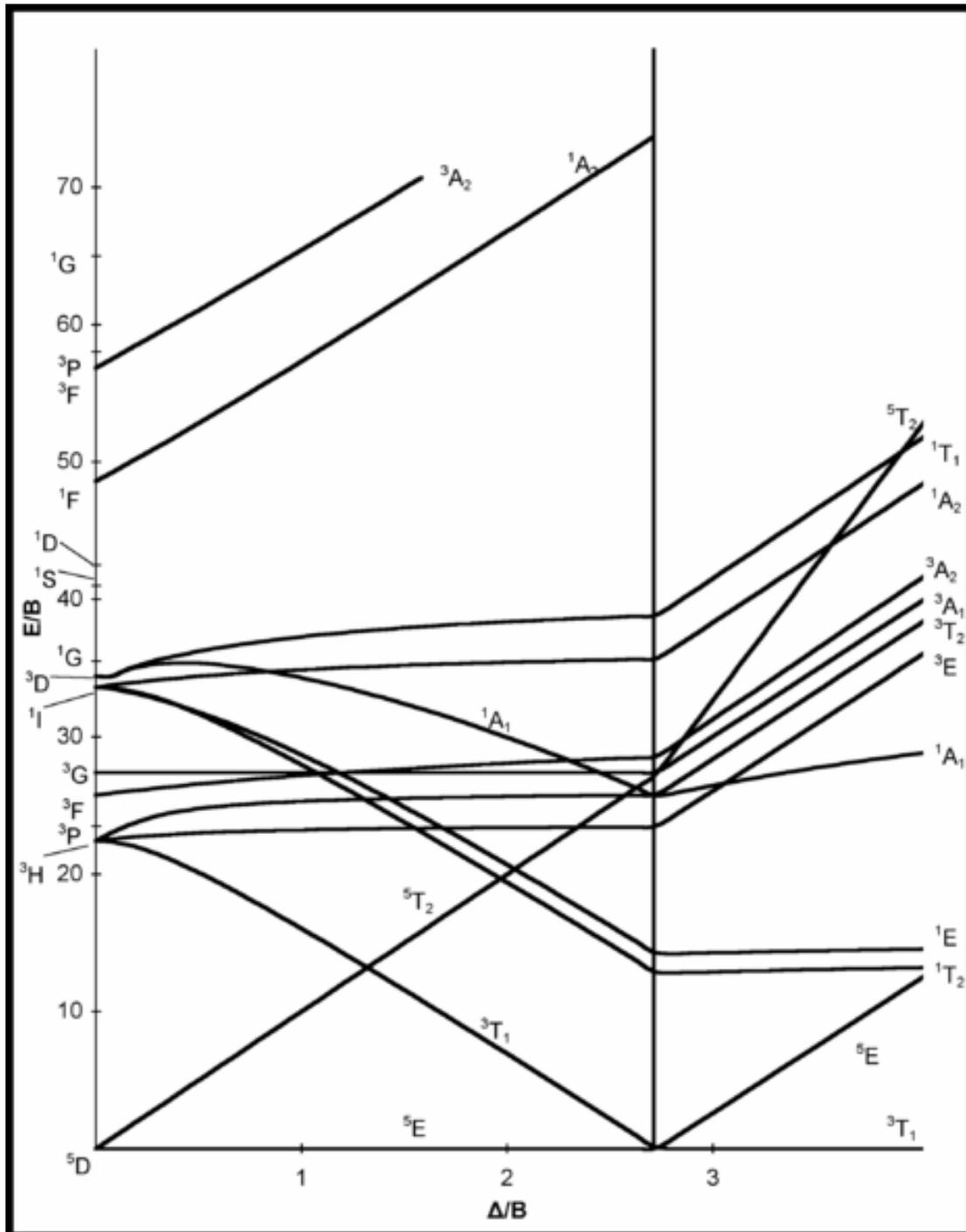


Abbildung 4.1 TANABE-SUGANO-Diagramm für d^4 -Konfiguration im oktaedrischen Feld. Mit $C = 4,6 \cdot B$ nach [67].

Tritt ein Cr^{2+} -Ion in ein Ligandenfeld ein, wird durch den Einfluss der Liganden der Energiezustand des ursprünglich freien Ions angehoben und der vormals entartete d-Orbitalsatz spaltet richtungsabhängig in zwei Gruppen auf: die energiereicheren $d(z^2)$ und $d(x^2-y^2)$ entlang der Achsen (dort nähern sich die Liganden und der Einfluss wird besonders stark) und die energieärmeren $d(xy)$, $d(xz)$, $d(yz)$ Orbitale zwischen den Achsen. Es entstehen zwei- bzw. dreifach entartete Quintettzustände 5E_g und $^5T_{2g}$. Die Zustände werden mit Molekültermsymbolen bezeichnet, wobei der Buchstabe (Großbuchstaben analog zu Kleinbuchstaben der Rasse einzelner Orbitale) die Symmetrierasse des Gesamtbahnzustandes angibt.

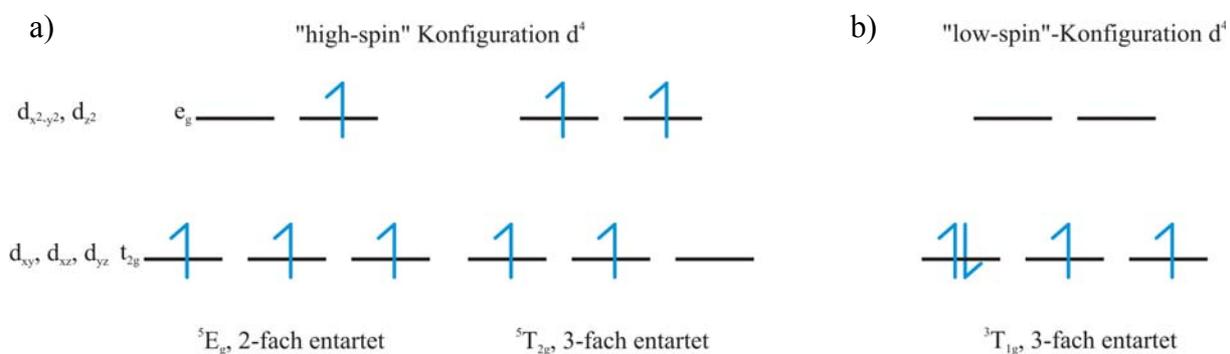


Abbildung 4.2 a) *high-spin*-Konfiguration des Cr^{2+} -Ions, Grundzustand 5E_g und erster angeregter Zustand $^5T_{2g}$ und deren Orbitalbesetzungen. b) *low-spin*-Konfiguration von Cr^{2+} , wobei nur der Grundzustand $^3T_{1g}$ angegeben ist.

In Abbildung 4.2 a) ist die *high-spin*-Konfiguration in b) die *medium-spin*-Konfiguration dargestellt. Die Spinmultiplizität m_s ist hier auf 3 erniedrigt, da nur noch zwei ungepaarte Elektronen mit gleichem Spin vorhanden sind. Die vier Elektronen besetzen ausschließlich die energieärmeren Orbitale des t_{2g} -Satzes. Dieser Zustand ist ebenfalls dreifach entartet und daher ein Triplet-Zustand mit der Bezeichnung $^3T_{1g}$. Ein Quintettzustand kann von einem Tripletzustand experimentell durch magnetische Messungen unterschieden werden. Bei den von SCHMIDT auf magnetische Eigenschaften untersuchten Verbindungen $\text{Cr}_2\text{X}(\text{PO}_4)$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), $\text{Cr}_3(\text{Si}_2\text{O}_7) \cdot \frac{1}{4}\text{MX}$ ($\text{MX} = \text{NaCl}, \text{NaBr}, \text{KCl}, \text{KBr}$) [27], $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cr}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$ [24, 71, 23, 18, 28, 29, 30, 31, 68, 69, 70, 19, 20] handelt es sich ausschließlich um „high-spin“-Systeme, wobei das magnetische Verhalten von $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ sich von dem der anderen Verbindungen deutlich unterscheidet (vgl. Kapitel 5.7). Daher ist davon auszugehen, dass es sich auch bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen um „high-spin“-Verbindungen handelt, also die Cr^{2+} -Ionen von einem schwachen Ligandenfeld umgeben sind. Man besitzt damit bereits die Information, dass man bei den betrachteten Chrom(II)-Verbindungen den linken Ast des TANABE-SUGANO-Diagramms zu berücksichtigen hat, also $10Dq/B < 27$, d.h. $10Dq < 18000 \text{ cm}^{-1}$.

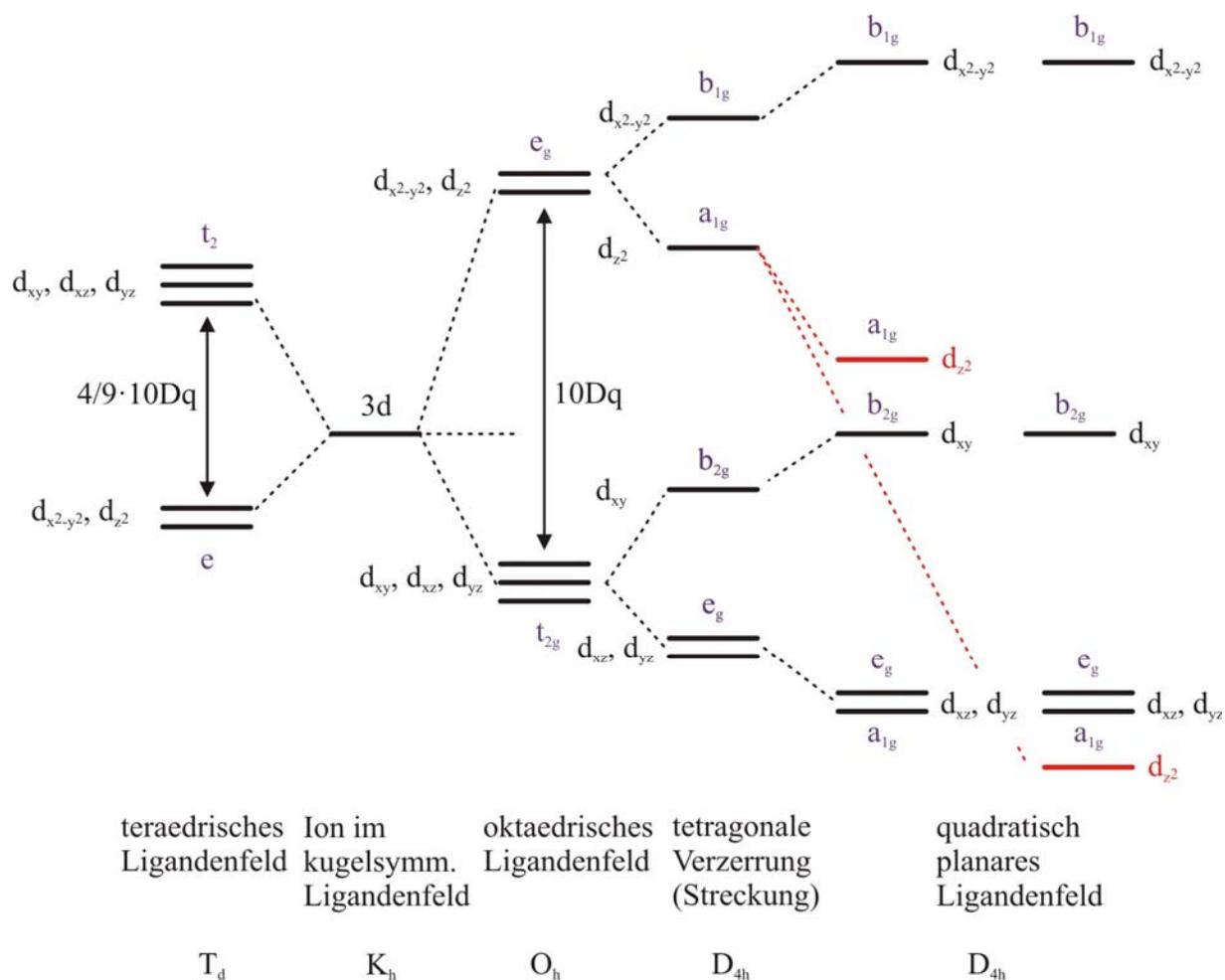


Abbildung 4.3 Energieschema der d-Orbitale bei unterschiedlicher geometrischer Ligandenanordnung. Angegeben sind die d-Orbitale (schwarz) und die Symmetrierassen der Orbitale (lila), Art der Verzerrung und deren Punktgruppen.

Entscheidend für die Größe der Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregten Zuständen eines Ions im Ligandenfeld sind in erster Linie die Art der Liganden sowie das Metallion und seine Oxidationsstufe. Ordnet man die Liganden nach ihrer Fähigkeit, die d-Orbitale aufzuspalten, so erhält man die „spektrochemische Reihe“: $I^- < Br^- < Cl^- \sim SCN^- \sim N_3^- < F^- < OH^-$ usw. [71]. Bei gleichen Liganden wächst die Ligandenfeldaufspaltung mit der Hauptquantenzahl der d-Orbitale der Metallionen. Eine Zunahme von Δ erfolgt ebenfalls, wenn die Ladung des Zentralions erhöht wird.

Außer der Art des Zentralatoms und der Liganden spielt auch noch die geometrische Anordnung der Liganden um das Zentralatom eine entscheidende Rolle für die Ligandenfeldaufspaltung. In Abhängigkeit von der geometrischen Struktur ist der Einfluss der einzelnen d-Orbitale unterschiedlich. Bei abnehmender Symmetrie eines Komplexes unterscheidet sich die Energie der Orbitale daher stärker.

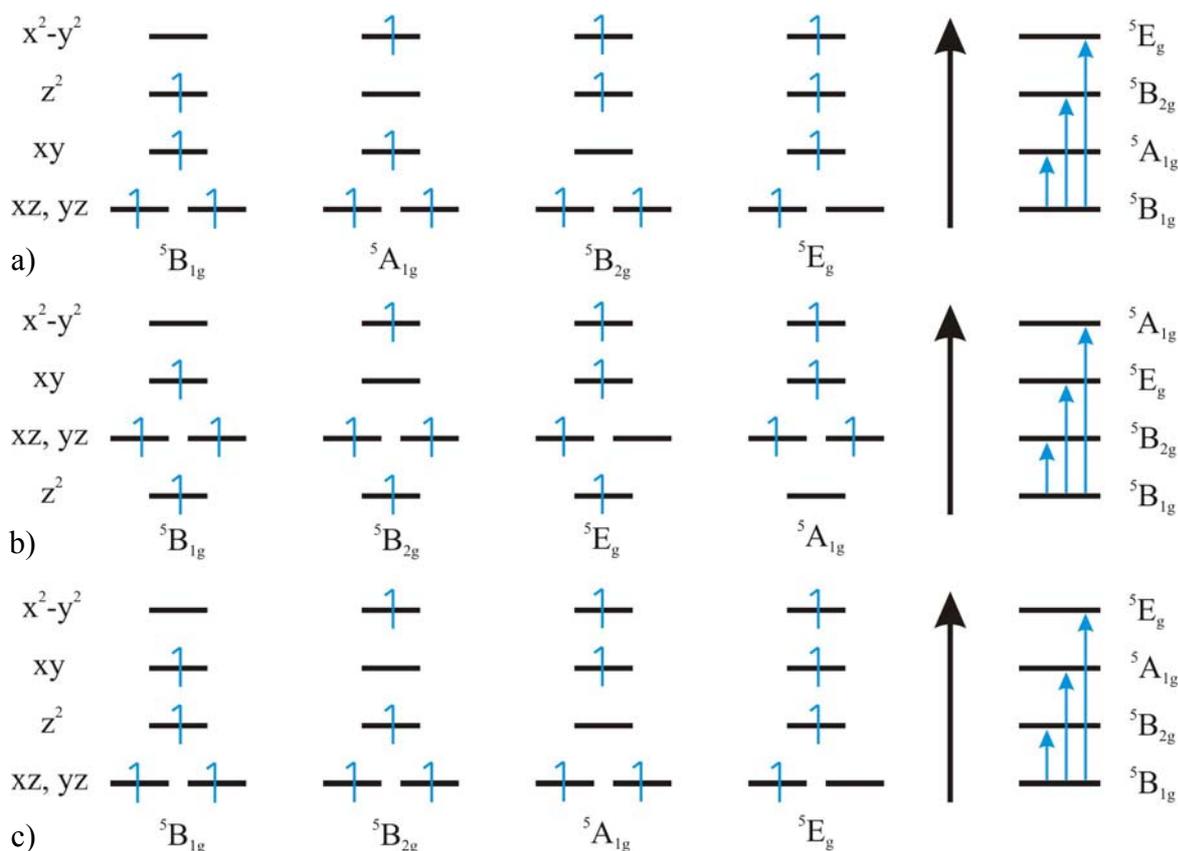


Abbildung 4.4 Termabfolge und möglich Übergänge bei a) tetragonal verzerrem Ligandenfeld, b) quadratisch-planarem Ligandenfeld, c) stark tetragonal verzerrem Ligandenfeld.

In Abbildung 4.3 sind unterschiedliche geometrische Anordnungen und deren Auswirkung auf die Energie der d-Orbitale abgebildet. Das Aufspaltungsmuster für 3d-Orbitale spielt für die Interpretation von UV/vis-Spektren der Cr²⁺-Verbindungen eine entscheidende Rolle.

Anhand der im Spektrum beobachteten Banden wird versucht die Abfolge der Orbitale und ihre Energiedifferenz, d. h. ihre relative Lage zueinander, zu bestimmen. Zu beachten ist jedoch, dass man die Übergänge zwischen den Zuständen (Großbuchstaben) und nicht zwischen Orbitalen beobachtet.

In Abbildung 4.4 sind die Termabfolgen für d⁴-Kationen in geometrisch unterschiedlichen Ligandenfeldern angegeben. Dabei ist der Übergang so zu verstehen, dass ein Elektron in das energiereichste Orbital angeregt wird. Es wird deutlich, dass die Zuordnung der Termabfolge keineswegs trivial ist. Es stellt sich die Frage, ob bei allen quadratisch-planar umgebenen Cr²⁺-Kationen das d(z²)-Orbital das energetisch günstigste Orbital ist und welche Einflüsse zur Absenkung eine Rolle spielen. Die Koordinationssphäre eines Cr²⁺-Kations ist keinesfalls immer eindeutig zu bestimmen, da viele Cr²⁺-Polyeder eine quadratisch-planare Umgebung aufweisen mit Zentralatom-Ligand-Abständen nahe bei 2,00 Å, jedoch weiterhin 2 bis 4 Liganden in einem Abstandsbereich von 2,5-3,2 Å zu finden sind. Es stellt sich somit die

Frage, ab welchem Abstand ein Sauerstoffatom zur Koordinationsphäre gezählt werden muss und vor allem ab wann es Einfluss auf die Ligandenfeldaufspaltung hat. Verbindungen mit offensichtlich rein quadratisch-planar koordinierten Cr^{2+} -Kationen wie das in diese Arbeit synthetisierte $\text{Ba}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ (rosa/rot) oder $\text{Ba}_7\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_6\text{I}_2$ (braun) fallen durch ihre deutlich von blau abweichende Farbe ins Auge. Auch in den Arbeiten von SCHMIDT wurden bereits einige Cr^{2+} -Verbindungen beschrieben, die durch ihre ungewöhnlich Farbe aus dem Rahmen fielen, wie zum Beispiel die Reihe der Alkalihalogenid-chrom(II)-silicate $\text{Cr}_3(\text{Si}_2\text{O}_7) \cdot \frac{1}{4}\text{MX}$ ($\text{MX} = \text{NaCl}, \text{NaBr}, \text{KCl}, \text{KBr}$) [27] oder $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$ [20]. Hier konnte klar ein Zusammenhang zwischen Farbigekeit und der geometrischen Struktur der Koordinationspolyeder hergestellt werden.

Ein erster Ansatz zur Untersuchung der Fragestellung ist das Anpassen von Wechselwirkungsparametern an experimentell gewonnene UV/vis-Spektren über Angular-Overlap-Modellrechnungen. Das *Angular Overlap Model* (kurz AOM) soll im Folgenden vorgestellt werden.

4.1.2 Das Angular Overlap Model

Zur Untersuchung der auf d-d-Elektronenübergängen beruhenden Farbe von Verbindungen der Übergangsmetalle wird das *Angular Overlap Model* bereits seit den sechziger Jahren verwendet [72]. Ausführlich wird das AOM in den Arbeiten von FIGGIS und HITCHMAN [62], RICHARDSON [73] sowie von LARSEN und LAMAR [74] beschrieben.

Im Unterschied zur Ligandenfeldtheorie, die den Einfluss des gesamten Ligandenfeldes auf die Elektronenzustände über den Racah-Parameter B und die Ligandenfeldaufspaltung $10Dq$ 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 chemisch gleichartigen Liganden) sowie den Einfluss der zweiten Koordinationssphäre auf die Energie der d-Orbitale eines Übergangsmetallions zu erfassen.

Die Wechselwirkungen zwischen Ligand und Zentralteilchen werden entsprechend ihrer Symmetrie in σ -, π - und δ -Bindungen eingeteilt, die dazugehörigen Wechselwirkungsenergien als e_σ , e_π und e_δ bezeichnet. Der Energiebetrag der Wechselwirkungsenergien ist proportional zum Quadrat der jeweiligen Überlappungsintegrale

der beteiligten Wellenfunktionen. 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_0 mit e_σ und e_π in homoleptischen Komplexen mit oktaedrischer Anordnung der Liganden wird durch Gleichung 4.1 angegeben.

$$\Delta_0 = 3e_\sigma - 4e_\pi \quad (\text{Gl. 4.1})$$

In Gleichung 4.1 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 4.5 gezeigt, führt die π -Bindung zwischen Zentralteilchen und O^{2-} als typischem 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 Angularteil und einen Radialteil zerlegt werden (vgl. Gl. 4.2).

$$S_{ab} = S_\lambda \cdot \theta_{ab} \quad (\text{Gl. 4.2})$$

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

Die Abhängigkeit des Überlappungsintegrals vom Bindungswinkel ist in Abbildung 4.5 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.

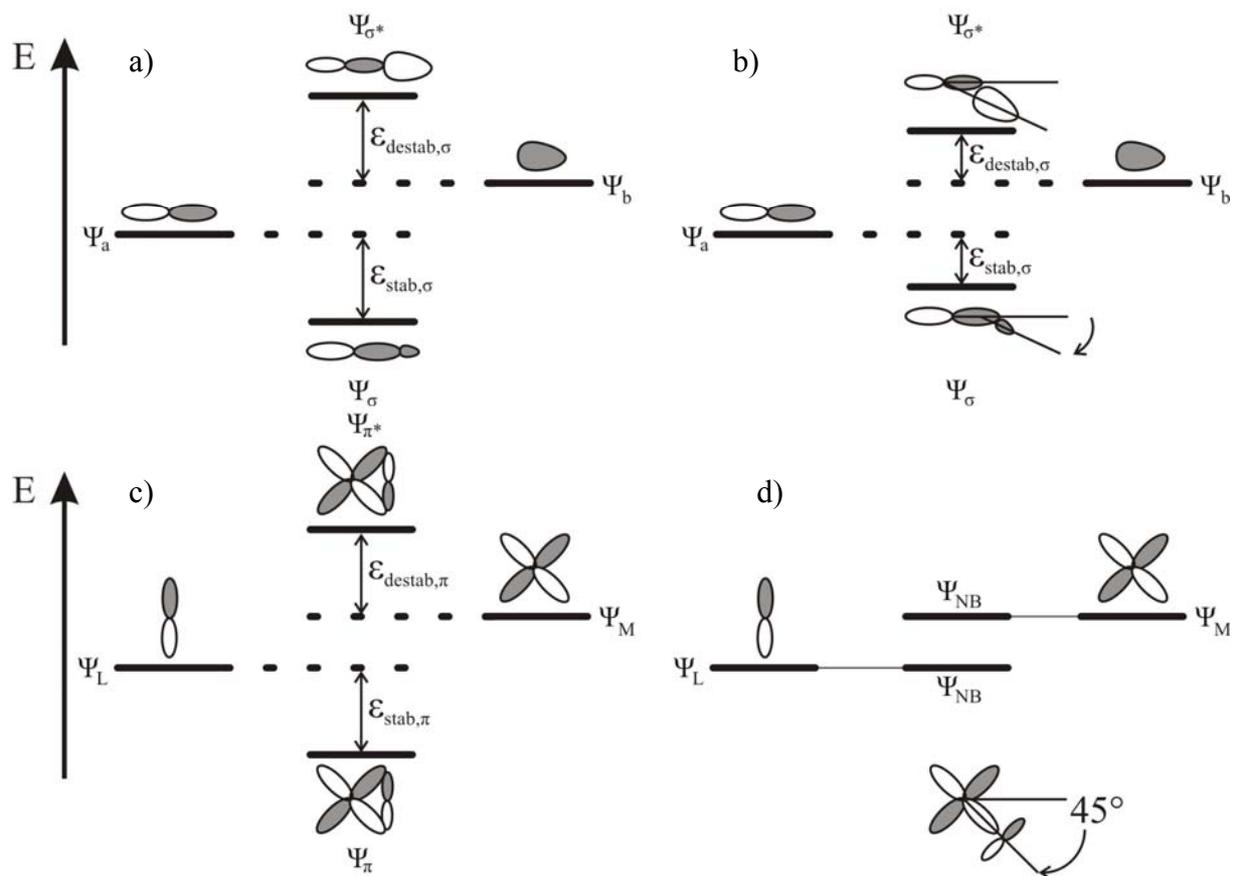


Abbildung 4.5 Richtungsabhängigkeit der σ -Wechselwirkung zwischen einem d-Orbital des Zentralteilchens und einem Liganden-sp-Hybridorbital für $\phi = 0^\circ$ (a) und für $\phi = 45^\circ$ (b). Richtungsabhängigkeit der π -Wechselwirkung zwischen einem p-Orbital des Liganden und einem d-Orbital des Zentralteilchens für $\phi = 0^\circ$ (c) und für $\phi = 45^\circ$ (d).

Für die im Rahmen des *Angular Overlap Model* (AOM) durchgeführten Rechnungen wurde das Computerprogramm CAMMAG (PC-Version 4.0) [75, 76] in einer modifizierten Version [77] verwendet. Die vollständige Beschreibung der Energie der d-Orbitale in einem $[\text{ML}_6]$ Polyeder erfolgt mit maximal 27 Parametern. In einem $[\text{ML}_4]$ -Polyeder hingegen benötigt man maximal 19 Parameter. Dabei handelt es sich um die bereits genannten Energien e_σ und e_π ($4 \cdot e_\sigma$ und $8 \cdot e_\pi$), weiterhin die Racah-Parameter B und C, $4 \cdot e_{ds}$ „ds-mixing“ und die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ζ .

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 (vgl. Abschnitt 4.1.1) [62]. Ebenfalls der Literatur entnommen ist die

Spinbahnkopplungskonstante ζ . Sie wurde in den Rechnungen ebenfalls als $0,8 \cdot \zeta_{\text{freies Ion}} = 184 \text{ cm}^{-1}$ angenommen.

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 [78] sowie theoretische Betrachtungen [79] 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 in Arbeiten zu Titan(III)-phosphaten eine Aufspaltung des e_g -Satzes proportional zu $d^{-4,5}$ bestimmt werden [80]. 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 $e_{\sigma, \text{max}}$, 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 $e_{\pi} \sim 1/4 e_{\sigma}$ [62]. Nimmt man isotrope π -Wechselwirkungen an ($e_{\pi,x} = e_{\pi,y}$), lassen sich alle Bindungseinflüsse auf nur einen Parameter $e_{\sigma, \text{max}}$ zurückführen. Die Wechselwirkungen $e_{\pi,x}$ und $e_{\pi,y}$ unterscheiden sich grundsätzlich in ihre räumlichen Anordnung bezogen auf Ligand und Zentralatom. Betrachtet man die durch die Vektoren $\vec{V}(M1-L)$ und $\vec{V}(L-M2)$ ($M1 = \text{Zentralatom}$, $M2 = \text{weiteres an den Liganden gebundenes Atom}$) aufgespannte Ebene, so gilt die Wechselwirkungsenergie $e_{\pi,x}$ für das in der Ebene liegende und $e_{\pi,y}$ durch das senkrecht zur Ebene stehende π -Orbital des Liganden. In Abbildung 4.6 b) ist diese geometrische Festlegung der unterschiedlichen π -Wechselwirkungen am Beispiel eines Cr^{2+} -Ions, welches an ein O^{2-} -Ion einer Phosphatgruppe koordiniert ist, dargestellt. $M2$ ist in diesem Fall das Phosphoratom der Phosphatgruppe. Zusätzlich zu den π -Wechselwirkungen wurden einige Modellrechnungen unter Berücksichtigung des so genannten ds-mixing durchgeführt. Unter ds-mixing versteht man die Wechselwirkung des $3d(z^2)$ -Orbitals mit dem $4s$ -Orbital auf Grund gleicher a_{1g} -Symmetrie. Da das $4s$ -Orbital energetisch über dem $3d(z^2)$ -Orbital liegt, hat die Wechselwirkung beider eine energetische Absenkung des Letzteren zur Folge, was in Abbildung 4.6 veranschaulicht wird. Da von dieser Wechselwirkung hauptsächlich das $3d(z^2)$ -Orbital beeinflusst wird, spielt ds-mixing insbesondere bei quadratisch-planar umgebenen Komplexen (D_{4h} -Symmetrie) eine Rolle. Der Energiebetrag für das ds-mixing

wird mit $(0,1-0,3) \cdot e_{\sigma, \max}$ abgeschätzt [19, 62] und lässt sich somit ebenfalls auf diesen einen Parameter zurückführen. Damit ist die Anpassung der UV/vis-Spektren möglichst einfach gehalten.

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

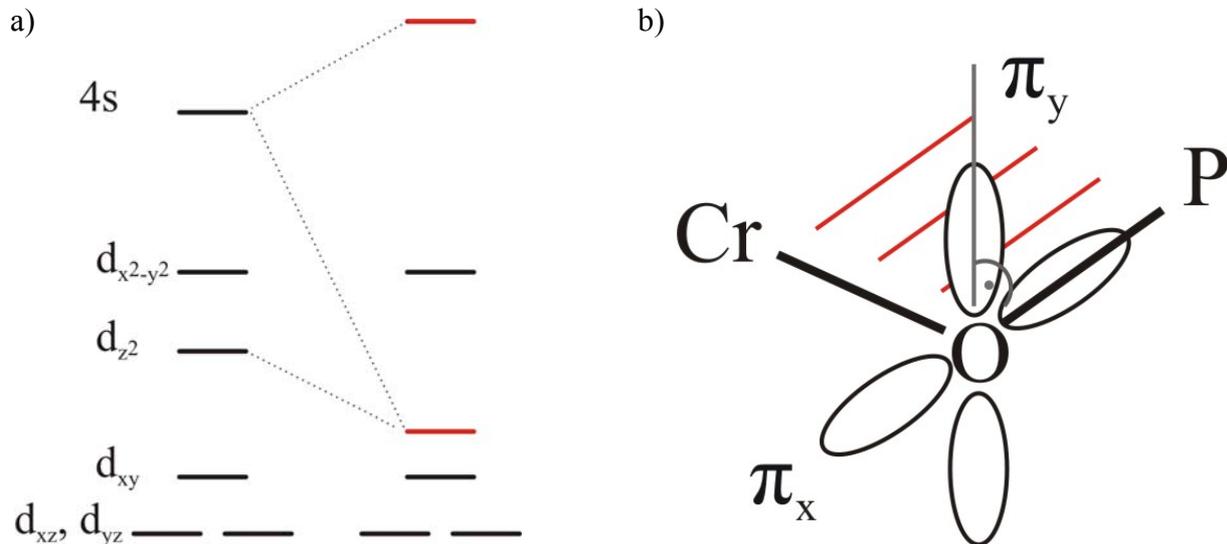


Abbildung 4.6 a) Schematische Darstellung des „ds-mixing“ Effekts, b) graphische Darstellung zur Veranschaulichung der π -Wechselwirkungen.

4.1.3 Durchführung der AOM-Anpassungen mit dem Programm CAMMAG

Die Modellierung der d-Elektronenenergien im Rahmen des *Angular Overlap Model*, wird mit dem Computerprogramm CAMMAG in der modifizierten PC-Version 4.0 durchgeführt [77]. 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 E 1 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 des freien Ions Cr^{2+} von FIGGIS [62] übernommen. Wie schon in Abschnitt 4.1.2 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 E 2 dokumentiert.

4.2 Einkristall-UV/vis/NIR-Spektroskopie

Die UV/vis/NIR-Spektroskopie gehört zu den Elektronenanregungsspektroskopien. Die Strahlungsenergie des ultravioletten, sichtbaren 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 [81, 82]. Der schematische Aufbau des Spektrometers ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Als Lichtquelle dient eine Halogenlampe, als Detektor für den UV/vis-Bereich ($12000\text{-}30000\text{ cm}^{-1}$) wird ein Fotomultiplier verwendet. Ein Germanium-Halbleiterdetektor kann für Messungen im nahen Infrarot ($6000\text{-}16000\text{ cm}^{-1}$) eingesetzt werden. Ein eingebauter Polarisationsfilter erlaubt Messungen mit horizontaler sowie vertikaler Polarisation des eingestrahnten Lichts.

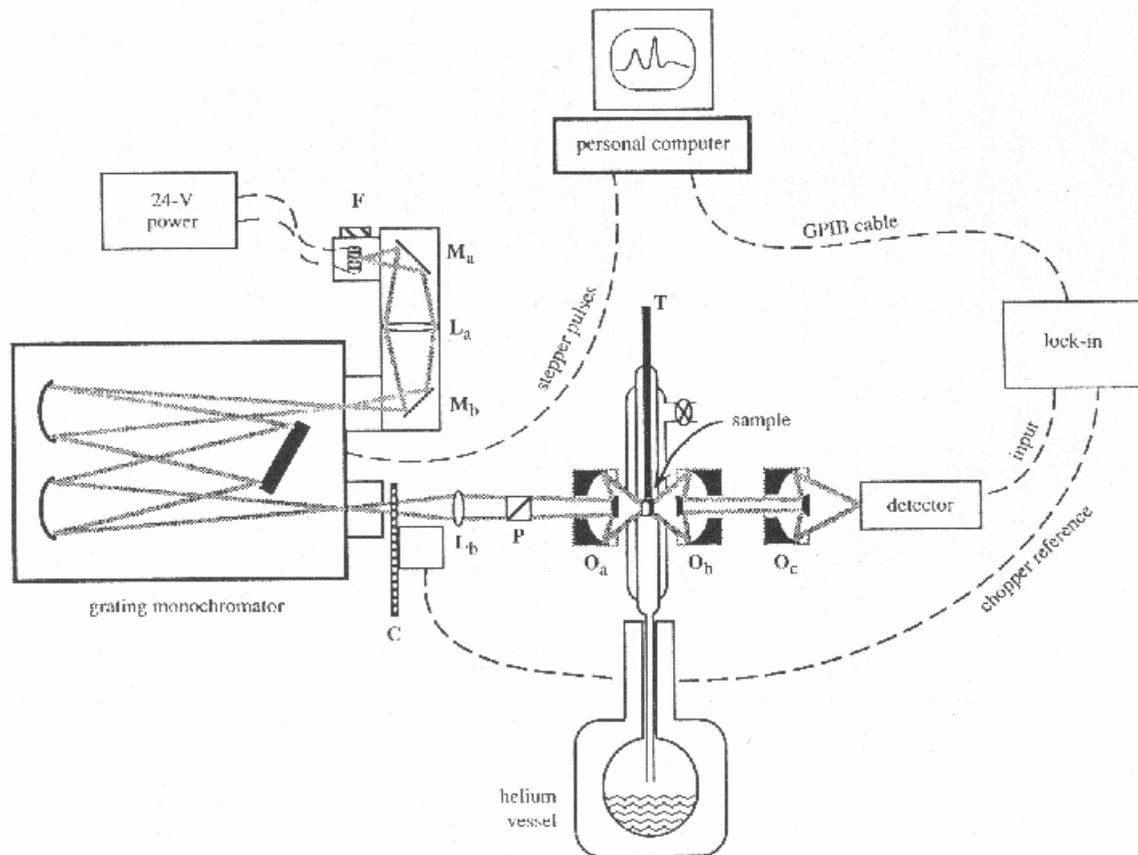


Abbildung 4.7 Microeinkristall-UV/VIS/NIR-Spektralphotometer CARY 17 [81].

Für die Messungen werden möglichst klare Einkristalle unter dem Polarisationsmikroskop ausgesucht. Dann wird ein Probenhalter aus Messing mit Alufolie so beklebt, dass die zwei Löcher im Halter abgedeckt sind. Anschließend werden unter dem Mikroskop jeweils zwei gleich große Blenden (Proben- und Referenzblende) mit einer Stecknadel in die Alufolie gestochen. Dabei wird die Größe der Löcher so an die Kristallgröße angepasst, dass der Kristall grade ein wenig größer ist als das Loch. Zur Befestigung des Kristall auf dem Probenhalter wird an beiden Seiten eines der beiden Löcher ein wenig Schliff fett aufgetragen und der Kristall vorsichtig aufgelegt (vgl. Abbildung 4.8). Da das Spektrometer nach dem Einstrahl-Prinzip funktioniert, ist für jede Messung eine Basislinienmessung mit der Referenzblende notwendig.

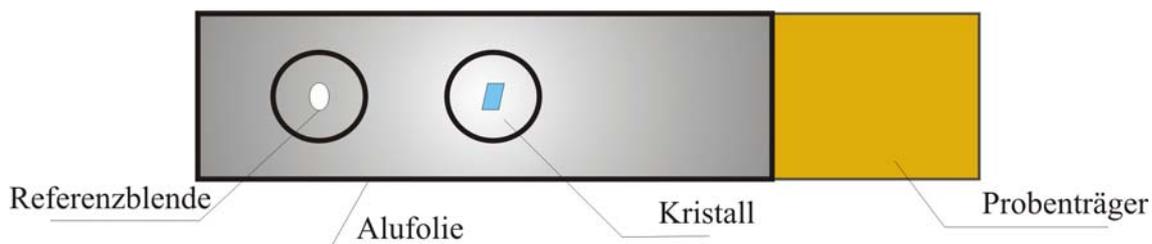


Abbildung 4.8 Probenhalter für das Einkristall-Spektralphotometer.

Messung (I) und Baseline (I_0) werden für jede Wellenlänge über das Lambert-Beer'sche Gesetz entsprechend Gleichung 4.3 ins Verhältnis gesetzt. Die Auftragung von E oder, bei bekannter Konzentration c und Schichtdicke, ε gegen die Wellenzahl oder Wellenlänge liefert schließlich das Absorptionsspektrum.

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (\text{Gl. 4.3})$$

| | |
|---------------|---|
| I_0 | Intensität des eingestrahnten Lichts |
| I | Intensität des austretenden Lichts |
| 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) dieses wird nach Gleichung 4.4 bestimmt.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = a \cdot l \quad (\text{Gl. 4.4})$$

| | |
|-----|---|
| A | spektrales Absorptionsmaß |
| a | Proportionalitätsfaktor = $\varepsilon \cdot c$ |
| l | Schichtdicke |

Zur graphischen Darstellung wird in dieser Arbeit immer die Extinktion in relativen Einheiten gegen die Wellenzahl aufgetragen. Die Schichtdicke der Kristalle wurde nicht berücksichtigt.

4.3 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 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 4.9 dargestellt.

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 4.5 ermittelt.

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 \cdot R_\infty} \quad R_\infty = \frac{R_{Pr}}{R_\infty} \quad (\text{Gl. 4.5})$$

| | |
|---------------|-------------------------|
| $F(R_\infty)$ | 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 4.1.2 beschrieben.

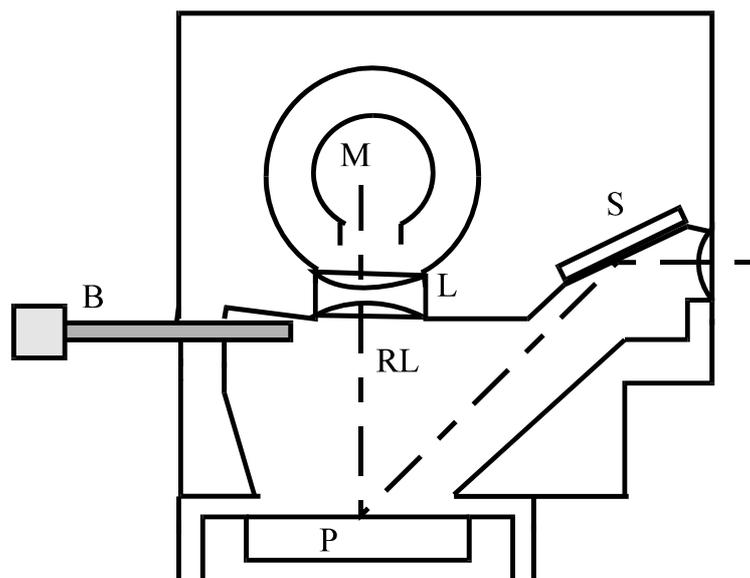


Abbildung 4.9 Schematischer Aufbau eines Spektralphotometers. S = Spiegel, L = Linsensystem, M = Detektor, B = Blendenschieber, RL = gestreutes Licht, P = Probe [83].

4.4 Magnetische Messungen

Magnetische Untersuchungen sind insbesondere für Übergangsmetalle eine wichtige Quelle zusätzlicher Informationen über die elektronische Situation des Grundzustandes. Direkten Zugang zur Spinmultiplizität bietet die Messung magnetischer Suszeptibilitäten. Chrom(II)-Ionen entsprechen d^4 -Systemen und können somit je nach Ligandenfeld im high-spin oder im low-spin Zustand vorliegen. Bei den in dieser Arbeit betrachteten Systemen liegen ausschließlich „high-spin“ Systeme vor, d. h. eine möglichst hohe Anzahl an ungepaarten Elektronen. Die relevanten Größen hierfür sind einerseits die Spinpaarungsenergie und andererseits die Stabilisierungsenergie durch das Besetzen eines energetisch günstigeren Orbitals. Das Vorliegen eines „high-spin“ oder „low-spin“ Zustandes äußert sich im Ausmaß der Magnetisierbarkeit einer Probe. Durch das Anlegen eines magnetischen Feldes an eine Substanz wird diese entweder „leichter“ oder „schwerer“. Bei jeder Probe wird eine diamagnetische Suszeptibilität induziert, die dem äußeren Magnetfeld entgegenwirkt. Besitzt die zu untersuchende Substanz zusätzlich paramagnetische Eigenschaften, so richten sich die magnetischen Momente im Magnetfeld aus. Die resultierende Kraft wirkt additiv zur Gewichtskraft der Probe und diese wird schwerer. Aus der Differenz der Gewichte der Probe mit und ohne Magnetfeld resultiert eine Kraft (Gl. 4.6).

$$F = m_p \cdot \chi_g \cdot H_0 \cdot \frac{\partial H}{\partial x} \quad (\text{Gl. 4.6})$$

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

Eine Korrektur der Werte bezüglich des diamagnetischen Moments und des genutzten Probengefäßes führten zu den paramagnetischen Anteilen der Suszeptibilität. Die Messungen werden außerdem bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Trägt man die Messergebnisse entsprechend dem *Curie-Weiss'schen Gesetz* (d.h. $1/\chi_{\text{mol}}$ gegen T) auf, so erhält man aus der Steigung der Geraden das magnetische Moment μ_{exp} und aus dem x-Achsenabschnitt die paramagnetische Weiss'sche-Temperatur Θ_p . Während nach dem *Curie Gesetz* ($\chi = C/T$) Stoffe mit isolierten paramagnetischen Zentren eine Gerade durch den Nullpunkt aufweisen sollten, gibt die Weiss'sche Temperatur deren Verschiebung an, die

durch gegenseitige Wechselwirkungen der paramagnetischen Zentren hervorgerufen wird. Die Weiss'sche Temperatur ist also ein Maß für die Abweichung vom rein paramagnetischen Verhalten. Negative Θ_p weisen auf eine antiferromagnetische Wechselwirkung hin, da auf Grund der sich antiparallel ausrichtenden Spins zu kleine Suszeptibilitäten, d.h. zu große $(1/\chi)$ gemessen werden. Für die meisten der magnetisch untersuchten Chrom(II)-Verbindungen wurde bislang antiferromagnetisches Verhalten beobachtet. Für das Verständnis des magnetischen Verhaltens ist insbesondere interessant, auf welche Weise die magnetischen Wechselwirkungen zustande kommen. Prinzipiell können die paramagnetischen Metallkationen direkt miteinander koppeln, vorausgesetzt ihr Abstand lässt dies zu. Nach [84] ist eine direkte Kopplung bis etwa 2,9 Å möglich. Auch Wechselwirkungen über einen gemeinsamen Liganden sind möglich, der sogenannte „Superaustausch“. Voraussetzung hierfür ist die geeignete Anordnung der Orbitale der beteiligten Atome zueinander. In diesem Sinne spielt auch der Bindungswinkel eine Rolle für die Stärke der Wechselwirkung [85].

$$\frac{1}{X_{mol}} = \frac{(T - \Theta)}{C} = \frac{1}{C} \cdot T - \frac{1}{C} \cdot \Theta = m \cdot T + b \quad (\text{Gl. 4.7})$$

| | |
|--------------|---|
| χ_{mol} | Molsuszeptibilität / cm ³ /g |
| T | absolute Temperatur / K |
| Θ | Curie-Temperatur / K |
| C | Curie-Konstante / K·mol/cm ³ |
| m | Steigung der Ausgleichsgraden |
| b | y-Achsenabschnitt der Ausgleichsgraden |

$$\mu_{exp} = \sqrt{\frac{3 \cdot R}{n \cdot m \cdot N_A^2}} \cdot \mu_B \quad (\text{Gl. 4.8})$$

| | |
|-------------|--|
| μ_{exp} | Experimentelles magnetisches Moment / erg/Oe |
| μ_B | Bohr'sches Magneton ($9,27 \cdot 10^7$ erg/Oe) |
| R | Allgemeine Gaskonstante ($8,31441 \cdot 10^7$ erg/K·mol) |
| n | Anzahl der ungepaarten Elektronen |
| m | Steigung der Ausgleichsgraden |
| N_A | Avogadro-Konstante ($6,022 \cdot 10^{23}$ mol ⁻¹) |

Gleichung 4.8 erlaubt die Berechnung eines Durchschnittwertes für das magnetische Moment, sofern mehrere magnetische Kerne in der Verbindung enthalten sind. Eine theoretische Berechnung des magnetischen Moments gelingt nach Gleichung 4.9, wenn man ausschließlich den Spindrehimpuls der Elektronen („spin-only“) berücksichtigt, d.h. die Orbitalbewegung der Elektronen vernachlässigt werden.

$$\mu_{th} = g\sqrt{S \cdot (S + 1)} \cdot \mu_B \quad (\text{Gl. 4.9})$$

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

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

S Gesamtspinquantenzahl des Atoms

Eine ausführliche theoretische Behandlung der magnetischen Eigenschaften kann in [86] nachgelesen werden.

4.5 Messungen am VSM-Magnetometer

Das Vibrating Sample Magnetometer ist ein weit verbreitetes Instrument zur Bestimmung magnetischer Eigenschaften von einer Vielzahl von Materialien. Das Messgerät verfügt über ein flexibles Design und kombiniert eine hohe Empfindlichkeit mit einfacher Probe Montage und Austausch. Im VSM wird die zu untersuchende Probe in einem homogenen, statischen Magnetfeld in Schwingung gebracht. Die daraus resultierende zeitliche Änderung der magnetischen Flussdichte induziert eine Spannung in den Detektionsspulen. Unter bestimmten Bedingungen ist die induzierte Spannung proportional zum magnetischen Moment der Probe. Durch Kalibrierung mit einer Eichprobe kann das magnetische Moment quantifiziert werden.

Unter dem Mikroskop wurden Kristalle einiger in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen für die magnetischen Messungen ausgewählt. Die Kristalle wurden verrieben und die Pulver separat in Kapseln der Firma Quantum Design gepresst und anschließend mit der VSM-Option eines Quantum Design Physical-Property-Measurement-System zwischen 2,5 und 260 K bei einer externen Feldstärke von 10 kOe gemessen. Die ohne Korrekturen für Diamagnetismus und temperaturunabhängigen Paramagnetismus erhaltenen Werte der reziproken Suszeptibilitäten wurden gegen die Temperatur aufgetragen und für die Auswertung nach dem Curie-Weiss-Gesetz verwendet.

5 Darstellung und Charakterisierung von Chrom(II)-orthophosphat $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$

5.1 Einleitung

Chrom(II)-phosphate sind im Vergleich zu anderen Chrom(II)-verbindungen relativ einfach zu synthetisieren. Allgemein lassen sich Phosphate von Übergangsmetallkationen in niedriger Oxidationsstufe durch Reduktion eines Oxids oder Phosphats höherer Oxidationsstufe mit dem entsprechenden Phosphid, dem Metall oder Phosphor gewinnen. So gelang SCHMIDT durch die Reduktion von CrPO_4 mit elementarem Chrom erstmals die Synthese von dunkelblauem $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ [18, 19]. Zur Kristallisation der Phase wurde in geringen Mengen Iod als Mineralisator zugesetzt. Im Gegensatz zum von GLAUM dargestellten intensiv hellblauen Chrom(II)-pyrophosphat $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [22] ist ein chemischer Transport mit Iod zur Synthese des Orthophosphats nicht möglich, da beim Anlegen eines Transportgradienten an das Reaktionsgefäß ein Zerfall des Orthophosphats in CrP , Cr_2O_3 und $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ beobachtet wird. Außerdem handelt es sich bei der Darstellung von $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ um eine Hochtemperatursynthese, da bei Temperaturen unterhalb von 1200°C ebenfalls der Zerfall in das Diphosphat als Nebenreaktion auftritt. $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ ist erstaunlich stabil gegen Oxidation durch Luft und wird selbst durch heiße verdünnte Salpetersäure nicht angegriffen. Auch eine Behandlung der Kristalle mit 5 %iger Flusssäure stellt kein Problem dar. Die erneute Untersuchung der Verbindung wurde durch ihr ungewöhnliches magnetisches Verhalten motiviert; zum einen um erneute Messungen des magnetischen Moments und zum anderen um an der Substanz Neutronenbeugungsexperimente zum besseren Verständnis der elektronischen Verhältnisse im Zusammenhang mit der Struktur durchzuführen. Im Zuge der Syntheseexperimente gelang es erstmals eine zweite Modifikation des Chrom(II)-orthophosphats darzustellen. Diese wird im Folgenden beschrieben und mit der schon bekannten Phase im Hinblick auf optische und magnetische Eigenschaften verglichen.

5.2 Synthese der beiden Modifikationen von Chrom(II)-orthophosphat

Die schon durch SCHMIDT [18, 19] bekannte α -Modifikation des Chrom(II)-orthophosphats wurde im Rahmen dieser Arbeit für magnetische Untersuchungen und Neutronenbeugungsexperimente erneut synthetisiert. Dazu wird wie in Abschnitt 2.1 beschrieben eine Doppelampulle hergestellt, die nach Gleichung 5.1 mit stöchiometrisch eingewogenen Mengen an elementarem Chrom und β -Chrom(III)-phosphat versehen wird. Zusätzlich zu den Edukten wird eine über die allgemeine Gasgleichung abgeschätzte Menge an elementarem Iod

eingewogen. Der bei hohen Reaktionstemperaturen von 1200°C so erzeugte Innendruck reicht aus, um ein Kollabieren der Ampulle unter dem Luftdruck zu verhindern. Iod dient zusätzlich als Mineralisator zur Kristallisation. Durchgeführt wurde die Reaktion in einem Röhrenofen, dessen Maximaltemperatur bei 1600 °C liegt.



Nach Beendigung der Reaktion wurden die Ampullen aus dem Ofen geholt und sofort in kaltem Wasser abgeschreckt. Zu beachten war, dass der Ofen vor Beginn der Reaktion auf seinen Temperaturverlauf hin untersucht und ausgemessen wurde. Lag die Ampulle durch den natürlichen Temperaturverlauf des Ofens (vgl. Abschnitt 2.3) in einem Temperaturgradienten, so fand ein Transport von $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und CrP zur kälteren Zone der Ampulle statt (vgl. Gl. 5.2). Im Reaktionskörper bleibt Cr_2O_3 zurück, welches aus dem Zerfall von Chrom(II)-orthophosphat (vgl. Gl. 5.3) resultiert und nicht transportiert wird. Bis V148 in Tabelle 5.1 wurden die Ampullen willkürlich im Ofen plaziert, was bei V126, V142 und V148 zu dem oben genannten Zerfall führte. Vor allem bei V148 war der Effekt deutlich zu erkennen. Im Bodenkörper war eine scharfe räumliche Trennung von $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$, das zur kälteren Ampullenspitze gewandert war, und dem im heißeren Teil der Ampulle liegenden $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ zu beobachten. Die ebenfalls entstandenen CrP Kristalle lagen vereinzelt neben $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ vor, wohingegen $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ durch Cr_2O_3 verunreinigt war. Für die Reaktionen sollten daher möglichst kurze Doppelampullen verwendet werden. Außerdem müssen die Temperaturverhältnisse im Ofen genau ausgemessen werden, um anschließend die Ampulle so zu plazieren, dass die Ampullen in einer homogenen Temperaturzone liegen.



Die Reinheit von $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ wurde mittels einer Guinieraufnahme überprüft. Eine Bildung von geringen Mengen an Cr_2O_3 konnte bei den Synthesen 107-160 nicht unterdrückt werden, was mit der Anwesenheit oxidativer Verunreinigungen und elementarem Iod zu begründen ist. Daher wurde ab Versuch 163 zum Abfangen der oxidativen Wirkung von Iod formal „CrI₂“ eingewogen. Zudem wurde 3 mg Chrom im Überschuss eingesetzt, um die oxidative Wirkung von eventuell an der Ampullenwand haftenden Feuchtigkeitsspuren oder anderen Rückständen zu kompensieren.

Tabelle 5.1 Experimente zur Darstellung von α -Cr₃(PO₄)₂ und β -Cr₃(PO₄)₂.

| Nr. | Einwaage / mg | | | Temperatur | Dauer | Ergebnis |
|-------------|---------------|-------------------|------------------|------------------|--------|---|
| | Cr | CrPO ₄ | I ₂ | / °C | | |
| 107 | 214 | 1133,7 | 6 mg | 1200 | 14 | α -Cr ₃ (PO ₄) ₂ , β -Cr ₃ (PO ₄) ₂ |
| 126 | 31,2 | 176,4 | 6 mg | 1300 | 3 | α -Cr ₃ (PO ₄) ₂ , Cr ₂ P ₂ O ₇ , CrP, Cr ₂ O ₃ |
| 130 | 31,2 | 176,4 | 6 mg | 1250 | 1 | α -Cr ₃ (PO ₄) ₂ , β -Cr ₃ (PO ₄) ₂ |
| 139 | 167,8 | 1000 | 6 mg | 1250 | 5 | α -Cr ₃ (PO ₄) ₂ |
| 142 | 167,8 | 1000 | 6 mg | 1200 | 5 | α -Cr ₃ (PO ₄) ₂ , Cr ₂ P ₂ O ₇ , Cr ₂ O ₃ , CrP Kristalle |
| 143 | 167,8 | 1000 | 6 mg | 1250 | 2 | α -Cr ₃ (PO ₄) ₂ , Cr ₂ O ₃ , β -Cr ₃ (PO ₄) ₂ |
| 148 | 465 | 2628,4 | 6 mg | 1225 | 2 | α -Cr ₃ (PO ₄) ₂ , Cr ₂ P ₂ O ₇ , Cr ₂ O ₃ , CrP-Kristalle |
| 154 | 88 | 500 | 6 mg | 1300 | 5 std | α -Cr ₃ (PO ₄) ₂ , Cr ₂ O ₃ |
| 155 | 40,5 | 200 | 6 mg | 1275 | 2 | Ampulle geplatzt |
| 160 | 167,8 | 1000 | 6 mg | 1250 | 3 | α -Cr ₃ (PO ₄) ₂ , Cr ₂ O ₃ , β -Cr ₃ (PO ₄) ₂ |
| | Cr | CrPO ₄ | CrI ₂ | | | |
| a)163 | 170,8 | 1000 | 7,2 | 1300 | 4 std | β -Cr ₃ (PO ₄) ₂ |
| a)163 | 170,8 | 1000 | 7,2 | 1300 | 4 std | β -Cr ₃ (PO ₄) ₂ |
| a)190a,b) | 263 | 1000 | 7,2 | 1325 | 4 std | Ampulle geplatzt |
| a)190c) | 263 | 1000 | 7,2 | 1325 | 2 std | β -Cr ₃ (PO ₄) ₂ |
| a,b)196a,b) | 163 | 900 | 7,2 | 1290 (real 1260) | 30 min | α -Cr ₃ (PO ₄) ₂ |
| a,b)196c,d) | 163 | 900 | 7,2 | 1300 (real 1270) | 30 min | c) Ampulle geplatzt d) α -Cr ₃ (PO ₄) ₂ |
| a,b)196e) | 163 | 900 | 7,2 | 1360 (real 1330) | 30 min | mit Ampullenwand verschmolzen |
| a,b)196f,g) | 163 | 900 | 7,2 | 1330 (real 1300) | 30 min | β -Cr ₃ (PO ₄) ₂ |

a) Direktes Abschrecken in einem Gefäß mit Eiswasser, Chrom im Überschuss von ca. 3 mg.

b) Nach Erneuerung des Thermoelements ($T_{\text{real}} = T - 30^\circ\text{C}$).

Kristalle von β -Cr₃(PO₄)₂ entstanden zunächst als Zufallsprodukt in Versuch 107 (vgl. Tabelle 5.1). Es handelt sich um eine Hochtemperaturmodifikation. Wie die Zusammenstellung repräsentativer Experimente zur Synthese von β -Cr^{II}₃(PO₄)₂ in Tabelle 5.1 zeigt, gelingt dessen einphasige Darstellung nur bei genauer Beachtung der Reaktionsbedingungen. Als besonders kritisch erwiesen sich die Einhaltung der Glühtemperatur, Vermeidung von "endothermen" Temperaturgradienten zwischen Reaktionsgut und der übrigen Ampulle und schließlich schnelles Abschrecken. Diese Bedingungen ergeben sich aus dem thermischen Verhalten von β -Cr^{II}₃(PO₄)₂. Dieses ist durch einen engen thermischen Existenzbereich zwischen 1250 und 1350 °C gekennzeichnet; unterhalb wird α -Cr^{II}₃(PO₄)₂ erhalten, oberhalb liegt eine Schmelze vor. Ein Auswechseln des Thermoelements des Naberthermofens belegte

die Temperaturempfindlichkeit der Synthese. Grund war eine um ca. 30 °C nach unten abweichende Ungenauigkeit in der Temperaturregelung (vgl. Tabelle 5.1 V196 a bis g). Offenbar ist auch die Stabilisierung von Chrom(II)-orthophosphat gegenüber den bei $\vartheta \leq 1100$ °C auftretenden Gleichgewichtsphasen Cr_2O_3 , $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und CrP nur gering. Die Ergebnisse in Tabelle 5.1 zeigen auch, daß bei Verwendung von Iod als Mineralisator bereits mit einer leichten Oxidation von $\text{Cr}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ unter Bildung von Cr_2O_3 zu rechnen ist. Diese kann bei Verwendung von CrI_2 als Mineralisator und Zusatz von ca. 5 mg Chromüberschuß als Getter für Sauerstoff und Feuchtigkeitsspuren in den Kieselglasampullen vermieden werden. $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ ist von 1250 °C bis zur Schmelztemperatur $\vartheta_{\text{Smp}} \approx 1350$ °C thermodynamisch stabil. Die Umwandlung zwischen der α - und β -Form erfolgt reversibel und innerhalb von weniger als einer Stunde, wie Guinier-Aufnahmen abgeschreckter Proben belegen.

EDX-Untersuchungen (EDAX System an einem Rasterelektronenmikroskop DMS 940, Fa. Zeiss) lieferten keine Hinweise auf einen Einbau von Silicium in $\beta\text{-Cr}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$. Zusätzlich wurde ein Experiment unter Zusatz von SiO_2 zum Reaktionsgut durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wies die Guinieraufnahme nach wie vor SiO_2 -Reflexe auf und es konnte auch hier kein Si in Kristallen von $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ durch EDAX-Analyse gefunden werden. Optisch lassen sich α - und $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ sehr gut voneinander unterscheiden. $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ ist eine dunkelblaue Substanz wohingegen die β -Phase einen türkisen Farbton aufweist (vgl. Abbildung 5.1).

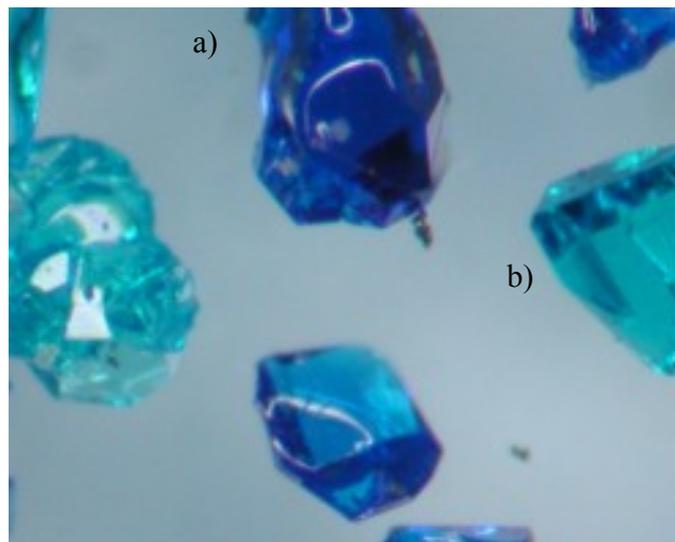


Abbildung 5.1 Kristalle beider Modifikationen von Chrom(II)-orthophosphat. a) $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$, b) $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$.

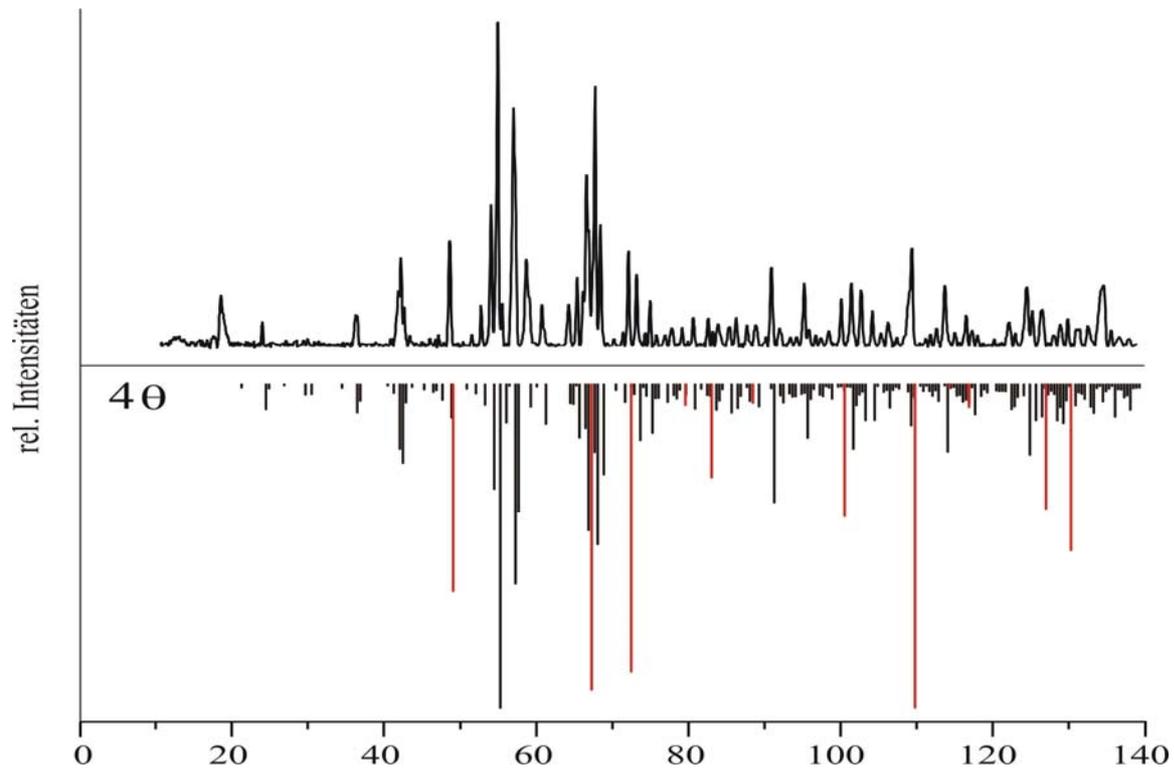


Abbildung 5.2 Guinieraufnahme ($\text{Cu-K}\alpha_1$) von $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$, oben (V 196b, Tabelle 5.1), simulierte Diffraktogramme von $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ (schwarz) [18] und Cr_2O_3 (rot) [87], unten.

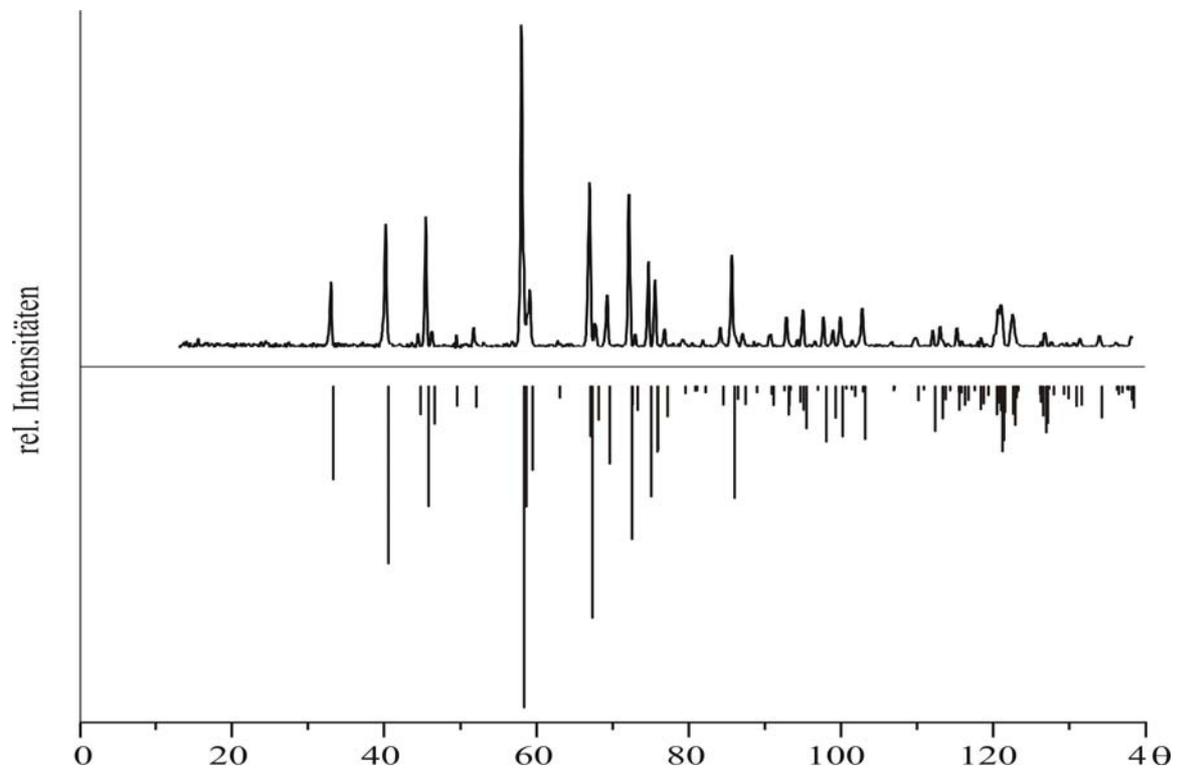


Abbildung 5.3 Guinieraufnahme ($\text{Cu-K}\alpha_1$) von $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$, oben (V196f, Tabelle 5.1), simulierte Diffraktogramm, unten.

5.3 Einkristalluntersuchung an $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$

Von $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ wurden geeignete Einkristalle unter dem Polarisationsmikroskop ausgesucht und am κ -CCD (CAD-4, Fa. Enraf-Nonius) vermessen. Die Datensammlung erfolgte im Winkelbereich von $3,81^\circ < \theta < 34,972^\circ$ (1290 Reflexe, davon 1164 symmetrieunabhängige). An dem Datensatz wurde eine "multi-scans"-Absorptionskorrektur [55] vorgenommen.

Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm SHELXS-97 [52] im Programmpaket WinGX [88]. Über direkte Methoden konnten so Startpunktlagen für die Chrom- und Phosphoratome ermittelt werden. Nach Lokalisierung der Sauerstoffatome aus sukzessiven Δ -Fourier-Synthesen wurde die Struktur schließlich unter Berücksichtigung anisotroper Auslenkungsparameter mit SHELXL-97 [89] verfeinert. Für das Strukturmodell konnte ein R(F)-Wert von 2,6 % erreicht werden. Die maximale Restelektronendichte beträgt $0,74 \text{ [e}^-/\text{\AA}^3]$ und befindet sich in der Nähe eines Chromatoms.

Weitere Einzelheiten zu den kristallographischen Daten, den Messungen und den Strukturverfeinerungen sind in Tabelle 5.2 zusammengestellt. Lageparameter und anisotrope Auslenkungsparameter für $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ geben die Tabelle 5.2 bis 5.4 wieder.

5.4 Indizierung des Pulverdiffraktogramms

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurde ein Pulverdiffraktogramm von $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben ausgelesen und korrigiert. Nach der Strukturlösung aus Einkristalldaten wurden mit dem Programm Lazy Pulverix unter WinGX [88] die Strichdiagramme simuliert (Diffraktogramm und Simulation siehe Abbildung 5.3). Dessen Indizierung wurde anschließend zur Berechnung der Gitterkonstanten mit SOS2 übernommen. Für $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ wurden die Gitterkonstanten $a = 4,9641(5) \text{ \AA}$, $b = 9,492(1) \text{ \AA}$, $c = 6,4849(5) \text{ \AA}$, $\beta = 91,412(8)^\circ$ und $V = 305,48(5)$ bestimmt. In der Tabelle 14.1 (Anhang C) 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 15 Einheiten (Intensität normiert auf 1000). Das simulierte Diffraktogramm enthielt im Bereich von $0\text{-}140^\circ$ in 4θ insgesamt 142 mögliche Reflexe, hiervon wurden 51 zur Gitterkonstantenbestimmung verwendet.

Tabelle 5.2 β -Cr₃(PO₄)₂. Kristallographische Daten, Angaben zur Datensammlung sowie zur Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstrukturen.

| I. Kristallographische Daten | | III. Verfeinerung | |
|---|--|---|--------------|
| Formel | β -Cr ₃ (PO ₄) ₂ | benutzte Programme | SHELXL-97 |
| Kristallsystem | monoklin | | [52], WinGX |
| Raumgruppe | $P 2_1/n$ | | [88] |
| Gitterparameter | $a = 4,9653(3)$ | Parameter | 62 |
| (aus Einkristall- untersuchungen) | $b = 9,4951(8)$ | Gütefaktoren $R(F)^{a)}$ | 0,028 |
| | $c = 6,0711(5)$ | $wR(F^2)^{b)}$ | 0,061 |
| | $\beta = 91,382$ | Wichtungsschema | A = 0,0175 |
| Z; μ | 2; 5,772 | | B = 0,0566 |
| V | 305,60(4) | Goof | 1,068 |
| Dichte _{rön} | 3,759 g/cm ³ | Restelektronendichte / e ⁻ /Å ³ | max = 0,601 |
| Farbe | türkis-blau | | min = -0,907 |
| Kristallmorphologie | Bruchstück | | |
| Kristallgröße / mm ³ | 0,151·0,145·0,134 | | |
| Molgewicht | 345,94 | | |
| F(000) | 332 | | |
| II. Datensammlung | | | |
| Wellenlänge Mo-K α , 0,71073 Å, Graphit-Monochromator, κ -CCD Diffraktometer (Nonius) | | | |
| Temperatur [K] | 273(2) | | |
| Meßbereich θ / ° | 3,81 < θ < 34,98 | | |
| Absorptionskorrektur | „multi-scans“ | | |
| Anzahl der Reflexe | | | |
| gemessen | 2868 [$R_{\text{int}} = 0,078$] | | |
| unabhängig | 1290; 1163 mit $ F_o > 4\sigma(F_o)$ | | |
| $h_{\text{min}} - h_{\text{max}}$ | -7 / 8 | | |
| $k_{\text{min}} - k_{\text{max}}$ | -12 / 15 | | |
| $l_{\text{min}} - l_{\text{max}}$ | -9 / 13 | | |

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 β -Cr₃(PO₄)₂. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter.

| Atom | Position | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | $U_{eq} [\text{\AA}^2]^a)$ |
|------|------------|------------|------------|-------------|----------------------------|
| Cr1 | 4 <i>e</i> | 0,05054(5) | 0,62301(3) | 0,84801 (4) | 0,00752(9) |
| Cr2 | 2 <i>a</i> | 0 | 1 | 1 | 0,0089(0) |
| P1 | 4 <i>e</i> | 0,50534(8) | 0,81853(4) | 0,84807(6) | 0,0056(1) |
| O1 | 4 <i>e</i> | 0,1972(2) | 0,8241(1) | 0,8828(1) | 0,0085(2) |
| O2 | 4 <i>e</i> | 0,1556(3) | 0,6166(2) | 0,5385(1) | 0,0081(2) |
| O3 | 4 <i>e</i> | 0,0649(3) | 0,5847(1) | 1,1616(2) | 0,0085(2) |
| O4 | 4 <i>e</i> | -0,4066(3) | 0,6688(1) | 0,8158(2) | 0,0097(2) |

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

Tabelle 5.4 β -Cr₃(PO₄)₂. Anisotrope Auslenkungsparameter in \AA^2 .

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|------------|-------------|-----------|-------------|
| Cr1 | 0,0081(1) | 0,0064(1) | 0,0065(1) | 0,00030(8) | 0,0035(1) | -0,00104(9) |
| Cr2 | 0,0067(1) | 0,0073(1) | 0,0142(2) | 0,0031(1) | 0,0070(1) | 0,0012(1) |
| P3 | 0,0056(1) | 0,0056(1) | 0,00587(2) | -0,00008(1) | 0,0036(1) | -0,00003(1) |
| O1 | 0,0071(5) | 0,0080(5) | 0,0115(5) | 0,0012(4) | 0,0061(4) | 0,0005(4) |
| O2 | 0,0078(5) | 0,0097(5) | 0,0073(5) | 0,0009(4) | 0,0048(4) | -0,0007(4) |
| O3 | 0,0084(5) | 0,0068(5) | 0,0073(5) | -0,0006(4) | 0,0032(4) | 0,0001(4) |
| O4 | 0,0114(5) | 0,0072(5) | 0,0117(5) | 0,0004(4) | 0,0075(4) | 0,0019(4) |

5.5 Beschreibung der Kristallstruktur von β -Cr₃(PO₄)₂

Die Kristallstruktur von Cr₃(PO₄)₂ ist eng verwandt mit dem Farringtonit-Strukturtyp (Mg₃(PO₄)₂) [90] und isotyp zu Mg₃Cr₃(PO₄)₄ [23]. Zudem ist eine Verwandtschaft beider Struktur zum CrVO₄-Typ ersichtlich [91, 92, 93], zu dessen Strukturfamilie TiPO₄ gehört [94, 95]. Eine einfache Beschreibung der Strukturen gelingt, indem man die Anordnung der Phosphatgruppen als hexagonal dichteste Packung aus Phosphattetraedern auffasst. Die leicht gewölbten Schichten ziehen sich, wie man in Abbildung 5.5 a erkennen kann, parallel zur *ac*-Ebene durch den Kristall. Dazwischen sitzen in der Hälfte der Oktaederlücken die Kationen Cr2 in zentrosymmetrischer Koordination durch sechs Sauerstoffatome von sechs Phosphatgruppen (vgl. Abbildung 5.5 b und Tabelle 5.6). Die Kationen Cr1 besetzen die Hälfte der Tetraederlücken der dichten Packung aus Phosphatgruppen. Sechs Sauerstoffatome von fünf Phosphatgruppen führen hier zu einer stark verzerrten oktaedrischen Koordination (vgl. Abbildung 5.5 b und Tabelle 5.6).

Ein Vergleich der Koordinationspolyeder [MO_n] des Cr₃(PO₄)₂ mit jenen in Mg₃(PO₄)₂ legt die strukturellen Unterschiede der bei den Verbindungen offen. Die M1-Lage ist im Magnesiumphosphat nur fünffach koordiniert (vgl. ORTEP-Darstellung, Abbildung 5.5).

Somit ist das unterschiedliche Bindungsverhalten der Kationen für die Variationen in den Strukturen verantwortlich. Beide Strukturen können mehr oder weniger zur Deckung gebracht werden, wenn man für $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ eine Projektion entlang der a -Achse und für $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ eine entlang der c -Achse wählt.

Im $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ wird eine Mischbesetzung der beiden Metalllagen durch Magnesium und Chrom beobachtet. Allerdings wird die $M2$ -Lage bevorzugt von Chrom besetzt, wodurch sich der Koordinationspolyeder zu einer für Cr^{2+} -Kationen typischen $[4+2]$ -Koordination aufweitet. Auf der $M1$ -Lage hingegen sind fast ausschließlich die Magnesiumatome lokalisiert und gestaucht oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben.

Tabelle 5.5 Vergleich der interatomaren Bindungsabstände / Å für die $M1$ und $M2$ -Lagen des $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ -Strukturtyp mit jenen in $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ und $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$.

| $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ | | $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ | | $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ | |
|--|----------|---|----------|------------------------------------|----------|
| [Mg1O₅] | | [Mg/CrO₆] | | [Cr1O₆] | |
| Mg-O4 | 1,960(6) | <i>M</i> -O1 | 2,042(1) | Cr-O3 | 2,054(1) |
| Mg-O2 | 1,965(8) | <i>M</i> -O3 | 2,043(1) | Cr-O1 | 2,054(1) |
| Mg-O4 | 2,012(5) | <i>M</i> -O3 | 2,044(1) | Cr-O3 | 2,065(1) |
| Mg-O3 | 2,062(8) | <i>M</i> -O2 | 2,077(1) | Cr-O2 | 2,086(1) |
| Mg-O1 | 2,141(7) | <i>M</i> -O4 | 2,125(1) | Cr-O4 | 2,315(1) |
| | | <i>M</i> -O4 | 2,823(1) | Cr-O4 | 2,743(4) |
| [Mg2O₆] | | [Cr/MgO₆] | | [Cr2O₁₀] | |
| Mg-O1 | 2,033(7) | <i>M</i> -O2 | 2,047(1) | Cr-O2 | 2,057(1) |
| Mg-O1 | 2,033(7) | <i>M</i> -O2 | 2,047(1) | Cr-O2 | 2,057(1) |
| Mg-O3 | 2,149(5) | <i>M</i> -O1 | 2,073(1) | Cr-O1 | 2,087(1) |
| Mg-O3 | 2,149(5) | <i>M</i> -O1 | 2,073(1) | Cr-O1 | 2,087(1) |
| Mg-O2 | 2,178(6) | <i>M</i> -O4 | 2,651(1) | Cr-O4 | 2,633(1) |
| Mg-O2 | 2,178(6) | <i>M</i> -O4 | 2,651(1) | Cr-O4 | 2,633(1) |
| O- <i>M</i> -O Brückenwinkel / ° für $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ | | | | | |
| O4- <i>M</i> 1-O4 | 67,3(2) | O1- <i>M</i> 2-O2 | 83,5(2) | | |
| O- <i>M</i> -O Brückenwinkel / ° für $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ | | | | | |
| O4- <i>M</i> 1-O4 | 77,24(7) | O1- <i>M</i> 2-O2 | 78,96(6) | | |

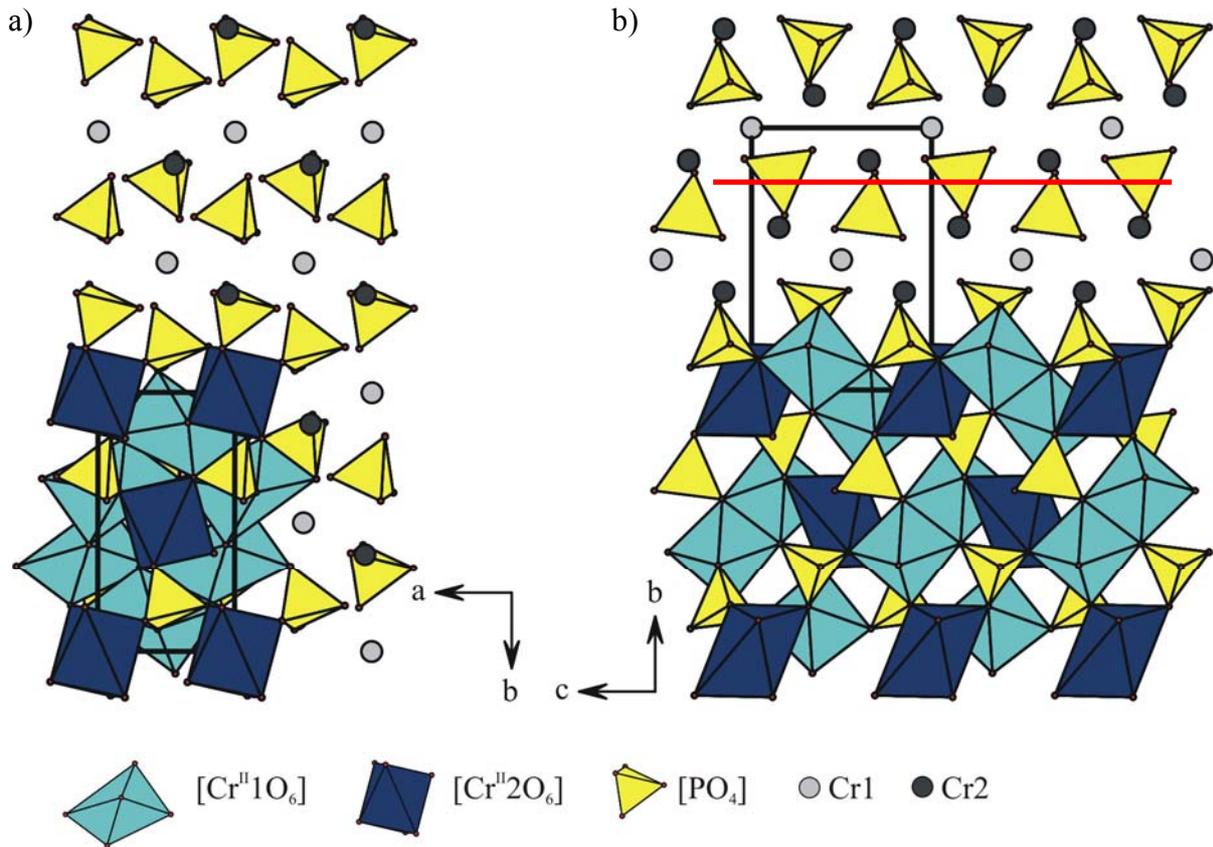


Abbildung 5.4 Kristallstruktur von $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$. Anordnung der Phosphatgruppen nach Art einer hexagonal dichten Packung und Polyederdarstellung der Gesamtstruktur mit Projektion der Kristallstruktur auf die ab -Ebene (a) und die bc -Ebene (b).

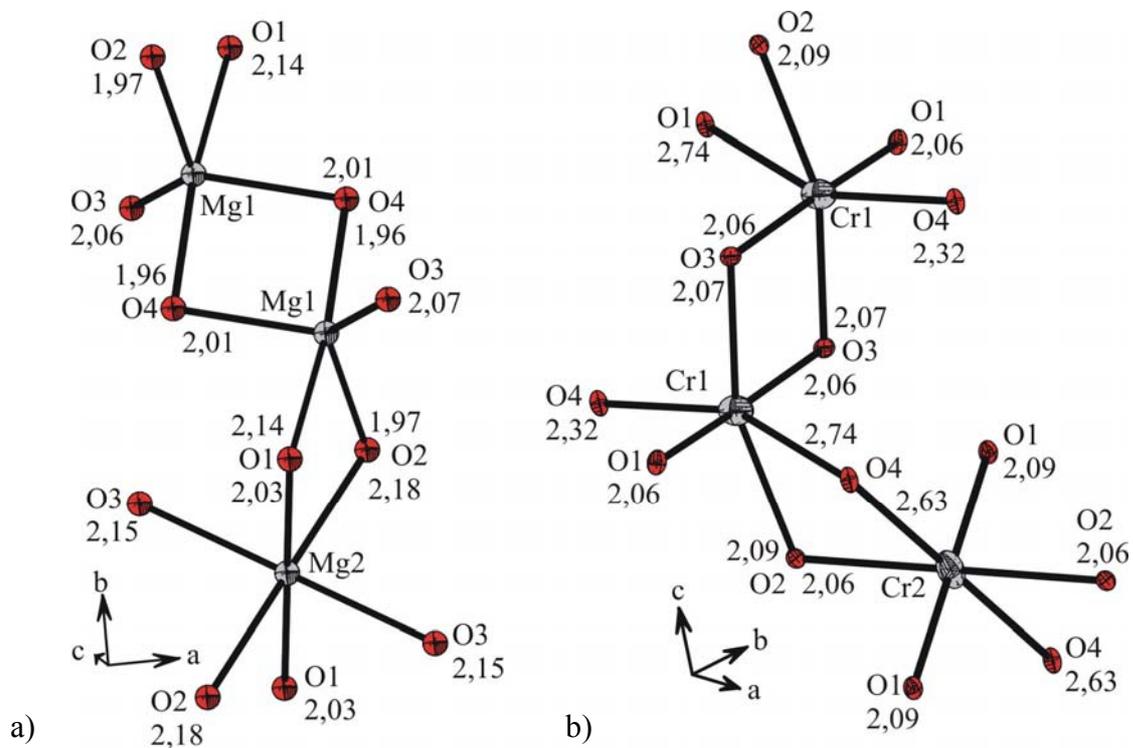


Abbildung 5.5 Gegenüberstellung der Koordinationspolyeder und deren Verknüpfung in a) $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ und b) $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$. ORTEP-Darstellung gezeichnet mit dem Programm Diamond, Ellipsoide mit 97% Wahrscheinlichkeit.

Tabelle 5.6 β -Cr₃(PO₄)₂. Interatomare Abstände / Å und Winkel / ° in den Polyedern [CrO₆] und [PO₄].

| β -Cr ₃ (PO ₄) ₂ | | | | | |
|--|----------|-----------------------|----------|---------------------|----------|
| [Cr1O ₆] | | [Cr2O ₁₀] | | [P1O ₆] | |
| Cr-O3 ⁱ | 2,054(1) | Cr-O2 ^v | 2,057(1) | P-O4 | 1,503(1) |
| Cr-O1 | 2,054(1) | Cr-O2 ^{iv} | 2,057(1) | P-O3 | 1,552(1) |
| Cr-O3 ⁱⁱ | 2,065(1) | Cr-O1 | 2,087(1) | P-O1 | 1,552(1) |
| Cr-O2 ⁱⁱⁱ | 2,086(1) | Cr-O1 ^{vi} | 2,087(1) | P-O2 | 1,554(1) |
| Cr-O4 ^{iv} | 2,315(1) | Cr-O4 ^{iv} | 2,633(1) | | |
| Cr-O4 | 2,743(4) | Cr-O4 | 2,633(1) | | |
| O-Cr-O Brückenwinkel | | | | | |
| O3-Cr1-O3 | 82,19(5) | O4-Cr1-O2 | 70,27(5) | O2-Cr2-O4 | 73,09(4) |

⁽ⁱ⁾-1-x, -0.5+y, 0.5-z; ⁽ⁱⁱ⁾-1+x, -0.5-y, -0.5+z; ⁽ⁱⁱⁱ⁾x, -0.5-y, 0.5+z; ^(iv)-1+x, y, z; ^(v)-1-x, -y, -z; ^(vi)-2-x, -y, -z.

Im Hinblick auf das magnetische Verhalten von β -Cr₃(PO₄)₂ verdient die Kantenverknüpfung der Oktaeder [Cr1O₆] (Punktsymmetrie nahe C_{4v}) zu Dimeren besondere Erwähnung. Diese erfolgt über kurze Abstände $d(\text{Cr-O}) \leq 2,07 \text{ \AA}$ ($d(\text{Cr1-Cr1}) = 3,10 \text{ \AA}$), wodurch Austauschwechselwirkungen zwischen benachbarten Cr²⁺-Ionen möglich sein sollten. Die Äquatorebene der Dimere [Cr₂O₁₀] liegt nahezu parallel zu (1 0 0). Die Koordinationspolyeder [Cr₂O₆] sind zentrosymmetrisch mit der Punktsymmetrie nahe C_{2h} und nur über Ecken und „lange Kanten“ mit benachbarten Polyedern [CrO₆] verknüpft ($d(\text{Cr2-Cr1}) \geq 3,42 \text{ \AA}$) (vgl. Abbildung 5.5 und Tabelle 5.6). Die Koordinationszahlen und interatomaren Abstände der Polyeder [Cr^{II}O₆] sind vergleichbar mit jenen in anderen Oxoverbindungen des zweiwertigen Chroms.

5.6 Diskussion der Strukturen von Cr₃(PO₄)₂

Im Unterschied zur α -Form fügt sich das hier erstmals beschriebene β -Cr₃(PO₄)₂ in die Struktursystematik anderer Orthophosphate M^{II}₃(PO₄)₂ ein (M²⁺ = Mg [90], Ca [96, 97, 98], Mn [99, 100], Fe [101], Co [102], Ni [103], Cu [104, 105] und Zn [106, 107, 108] sowie den natürlich vorkommenden Mineralien Graftonit [109] und Sarcopsid [110]. Mit β -Cr₃(PO₄)₂ wurde eine Verbindung gefunden, die sich im Unterschied zur α -Phase über die strukturelle Verwandtschaft zum Olivin-Strukturtyp klassifizieren lässt. Es kann jedoch keine Verwandtschaft zwischen den Strukturen der beiden Modifikationen von Cr₃(PO₄)₂ festgestellt werden. Dies drückt sich bereits in zwei völlig unterschiedlichen Pulverdiffraktogrammen aus. Die bei HANKE [111] angegebene allgemeine Formel A_iA_mBX₄ für Verbindungen der Klasse der Olivine lässt sich für den Mg₃(PO₄)₂-Strukturtyp analog mit

$A_i A_m (BX_4)_2$ aufstellen. Dabei gilt für den Olivin-Typ, dass A_i das oktaedrisch umgebene Kation auf dem Symmetriezentrum bezeichnet und A_m dasjenige auf der Symmetrieebene. Für den $Mg_3(PO_4)_2$ -Strukturtyp, der niedersymmetrisch im monoklinen kristallisiert, liegt A_m (entspricht der Metalllage $M1$) auf einer allgemeinen Lage wohingegen A_i (entspricht der Metalllage $M2$) ebenfalls das Symmetriezentrum besetzt. Diese Zuordnung kann analog für die Metallpositionen im β - $Cr_3(PO_4)_2$ durchgeführt werden. Entscheidend für die strukturellen Unterschiede zwischen den Olivinen und den Phosphaten der zweiwertigen Kationen ist das Verhältnis $n(M^{n+}) : n(PO_4^{3-})$. Dieses beeinflusst maßgeblich die Kationenteilstruktur. Das Anionengrundgerüst ist hingegen bei beiden Strukturtypen annähernd hexagonal dichtest gepackt, wie es für Chrysoberyll ($BeAl_2O_4$) erstmals von BRAGG und BROWN berichtet wurde [112, 113]. Allerdings erfährt die hexagonal Dichtestpackung für beide Strukturtypen durch die eingelagerten Kationen, die fast ohne Ausnahme zu groß für die vorhandenen Lücken sind, eine Aufweitung [113, 114]. Ein weiterer Grund für die Abweichungen von der hexagonal dichtesten Packung und damit auch für die Symmetrierniedrigung zum Monoklinen sind die nach dem elektrostatischen Standpunkt her ungünstigen Kantenverknüpfungen zwischen den Koordinationspolyedern der Kationen [115]. Die abstoßende Wirkung der Kationen wird dadurch gemindert, dass die gemeinsamen Kanten verkürzt (kleiner O-Cr-O-Bindungswinkel) und die Kation-Anion-Abstände zu diesen Kanten verlängert werden (vgl. Abbildung 5.5 sowie Tabelle 5.5 und Tabelle 5.6).

Neben dem Vergleich der Kristallstruktur von β - $Cr_3(PO_4)_2$ mit dem Olivin-Typ ist eine enge Verwandtschaft mit dem $CrVO_4$ -Typ festzustellen. Auch im $TiPO_4$ sind die Phosphatgruppen hexagonal dichtest gepackt, wobei die Titankationen die Oktaederlücken zwischen den Schichten besetzen. Auf Grund des größeren Verhältnisses $n(M^{n+}) : n(PO_4^{3-})$ sowohl in $Mg_3(PO_4)_2$ als auch in β - $Cr_3(PO_4)_2$ wird dort nur jede zweite Oktaederlücke durch Metallkationen besetzt. Zum Ausgleich sitzen zwei weitere Kationen in den an die freie Oktaederlücke angrenzenden Tetraederlücken (vgl. Abbildung 5.6). Wird die Summenformel von Titanorthophosphat zu $\square_2 Ti_4(PO_4)_4$ erweitert, so können die Titanpositionen und die zwei Leerstellen formal durch zweiwertige Kationen besetzt werden. Man gelangt zur Zusammensetzung $M^{II}_3(PO_4)_2$. Die Besetzung der Tetraederlücken geht auf Grund des in Summe größeren Volumens der M^{2+} -Kationen mit einer strukturellen Verzerrung und damit mit einem Symmetrieabstieg einher. Die Strukturen von β - $Cr_3(PO_4)_2$ und $Mg_3(PO_4)_2$ sind auf unterschiedliche Weise verzerrt. Die sechsfache Koordination der $M1$ -Lage im β - $Cr_3(PO_4)_2$ ist somit verantwortlich für die strukturellen Unterschiede zu $Mg_3(PO_4)_2$. In $Mg_3Cr_3(PO_4)_4$ hingegen liegt eine Mischbesetzung der beiden Metalllagen vor, wobei auf $M1$ hauptsächlich

Magnesiumatome vorliegen (Besetzungsfaktor Cr : Mg = 0,30 : 0,70). Der relativ geringe Anteil an Chrom auf dieser Lage reicht jedoch aus, um in $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ genau wie in $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ eine verzerrt oktaedrische Koordination um die Metalllage $M1$ zu erzwingen. Somit ist das Magnesium-chrom(II)-phosphat isotyp zur β -Phase von Chrom(II)-orthophosphat.

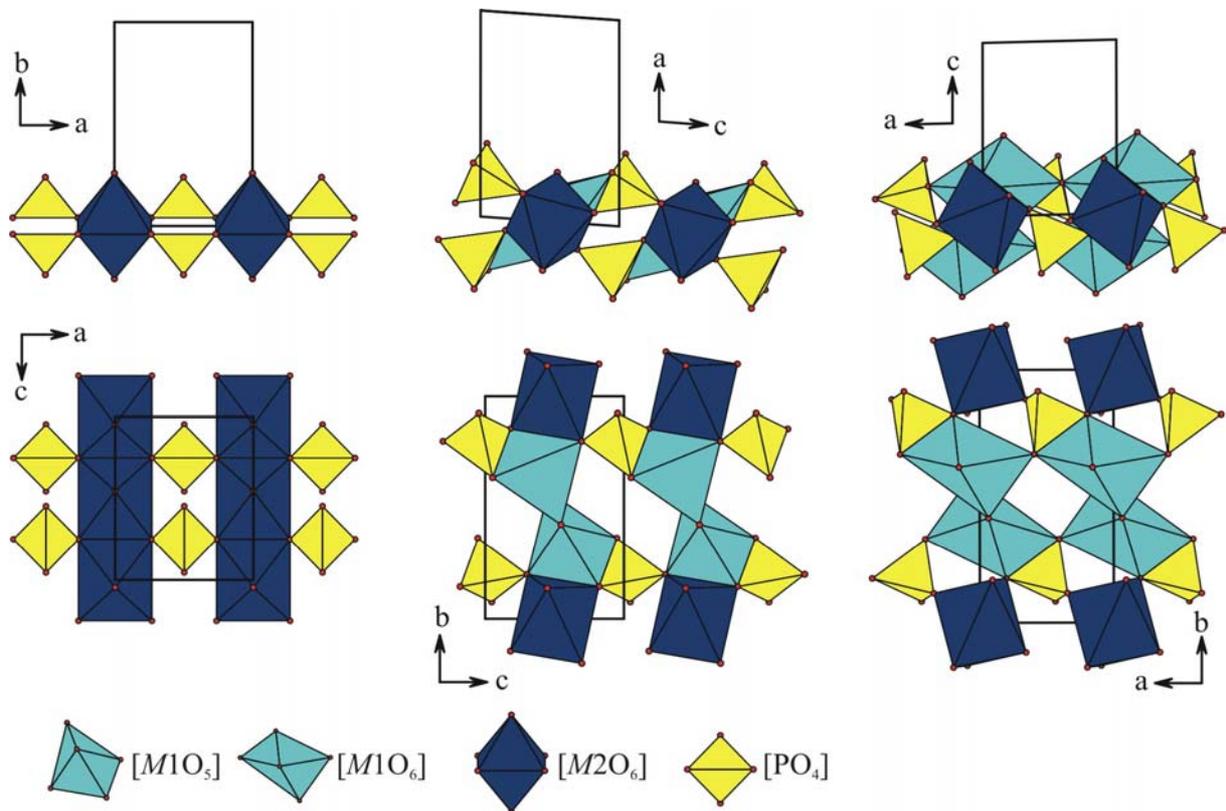


Abbildung 5.6 Projektionen auf die Kristallstrukturen von TiPO_4 (CrVO_4 -Typ) a), $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (Farringtonit) b) und $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ c).

5.7 Spektroskopische und magnetische Untersuchungen an $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$

UV/vis-Spektroskopie: Die Einkristall-UV/vis-Spektren der beiden Modifikationen von Chrom(II)-orthophosphat wurden am Mikroekristall-UV/vis/NIR-Spektralphotometer CARY 17 [81] in beiden Polarisationsrichtungen aufgenommen. Zur besseren Vergleichbarkeit der Extinktion wurde ein großer Kristall der α -Modifikation auf dieselbe Dicke ($d = 0,1$ mm) wie jener der β -Modifikation geschliffen. Die Dicke der durchstrahlten Fläche für $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ wurde über eine Indizierung der Kristallflächen festgelegt. Zum Schleifen wurde der Kristall in Epoxidharz Araldite 2020 der Firma Huntsman in einem dafür vorgesehenen Gefäß eingebettet und fixiert. Nach Erhärten des Harzes konnte dieses und der Kristall mit einer Poliermaschine Planopol 2 der Firma Struers auf die gewünschte Größe

geschliffen werden. Zum anschließenden Polieren wurden Poliertücher der Firma Struers verwendet. Als Poliermittel diente Diamantspray derselben Firma. Ein weiterer Grund für das Verringern der Dicke des Kristalls ist die vollständige Absorption von Licht bei zu dicken Kristallen der α -Modifikation. Dies führt zu fast schwarzen Kristallen und auch zu einer schlechten Auflösung in den UV/vis-Spektren. Zur besseren Vergleichbarkeit der UV/vis-Spektren wurden die molaren Extinktionskoeffizienten berechnet und gegen die Wellenzahl aufgetragen.

Schon die unterschiedliche Farbe (Abbildung 5.1) der beiden Modifikationen von $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ (α -Form: dunkelblau; β -Form: hellblau) läßt auf deutlich unterschiedliche Koordinationspolyeder $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_n]$ schließen. Die Kristallstruktur der α -Form ist sehr komplex und weist sechs kristallographisch unabhängige Chrom(II)-Ionen auf, deren Koordinationspolyeder zum Teil stark von der Form eines Oktaeders abweichen [19] (vgl. Abbildung 5.8). Die β -Form enthält lediglich zwei kristallographisch unabhängige Cr^{2+} -Ionen in gestreckt-oktaedrischer Umgebung durch Sauerstoffatome. Die tiefblaue Farbe der α -Modifikation korreliert mit der Absorption von Licht in einem breiten Bereich zwischen 9000 und 19000 cm^{-1} und einem maximalen molaren Extinktionskoeffizienten $\varepsilon = 9,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Die mit polarisiertem Licht gemessenen Spektren offenbaren drei Banden bei $\tilde{\nu}_1 = 8000$ bis 10500 cm^{-1} , $\tilde{\nu}_2 = 12070 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{3a} = 13440 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{3b} = 16110 \text{ cm}^{-1}$. Die Kristalle polarisieren visuell wahrnehmbar vom Hellblauen ins Dunkelblaue. Dieser Effekt wird in den Spektren durch eine Verschiebung der Hauptabsorptionsbande beim Wechsel der Polarisationsrichtung des eingestrahlt Lichts [senkrecht zur Ebene $(0\bar{1}\bar{4})$] wiedergegeben (Abbildung 5.7). Im Hinblick auf das Vorliegen von sechs kristallographisch und chemisch unterschiedlichen Chromophoren $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_n]$ in $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ überrascht die in den Spektren beobachtete Richtungsabhängigkeit. Möglicherweise trägt nur ein Teil dieser Chromophore in nennenswertem Umfang zur Lichtabsorption bei.

Die polarisierten Spektren von $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ mit der Einstrahlrichtung senkrecht zu (010) zeigen eine im Vergleich zur α -Form deutlich schmalere Absorptionsbande ($\tilde{\nu}_3 = 13670 \text{ cm}^{-1}$; $\varepsilon = 7,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) mit einer Schulter bei $\tilde{\nu}_2 = 12680 \text{ cm}^{-1}$. Der Übergang $\tilde{\nu}_1$ ist bei ca. 9000 cm^{-1} bestenfalls als zum IR hin auslaufende Flanke der Hauptabsorptionsbande zu erkennen. Diese Interpretation wird durch die Ergebnisse der AOM-Rechnungen gestützt (vgl. Abschnitt 7.4). Der sehr niedrige Extinktionskoeffizient steht in Einklang mit der nahe bei C_{4v} liegenden Symmetrie der Koordinationspolyeder (vgl. Abbildung 5.5). Gruppentheoretische Überlegungen zeigen, daß ein Elektronenübergang von $d(z^2)$ nach $d(x^2-y^2)$ durch einen

statischen Dipolmechanismus nur bei Polarisation des eingestrahlt Lichts entlang der molekularen z -Achse (hier kristallographische a -Achse) ermöglicht werden kann. Entsprechend ist dieser Übergang bei vielen Chromophoren $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{L}_6]$ mit hoher Symmetrie nur schwach oder überhaupt nicht zu beobachten [20, 62]. Im Bereich von 16000 bis 22000 cm^{-1} ist eine Reihe von schwachen, vergleichsweise scharfen Absorptionsbanden deutlich zu erkennen. Diese werden in Übereinstimmung mit der Literatur spinverbotenen Übergängen aus dem Quintett-Grundzustand in angeregte Triplett-Zustände zugeordnet (vgl. [116, 117]). In Frage kommen Folgeterme der Zustände 3H , 3G , 3F und 3D des freien Cr^{2+} -Ions. Bemerkenswert sind die vergleichsweise hohen Extinktionskoeffizienten dieser spinverbotenen Übergänge bereits bei Raumtemperatur. Offenbar führen hier Austauschwechselwirkungen zwischen magnetischen Orbitalen benachbarter Cr^{2+} -Ionen trotz der Messung bei Raumtemperatur bereits zu einer Lockerung des Spin-Verbots. Gefolgt wird hier der entsprechenden Interpretation von GÜDEL et al. [117] zum Verständnis der spinverbotenen Übergänge in CrCl_2 und CsCrCl_3 . Die Zuordnung der spinverbotenen Elektronenübergänge in $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ (Abbildung 5.7, Tabelle 6.7) erfolgt in Anlehnung an [117]. Bemerkenswert ist die Ähnlichkeit der Spektren von $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$, CrCl_2 und CsCrCl_3 im Bereich der spin-verbotenen Übergänge (16000 bis 22000 cm^{-1}).

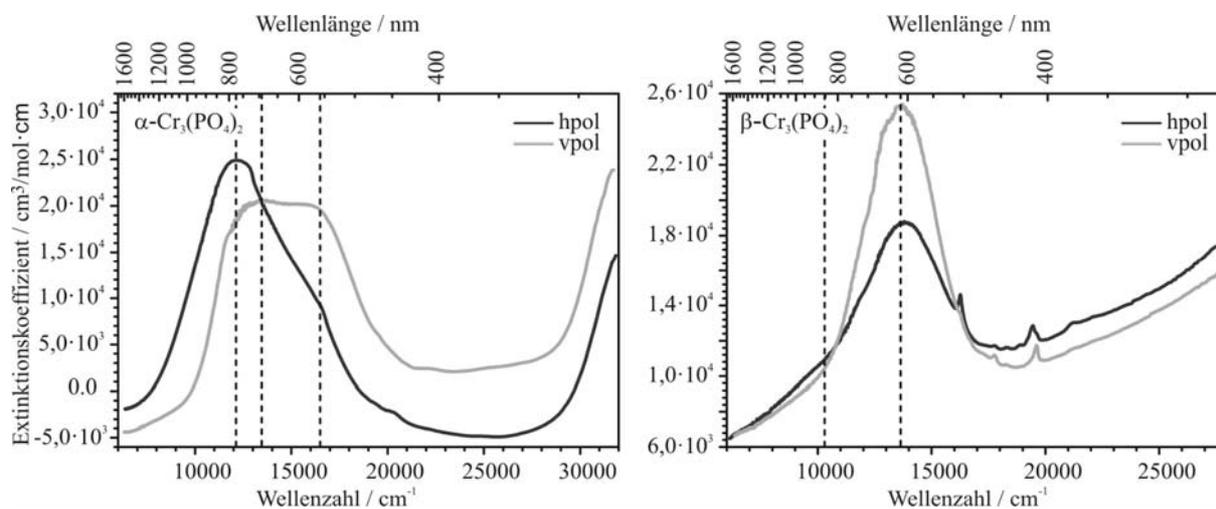


Abbildung 5.7 Einkristall-UV/vis-Spektren von α - und $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$.

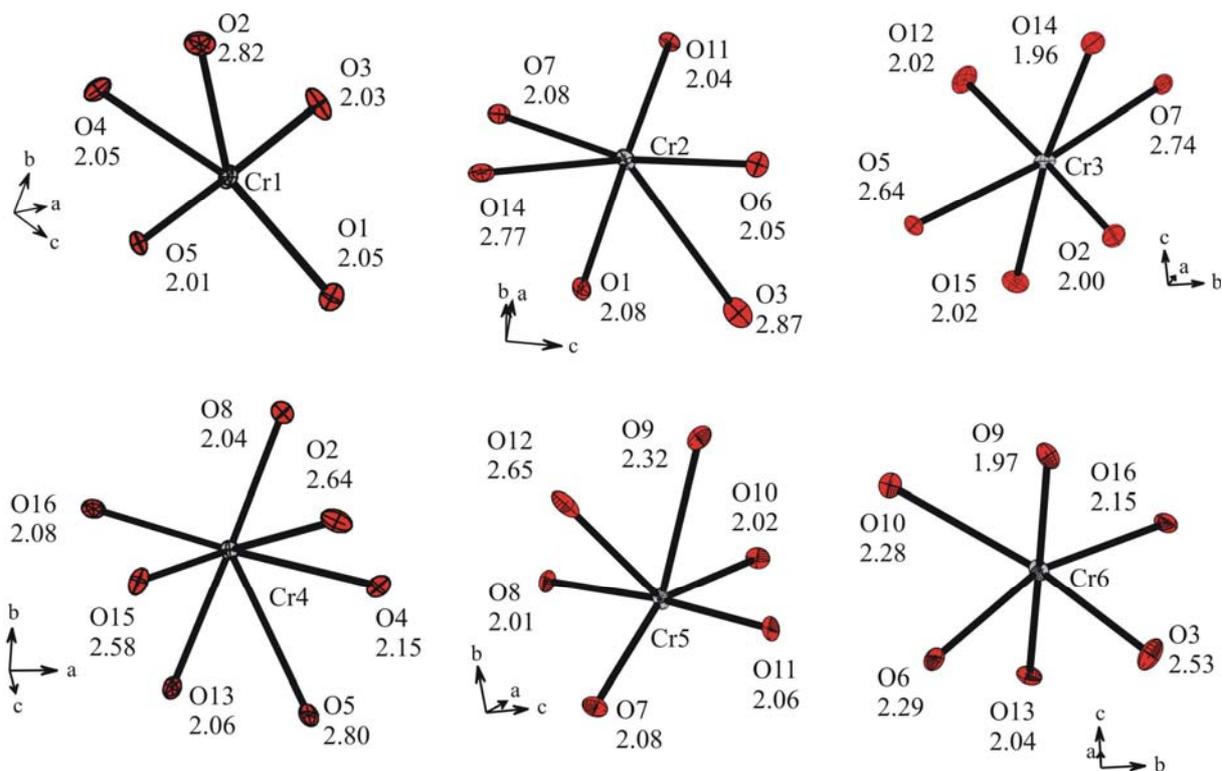


Abbildung 5.8 α - $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$. ORTEP-Darstellung der Koordinationspolyeder um Cr^{2+} -Ionen. Ellipsoide mit 99% Wahrscheinlichkeit.

Tabelle 5.7 Beobachtete elektronische Übergänge in den Chrom(II)-phosphaten α - und β - $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$.

| |
|---|
| α-$\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$, durchstrahlte Fläche: $(0\bar{1}\bar{4})$, $d = 0,1$ mm |
| $(\tilde{\nu}_1 = 8000 \text{ bis } 10500 \text{ cm}^{-1})$ ^{a)} |
| $\tilde{\nu}_2 = 12070 \text{ cm}^{-1}$ |
| $\tilde{\nu}_3 = 13440 \text{ cm}^{-1}$ (Schulter bei 16110 cm^{-1}) |
| spinverbotene Übergänge: $19400, 20360, 22240 \text{ cm}^{-1}$ |
| β-$\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$, durchstrahlte Fläche: (010), $d = 0,1$ mm |
| $(\tilde{\nu}_1 = 9000 \text{ cm}^{-1})$ |
| $\tilde{\nu}_2 = 12680 \text{ cm}^{-1}$ |
| $\tilde{\nu}_3 = 13670 \text{ cm}^{-1}$ |
| spinverbotene Übergänge: $16256, 17762, 18284, 18857, 19425, 19610, 21250 \text{ cm}^{-1}$ |

^{a)} $\tilde{\nu}_1$ bis $\tilde{\nu}_3$ entsprechen den Übergängen ${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{A}_{1g}$, ${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{B}_{2g}$ und ${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{E}_g$ bei D_{4h} -Symmetrie des Chromophoren.

Mit den visuell aus den Spektren abgeschätzten, in Tabelle 5.7 zusammengestellten Werten für $\tilde{\nu}_1$ bis $\tilde{\nu}_3$ ergibt sich mit Gleichung 5.4 die, hier idealisierte, Ligandenfeldaufspaltung $10Dq(\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2) = 8800 \text{ cm}^{-1}$ für die oktaedrischen Chromophore $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_6]$.

$$10D_q = \tilde{\nu}_3 - \left(\frac{\tilde{\nu}_3 - \tilde{\nu}_2}{3} \right) - \left(\frac{\tilde{\nu}_1}{2} \right) \quad (\text{Gl. 5.4})$$

Magnetische Messungen: Die magnetischen Messungen an α - und β -Cr₃(PO₄)₂ wurden an Pulvern ausgesuchter Kristalle durchgeführt. Für die β -Modifikation wurde im Temperaturbereich zwischen 150 und 300 K eine Suszeptibilität ermittelt, welche mit $\mu_{\text{exp}} = 4,89 \mu_{\text{B}}$ nahe am Erwartungswert $\mu_{\text{s.o.}} = 4,92 \mu_{\text{B}}$ liegt. Dieser Wert ist vergleichbar mit denjenigen, welche für die quaternären Diphosphate $M\text{CrP}_2\text{O}_7$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$), $\text{Mg}_{0,92}\text{Cr}_{0,08}\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ gefunden wurden (vgl. Tabelle 5.8). Das bereits früher berichtete, niedrige magnetische Moment $\mu_{\text{exp}} = 4,30 \mu_{\text{B}}$ bei α -Cr₃(PO₄)₂ wird durch die neuen Messungen bestätigt. Der Verlauf von $1/\chi(\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2)$ gegen T mit einem breiten Minimum bei ca. 65 K deutet auf eine niederdimensionale antiferromagnetische Kopplung zwischen Chrom(II)-Ionen hin. Insbesondere die Dimere [Cr₂O₁₀] kommen hierfür in Frage. Ähnliche Dimere liegen in den Strukturen von α -Cr₂P₂O₇ und den Chrom(II)-halogenidphosphaten Cr₂X(PO₄) ($X = \text{Br}, \text{I}$) vor [1, 18] und führen für diese Verbindungen ebenfalls zu breiten Minima in $1/\chi$ gegen T . Im Falle von α -Cr₂P₂O₇ konnte die antiferromagnetische Kopplung innerhalb der Dimere über Neutronenbeugung nachgewiesen werden [1]. Dabei stehen die magnetischen Momente senkrecht zur Äquatorebene der Polyeder [Cr^{II}O_n]. Die dreidimensionale magnetische Ordnung in α -Cr₂P₂O₇ bei $T \leq 17,3$ K wird durch einen Superaustausch über Phosphatgruppen vermittelt. In β -Cr₃(PO₄)₂ setzt bereits bei $T \leq 37$ K dreidimensionale magnetische Ordnung ein. Der beobachtete Kurvenverlauf (Abbildung 5.9), mit dem Absinken von $1/\chi$ bei $T < 35$ K, legt dabei ferromagnetische Beiträge nahe. Das magnetische Verhalten der α -Form ist noch deutlich komplexer. Bei $T > 30$ K wird Curie-Weiss-Verhalten beobachtet, allerdings mit ungewöhnlich niedrigem magnetischem Moment. Bei $T = 30$ K und $T = 8$ K erfolgen schließlich zwei Phasenumwandlungen, die vermutlich ebenfalls auf magnetischen Ordnungseffekten beruhen. Eine Erklärung kann zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht gegeben werden.

Tabelle 5.8 Magnetische Suszeptibilitäten und Curie-Weiss Konstanten einiger ausgewählter Chrom(II)-Verbindungen im Vergleich.

| Verbindung | $\mu_{\text{exp}} / \mu_{\text{B}}$ | θ_p / K | Literatur |
|---|-------------------------------------|-----------------------|--------------|
| α -Cr ₃ (PO ₄) ₂ | 4,30 | -66 | diese Arbeit |
| β -Cr ₃ (PO ₄) ₂ | 4,89 | -165 | diese Arbeit |
| α -Cr ₂ P ₂ O ₇ | 4,90 | -79,90 | [21] |
| Mg _{0,92} Cr _{0,08} P ₂ O ₇ | 4,80 | 1,14 | [21] |
| SrCrP ₂ O ₇ [21] | 4,75 | -7,07 | [21] |
| BaCrP ₂ O ₇ [21] | 4,68 | -1,22 | [21] |
| Cr ₂ Br(PO ₄) | 4,6 | -172 | [19, 24] |
| Cr ₂ I(PO ₄) [19, 24] | 4,9 | -230 | [19, 24] |

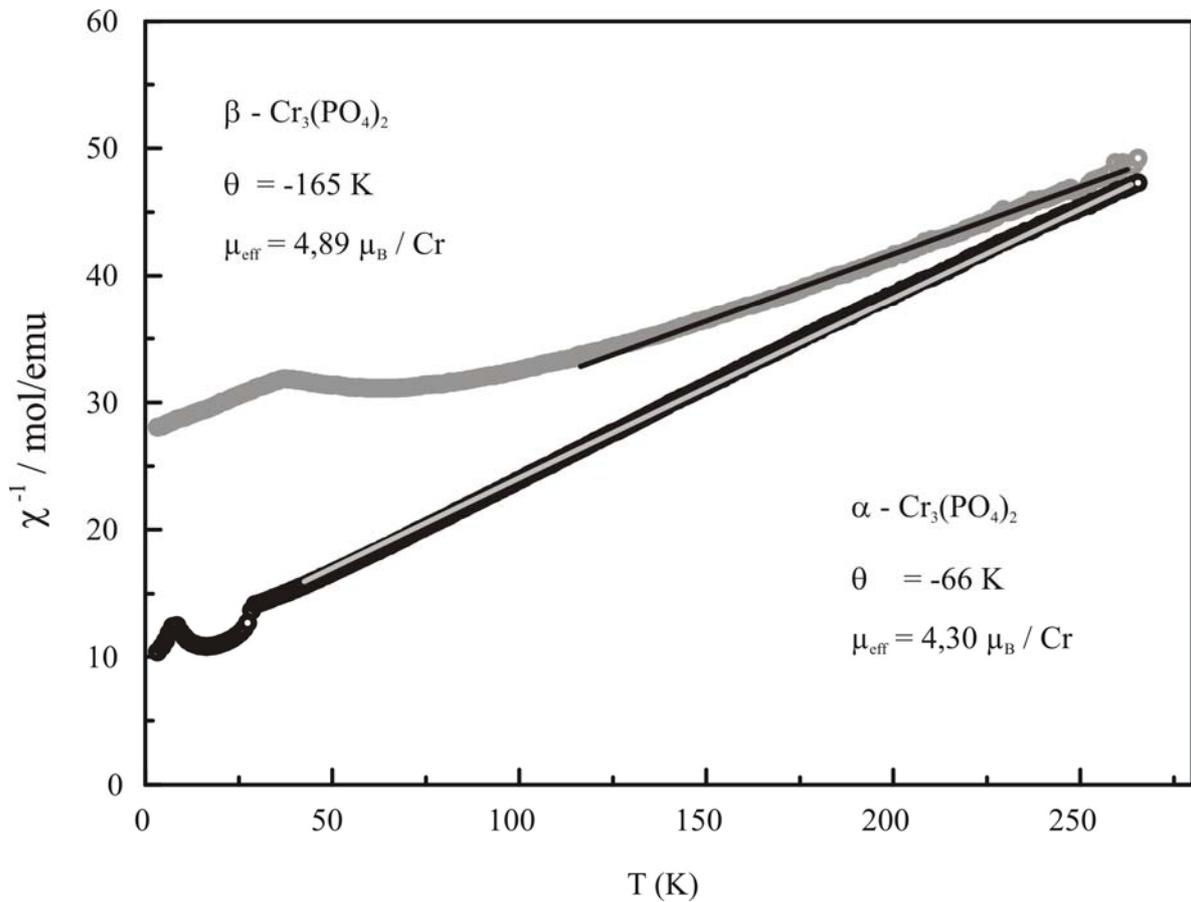


Abbildung 5.9 Reziproke Molsuszeptibilität gegen die Temperatur. Markierter Bereich der Kurve zur Berechnung der Steigung; (unten) α - $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ und (oben) β - $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$, Messung mittels SQUID-Magnetometer.

6 Das Dreistoffsystem SrO / „CrO“ / PO_{2,5}

6.1 Einleitung

Die Existenz diverser ternärer und quarternärer Chrom(II)-phosphate motivierte systematische Untersuchungen entlang der quasi-binären Schnitte $M_3(\text{PO}_4)_2\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$). Hierdurch soll zum einen das kristallchemische Verständnis von Chrom(II)-oxoverbindungen erweitert und zum anderen deren optische und magnetische Eigenschaften besser verstanden werden. Durch Reduktion von CrPO_4 mit CrP, P oder Cr gelang GLAUM erstmals die Darstellung des hellblauen Chrom(II)-pyrophosphats $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [22] sowie der gemischvalenten Chrom(II, III)-phosphate $\text{Cr}_7(\text{PO}_4)_6$ (braun) [118] und $\text{Cr}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ (gelbgrün) [119]. SCHMIDT synthetisierte erstmals Chrom(II)-orthophosphat $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ (tiefblau) [18]. Die ersten quarternären Orthophosphate der Erdalkalimetalle Mg und Ca wurden von MAAß synthetisiert und strukturell charakterisiert. Darunter fallen die Verbindungen $\text{Mg}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Mg}_{3,75}\text{Cr}_{2,25}(\text{PO}_4)_4$, $\text{Ca}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ und $\text{Ca}_{2,00}\text{Cr}_{4,00}(\text{PO}_4)_4$ [21]. MAAß gelang ebenfalls die Synthese der Pyrophosphate der Erdalkalimetalle: $(\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaCrP_2O_7 , SrCrP_2O_7 und BaCrP_2O_7 [23]. Auffällig ist, dass nur Magnesiumphosphate mit Chrom(II)-phosphat zur Ausbildung von Mischkristallen neigen.

Auf dem quasi-binären Schnitt $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ konnten unter Zusatz von Iod als Mineralisator vier Gleichgewichtsphasen gefunden werden: $\text{SrCr}_2(\text{PO}_4)_2$, $\text{Sr}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Sr}_{9+x}\text{Cr}_{1,5-x}(\text{PO}_4)_7$. Außer einer Isotypie zwischen $\text{Sr}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ und $\text{Ca}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ existieren keine strukturellen Verwandtschaften zwischen den Verbindungen der schwereren und der leichteren Erdalkalimetalle. $\text{Sr}_{9+x}\text{Cr}_{1,5-x}(\text{PO}_4)_7$ gehört zur Strukturfamilie von $\text{Ca}_9\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_7$ [120]. Dieses wiederum ist eng verwandt mit den Strukturen von $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [121] und dem Mineral Whitlockit [122, 123].

6.2 Synthese und Gleichgewichtsuntersuchungen

Zur Darstellung der quarternären Orthophosphate wurden zahlreiche Gleichgewichtsexperimente entlang des quasi-binären Schnitts $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ durchgeführt (vgl. Tabelle 6.1). Hierzu wurden gemäß fester Verhältnisse von $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ zu $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ variierende Mengen an Cr, CrPO_4 und $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ eingewogen. Zusätzlich wurden 10-20 mg elementares Iod als Mineralisator hinzugefügt, dessen oxidative Wirkung durch einen leichten Überschuss an elementarem Chrom ($m \approx 5$ mg) kompensiert wurde. Durchgeführt wurden die Gleichgewichtsexperimente in geschlossenen Kieselglasampullen

zwischen 950 und 1150°C im Laborkammerofen. Die Länge der Ampullen wurde minimal gehalten (max. 6 cm), um Temperaturgradienten an der Ampulle durch natürliche Schwankungen im Ofenraum zu reduzieren. Zusätzlich wurden die Kieselglasampullen in ein Korundrohr gelegt, um einerseits eine gleichmäßige Temperatur und andererseits den Schutz des Ofens vor explodierenden Ampullen zu gewährleisten. Nach Beendigung der Experimente wurden die Ampullen dem Ofen entnommen und unter kaltem Wasser abgeschreckt. Dabei wurde das Ende, an dem kein Bodenkörper vorlag, zuerst mit dem kalten Wasser in Berührung gebracht, um so eine Abscheidung der Gasphase auf dem Reaktionsgut zu vermeiden.

SrCr₂(PO₄)₂, Sr₃Cr₃(PO₄)₄ und Sr₂Cr(PO₄)₂ bilden Kristalle mit blauer Farbe unterschiedlicher Tiefe. Die strontiumarme Verbindung SrCr₂(PO₄)₂ wächst in gut ausgebildeten Einkristallen mit Kantenlängen bis zu einem Millimeter. Sr₃Cr₃(PO₄)₄ kristallisiert in kleineren vom Blassblauen ins Türkisblaue polarisierenden Stäbchen, wohingegen Sr₂Cr(PO₄)₂ plättchenförmige, leicht spaltbare Kristalle mit Kantenlängen bis 0,5 mm bildet. Alle vier Verbindungen sind erstaunlich resistent gegen Oxidation durch Luft und werden selbst durch verdünnte Flusssäure nicht angegriffen.

Die Experimente in Tabelle 6.1 zeigen, dass die vier Phasen im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen. Das ternäre Phasendreieck SrO / „CrO“ / PO_{2,5} ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Sr₃Cr₃(PO₄)₄ wandert den Beobachtungen zu Folge (vgl. V120h-i, V125a-c) leicht im natürlichen Temperaturgradienten der Laborkammeröfen. Die häufig beobachtete Zersetzung von Sr₂Cr(PO₄)₂ in Sr₃Cr₃(PO₄)₄ und Sr_{9+x}Cr_{1,5-x}(PO₄)₇, welche dann an räumlich getrennten Orten in der Ampulle vorliegen, deutet eine nur geringe Stabilisierung von Sr₂Cr(PO₄)₂ gegenüber den Nachbarphasen an.

In allen Experimenten wurden neben dem Phosphat geringe Mengen an Cr₂O₃ und einzelne Kristalle von CrP beobachtet. Diese konnten nur visuell unter dem Mikroskop identifiziert werden. Der Gehalt war in den Guinieraufnahmen nicht zu erkennen. Beide Verbindungen stammen höchst wahrscheinlich aus dem schon in Kapitel 5.1 erwähnten Zerfall von Cr₃(PO₄)₂ in CrP, Cr₂O₃ und Cr₂P₂O₇ (vgl. Gl. 6.3). Weiteres zu erwartendes Produkt der Zerfallsreaktion ist Cr₂P₂O₇. Kristalle dieser Verbindung konnten auf Grund der farblichen Ähnlichkeit mit jenen der quarternären Verbindungen nicht einwandfrei über visuelle Inspektion identifiziert werden.

Tabelle 6.1 Gleichgewichtsexperimente auf dem quasi-binären Schnitt Sr₃(PO₄)₂-Cr₃(PO₄)₂. Zu jedem Experiment wurden 15-20 mg elementares Iod eingewogen.

| Nr. | n(Sr) : n(Cr) | Einwaage / mg | | | Temperatur / °C | Dauer | Ergebnis nach Guinieraufnahmen |
|------|---------------|---|-------------------|--------------|-----------------|-------|---|
| | | Sr ₃ (PO ₄) ₂ | CrPO ₄ | Cr | | | |
| 120a | 1:1 | 143,1 | 92,7 | 16 | 1150 | 4d | Sr ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ |
| 120b | 1:1,2 | 121,5 | 90,4 | 15,1 | 1150 | 4d | Sr ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ (v), SrCr ₂ (PO ₄) ₂ (w) |
| 120c | 1:1,4 | 90,6 | 90,4 | 15,1 | 1150 | 4d | Sr ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ , SrCr ₂ (PO ₄) ₂ |
| 120d | 1:1,6 | 90,0 | 90,3 | 15,1 | 1150 | 4d | Sr ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ (m), SrCr ₂ (PO ₄) ₂ (v) Sr ₃ Cr ^{II} ₃ Cr ^{III} ₂ (PO ₄) ₆ (sw), SrCr ^{II} ₂ Cr ^{III} (PO ₄) ₃ (sw) |
| 120e | 1:1,8 | 90,3 | 111,8 | 18,0 | 1150 | 4d | Sr ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ (w), SrCr ₂ (PO ₄) ₂ (v) |
| 120f | 1:2 | 90,4 | 120,2 | 20,9 | 1150 | 4d | SrCr ₂ (PO ₄) ₂ |
| 120g | 1:0,8 | 136 | 70,5 | 12,5 | 1150 | 4d | Sr ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ |
| 120h | 1:0,6 | 136 | 53 | 9,3 | 1150 | 4d | Sr ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ ,(m) Sr _{9,5} Cr(PO ₄) ₇ (w), Sr ₂ Cr(PO ₄) ₂ (m) |
| 120i | 1:0,4 | 181,2 | 47 | 8,4 1:0,4 | 1150 | 4d | Sr ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ (w) ^{a)} , Sr _{9,5} Cr(PO ₄) ₇ (w), Sr ₂ Cr(PO ₄) ₂ (v) |
| 120j | 1:0,2 | 181,2 | 31,3 | 2,4 | 1150 | 4d | Sr _{9,5} Cr(PO ₄) ₇ (v), Sr ₂ Cr(PO ₄) ₂ (w) |
| 125a | 1:0,2 | 181,2 | 23,4 | 4,2 | 1050 | 7d | Sr _{9,5} Cr(PO ₄) ₇ (v), Sr ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ (w) ^{a)} |
| 125b | 1:0,4 | 181,2 | 47,0 | 8,4 | 1050 | 7d | Sr ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ (v) ^{a)} , Sr ₉ Cr(PO ₄) ₇ |
| 125c | 1:0,6 | 136 | 53 | 9,3 | 1050 | 7d | Sr ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ (w) ^{a)} , Sr _{9,5} Cr(PO ₄) ₇ (v) |
| 125e | 1:0,8 | 136 | 70,5 | 12,5 | 1050 | 7d | Sr ₃ Cr ₃ (PO ₄) |
| 125f | 1:1,2 | 121,5 | 90,4 | 15,3 | 1050 | 7d | Sr ₃ Cr ₃ (PO ₄) |
| 125g | 1:1,4 | 90,6 | 90,1 | 15,1 | 1050 | 7d | Sr ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ (w), SrCr ₂ (PO ₄) ₂ (v) |
| 125h | 1:1,6 | 90 | 90,3 | 16,5 | 1050 | 7d | Sr ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ (m), SrCr ₂ (PO ₄) ₂ (m) |
| 125i | 1:1,8 | 90,3 | 11,8 | 18 | 1050 | 7d | Sr ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ (w), SrCr ₂ (PO ₄) ₂ (v) |

sw = sehr wenig, w = wenig, m = mittel, v = viel

^{a)} Kristalle an Glaswand in Ampullenspitze.

Tabelle 6.2 Synthese der Gleichgewichtsverbindungen ohne Zusatz von Iod mit einem leichten Überschuss (~2 bis 3 mg) an elementarem Chrom.

| Nr. | n(Sr) : n(Cr) | Einwaage / mg | | | Temperatur / °C | Dauer | Ergebnis nach Guinieraufnahmen |
|------|---------------|---|-------------------|-------|-----------------|-------|---|
| | | Sr ₃ (PO ₄) ₂ | CrPO ₄ | Cr | | | |
| 136a | 1:1 | 143,1 | 92,7 | 16,4 | 1000 | 4d | Sr ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ |
| 136b | 1:2 | 100 | 129,8 | 22,97 | 1000 | 4d | SrCr ₂ (PO ₄) ₂ |
| 136c | 9:1,5 | 150 | 16,2 | 2,9 | 1000 | 4d | Sr _{9,5} Cr(PO ₄) ₇ |
| 177b | 2:1 | 144,7 | 47,0 | 13,31 | 1000 | 4d | Sr ₂ Cr(PO ₄) ₂ |

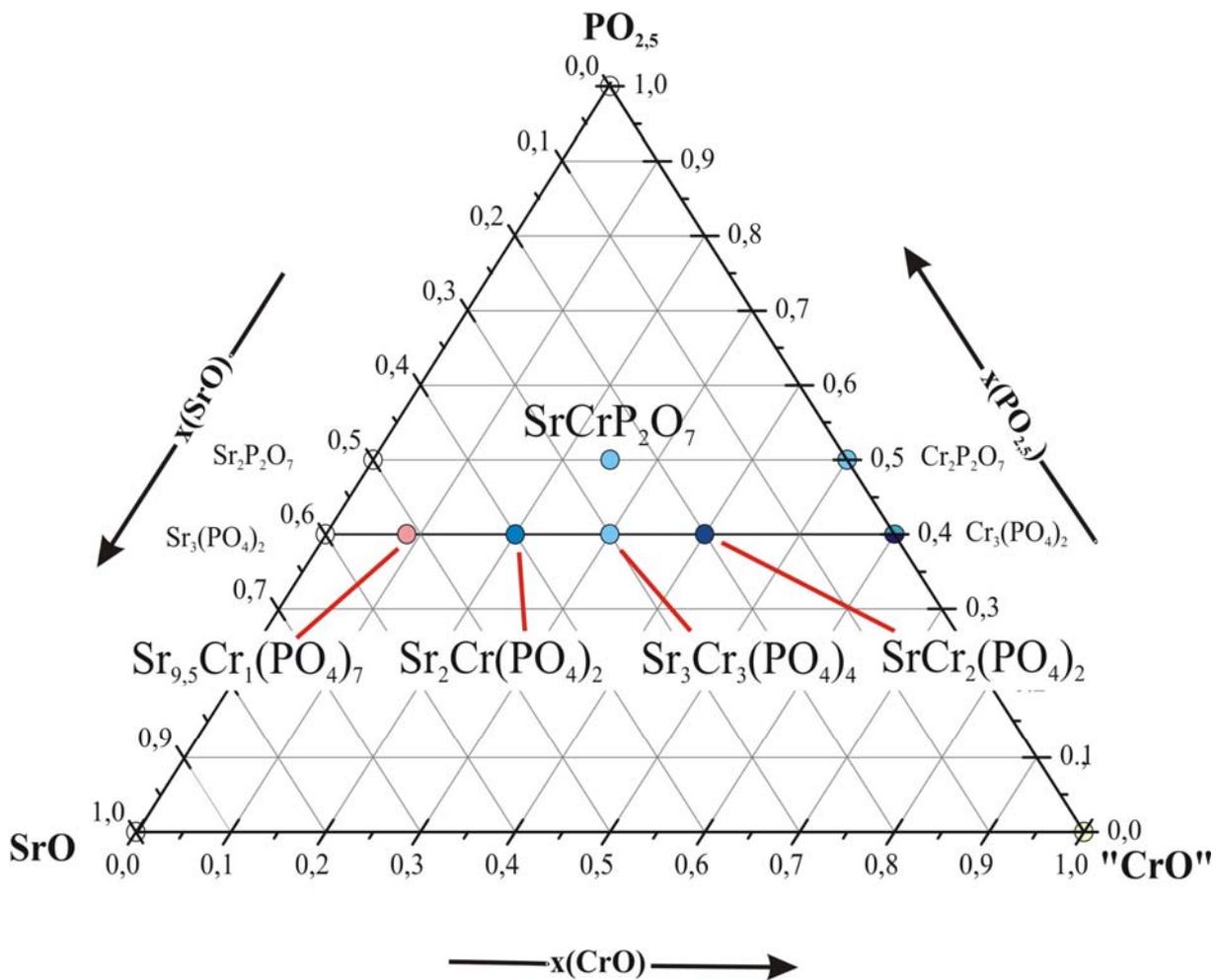
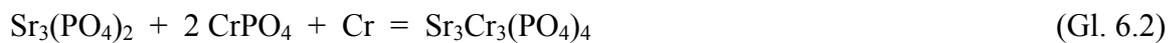


Abbildung 6.1 Dreistoffsystem SrO / „CrO“ / PO_{2,5}. Der quasi-binäre Schnitt Sr₃(PO₄)₂-Cr₃(PO₄)₂ im Subsolidus T < 1050°C.

Die bislang unbekanntes Strontium-chrom(II)-orthophosphate konnten phasenrein nach den Gleichungen 6.1-6.3 dargestellt werden. Identifiziert wurden die Phasen über Guinier-Aufnahmen (vgl. Anhang A, Abbildung 12.3-Abbildung 12.5).

Versuche, die gefundenen Verbindungen gezielt über chemischen Transport herzustellen blieben erfolglos. Bei entsprechenden Experimenten ergaben sich folgende Beobachtungen. Zum einen reicht die oxidierende Wirkung von Iod bei einem Einsatz von ca. 150-200 mg

Transportmittel aus, um den gesamten Bodenkörper von Cr²⁺ zu Cr³⁺ zu oxidieren. Es konnte zudem eine Phase beobachtet werden, deren Kristalle laut EDX-Analysen neben Strontium, Chrom, Phosphor und Sauerstoff auch Iodid enthielt. Zum anderen verhinderte die gute Transportierbarkeit von Cr₂P₂O₇ und dessen sehr hohe Stabilität die Bildung der gesuchten Phasen. Daher führten Versuche unter Einsatz von nur sehr wenig Transportmittel und einem Temperaturgradienten von 1050 nach 950 °C stets zu einer Zersetzung von Cr₃(PO₄)₂ in CrP, Cr₂O₃ und Cr₂P₂O₇. Letztere Verbindung wurde aus dem Quellbodenkörper heraustransportiert oder reagierte mit Sr₃(PO₄)₂ zu SrCrP₂O₇, welches nicht transportierte.



Zusätzlich zu den angestrebten Orthophosphaten des zweiwertigen Chroms entstanden in der ersten Versuchsreihe V120a-j mit SrCr^{II}₂Cr^{III}(PO₄)₃) (grün/gelb polarisierende Stäbchen) und Sr₃Cr^{II}₃Cr^{III}₂(PO₄)₆ (rot/violett polarisierende Stäbchen) zwei gemischvalente Strontiumchrom(II,III)-orthophosphate (vgl. Tabelle 6.1). Beide Verbindungen waren für die Zielsetzung dieser Arbeit von untergeordnetem Interesse und wurden deshalb nur strukturell charakterisiert (vgl. Abschnitt 6.10).

6.3 Einkristallstrukturuntersuchungen an SrCr₂(PO₄)₂, Sr₃Cr₃(PO₄)₄ und Sr₂Cr(PO₄)₂

Von allen drei Orthophosphaten wurden geeignete Einkristalle unter dem Polarisationsmikroskop ausgesucht und am κ -CCD (CAD-4, Fa. Enraf-Nonius) vermessen. Es wurden jeweils die „vollen Kugeln“ des reziproken Raums gemessen. Alle drei Datensätze wurden nach der „multi-scans“- Methode auf Absorption korrigiert [55].

Die Strukturösungen erfolgten mit dem Programm SHELXS-97 [89] im Programmpaket WinGX [88]. Über Direkte Methoden konnten so Startpunktlagen für die Strontium-, Chrom- und Phosphoratome ermittelt werden. Nach Lokalisierung der Sauerstoffatome aus sukzessiven Δ -Fourier-Synthesen wurden die Strukturen schließlich unter Berücksichtigung anisotroper Auslenkungsparameter mit SHELXL-97 [89] verfeinert. Versuche, die Strontium- und Chromlagen mischbesetzt zu verfeinern, lieferten in allen drei Fällen deutlich schlechtere Ergebnisse. Die Strukturmodelle konnten bis auf $R(F) = 0,030$ (SrCr₂(PO₄)₂), $R(F) = 0,037$ (Sr₃Cr₃(PO₄)₄) und $R(F) = 0,078$ (Sr₂Cr(PO₄)₂) verfeinert werden. Die maximale Restelektronendichten betragen $\Delta\rho = 1,23$ (1,43; 10,92) [e⁻/Å³] und befinden sich für die strontiumärmeren Verbindungen in der Nähe eines Strontiumatoms. Für Sr₂Cr(PO₄)₂ beobachtet man hohe Restelektronendichten in der Nähe der Lage Cr2. Auf Grund dessen und der schlechteren Restwerte für Sr₂Cr(PO₄)₂ wurde der Versuch unternommen, die Struktur in niedersymmetrischen Raumgruppen zu verfeinern. Es gelang jedoch weder die Struktur in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$, noch in der monoklinen Raumgruppen $P2_1/c$ zufriedenstellend zu verfeinern. Beide Raumgruppen sind maximale Untergruppen von $Pbca$. Auch Verfeinerungen unter Berücksichtigung der Zwillingsgesetze, welche sich aus den beim Symmetrieabstieg verlorenen Symmetrieelementen ergaben, führten zu keinem besseren Resultat. Die hohe Restelektronendichte in der Nähe von Cr2 blieb erhalten und der Restwert wich kaum von jenem ab, der bei der Verfeinerung in der Raumgruppe $Pbca$ erhalten wurde. Symmetrieanalysen mit den Programmen Platon [124] und KPLOT [125] führten unabhängig voneinander immer zur Raumgruppe $Pbca$. Auch Einführen einer Splitlage führte zu keiner nennenswerten Verbesserung. Daher muss, auch auf Grund des schlechten inneren Restwerts $R_{\text{int}} = 0,13$ davon ausgegangen werden, dass schlechte Kristallqualität für die Probleme bei der Verfeinerung verantwortlich ist.

Tabelle 6.3 SrCr₂(PO₄)₂, Sr₃Cr₃(PO₄)₄ und Sr₂Cr(PO₄)₂. Kristallographische Daten, Angaben zur Datensammlung sowie zur Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstrukturen.

| I. Kristallographische Daten | | | |
|--|---|--|--|
| Formel | SrCr₂(PO₄)₂ | Sr₃Cr₃(PO₄)₄ | Sr₂Cr(PO₄)₂ |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin | orthorombisch |
| Raumgruppe | <i>C2/m</i> | <i>C2/c</i> | <i>Pbca</i> |
| Gitterparameter (aus Pulverdaten) | <i>a</i> = 14,58(5) <i>b</i> = 10,6026(9) <i>c</i> = 8,7807(6) <i>β</i> = 91,00(4) | <i>a</i> = 18,174(2) <i>b</i> = 5,0137(6) <i>c</i> = 17,509(2) <i>β</i> = 117,52(1) | <i>a</i> = 10,7108(6) <i>b</i> = 9,2799(5) <i>c</i> = 21,2899(7) |
| Z; μ | 8; 9,93 mm ⁻¹ | 8; 13,91 mm ⁻¹ | 12; 17,395 mm ⁻¹ |
| V | 1357,68 | 1423,98 | 2116,1(2) |
| Dichte _{rön} | 3,225 g/cm ³ | 3,726 g/cm ³ | 3,928 g/cm ³ |
| Farbe | türkis | blau | blau/türkis |
| Kristallmorphologie | prismatisch | prismatisch | stäbchenförmig |
| Kristallgröße | 0,25; 0,5; 0,18 | 0,11; 0,102; 0,075 | 0,107; 0,043; 0,01 |
| Molgewicht / g/mol | 381,55 | 798,73 | 417,18 |
| F(000) | 1248,0 | 1496,0 | 2328,0 |
| II. Intensitätsmessungen | | | |
| Wellenlänge (MoK α), 0,71073 Å, Graphit Monochromator, κ -CCD Diffraktometer (Nonius) | | | |
| Temperatur / K | 293 | 293 | 293 |
| Meßbereich θ | 2,62-34,96 | 2,79-36,52 | 2,7-34,88 |
| Absorptionskorrektur [55] | multi-scans | multi-scans | multi-scans |
| Anzahl der Reflexe | | | |
| gemessen | 7145 | 14414 | 22852 |
| unabhängig | 2884 | 3344 | 4602 |
| R _{int} | 0,0447 | 0,0720 | 0,1244 |
| <i>h</i> _{min} ; <i>h</i> _{max} | -21 ; 23 | -29 ; 30 | -17 ; 17 |
| <i>k</i> _{min} ; <i>k</i> _{max} | -14 ; 16 | -8 ; 6 | -7 ; 14 |
| <i>l</i> _{min} ; <i>l</i> _{max} | -14 ; 14 | -23 ; 29 | -34 ; 29 |
| III. Verfeinerung | | | |
| benutzte Programme SHELXL-97 [89] und WinGX [88] | | | |
| Parameter | 120 | 121 | 179 |
| Gütefaktoren <i>R</i> (F) ^{a)} | <i>R</i> _I = 0,031 | <i>R</i> _I = 0,029 | <i>R</i> _I = 0,078 |
| <i>wR</i> (F ²) ^{b)} | <i>wR</i> ₂ = 0,086 | <i>wR</i> ₂ = 0,066 | <i>wR</i> ₂ = 0,195 |
| Wichtungsschema | <i>A</i> = 0,0432, <i>B</i> = 0,0 | <i>A</i> = 0,0232, <i>B</i> = 0,0 | <i>A</i> = 0,1036, <i>B</i> = 0,0 |
| Goof | 0,840 | 1,046 | 0,980 |
| Restelektronendichte e ⁻ /Å ³ | 1,4; -1,306 (Sr) | 2,875; -1,412 (Sr) | 10,917, -4,060 (Cr) |

^{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 6.4 SrCr₂(PO₄)₂. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter.

| Atom | Position | x | y | z | U _{eq} [Å ²] ^{a)} |
|------|----------|-------------|-------------|------------|---|
| Sr1 | 4e | 0 | 0,11955(3) | 1/4 | 0,01058(8) |
| Sr2 | 4e | 0 | -0,26363(3) | 1/4 | 0,01177(8) |
| Cr1 | 8f | 0,12877(2) | 0,38504(3) | 0,09275(4) | 0,00940(8) |
| Cr2 | 8f | -0,26167(2) | 0,13239(3) | 0,24083(4) | 0,01054(9) |
| P1 | 8f | -0,09640(4) | 0,36176(5) | 0,06708(6) | 0,0085(1) |
| P2 | 8f | -0,16086(4) | -0,10872(5) | 0,06520(6) | 0,0077(1) |
| O1 | 8f | -0,0980(1) | -0,4959(2) | 0,0940(2) | 0,0134(3) |
| O2 | 8f | 0,1590(1) | 0,0965(2) | 0,1089(2) | 0,0116(3) |
| O3 | 8f | 0,2559(1) | 0,4660(2) | 0,1257(2) | 0,0109(3) |
| O4 | 8f | 0,0027(1) | 0,3092(2) | 0,0632(2) | 0,0119(3) |
| O5 | 8f | -0,1718(1) | -0,2490(2) | 0,1101(2) | 0,0108(3) |
| O6 | 8f | -0,1439(1) | 0,2938(2) | 0,1984(2) | 0,0116(3) |
| O7 | 8f | 0,1374(1) | -0,3272(2) | 0,0894(2) | 0,0145(3) |
| O8 | 8f | -0,0706(1) | -0,0626(2) | 0,1332(2) | 0,0128(3) |

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

Tabelle 6.5 Sr₃Cr₃(PO₄)₄. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter.

| Atom | Position | x | y | z | U _{eq} [Å ²] ^{a)} |
|------|----------|-------------|------------|--------------|---|
| Sr1 | 4e | 0 | 0,27627(8) | 1/4 | 0,0125(1) |
| Sr2 | 8f | 0,15149(6) | 0,30302(5) | 0,139439(18) | 0,00973(9) |
| Cr1 | 8f | 0,10165(3) | 0,25613(9) | 0,46992(3) | 0,0091(1) |
| Cr2 | 4c | 1/4 | 1/4 | 0 | 0,0107 (4). |
| P1 | 8f | 0,01629(5) | -0,2062(4) | 0,10267(5) | 0,0085(5) |
| P2 | 8f | 0,22042(4) | 0,2550(4) | 0,37746(5) | 0,0068(4) |
| O1 | 8f | 0,06752(14) | 0,2948(4) | -0,0313(6) | 0,0162(5) |
| O2 | 8f | 0,2165(1) | 0,5699(4) | 0,0489(3) | 0,0087(4) |
| O3 | 8f | 0,0103(2) | 0,0987(4) | 0,1188(4) | 0,0119(4) |
| O4 | 8f | 0,1359(3) | 0,2206(4) | 0,3750(5) | 0,0128(4) |
| O5 | 8f | 0,2191(3) | 0,1741(4) | 0,2943(4) | 0,0132(4) |
| O6 | 8f | 0,0859(4) | 0,7691(4) | 0,0760(6) | 0,0146(4) |
| O7 | 8f | 0,2477(2) | 0,0428(4) | 0,0967(4) | 0,0115(4) |
| O8 | 8f | 0,0440(5) | 0,6347(5) | 0,1847(5) | 0,0214(5) |

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

Unter dem Polarisationsmikroskop waren bei den hauchdünnen, plättchenförmigen, leicht spaltbaren Kristallen von Sr₂Cr(PO₄)₂ häufig hell- und dunkelblaue Domänen zu erkennen. Das Phosphat bildet unter den gewählten Reaktionsbedingungen immer stark verwachsene Kristallaggregate. Es konnte jedoch kein geeigneterer Syntheseweg gefunden werden. Trotz des unbefriedigenden R-Werts beschreibt das Modell die Struktur von Sr₂Cr(PO₄)₂ sicher ausreichend gut für eine kristallchemische Diskussion. Weitere Einzelheiten zu den kristallographischen Daten, den Messungen und den Strukturverfeinerungen sind in Tabelle 6.3 zusammengestellt. Lageparameter und anisotrope Auslenkungsparameter für die drei Substanzen geben die Tabelle 6.4 bis 6.7 und die Tabelle 15.1 bis 15.3 (Anhang D) wieder.

Tabelle 6.6 Sr₂Cr(PO₄)₂. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter.

| Atom | Position | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | U _{eq} [Å ²] ^{a)} |
|------|------------|------------|------------|------------|---|
| Sr1 | 8 <i>c</i> | 0,61933(6) | 0,40566(7) | 0,15492(3) | 0,0129(1) |
| Sr2 | 8 <i>c</i> | 0,13287(6) | 0,09338(7) | 0,03294(3) | 0,0162(2) |
| Sr3 | 8 <i>c</i> | 0,10788(6) | 0,43431(7) | 0,15612(3) | 0,0138(1) |
| Cr1 | 8 <i>c</i> | 0,38265(9) | 0,2543(1) | 0,24986(4) | 0,0090(2) |
| Cr2 | 4 <i>b</i> | 1/2 | 0 | 0 | 0,0185(4) |
| P1 | 8 <i>c</i> | 0,6484(2) | 0,0849(2) | 0,27654(8) | 0,0156(4) |
| P2 | 8 <i>c</i> | 0,3803(1) | 0,2520(2) | 0,08849(7) | 0,0077(3) |
| P3 | 8 <i>c</i> | 0,3644(2) | 0,2564(2) | 0,41142(7) | 0,0087(3) |
| O1 | 8 <i>c</i> | 0,3903(5) | 0,0996(6) | 0,4245(2) | 0,025(1) |
| O2 | 8 <i>c</i> | 0,3539(5) | 0,2887(7) | 0,3398(2) | 0,036(2) |
| O3 | 8 <i>c</i> | 0,3812(4) | 0,0981(5) | 0,0596(2) | 0,014(1) |
| O4 | 8 <i>c</i> | 0,6047(5) | 0,2363(5) | 0,2591(2) | 0,023(1) |
| O5 | 8 <i>c</i> | 0,6575(5) | 0,0654(6) | 0,3470(2) | 0,027(1) |
| O6 | 8 <i>c</i> | 0,7800(5) | 0,0605(6) | 0,2473(2) | 0,023(1) |
| O7 | 8 <i>c</i> | 0,4221(5) | 0,2260(5) | 0,1581(2) | 0,019(1) |
| O8 | 8 <i>c</i> | 0,5548(5) | -0,0268(6) | 0,2503(2) | 0,023(1) |
| O9 | 8 <i>c</i> | 0,4784(4) | 0,3438(5) | 0,4345(2) | 0,015(1) |
| O10 | 8 <i>c</i> | 0,4789(4) | 0,3462(5) | 0,0596(2) | 0,015(1) |
| O11 | 8 <i>c</i> | 0,2452(4) | 0,3111(6) | 0,4390(2) | 0,019(1) |
| O12 | 8 <i>c</i> | 0,2528(4) | 0,3162(5) | 0,0800(2) | 0,018(1) |

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

6.4 Indizierung der Pulverdiffraktogramme

An Hand der Strukturmodelle der drei Verbindungen wurden mit dem Programm Lazy Pulverix [43] im Programmpaket WinGX [88] Strichdiagramme simuliert (Diffraktogramm und Simulation siehe Anhang A, Abbildung 12.3 bis Abbildung 12.5). Deren Indizierung wurde anschließend zur Verfeinerung der Gitterkonstanten mit dem Programm SOS übernommen. Für SrCr₂(PO₄)₂ ([Sr₃Cr₃(PO₄)₄], {Sr₂Cr(PO₄)₂}), wurden die Gitterkonstanten $a = 14,623(1)$ [(18,175(2)), (10,706(1))] Å, $b = 10,630(1)$ ([5,0130(4)], {9,3724(7)}) Å, $c = 8,7973(7)$ ([17,509(2)], {21,284(1)}) Å, $\beta = 91,005(9)$ ([117,51(1)], {90}) ° und $V = 1367,3(2)$ ([1414,9(2)], {2113,2(3)}) Å³ bestimmt. Im Anhang C sind die Ergebnisse der Indizierungen tabellarisch (vgl. Anhang C, Tabellen 14.2-14.4) aufgelistet. Die Indizierung aller Reflexe war nicht möglich, da im jeweiligen Guinierdiagramm viele der Reflexe sehr nahe beieinander lagen und nicht gut aufgelöst waren. Die höchste Intensität eines nicht im gemessenen Pulverdiffraktogramm wiedergefundenen Reflexes beträgt 17 ([25], {15}) Einheiten (Intensität normiert auf 1000). Das simulierte Diffraktogramm enthielt im Bereich von 0-130° in 4θ insgesamt 277 ([305], {484}) mögliche Reflexe, hiervon wurden 78 ([61], {51}) zur Gitterkonstantenbestimmung verwendet.

6.5 Die Kristallstruktur von SrCr₂(PO₄)₂

SrCr₂(PO₄)₂ kristallisiert in der monoklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe *C* 2/*m*. In der Struktur gibt es zwei kristallographisch unabhängige Chrom(II)-Lagen. Davon ist eine quadratisch-pyramidal und die andere verzerrt oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben. Die Polyeder zeigen die für Cr²⁺ typische [4+*n*]-Koordination, mit vier relativ kurzen Abständen in einer Ebene $\bar{d}_{eq} \approx 2,04 \text{ \AA}$ und *n* längeren in der nächsten Umgebung.

Dabei ist beim Polyeder [Cr1O₅] der Abstand zum fünften Sauerstoffatom mit $d_{aq}(\text{Cr1-O5}) = 2,39 \text{ \AA}$ kürzer als die jeweils elongierten Abstände zu den zwei Sauerstoffatomen, welche an Cr2 koordinieren ($d_{ax}(\text{Cr2-O3}) = 2,46 \text{ \AA}$; $d_{ax}(\text{Cr2-O1}) = 2,87 \text{ \AA}$) (vgl. Abbildung 6.2 a)). Es stellt sich die Frage, inwieweit das letzte Sauerstoffatom am Cr2 mit dem besonders langen Bindungsabstand noch zur Koordinationssphäre beiträgt. Als Kriterium zur Auswahl der Koordinationssphäre wurde zunächst der nächste Kation-Chrom(II)-Abstand als obere Abstandsgrenze ausgewählt. Zusätzlich wurden nach O'KEEFFE und BRESE [64] die Valenzsummen bestimmt. Diese weichen dabei ein wenig nach unten von der Gesamtvalenz (d.h. Ladung ohne Vorzeichen) ab (vgl. Tabelle 6.7). Man muss also davon ausgehen, dass auch noch weitere Sauerstoffliganden geringfügige zusätzliche Bindungsanteile beisteuern, diese jedoch vernachlässigbar gering sind. Der Einfluss weit entfernter Liganden auf das spektroskopische Verhalten soll in Kapitel 7 durch AOM-Anpassungen überprüft werden.

Tabelle 6.7 Interatomare Abstände d_{ij} [Å] und Valenzen v_{ij} nach O'KEEFFE und BRESE [64] für die Polyeder [CrO_x] in den Phosphaten SrCr₂(PO₄)₂, Sr₃Cr₃(PO₄)₄ und Sr₂Cr(PO₄)₂.

| SrCr ₂ (PO ₄) ₂ | | | | | Sr ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ | | | | | Sr ₂ Cr(PO ₄) ₂ | | | | | |
|---|-------------|----------|-------------|----------|---|----------|-------------|----------|-------------|---|-------------|----------|-------------|----------|-------------|
| Cr1 | | Cr2 | | | Cr1 | | Cr2 | | | Cr1 | | Cr2 | | | |
| d_{ij} | $v_{ij}^a)$ | d_{ij} | $v_{ij}^a)$ | d_{ij} | $v_{ij}^a)$ | d_{ij} | $v_{ij}^a)$ | d_{ij} | $v_{ij}^a)$ | d_{ij} | $v_{ij}^a)$ | d_{ij} | $v_{ij}^a)$ | d_{ij} | $v_{ij}^a)$ |
| O1 | 2,06 | 0,41 | 2,87 | 0,05 | O1 | 2,03 | 0,44 (x2) | 2,1 | 0,37 | O2 | 1,98 | 0,51 | | | |
| O2 | 2,06 | 0,41 | 2,05 | 0,42 | O2 | | | 2,03 | 0,44 | O3 | | | 2,01 (x2) | 0,47 | |
| O3 | 2,08 | 0,39 | 2,46 | 0,14 | O3 | 2,00 | 0,48 (x2) | 2,96 | 0,04 | O4 | 2,03 | 0,44 | | | |
| O4 | | | 2,01 | 0,47 | O5 | | | 2,01 | 0,47 | O5 | 2,11 | 0,36 | | | |
| O5 | 2,39 | 0,17 | 2,07 | 0,40 | O6 | | | 2,06 | 0,41 | O7 | 2,4 | 0,16 | | | |
| O6 | 2,02 | 0,46 | | | O7 | 3,10 | 0,02 (x2) | 2,33 | 0,2 | O7 | 2,99 | 0,03 | | | |
| O7 | | | 2,01 | 0,47 | | | | | | O9 | | | 2,02 (x2) | 0,46 | |
| | | | | | | | | | | O10 | 2,14 | 0,33 | | | |
| $\sum v_{ij}$ | 1,83 | | 1,95 | | $\sum v_{ij}$ | 1,88 | | 1,93 | | $\sum v_{ij}$ | 2,03 | | 1,86 | | |

^{a)} $v_{ij} = e^{\frac{R_{ij}-d_{ij}}{b}}$ mit $b = 0,37$ und dem Bindungvalenz-Parameter $R_{Cr-O} = 1,73$

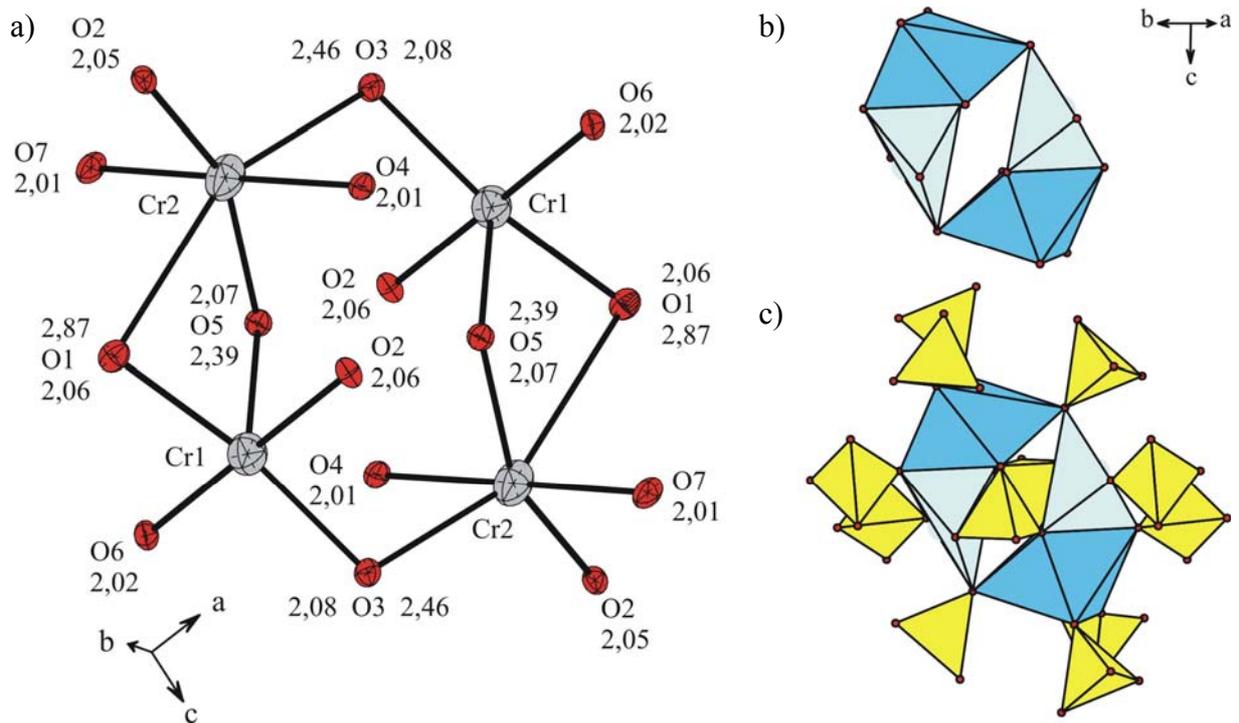


Abbildung 6.2 ORTEP-Darstellung der Cr^{2+} -Koordinationspolyeder und deren Verknüpfung untereinander (a). Strukturelement aus jeweils zwei $[\text{Cr1O}_5]$ -Polyedern (hellblau) und zwei $[\text{Cr2O}_6]$ -Polyedern (türkis) (b). Strukturelement mit $[\text{PO}_4]$ -Einheiten (gelb) (c).

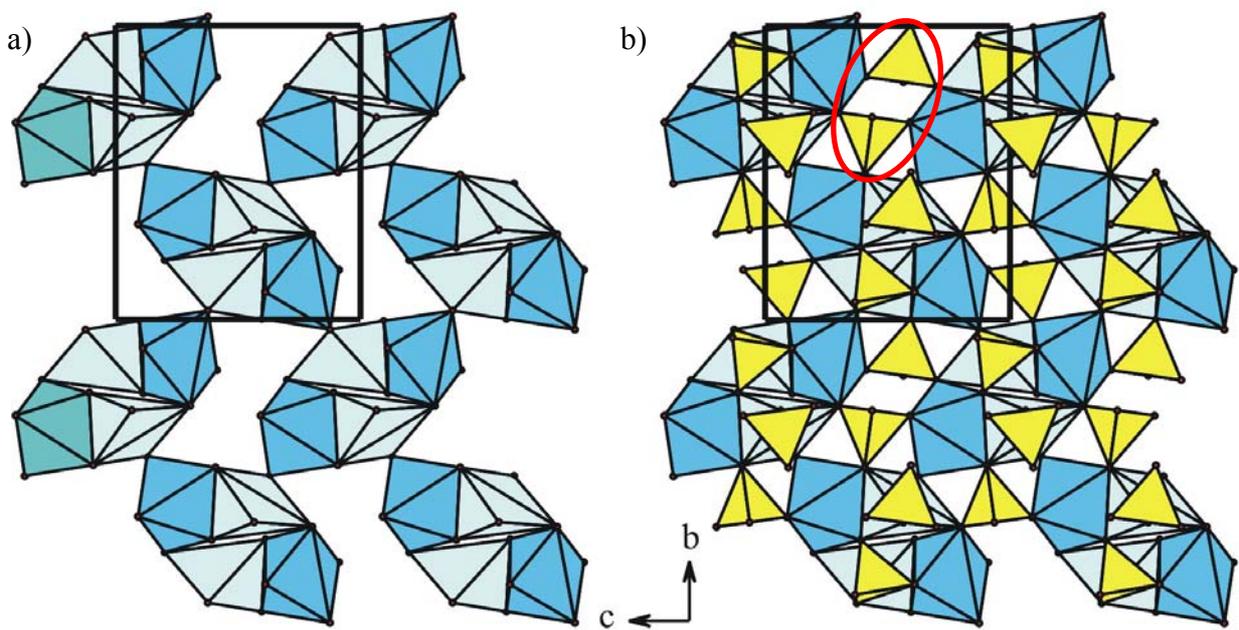


Abbildung 6.3 Projektion der Kristallstruktur von $\text{SrCr}_2(\text{PO}_4)_2$ auf die bc -Ebene. a) Darstellung ohne Phosphatgruppen, b) Darstellung mit Phosphatgruppen. Polyeder $[\text{Cr1O}_5]$ hellblau, Polyeder $[\text{Cr2O}_6]$ türkis.

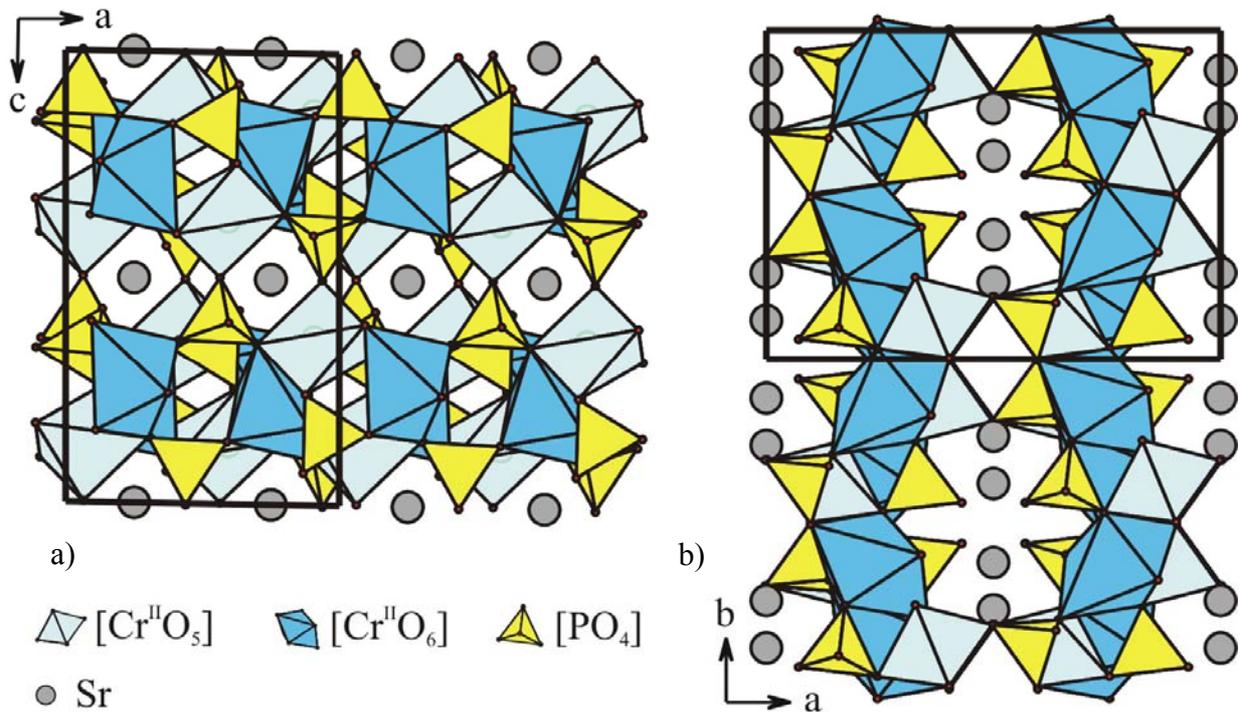


Abbildung 6.4 Projektion der Kristallstruktur von SrCr₂(PO₄)₂ auf die *ac*-Ebene (a) und die *ab*-Ebene (b).

Jeweils ein [Cr1O₅]- und ein [Cr2O₆]-Polyeder bilden über eine „lange“ Kante verknüpfte Einheiten [Cr1Cr2O₉], welche wiederum mit einem weiteren Dimer über zwei Ecken verknüpft ein Tetramer [Cr₂Cr₂O₁₆] bilden. Abbildung 6.2 a) stellt eine solche Einheit als ORTEP-Plot dar. In Abbildung 6.2 b) und c) ist das Strukturelement einmal ohne Phosphatgruppen und einmal mit Phosphatgruppen in Polyederdarstellung gezeigt. Das Strukturelement selber ist in Schichten entlang [010] gestapelt, wobei die zweite Schicht gegenüber der ersten jeweils um 180° verdreht ist. Zusätzlich sind die Elemente über vierfache Eckenverknüpfung miteinander verknüpft und bilden somit Schichten entlang [011]. (vgl. Abbildung 6.3 a)). Die Strukturelemente einer Schicht sind nicht untereinander verknüpft, werden jedoch über Phosphatgruppen verbrückt (vgl. roter Kreis Abbildung 6.3 b)).

Zwischen den Ebenen aus Chrom-Sauerstoff-Polyedern sind Sr1 und Sr2 lokalisiert. Die Koordinationszahlen betragen K.Z.(Sr1) = 8 und K.Z.(Sr2) = 10 mit Abständen von $d_{\min}(\text{Sr-O}) = 2,41 \text{ \AA}$ bis $d_{\max}(\text{Sr-O}) = 3,15 \text{ \AA}$. Dabei ist der mittlere Abstand der Sauerstoffatome zu Sr1 mit $\bar{d} = 2,62 \text{ \AA}$ leicht kürzer als der zu Sr2 mit $\bar{d} = 2,77 \text{ \AA}$. In Abbildung 6.4 a) und b) sind Projektionen der Struktur zum einen auf die *ac*-Ebene und zum anderen auf die *ab*-Ebene aufgeführt. Die bereits beschriebenen Schichten sind aus Chrom-Polyedern aufgebaut und über Phosphatgruppen verknüpft. Dadurch entstehen zwischen den Ebenen Hohlräume, in denen die Strontiumionen Platz finden. Somit lässt sich die Struktur durch ein aufgelockertes

dreidimensionales Netzwerk aus Phosphat- und Chrom(II)-O_x-Polyedern beschreiben, in dessen Lücken die Strontiumatome sitzen. Tabelle 6.8 enthält die Abstände innerhalb der Chrom-Sauerstoff -Polyeder und der Phosphattetraeder.

Tabelle 6.8 SrCr₂(PO₄)₂. Interatomare Abstände / Å in den Polyedern [SrO_x], [CrO₆] und [PO₄].

| [Sr1O₆] | | [Sr2O₁₀] | | [Cr1O₆] | |
|---------------------------|----------|----------------------------|----------|---------------------------|----------|
| Sr-O8 | 2,415(7) | Sr-O7 | 2,567(7) | Cr-O4 | 2,023(5) |
| Sr-O8 ⁱ | 2,415(7) | Sr-O7 ⁱ | 2,567(7) | Cr-O3 | 2,065(6) |
| Sr-O4 ⁱ | 2,601(7) | Sr-O8 ⁱ | 2,578(7) | Cr-O1 ⁱⁱ | 2,065(6) |
| Sr-O4 | 2,601(7) | Sr-O8 | 2,578(7) | Cr-O6 ⁱ | 2,085(6) |
| Sr-O2 ⁱ | 2,667(7) | Sr-O5 | 2,783(5) | Cr-O5 ⁱⁱ | 2,389(7) |
| Sr-O2 | 2,667(7) | Sr-O5 ⁱ | 2,783(5) | | |
| Sr-O6 ⁱ | 2,834(6) | Sr-O4 ⁱⁱ | 2,797(6) | | |
| Sr-O6 | 2,834(6) | Sr-O4 ⁱⁱⁱ | 2,797(6) | | |
| | | Sr-O1 | 3,156(6) | | |
| | | Sr-O1 ⁱ | 3,156(6) | | |

| [Cr2O6] | | [P1O₄] | | [P2O₄] | |
|---------------------|----------|--------------------------|----------|--------------------------|----------|
| Cr-O7 ^{iv} | 2,015(5) | P-O1 ^{vii} | 1,531(7) | P-O8 | 1,520(6) |
| Cr-O2 ⁱ | 2,018(6) | P-O7 ⁱⁱ | 1,537(5) | P-O2 ⁱⁱ | 1,537(7) |
| Cr-O3 ^v | 2,055(7) | P-O6 | 1,539(6) | P-O5 | 1,552(7) |
| Cr-O5 ^{vi} | 2,072(6) | P-O4 | 1,554(6) | P-O3 ^v | 1,555(6) |
| Cr-O6 | 2,463(3) | | | | |
| Cr-O1 | 2,878(1) | | | | |

⁽ⁱ⁾-x, y, 0.5-z; ⁽ⁱⁱ⁾-x, -y, -z; ⁽ⁱⁱⁱ⁾x, -y, 0.5+z; ^(iv)-0.5+x, 0.5+y, z; ^(v)-0.5+x, -0.5+y, z; ^(vi)-0.5-x, 0.5+y, 0.5-z; ^(vii)x, 1+y, z.

6.6 Die Kristallstruktur von Sr₃Cr₃(PO₄)₄

Sr₃Cr₃(PO₄)₄ kristallisiert in der Raumgruppe *C2/m* mit den Gitterparametern $a = 18,175(2)$ Å, $b = 5,0130(4)$ Å, $c = 17,509(2)$ Å, $\beta = 117,51(1)^\circ$ und $V = 1414,9(2)$ Å³ und gehört, wie die Orthophosphate Ca₃Cr₃(PO₄)₄ und Ca₂Cr₄(PO₄)₄ zur Strukturfamilie von Ca₃Cu₃(PO₄)₄ [126]. Die Struktur enthält zwei unterschiedliche Polyeder [Cr^{II}O_n], von denen einer eine gestreckt oktaedrische Struktur aufweist und der andere eine pentagonal bipyramidale Koordination. Für die Polyeder aus [4+n] Sauerstoffatomen um die Chromatome ergeben sich die mittleren Abständen $\bar{d}(\text{Cr1-O}_{\text{eq}}) = 2,03$ Å und $\bar{d}(\text{Cr2-O}_{\text{eq}}) = 2,05$ Å. Für die weiter entfernten Sauerstoffatome weisen beide Polyeder Abstände im Bereich von $2,33 \leq \bar{d}(\text{Cr-O}) \leq 3,12$ Å auf (vgl. Abbildung 6.6a). Die Gesamtvalenzen weichen mit $\sum v_{\text{Cr1-O}} = 1,88$ und $\sum v_{\text{Cr2-O}} = 1,93$ nur geringfügig vom theoretischen Wert $\sum v_{\text{Cr-O}} = 2$ ab. Die Struktur von Sr₃Cr₃(PO₄)₄ wird aus parallel zueinander verlaufenden „kovalenten Schichten“ bestehend aus Polyedern [CrO_n] und Phosphatgruppen aufgebaut. Zwischen diesen Schichten sind die Strontiumatome lokalisiert. Es liegen zwei kristallographisch voneinander unabhängige Strontiumlagen vor, wobei Sr1 von sechs Sauerstoffatomen ($2,44\text{Å} \leq d(\text{Sr-O}) \leq 2,57$ Å; $\bar{d} = 2,49$ Å) und Sr2 von neun Sauerstoffatomen ($2,49\text{Å} \leq d(\text{Sr-O}) \leq 2,95\text{Å}$; $\bar{d} = 2,71$ Å) umgeben ist (vgl. Abbildung 6.5 a)). Interatomare Abstände und Winkel sind in Tabelle 6.9 zusammengestellt.

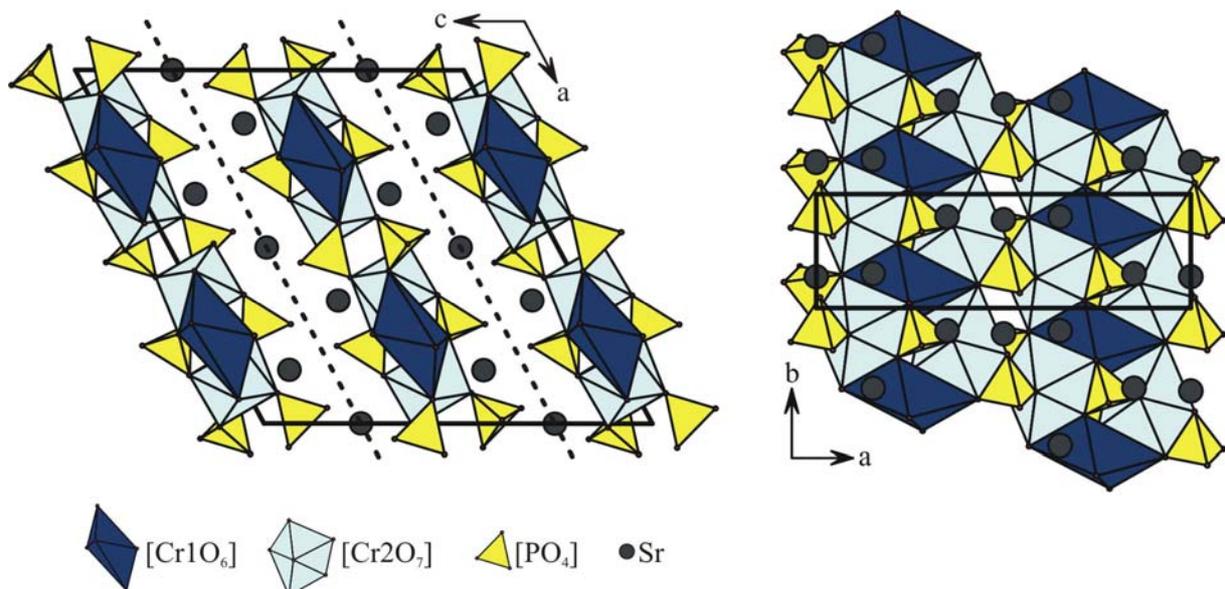


Abbildung 6.5 Projektion der Kristallstruktur von Sr₃Cr₃(PO₄)₄ auf die *ac*-Ebene (a) und die *ab*-Ebene (b).

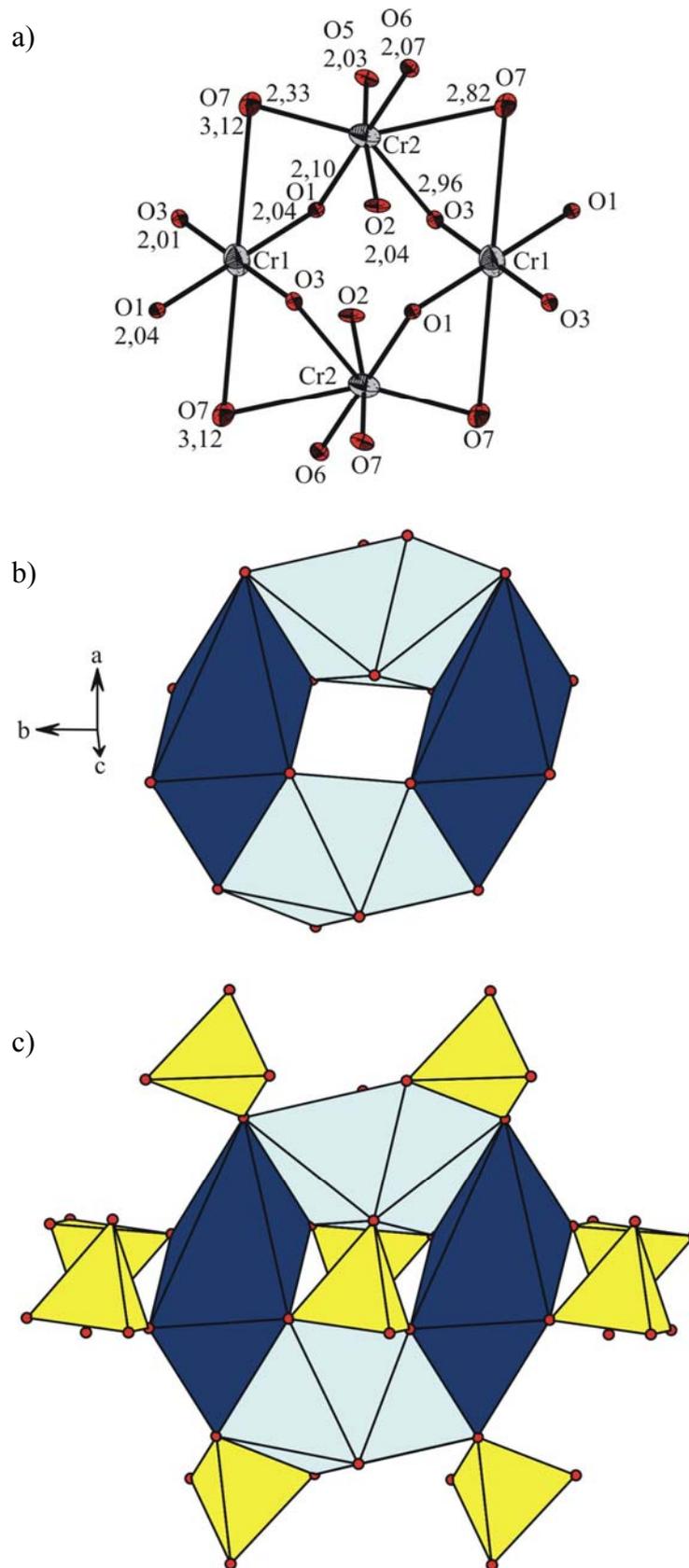


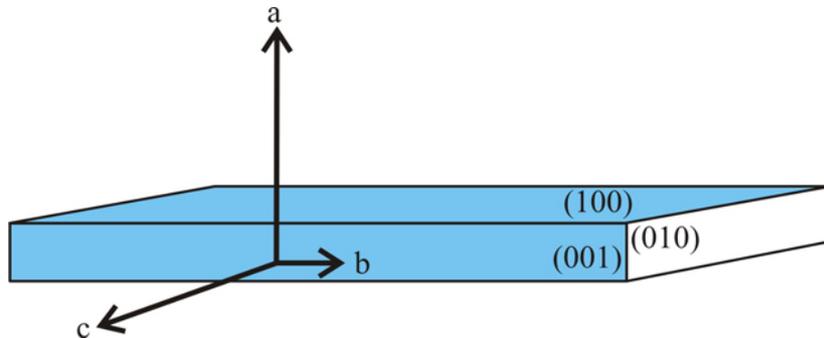
Abbildung 6.6 a) ORTEP-Darstellung der Koordinationspolyeder $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_n]$ und deren Verknüpfung. Ellipsoide mit 99% Wahrscheinlichkeit. b) Polyeder-Darstellung in $\text{Sr}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$; Polyeder $[\text{Cr1O}_6]$ dunkelblau, Polyeder $[\text{Cr2O}_7]$ türkis. c) Polyeder-Darstellung mit benachbarten Phosphatgruppen (gelb).

Tabelle 6.9 Sr₃Cr₃(PO₄)₄: Interatomare Abstände / Å in den Polyedern [SrO_x], [CrO₆], [CrO₇] und [PO₄] im.

| [Sr1O ₆] | | [Sr2O ₁₀] | | [Cr1O ₆] | |
|----------------------|----------|-----------------------|----------|----------------------|----------|
| Sr-O4 ⁱ | 2,446(2) | Sr-O5 | 2,491(2) | Cr-O7 ^v | 2,003(2) |
| Sr-O4 | 2,446(2) | Sr-O7 | 2,556(2) | Cr-O7 | 2,003(2) |
| Sr-O8 ⁱ | 2,454(2) | Sr-O6 | 2,625(2) | Cr-O2 | 2,038(2) |
| Sr-O8 | 2,454(2) | Sr-O3 | 2,627(2) | Cr-O2 | 2,038(2) |
| Sr-O3 | 2,550(2) | Sr-O1 | 2,656(2) | Cr-O1 | 3,109(6) |
| Sr-O3 ⁱ | 2,550(2) | Sr-O2 | 2,726(2) | Cr-O1 | 3,109(6) |
| | | Sr-O5 ⁱⁱ | 2,796(2) | | |
| | | Sr-O6 ⁱⁱⁱ | 2,931(2) | | |
| | | Sr-O8 | 2,939(3) | | |

| [Cr2O ₇] | | [P1O ₄] | | [P2O ₄] | |
|----------------------|----------|---------------------|----------|---------------------|----------|
| Cr-O6 ^{iv} | 2,010(2) | P-O8 ⁱⁱⁱ | 1,511(2) | P-O5 | 1,500(2) |
| Cr-O4 | 2,034(2) | P-O1 ^{vi} | 1,523(2) | P-O4 | 1,525(2) |
| Cr-O3 ⁱ | 2,064(2) | P-O6 ⁱⁱⁱ | 1,543(2) | P-O7 ⁱⁱ | 1,542(2) |
| Cr-O2 ^{iv} | 2,090(2) | P-O3 | 1,567(2) | P-O2 ^{vii} | 1,572(2) |
| Cr-O1 ^{iv} | 2,333(2) | | | | |
| Cr-O1 | 2,828(5) | | | | |
| Cr-O7 | 2,963(5) | | | | |

⁽ⁱ⁾-x, y, 0.5-z; ⁽ⁱⁱ⁾0.5-x, 0.5+y, 0.5-z; ⁽ⁱⁱⁱ⁾x, -1+y, z; ^(iv)x, 1-y, 0.5+z; ^(v)0.5-x, 0.5-y, -z; ^(vi)-x, -y, -z; ^(vii)0.5-x.

**Abbildung 6.7** Schematische Darstellung des Habitus eines Kristalls von Sr₃Cr₃(PO₄)₄.

Sr₃Cr₃(PO₄)₄ scheidet sich unter den gewählten Synthesebedingungen in Form stäbchenförmiger Kristalle ab. Die bevorzugte Wachstumsrichtung konnte an Hand einer Indizierung entlang [010] festgelegt werden. Dies entspricht der Orientierung der Stränge aus Polyedern [Cr^{II}O₆]. Weiterhin ist die (100)-Ebene bei den Kristallen deutlich ausgeprägter als die (001)-Ebene. Parallel zu den Schichten wachsen die Kristalle demnach deutlich schneller als senkrecht dazu.

6.7 Die Kristallstruktur von Sr₂Cr(PO₄)₂

Sr₂Cr(PO₄)₂ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit den Gitterparametern $a = 10,706(1) \text{ \AA}$, $b = 9,3724(7) \text{ \AA}$, $c = 21,284(1) \text{ \AA}$. Die Struktur enthält zwei deutlich unterschiedliche Koordinationspolyeder: quadratisch-planare Einheiten [Cr^{II}O₄] ($2,01 \text{ \AA} \leq d(\text{Cr2-O}) \leq 2,02 \text{ \AA}$) und gestreckt oktaedrische Einheiten [Cr^{II}O₆] ($1,98 \leq d(\text{Cr1-O}) \leq 2,99 \text{ \AA}$) (vgl. Abbildung 6.8). Für beide Polyeder wurden die Valenzesummen nach O'KEEFFE und BRESE bestimmt (vgl. Tabelle 6.7). Der berechnete Wert von $\sum v(\text{Cr2-O}) = 1,86$ weicht von dem theoretischen ($\sum v(\text{Cr-O}) = 2$) für Cr2 nach unten ab. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da das quadratisch-planar umgebene Chrom(II)-Ion Abstände $d(\text{Cr2-O}_{\text{eq}}) \geq 2,00 \text{ \AA}$ aufweist. Normalerweise würde man weitere Sauerstoffatome in einem Abstandsbereich von $2,3 \text{ \AA} \leq d(\text{Cr-O}_{\text{ax}}) \leq 3,1 \text{ \AA}$ erwarten. Die Abstände zu weiteren Sauerstoffatomen liegen mit Werten $\geq 3,5 \text{ \AA}$ weit über dem ersten Kation-Chrom-Abstand. Es ist daher nicht sinnvoll, diese bei der Festlegung der Koordinationssphäre zu berücksichtigen. Gründe für die Abweichung der Lage Cr1 von dem sonst üblichen Bindungsverhalten für Cr²⁺ (vgl. Planquadrate [CrO₄] in ACr^{II}Si₄O₁₀ mit $A = \text{Mg}, \text{Ca}$ [19, 20] und $\alpha\text{-Ba}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ (Abschnitt 8.6)) können für diese Verbindung in einem nicht optimal verfeinerten Strukturmodell gesucht werden. Die drei Strontiumlagen der Struktur weisen Abstände $d(\text{Sr-O})$ zwischen $2,48 \text{ \AA} \leq d(\text{Sr-O}) \leq 3,04$ und Koordinationszahlen zwischen 8 und 10 (K.Z.(Sr1) = 8; K.Z.(Sr2) = 10; K.Z.(Sr3) = 9) auf (vgl. Tabelle 6.10).

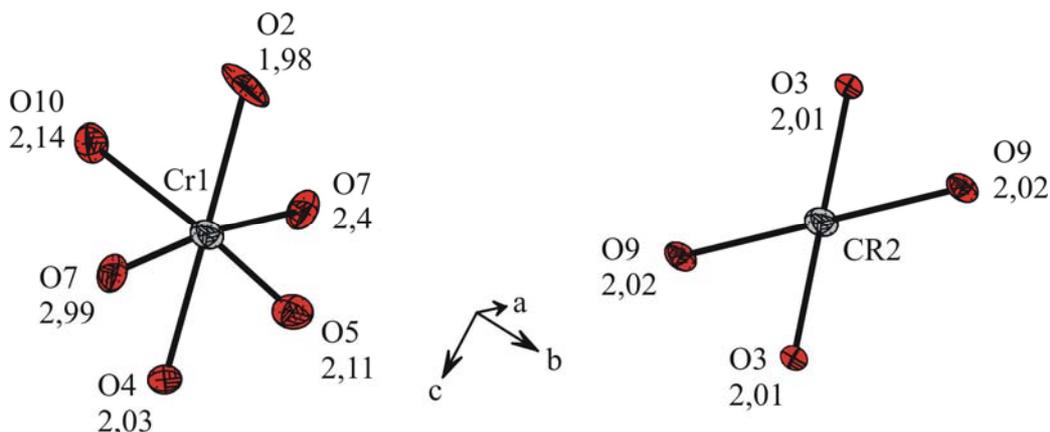


Abbildung 6.8 Sr₂Cr(PO₄)₂. [Cr1O₆] und [Cr2O₄] in ORTEP-Darstellung; Ellipsoide mit 99% Wahrscheinlichkeit.

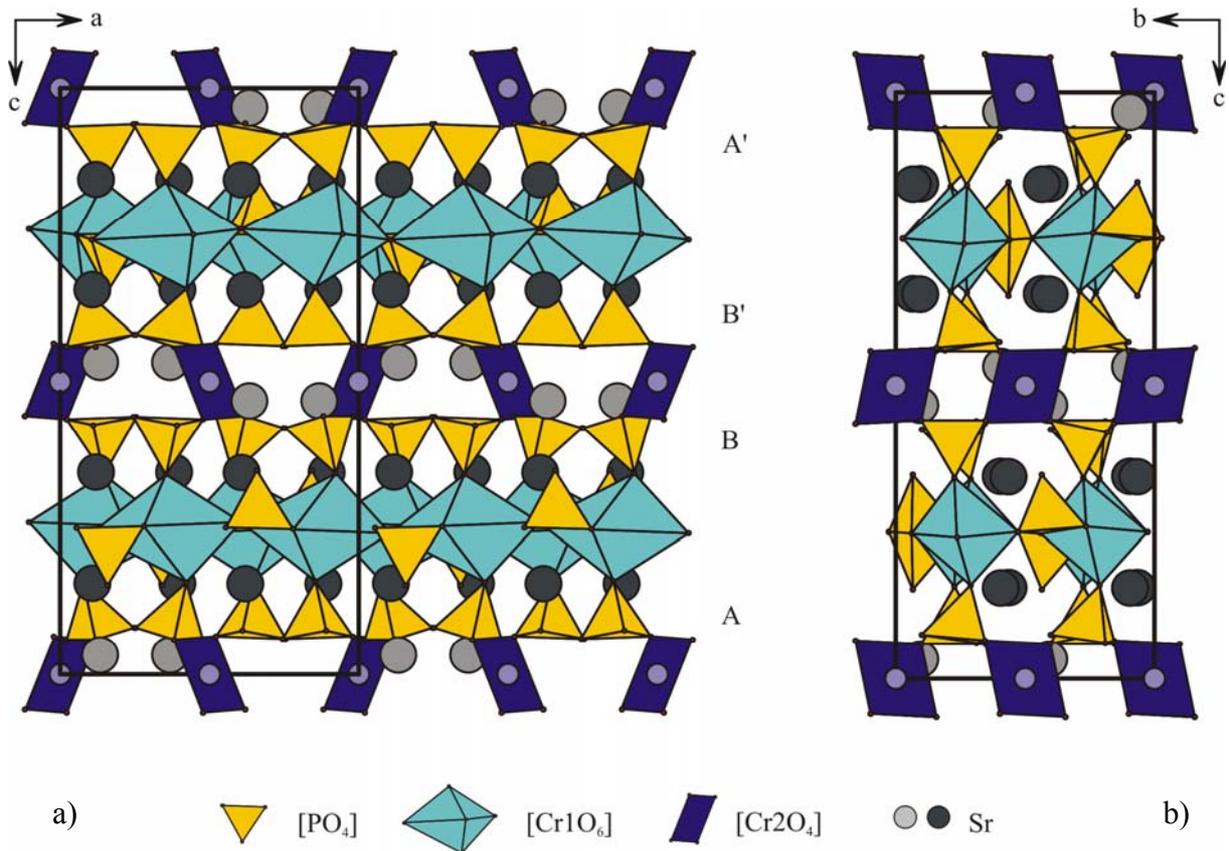


Abbildung 6.9 Sr₂Cr(PO₄)₂: Projektionen der Kristallstruktur auf die *ac*- (a) und die *bc*-Ebene (b).

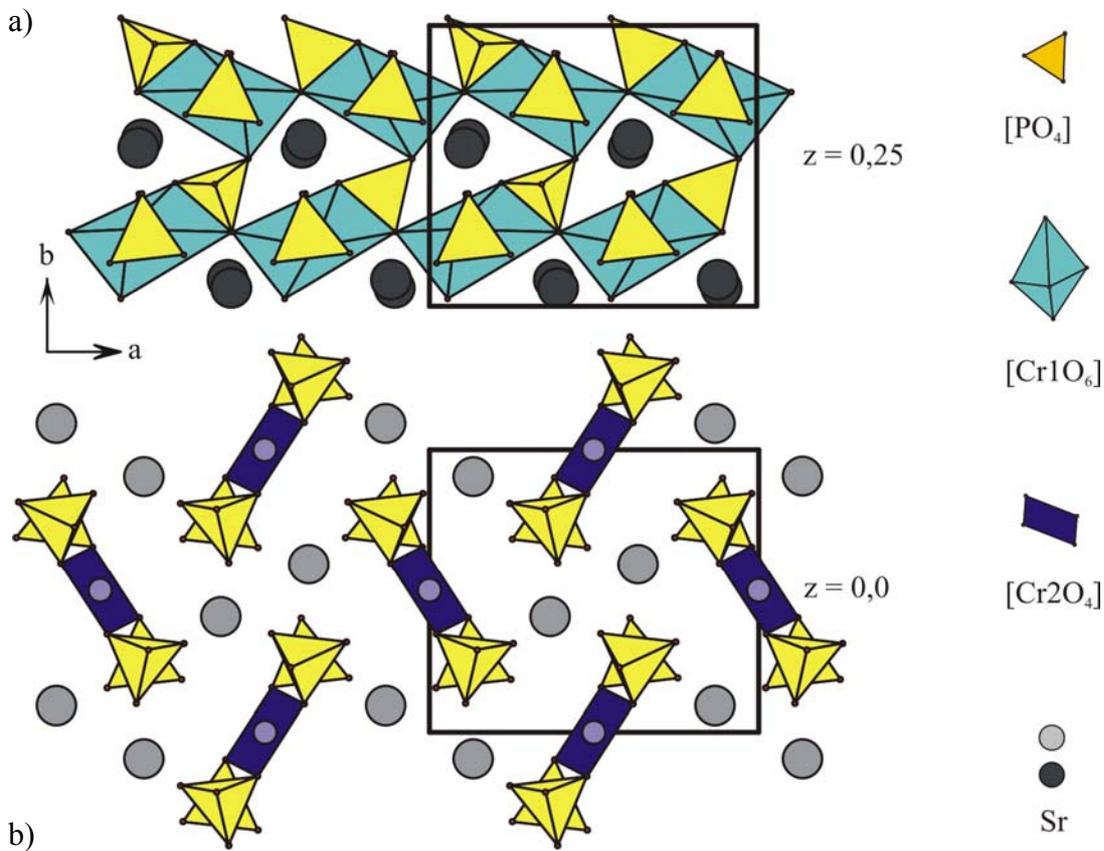


Abbildung 6.10 Sr₂Cr(PO₄)₂: Schichten aus der Kristallstruktur. Schicht aus Polyedern [Cr1O₆] (a) und Polyedern [Cr₂O₄] (b) parallel zur *ab*-Ebene.

Tabelle 6.10 Sr₂Cr(PO₄)₂ Interatomare Abstände in den Polyedern [Cr^IO₆], [Cr^{II}O₄] und [PO₄]. Abstände in Å.

| [Sr^IO₈] | | [Sr^{II}O₁₀] | | [Sr^{III}O₉] | |
|--------------------------------------|----------|--|----------|--|----------|
| Sr1-O1 ⁱ | 2,472(5) | Sr2-O11 ^{iv} | 2,497(4) | Sr3-O12 | 2,497(5) |
| Sr1-O11 ⁱⁱ | 2,565(4) | Sr2-O5 ^v | 2,582(5) | Sr3-O9 ^v | 2,522(4) |
| Sr1-O10 | 2,586(4) | Sr2-O10 ^{vi} | 2,630(4) | Sr3-O3 ^{ix} | 2,559(4) |
| Sr1-O6 ⁱⁱⁱ | 2,664(5) | Sr2-O12 | 2,632(5) | Sr3-O4 ^v | 2,575(5) |
| Sr1-O7 | 2,692(5) | Sr2-O10 ^{vii} | 2,649(5) | Sr3-O6 ⁱ | 2,653(5) |
| Sr1-O4 | 2,723(5) | Sr2-O3 | 2,720(4) | Sr3-O8 ^{ix} | 2,681(5) |
| Sr1-O2 ⁱⁱ | 2,739(6) | Sr2-O1 ^v | 2,752(5) | Sr3-O7 ^{ix} | 2,726(5) |
| Sr1-O8 ⁱ | 2,818(5) | Sr2-O1 ^{viii} | 2,933(5) | Sr3-O5 ⁱ | 2,792(6) |
| | | Sr2-O9 ^v | 2,935(5) | Sr3-O2 ^v | 3,039(6) |
| | | Sr2-O12 ^{vii} | 3,020(5) | | |

| [Cr^{II}O₆] | | [Cr^IO₄] | |
|---------------------------------------|----------|--------------------------------------|----------|
| Cr1-O2 | 1,966(5) | Cr2-O3 | 2,014(4) |
| Cr1-O7 | 2,017(4) | Cr2-O3 ^{xi} | 2,014(4) |
| Cr1-O6 ^v | 2,109(6) | Cr2-O9 ^x | 2,023(4) |
| Cr1-O8 ⁱ | 2,138(6) | Cr2-O9 ^{iv} | 2,023(4) |
| Cr1-O4 | 2,392(5) | | |
| Cr1-O4 | 2,987(5) | | |

| [P^IO₄] | | [P^{II}O₄] | | [P^{III}O₄] | |
|-------------------------------------|----------|--------------------------------------|----------|---------------------------------------|----------|
| P1-O5 | 1,515(5) | P2-O12 | 1,501(5) | P3-O11 | 1,494(5) |
| P1-O4 | 1,527(5) | P2-O10 | 1,502(5) | P3-O1 | 1,507(5) |
| P1-O8 | 1,547(6) | P2-O3 | 1,556(5) | P3-O9 | 1,547(5) |
| P1-O6 | 1,556(6) | P2-O7 | 1,567(5) | P3-O2 | 1,557(5) |

ⁱ 1-x, 0.5+y, 0.5-z; ⁱⁱ 0.5+x, y, 0.5-z; ⁱⁱⁱ 1.5-x, 0.5+y, z; ^{iv} x, 0.5-y, -0.5+z; ^v -0.5+x, y, 0.5-z; ^{vi} -0.5+x, 0.5-y, -z; ^{vii} 0.5-x, -0.5+y, z; ^{viii} 0.5-x, -y, -0.5+z; ^{ix} 0.5-x, 0.5+y, z; ^x 1-x, -0.5+y, 0.5-z; ^{xi} 1-x, -y, -z.

Die Anordnung der Phosphatgruppen in der Struktur von Sr₂Cr(PO₄)₂ folgt einer hexagonal dichten Anordnung. Diese erfährt durch die eingelagerten Strontium- und Chrom(II)-kationen eine erhebliche Aufweitung. Es resultiert eine Stapelfolge A B B' A' für die Phosphatgruppen, wobei A' und B' durch Inversion in A und B überführt werden. Zwischen den Phosphattetraedern sind parallel zur *ac*-Ebene die Planquadrate [Cr^{II}O₄] in einer Schicht mit *z* = 0,0 und alternierend dazu die gestreckten Oktaeder [Cr^IO₆] in einer anderen Schicht mit *z* = 0,25 lokalisiert. Während die Planquadrate in der einen Schicht als Einheiten [Cr^I(PO₄)₄]¹⁰⁻ isoliert voneinander vorliegen, sind die Oktaeder der Lage Cr^I über Eckenverknüpfung entlang der *a*-Achse zu Strängen verknüpft. Diese sind wiederum über Phosphatgruppen miteinander zu einem zweidimensionalen Netzwerk verbunden (vgl. Abbildung 6.10 a), b)). In der Struktur liegt das ausgeprägte anisotrope Wachstumsverhalten der Kristalle begründet. Sr₂Cr(PO₄)₂ kristallisiert in sehr dünnen Plättchen, deren Hauptwachstumsrichtung entsprechend der Indizierung parallel zur *ab*-Ebene und somit auch parallel zu den Schichten aus Atomen Cr^I verläuft. Zwar werden die Schichten über die

Einheiten [Cr₁(PO₄)₄] zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft, durch die Einlagerung der Strontiumatome auf Zwischenplätzen scheint die Stabilität der Struktur entlang (010) jedoch stark eingeschränkt zu sein.

6.8 Vergleich und Diskussion der Strukturen von SrCr₂(PO₄)₄, Sr₃Cr₃(PO₄)₄ und Sr₂Cr(PO₄)₂

Im Gegensatz zu den beiden Modifikationen von Cr₃(PO₄)₂ sind die drei Orthophosphate SrCr₂(PO₄)₂, Sr₃Cr₃(PO₄)₄ und Sr₂Cr(PO₄)₂ keine Hochtemperaturphasen. Sie sind stabil gegen eine Disproportionierung in CrP, Cr₂O₃ und Cr₂P₂O₇. Dies wurde bereits für die Verbindungen auf den quasi-binären Schnitten M₃(PO₄)₂-Cr₃(PO₄)₂ (M = Mg, Ca) berichtet.

Es ist bemerkenswert, dass auf dem quasi-binären Schnitt Sr₃(PO₄)₂-Cr₃(PO₄)₂ verglichen mit denen der anderen Erdalkalimetall-chrom(II)-orthophosphaten auffallend viele Verbindungen existieren, die zudem durch eine große strukturelle Vielfalt gekennzeichnet sind. Die Struktur von SrCr₂(PO₄)₂ weist eine gewisse Ähnlichkeit zu jener von Sr₃Cr₃(PO₄)₄ auf. Beide enthalten als Strukturelement ein Tetramer [Cr₁₂Cr₂₂O_x]. Durch Verknüpfung dieser Struktureinheiten werden schichtartige Netzwerkstrukturen aufgebaut, die parallel zu einer aus zwei kristallographischen Achsen gebildeten Ebene verlaufen. In SrCr₂(PO₄)₂ sind diese Schichten auch noch über Phosphatgruppen miteinander verbunden. Dies ist möglich, da nur wenig Strontium in das aus Chrom- und Phosphatpolyedern gebildete Netzwerk eingebaut werden muss. Bei Sr₃Cr₃(PO₄)₄ hingegen wird der Zuwachs an Strontium durch ein Aufbrechen des dreidimensionalen Netzwerkes in zweidimensionale, parallel zueinander verlaufende Schichten kompensiert. Zwischen den Schichten sind die Strontiumatome lokalisiert. Im Sr₂Cr(PO₄)₂ hingegen beobachtet man keine klare Trennung zwischen Netzwerken aus Chrom(II)-Polyedern, [PO₄]-Gruppen und Strontiumatomen. Stattdessen kommen die Sr²⁺-Kationen zwischen den Chrom(II)-Polyedern zu liegen. Die kristallchemischen Unterschiede der Verbindungen spiegeln sich im Habitus der Kristalle wieder. Für SrCr₂(PO₄)₂, welches eine dreidimensionale Netzwerkstruktur aus Phosphat und Chrom(II)-Polyedern aufweist, werden nahezu quaderförmige Kristalle ohne besondere Vorzugsrichtung erhalten. Sr₃Cr₃(PO₄)₄ kristallisiert hingegen in Form von Stäbchen, wobei die Hauptwachstumsrichtung parallel zu den [Cr₃(PO₄)₄]⁶⁻-Schichten verläuft. Kristalle von Sr₂Cr(PO₄)₂ fallen bezüglich der Röntgenbeugung durch ihre sehr schlechte Qualität auf. Im Gegensatz zu den Verbindungen ärmer an Strontium weist die Struktur von Sr₂Cr(PO₄)₂ keine rein aus Polyedern [CrO_x] und [PO₄] aufgebauten Netzwerkstrukturen, zwischen welchen die

Strontiumatome lokalisiert sind, auf. Die die relative geringe Stabilität von Sr₂Cr(PO₄)₂ gegenüber seinen Nachbarphasen Sr_{9+x}Cr_{1,5-x}(PO₄)₇ und Sr₃Cr₃(PO₄)₄ kann so eventuell kristallchemisch begründet werden (vgl. Abschnitt 6.2).

Bei den quarternären Verbindungen des leichteren Homologen Mg [23] wird eine Mischbesetzung der Magnesium- und der Chrom-Lagen beobachtet. Da sowohl um Sr²⁺ als auch um Cr²⁺ auf den ersten Blick eher unregelmäßige Koordinationspolyeder vorliegen, stellte sich auch bei den Verbindungen auf dem quasi-binären Schnitt Sr₃(PO₄)₂-Cr₃(PO₄)₂ die Frage, ob eine Mischbesetzung der Strontium- und Chrom-Lagen vorliegt. Beim Vergleich der typischen Koordinationspolyeder um Chrom(II) mit jenem um Strontium(II) werden jedoch signifikante Unterschiede festgestellt. Die Koordinationspolyeder [CrO_n] in den Phosphaten SrCr₂(PO₄)₂, Sr₃Cr₃(PO₄)₄ und Sr₂Cr(PO₄)₂ sind durch den auf der d⁴-Elektronenkonfiguration beruhenden Jahn-Teller-Effekt geprägt. So zeigen alle vier Verbindungen eine (4+n)-Koordination um Cr²⁺. In der ersten Koordinationssphäre liegen vier Sauerstoffatome mit Abständen zwischen 2,0 Å ≤ d(Cr-O) ≤ 2,2 Å in nahezu quadratisch planarer Koordination. Der kürzeste Abstand d(Sr-O) hingegen liegt bei 2,4 Å. Die zweite Koordinationssphäre bestehend aus 2 oder 3 Liganden, zeigt deutlich größere Abstände zwischen 2,3 Å ≤ d(Sr-O) ≤ 3,1 Å. Fällt man auf die Ebene der vier Sauerstoffatome der ersten Koordinationssphäre das Lot durch das zentrale Cr²⁺-Kation, so zeigt sich, daß kein Sauerstoffatom aus der zweiten Koordinationssphäre direkt auf dieser Linie liegt. Diese Beobachtung konnte bei allen bislang strukturell charakterisierten Chrom(II)-oxoverbindungen gemacht werden. Offenbar weichen die Liganden dem σ-antibindenden Elektron im d(z²)-Orbital von Cr²⁺ aus. Für die Koordinationspolyeder [SrO_x] ist hingegen keine geometrische Regelmäßigkeit zu erkennen. Die Koordinationszahlen liegen mit durchschnittlich 8 bis 10 Sauerstoffatomen über denen der Polyeder [CrO_n], die nur in Ausnahmefällen mehr als sechs Bindungspartner besitzen. Die Verfeinerungen der Strukturen mit Mischbesetzungen für die Strontium und die Chrom-Lagen führten außerdem zu deutlich schlechteren Restwerten. Auch für Ca₃Cr₃(PO₄)₄ und Sr₃Cu₃(PO₄)₄ wurde keine Fehlordnung der Strontium- und Chrom- bzw. Kupferlagen beobachtet [127].

6.9 Sr_{9+x}Cr_{1,5-x}(PO₄)₇

Neben den drei gut charakterisierten blauen Phosphaten SrCr₂(PO₄)₂, Sr₃Cr₃(PO₄)₄ und Sr₂Cr(PO₄)₂ trat bei Verhältnissen von Sr₃(PO₄)₂:Cr₃(PO₄)₂ > 2:1 eine weitere, blass rosafarbene Verbindung auf. Diese ist laut Guinierdiffraktogramm strukturell eng verwandt zum Ca₉Fe^{III}(PO₄)₇- oder auch Whitlockkite-Strukturtyp. Dieser ist wiederum isotyp zum β -Ca₃(PO₄)₂ [128]. Es wurde in der Literatur bereits von einigen Vertretern der Verbindungsklasse Ca^{II}₉B^{III}(PO₄)₇ mit B = Fe, Eu, Cr, In [129, 130, 131, 132, 133] und äquivalenten Bismut- und Seltenerd-Vanadaten Ca₉B^{III}(VO₄)₇ mit B = Bi, La, Pr, Tb, Dy, Ho, Y, Nd, Sm, Gd, Ce, Er, Tm, Yb, Lu [134, 135, 136, 137, 138] berichtet. Für jene konnten die Strukturen ohne Fehlordnungen oder andere Probleme verfeinert werden (trigonale Raumgruppe *R3c*, *a* ≈ 10,5 Å, *c* ≈ 37,4 Å). Vom gleichen Strukturtyp werden Phosphate der Zusammensetzung Ca^{II}_{9+x}B^{II}_{1,5-x}(PO₄)₇ mit B = Cu, Co [139, 140] aufgeführt. Es existieren jedoch eine Reihe von Verbindungen der Zusammensetzung Sr^{II}_{9+x}B^{II}_{1,5-x}(PO₄)₇ mit rein zweiwertigen Kationen B = Co, Cu, Fe, Ni [141, 142, 143, 144], deren *c*-Achse im Vergleich zum Ca₉Fe(PO₄)₇-Strukturtyp halbiert ist (Raumgruppe: *R3*, *a* ≈ 10,6 Å, *c* ≈ 19,7 Å). Deren Strukturverfeinerungen stellen auf Grund extremer Fehlordnungserscheinungen grundsätzlich Probleme dar.

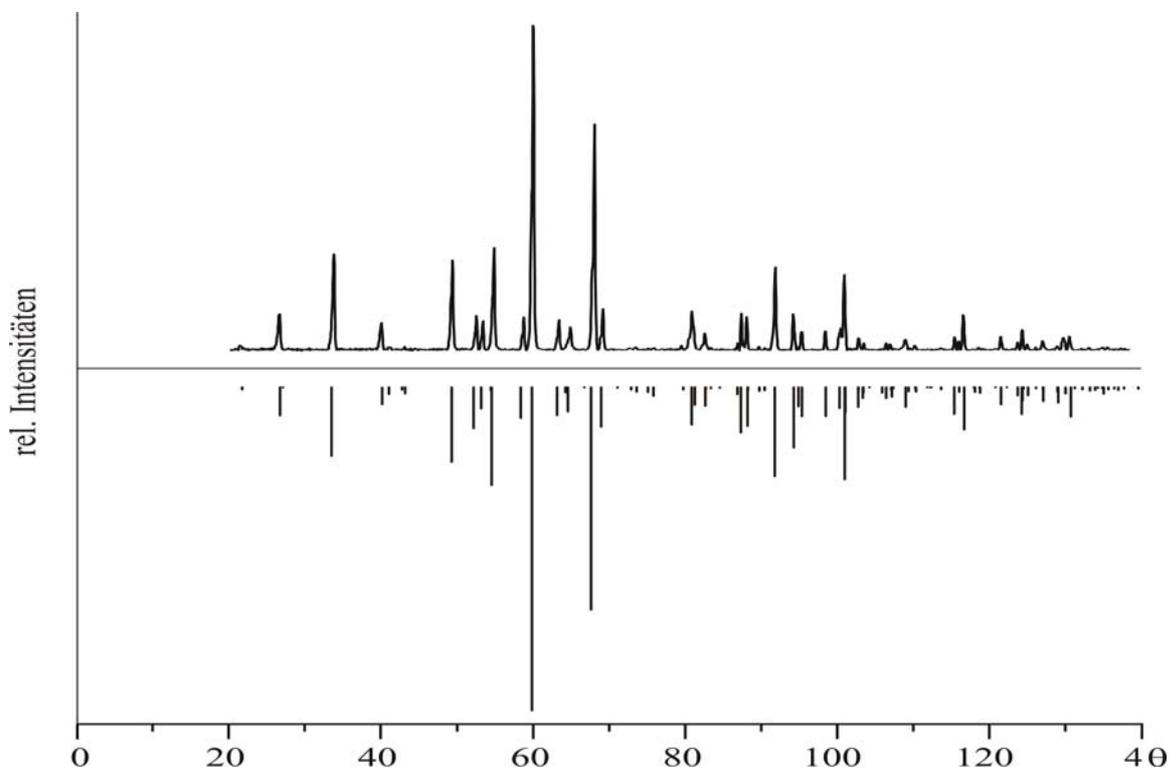


Abbildung 6.11 Guineraufnahme (Cu-K α_1) von rosafarbenen Kristallen von „Sr_{9+x}Cr_{1,5-x}(PO₄)₇“ oben, simuliertes Beugungsdiagramm von Sr_{9+x}Ni_{1,5-x}(PO₄)₇ unten [141].

Die hier gefundene Phase fällt durch ihre ungewöhnliche rosa, sehr blasse Farbe ins Auge. Es wurde daher ebenfalls Experimente zur Synthese von Sr₉Cr^{III}(PO₄)₇ durchgeführt. Diese sollten Hinweise auf die Oxidationsstufe von Chrom in den hergestellten Proben liefern. Unter oxidierenden Bedingungen entstand ein hellgrünes Pulver, welches nach Guinieraufnahmen isotyp zum Ca₉Fe(PO₄)₇ war. Es handelt sich daher bei der rosafarbenen Verbindung sehr wahrscheinlich um eine Chrom(II)-Verbindung. Mit den über isothermes Tempern mit Iod erhaltenen Kristallen von „Sr_{9+x}Cr_{1,5-x}(PO₄)₇“ wurde eine Gitterkonstantenbestimmung mit dem Programm SOS auf Basis des Strukturmodells von Sr_{9+x}Ni_{1,5-x}(PO₄)₇ durchgeführt. Es wurden so die Gitterparameter $a = 10,5606(4) \text{ \AA}$, $c = 19,708(1) \text{ \AA}$ erhalten, die in guter Übereinstimmung mit den isotypen Verbindungen der anderen zweiwertigen Kationen liegen. 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 bis 143° in 4θ insgesamt 215 mögliche Reflexe, hiervon wurden 43 zur Gitterkonstantenbestimmung verwendet (vgl. Abbildung 6.11). Die Ergebnisse sind in Anhang C in Tabelle 14.5 aufgelistet. Auf eine Einkristallstrukturanalyse wurde auf Grund sehr schlechter Kristallqualität verzichtet. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass sowohl Sr_{9+x}Cr^{II}_{1,5-x}(PO₄)₇ analog zu den Vertretern der rein zweiwertigen Kationen als auch Sr₉Cr^{III}(PO₄)₇ mit dreiwertigem Chrom existieren.

6.10 Die gemischvalenten Orthophosphate SrCr₂^{II}Cr^{III}(PO₄)₃ und Sr₃Cr₃^{II}Cr^{III}(PO₄)₆

SrCr₂^{II}Cr^{III}(PO₄)₃ kristallisiert in Form von grün/gelb, Sr₃Cr₃^{II}Cr^{III}(PO₄)₆ als rot/violett polarisierende Stäbchen. Die Struktur von Sr₃Cr₃^{II}Cr^{III}(PO₄)₆ weist im Aufbau des Teilnetzwerkes aus [Cr^{II}O_n]-Polyedern und Phosphattetraedern große Ähnlichkeiten zu jener von Sr₃Cr₃(PO₄)₄ auf. Von beiden Verbindungen wurden geeignete Einkristalle unter dem Polarisationsmikroskop ausgesucht und am κ -CCD (CAD-4, Fa. Enraf-Nonius) vermessen. Es wurden jeweils die „vollen Kugeln“ des reziproken Raums gemessen. Die zwei Datensätze wurden nach der „multi-scans“-Methode auf Absorption korrigiert [55]. Die Strukturlösung erfolgte in beiden Fällen mit dem Programm SHELXS-97 [89] im Programmpaket WinGX [88]. Über direkte Methoden konnten Startpunktlagen für die Strontium-, Chrom- und Phosphoratome ermittelt werden. Nach Lokalisierung der Sauerstoffatome aus sukzessiven Δ -Fourier-Synthesen wurden die Strukturen schließlich unter Berücksichtigung anisotroper Auslenkungsparameter mit SHELXL-97 [89] verfeinert.

Tabelle 6.11 SrCr₃(PO₄)₃ und Sr₃Cr₅(PO₄)₆. Kristallographische Daten, Angaben zur Datensammlung sowie zur Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstrukturen.

| I. Kristallographische Daten | | |
|---|---|---|
| Formel | SrCr₃(PO₄)₃ | Sr₃Cr₅(PO₄)₆ |
| Kristallsystem | orthorhombisch | triklin |
| Raumgruppe | <i>Pbcn</i> (Nr. 60) | <i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2) |
| Gitterparameter | 6,3366(3) | 5,058(1) |
| (aus Einkristall- | 18,426(1) | 9,028(1) |
| untersuchungen) | 8,3068(4) | 11,281(2) |
| | | 98,95(3) |
| | | 90,00(3) |
| | | 106,27(3) |
| Z; μ | 2; 9,30 mm ⁻¹ | 1; 11,42 mm ⁻¹ |
| V | 969,89 | 487,99 |
| Dichte _{rön} | 3,62 g/cm ³ | 3,72 g/cm ³ |
| Farbe | grün/gelb (dichroitisch) | rot/violett (dichroitisch) |
| Kristallmorphologie | Stäbchen | Stäbchen |
| Größe / mm | 0,208; 0,156; 0,125 | 0,093; 0,04; 0,031 |
| Molgewicht | | |
| F(000) | 1004,0 | 516,0 |
| II. Intensitätsmessungen | | |
| Temperatur [K] | 293 | 293 |
| Wellenlänge (MoK α), 0,71073 Å, Graphit Monochromator, κ -CCD Diffraktometer | | |
| Meßbereich θ | 0,998 < θ < 34,97 | 0,41 < θ < 34,97 |
| Absorptionskorrektur [55] | “multi-scans” | “multi-scans” |
| Anzahl der Reflexe | | |
| gemessen | 9306 | 3761 |
| unabhängig | 2098 | 2978 |
| h_{\min} ; h_{\max} | -6 ; 10 | -8 ; 7 |
| k_{\min} ; k_{\max} | -23 ; 29 | -11 ; 14 |
| l_{\min} ; l_{\max} | -13 ; 12 | -13 ; 18 |
| III. Verfeinerung | | |
| benutzte Programme | SHELX-97 [52], WinGX | SHELX-97 [52], WinGX |
| Parameter | 89 | 176 |
| Gütefaktoren $R(F)^a$ | 3,8% | 6,1% |
| $wR(F^2)^b$ | 10,6% | 19,7% |
| Wichtungsschema | A = 0,032 ; B = 0,0 | A = 0,041 ; B = 0,0 |
| Goof | 1,03 | 0,952 |
| Restelektronendichte e ⁻ /Å ³ | 2,263; -1,421 an Sr1 | 2,11; -2,10 an Sr2 |

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

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

Tabelle 6.12 SrCr^{II}₂Cr^{III}(PO₄)₃. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter.

| Atom | Position | x | y | z | U _{eq} [Å ²] ^{a)} |
|------|----------|------------|-------------|------------|---|
| Sr1 | 4c | 0 | -0,07069(2) | 3/4 | 0,0142(1) |
| Cr1 | 8d | 0,34462(6) | -0,12658(3) | 0,39379(5) | 0,0115(1) |
| Cr2 | 4c | 1/2 | -0,18346(4) | 3/4 | 0,0104(1) |
| P1 | 4c | 1/2 | -0,03895(7) | 3/4 | 0,0108(2) |
| P2 | 8d | 0,1594(1) | -0,17531(4) | 0,0420(2) | 0,0102(1) |
| O1 | 8d | 0,3388(2) | -0,1460(1) | 0,1509(2) | 0,0136(4) |
| O2 | 8d | 0,3967(1) | -0,0952(2) | 0,6298(2) | 0,0119(4) |
| O3 | 8d | 0,3240(3) | 0,0037(1) | 0,8270(2) | 0,0163(4) |
| O4 | 8d | 0,0303(3) | -0,1240(1) | 0,4472(2) | 0,0152(4) |
| O5 | 8d | 0,2303(3) | -0,1744(1) | -0,1352(2) | 0,0129(4) |
| O6 | 8d | 0,1059(3) | -0,2527(1) | 0,0883(2) | 0,0180(4) |

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

Tabelle 6.13 Sr₃Cr^{II}₃Cr^{III}₂(PO₄)₆. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter.

| Atom | Position | x | y | z | U _{eq} [Å ²] ^{a)} |
|------|----------|------------|------------|-------------|---|
| Sr1 | 2i | -0,0894(1) | 0,2292(1) | -0,28159(8) | 0,0270(2) |
| Sr2 | 1e | -1/2 | 1/2 | 0 | 0,0315(3) |
| Cr1 | 2i | -0,6410(2) | 0,2166(1) | -0,542(1) | 0,0194(3) |
| Cr2 | 2i | -0,3101(2) | -0,1408(1) | -0,172(1) | 0,0199(3) |
| Cr3 | 1g | -1 | 1/2 | -1/2 | 0,0245(5) |
| P1 | 2i | -0,7510(4) | -0,0449(2) | -0,3515(1) | 0,0200(4) |
| P2 | 2i | 0,1424(4) | -0,2140(2) | -0,0104(2) | 0,0180(4) |
| P3 | 2i | -0,5104(4) | 0,509(2) | -0,6764(1) | 0,0204(5) |
| O1 | 2i | -0,152(1) | -0,2531(7) | -0,0727(5) | 0,024(1) |
| O2 | 2i | -0,770(1) | 0,5587(7) | -0,6394(5) | 0,021(1) |
| O3 | 2i | 0,132(1) | -0,3372(8) | 0,0692(5) | 0,032(1) |
| O4 | 2i | -0,395(1) | 0,5757(8) | -0,7859(5) | 0,030(1) |
| O5 | 2i | -0,654(1) | -0,2248(9) | -0,1080(6) | 0,035(1) |
| O6 | 2i | -0,700(1) | 0,1110(8) | -0,3970(7) | 0,040(1) |
| O7 | 2i | -0,213(1) | 0,0550(9) | -0,0707(8) | 0,050(2) |
| O8 | 2i | -0,578(1) | 0,3292(8) | -0,6893(5) | 0,030(1) |
| O9 | 2i | -0,714(1) | 0,4169(8) | -0,4295(5) | 0,028(1) |
| O10 | 2i | -0,473(1) | -0,042(1) | -0,2984(7) | 0,050(2) |
| O11 | 2i | -0,969(1) | -0,056(1) | -0,2630(9) | 0,060(2) |
| O12 | 2i | -0,830(3) | -0,177(1) | -0,4536(7) | 0,133(7) |

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

Für die Strukturmodelle konnte $R(F) = 0,038$ für SrCr₃(PO₄)₃ und $R(F) = 0,061$ für Sr₃Cr₅(PO₄)₄ erreicht werden. Die maximale Restelektronendichte betrug 2,26 [2,11] [e⁻/Å³] und befindet sich jeweils in der Nähe eines Strontiumatoms.

Einzelheiten zu den kristallographischen Daten, den Messungen und den Strukturverfeinerungen sind in Tabelle 6.11 zusammengestellt. Lageparameter und anisotrope Auslenkungsparameter für die zwei Orthophosphate geben die Tabellen 6.12 und 6.13 sowie die Tabellen 15.4, 15.5 (Anhang D) und 14.5 in Anhang C wieder.

6.10.1 Kristallstruktur von SrCr₃(PO₄)₃

Die Kristallstruktur von SrCr₃(PO₄)₃ enthält zwei kristallographisch voneinander unabhängige Chromlagen. Bei Cr1 handelt es sich um Cr²⁺-Ionen, die gestreckt-oktaedrisch von Sauerstoffatomen in Abständen zwischen 2,04 Å ≤ d(Cr1-O) ≤ 2,77 Å umgeben sind. Die Cr³⁺-Ionen der zweiten Lage sind ebenfalls oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben. In Übereinstimmung mit bereits in der Literatur für Chrom(III)-phosphate beschriebenen Polyedern [Cr^{III}O₆] weisen diese weniger unterschiedliche Abstände d(Cr-O) zwischen 1,91 Å ≤ d(Cr2-O) ≤ 2,02 Å auf (vgl. Abbildung 6.12, Tabelle 6.14). Für Cr₂O₃ wird d(Cr-O) zwischen 1,97 Å ≤ d(Cr-O) ≤ 2,02 Å berichtet [145]. Für die Chrom(III)-phosphate α-CrPO₄ [146], β-CrPO₄ [147], Cr₂(P₆O₁₈) [148] und das gemischtvalente Cr^{II}₂Cr^{III}₄(P₂O₇)₄ [119] werden ähnliche Werte für die Abstände d(Cr^{III}-O) angegeben. Jeweils zwei Oktaeder [Cr^{II}O₆] sind über eine „kurze“ Kante verknüpft. Die Abstände von Chrom zu den verbrückenden Sauerstoffatomen sind d(Cr^{II}-O) < 2,1 Å und nicht durch den Jahn-Teller-Effekt aufgeweitet. Diese Dimere hingegen sind ebenfalls durch Kantenverknüpfung mit einem Oktaeder [Cr^{III}O₆] zu Strängen entlang [001] verbunden (vgl. Abbildung 6.13). Ein sehr ähnliches Strukturmotiv ist in der Struktur des β-Chrom(II)-phosphats zu finden (vgl. Abschnitt 5.5). Auch in dieser, vom Farringtonit (Mg₃(PO₄)₂) [90] ableitbaren Struktur bilden sich über Kantenverknüpfung Stränge aus Oktaedern [Cr^{II}O₆] entlang einer Raumrichtung aus (vgl. Abschnitt 5.5). Im Unterschied zu den Strängen in der Struktur von SrCr₃(PO₄)₃ sind diese jedoch auch noch dreidimensional untereinander verknüpft.

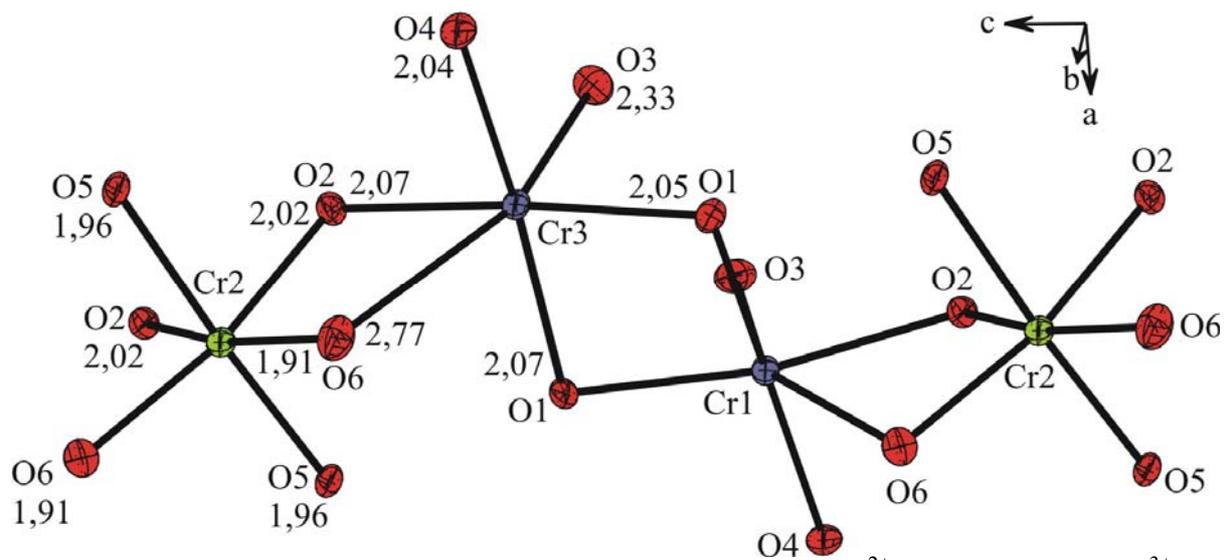


Abbildung 6.12 ORTEP-Darstellung der Polyeder [CrIO₆] um Cr²⁺ und [Cr₂O₆] um Cr³⁺ und deren Verknüpfung.

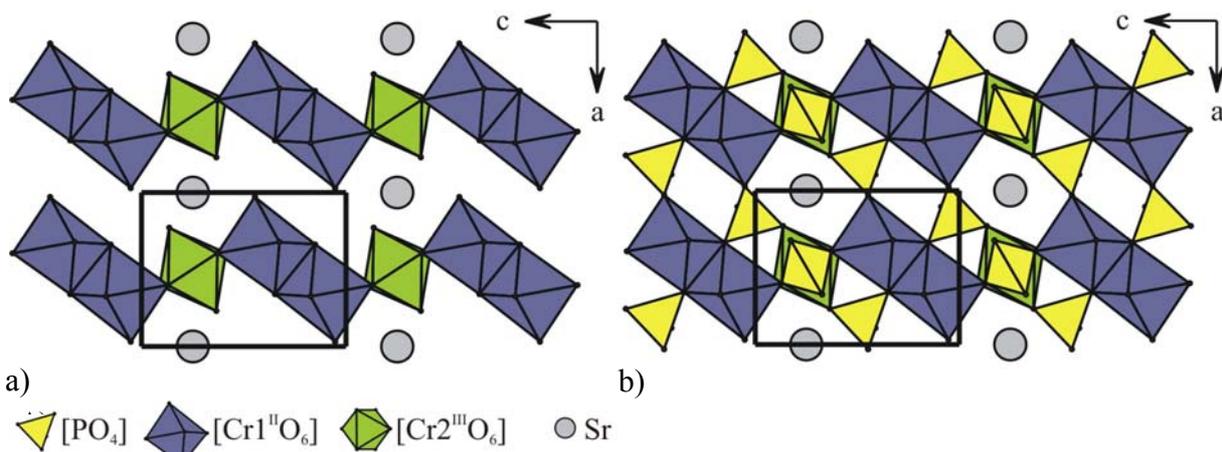


Abbildung 6.13 SrCr₃(PO₄)₃. Projektion der Kristallstruktur in Polyederdarstellung auf die *ac*-Ebene a) ohne und b) mit Phosphattetraedern.

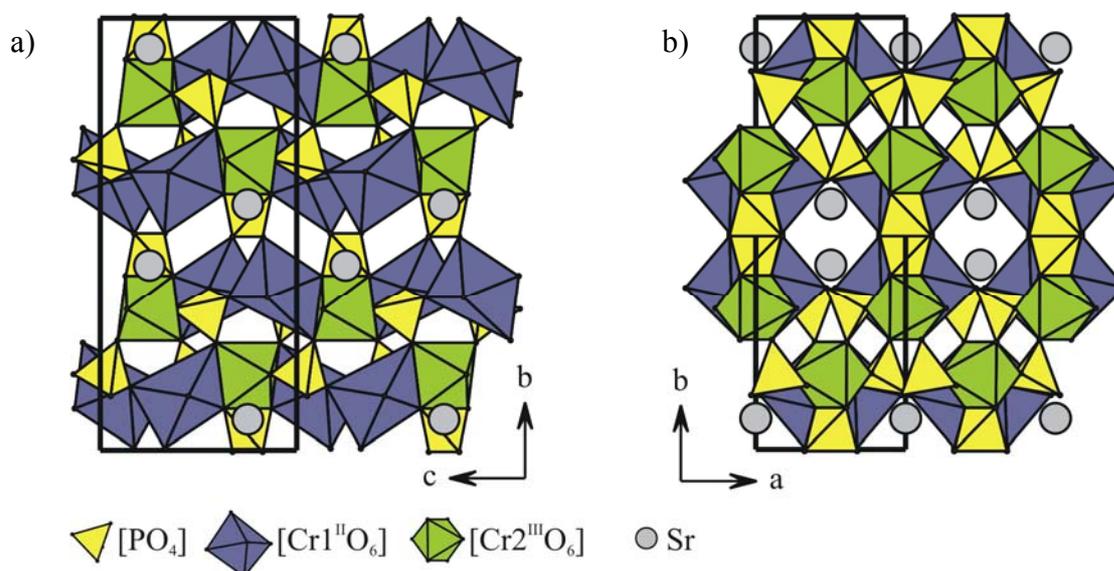


Abbildung 6.14 SrCr₃(PO₄)₃. Projektionen der Kristallstruktur auf die *bc*-Ebene (a) und die *ab*-Ebene (b).

In SrCr₃(PO₄)₃ werden die Stränge nur über Phosphattetraeder zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden. Der Phosphattetraeder mit der Phosphorlage P2 verknüpft über Ecken die Stränge innerhalb der *ac*-Ebene (vgl. Abbildung 6.13 b). Die Abstände liegen zwischen $1,52 \text{ \AA} \leq d(\text{P2-O}_4) \leq 1,55 \text{ \AA}$. Die zweite Phosphorlage hingegen verknüpft die Stränge entlang [010] über die Kante des Oktaeders [Cr^{III}O₆] und zwei Ecken der Polyeder [Cr^{II}O₆] (vgl. Abbildung 6.14 a). Aus der Kantenverknüpfung resultiert eine starke Verzerrung des Phosphattetraeders mit zwei relativ langen Abständen $d(\text{P1-O}_2) = 1,58 \text{ \AA}$. Strontiumatome sind in Kanälen entlang (001) gestapelt und jeweils von acht Sauerstoffatomen mit Abständen zwischen $2,55 \text{ \AA}$ und $2,74 \text{ \AA}$ umgeben (vgl. Abbildung 6.14 b). SrCr^{II}Cr^{III}(PO₄)₃ weist keine strukturellen Ähnlichkeiten zu den Phosphaten NaV₃(PO₄)₃ und SrFe₃(PO₄)₃ auf [149, 150].

Tabelle 6.14 SrCr^{II}₂Cr^{III}(PO₄)₃. Interatomare Abstände /Å in den Polyedern [SrO₈], [CrO₆] und [PO₄]. Standarabweichungen in Klammern.

| [Sr1O ₈] | | [Cr1O ₆] | | [Cr2O ₆] | |
|-----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|
| Sr-O3 ^{viii} | 2,550(2) | Cr-O4 | 2,041(2) | Cr-O6 ⁱⁱⁱ | 1,907(3) |
| Sr-O3 ^{viii} | 2,550(2) | Cr-O1 | 2,049(2) | Cr-O6 ^{iv} | 1,907(3) |
| Sr-O5 ^{vii} | 2,583(2) | Cr-O1 ⁱ | 2,070(2) | Cr-O5 ^v | 1,964(2) |
| Sr-O5 ^v | 2,583(2) | Cr-O2 | 2,072(2) | Cr-O5 ⁱ | 1,964(2) |
| Sr-O4 ^{viii} | 2,702(2) | Cr-O3 ⁱⁱ | 2,332(3) | Cr-O2 ^{vi} | 2,020(2) |
| Sr-O4 ^{viii} | 2,702(2) | Cr-O6 | 2,766(9) | Cr-O2 | 2,020(2) |
| Sr-O2 ^{viii} | 2,742(2) | | | | |
| Sr-O2 ^{viii} | 2,742(2) | | | | |

| [P1O ₄] | | [P2O ₄] | |
|---------------------|----------|---------------------|----------|
| P-O3 ^{vi} | 1,508(2) | P-O6 | 1,518(3) |
| P-O3 | 1,508(2) | P-O4 ^{vii} | 1,536(2) |
| P-O2 | 1,577(2) | P-O5 | 1,540(2) |
| P-O2 ^{vi} | 1,577(2) | P-O1 | 1,551(2) |

⁽ⁱ⁾1-x, y, 0.5-z; ⁽ⁱⁱ⁾x, -y, -0.5+z; ⁽ⁱⁱⁱ⁾0.5-x, -0.5-y, 0.5+z; ^(iv)0.5+x, -0.5-y, 1-z; ^(v)x, y, 1+z; ^(vi)1-x, y, 1.5-z; ^(vii)-x, y, 0.5-z; ^(viii)-x, y, 1.5-z.

6.10.2 Kristallstruktur von Sr₃Cr₅(PO₄)₆

Sr₃Cr₅(PO₄)₆ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Struktur wird aus drei Chromlagen aufgebaut. Die beiden mit Cr²⁺-Ionen besetzten Lagen weisen unterschiedliche Koordinationspolyeder auf. Ein gestreckter Oktaeder enthält vier kürzere Abstände $d(\text{Cr}^{\text{II}}\text{-O})$ in einer Ebene ($2,01 \text{ \AA} \leq d(\text{Cr3-O}) \leq 2,02 \text{ \AA}$) und zwei längere senkrecht zur Ebene ($d(\text{Cr3-O12}) = 2,67 \text{ \AA}$). Ein überkapptes Prisma enthält hingegen vier relativ kurze Abstände $d(\text{Cr}^{\text{II}}\text{-O})$ ($2,00 \text{ \AA} \leq d(\text{Cr1-O}) \leq 2,38 \text{ \AA}$) und drei Längere ($2,50 \text{ \AA} \leq d(\text{Cr1-O}) \leq 2,87 \text{ \AA}$) (vgl. Abbildung 6.15 B)). Zur Festlegung der Koordinationssphäre wurde der Abstand der Chromatome zum jeweils nächsten Kation verwendet. Die Cr³⁺-Ionen sind oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben ($1,88 \text{ \AA} \leq d(\text{Cr2-O}_x) \leq 2,08 \text{ \AA}$). Der Koordinationspolyeder weist eine deutliche Verzerrung auf, was mit der Flächenverknüpfung zu dem überkappten Prisma [Cr^{II}O₇] zu erklären ist. Vergleicht man die Kristallstrukturen von Sr₃Cr₃(PO₄)₄ und Sr₃Cr₅(PO₄)₆ so sind die aus Koordinationspolyedern um Chrom(II) gebildeten Grundstrukturen sehr ähnlich zueinander. In beiden Fällen verlaufen eindimensionale Stränge aus Polyedern [Cr^{II}O_x] entlang [100] (vgl. Abbildung 6.15 A)). Diese werden über Phosphatgruppen zu Schichten verbunden, die in Sr₃Cr^{II}₃Cr^{III}₂(PO₄)₆ parallel zur *ab*-Ebene und in Sr₃Cr₃(PO₄)₄ parallel zur *ac*-Ebene verlaufen (vgl. Abbildung 6.17). Zwischen den Schichten sind in beiden Phosphaten die Strontiumatome lokalisiert. Die Abstände $d(\text{Sr-O})$ weisen im Sr₃Cr^{II}₃Cr^{III}₂(PO₄)₆ bei einer Koordinationszahl zehn eine Spannweite zwischen $2,41 \text{ \AA} \leq d(\text{Sr2-O}) \leq 3,20 \text{ \AA}$ auf. Während im reinen Chrom(II)-phosphat die Schichten über

zwischen diesen lokalisierte Strontiumatome zusammengehalten werden, wird in Sr₃Cr₅(PO₄)₆ eine Verknüpfung jener über eine [Cr^{III}₂P₂O₁₆]-Einheit beobachtet (Abbildung 6.16 b)). Die Einheiten sind auf gegenüberliegenden Seiten über eine Kante vom Oktaeder [Cr^{III}O₆] mit den Polyedern [Cr^{II}O₇] verknüpft. Sie verbinden somit die Schichten aus [Cr^{II}O_x]-Polyedern und Phosphatgruppen zu einem dreidimensionalen Netzwerk (vgl. Abbildung 6.17 a und b).

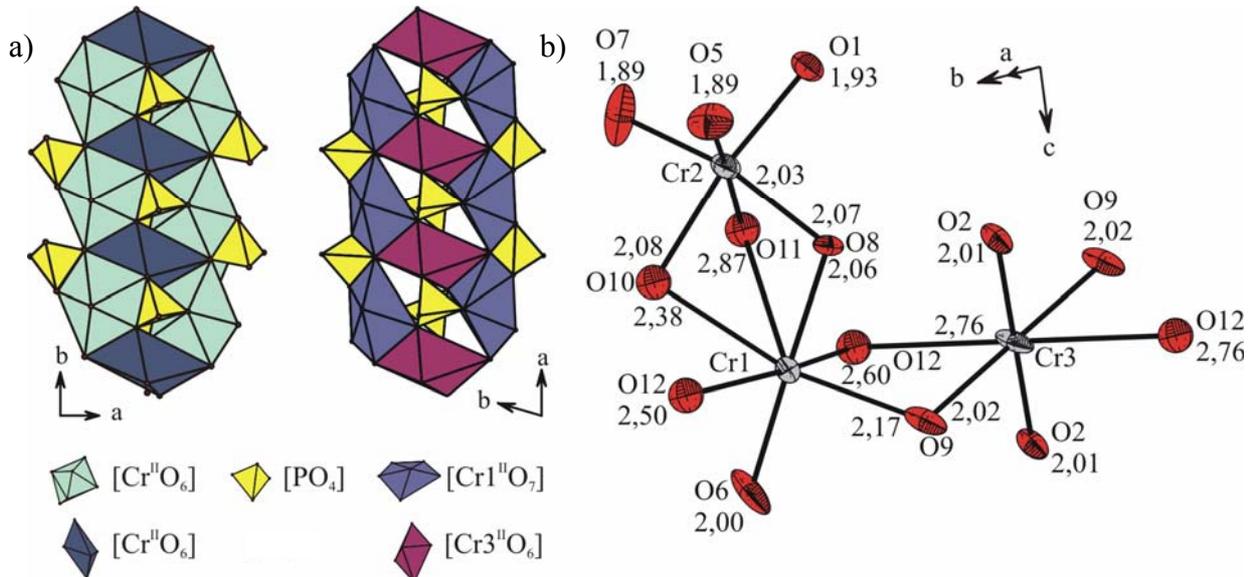


Abbildung 6.15 Sr₃Cr₃(PO₄)₄ und Sr₃Cr₅(PO₄)₆. Vergleich der strukturbestimmenden Baugruppen. Projektion jeweils entlang der *c*-Achse (a); ORTEP-Darstellung der Koordinationspolyeder um Cr²⁺ und Cr³⁺ in Sr₃Cr₅(PO₄)₆ (b).

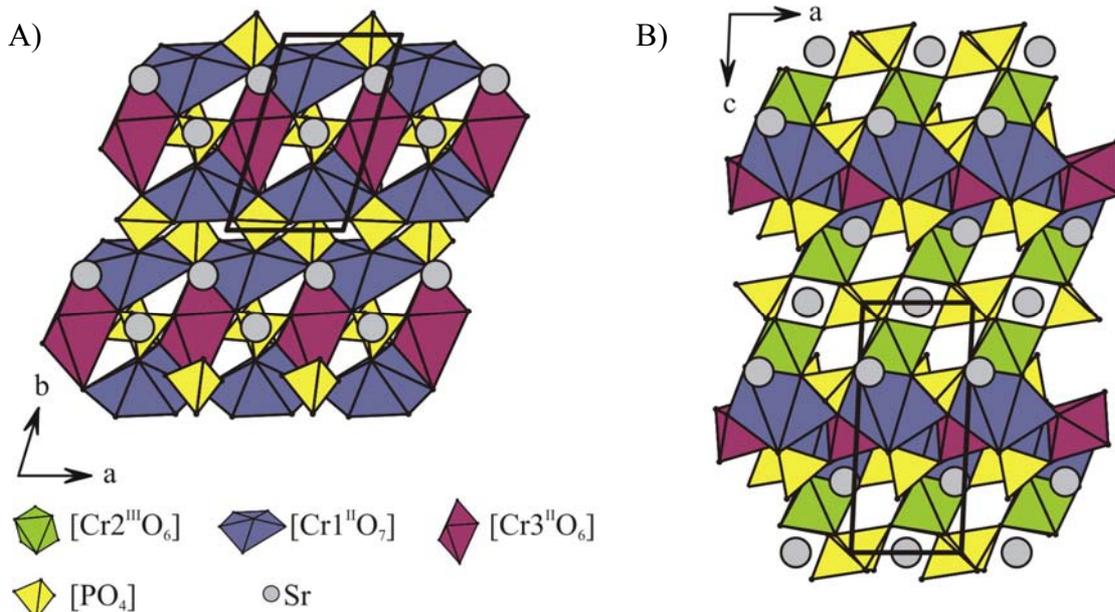


Abbildung 6.16 Sr₃Cr₅(PO₄)₆. Projektion auf die Kristallstruktur entlang der *c*-Achse (a) und entlang der *b*-Achse (b).

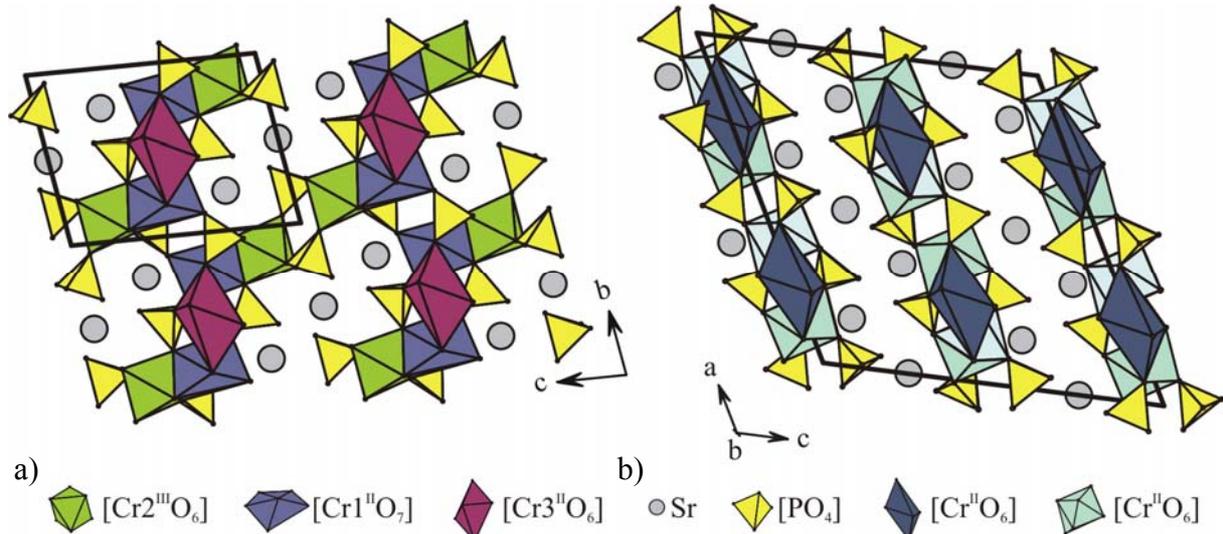


Abbildung 6.17 Sr₃Cr₅(PO₄)₆ und Sr₃Cr₃(PO₄)₄. Vergleich der Kristallstrukturen. Projektionen von Sr₃Cr^{II}₃Cr^{III}₂(PO₄)₆ entlang der *a*-Achse (a) und von Sr₃Cr₃(PO₄)₄ entlang der *b*-Achse (b).

Tabelle 6.15 Sr₃Cr^{II}₃Cr^{III}₂(PO₄)₆. Interatomare Abstände / Å und ausgewählte Winkel in den Polyedern [SrO_x], [Cr^{II}O₇], [Cr^{II}O₆], [Cr^{III}O₆] und [PO₄]. Standarabweichungen in Klammern.

| | | | | | |
|----------------------------|-----------|----------------------------|----------|---------------------------|----------|
| [Sr1O₁₀] | | [Sr2O₁₀] | | | |
| Sr-O3 ^{vi} | 2,479(7) | Sr-O4 ^{viii} | 2,415(6) | | |
| Sr-O2 ^v | 2,501(6) | Sr-O4 ^v | 2,415(6) | | |
| Sr-O4 ^{vii} | 2,621(7) | Sr-O1 ^{ix} | 2,665(7) | | |
| Sr-O10 | 2,645(7) | Sr-O1 ^x | 2,665(7) | | |
| Sr-O6 ⁱⁱⁱ | 2,728(7) | Sr-O3 ^{xi} | 2,719(7) | | |
| Sr-O11 ⁱⁱⁱ | 2,842(8) | Sr-O3 ^{vi} | 2,719(7) | | |
| Sr-O9 ⁱⁱⁱ | 2,885(6) | Sr-O3 ^x | 3,163(7) | | |
| Sr-O12 ⁱ | 2,965(9) | Sr-O3 ^{ix} | 3,163(7) | | |
| Sr-O7 | 3,028(5) | Sr-O5 ^x | 3,207(8) | | |
| Sr-O6 | 3,178(4) | Sr-O5 ^x | 3,207(8) | | |
| [Cr1O₇] | | [Cr2O₆] | | [Cr3O₆] | |
| Cr-O6 | 2,004(7) | Cr-O5 | 1,886(7) | Cr-O2 ⁱⁱⁱ | 2,009(6) |
| Cr-O8 | 2,057(6) | Cr-O7 | 1,889(8) | Cr-O2 | 2,009(6) |
| Cr-O9 | 2,167(7) | Cr-O1 | 1,932(6) | Cr-O9 ⁱⁱⁱ | 2,019(6) |
| Cr-O10 ⁱ | 2,39(1) | Cr-O11 ⁱⁱ | 2,024(7) | Cr-O9 | 2,019(6) |
| Cr-O12 ⁱ | 2,504(3) | Cr-O8 ⁱ | 2,066(7) | Cr-O12 ⁱ | 2,762(4) |
| Cr-O12 ⁱ | 2,597(2) | Cr-O10 | 2,070(7) | Cr-O12 ⁱ | 2,762(4) |
| Cr-O11 | 2,880(1) | | | | |
| [P1O₄] | | [P2O₄] | | [P3O₄] | |
| P-O12 | 1,487(10) | P-O5 ⁱⁱ | 1,515(7) | P-O4 | 1,504(6) |
| P-O11 | 1,490(8) | P-O3 | 1,523(7) | P-O2 | 1,535(6) |
| P-O10 | 1,521(7) | P-O7 ^v | 1,523(8) | P-O8 | 1,555(7) |
| P-O6 | 1,529(7) | P-O1 | 1,571(6) | P-O9 ^{iv} | 1,578(7) |

(i)-1-x, -y, -1-z; (ii)1+x, y, z; (iii)-2-x, 1-y, -1-z; (iv)-1-x, 1-y, -1-z; (v)-x, -y, -z; (vi)-x, -y, -z; (vii)-x, 1-y, -1-z; (viii)x, y, 1+z; (ix)-1-x, -y, -z; (x)x, 1+y, z; (xi)-1+x, 1+y, z.

Als Besonderheit der Struktur ist eine Phosphatgruppe hervorzuheben, welche jeweils über eine Kante mit zwei Polyedern [Cr^{III}O₇] verbunden ist. Kantenverknüpfungen von Phosphatgruppen zu Metall-Sauerstoff-Polyedern werden selten beobachtet. Neben den in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen β -Cr₃(PO₄)₂, Sr₃Cr₃(PO₄)₄ und Sr₂Cr(PO₄)₂ mit einfach kantenverknüpften Phosphateinheiten sind α -CrPO₄ [146], Cu₃In₂(PO₄)₄ [151] und Mg₃Cr₃(PO₄)₄ [23] mit einem solchen Strukturmerkmal bekannt. Von Phosphatgruppen, die gleichzeitig über zwei Kanten mit Kationenpolyedern verknüpft sind, wurde bislang nicht berichtet. Auf Grund der verhältnismäßig kurzen Verbindungskante zwischen der Phosphatgruppe und dem Polyeder [Cr^{III}O₇] werden die Winkel $\angle(\text{O,Cr,O})$ mit 53,03° bzw 59,66° sehr klein. Damit die Abstände $d(\text{Cr-P})$ nicht zu kurz werden, resultieren zur Kompensation lange Abstände $d(\text{Cr-O})$ (vgl. Tabelle 6.15).

7 UV/vis-Spektroskopische Untersuchung der Verbindungen $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Sr}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{SrCr}_2(\text{PO}_4)_2$ und $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$

7.1 Überblick

Die polynären Chrom(II)-Phosphate auf dem quasi-binären Schnitt $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ weisen bis auf $\text{Sr}_{9+x}\text{Cr}_{1,5-x}(\text{PO}_4)_7$ eine für Chrom(II) typische blaue Farbe auf. Sie sind voneinander visuell unterscheidbar, da $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ in satt-türkisblauen, $\text{Sr}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ in hellblauen und $\text{SrCr}_2(\text{PO}_4)_2$ in dunkelblauen Kristallen erhalten wird. Kristalle von $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ sind türkisblau. In Abbildung 7.1 sind Fotos von Kristallen der Verbindungen $\text{SrCr}_2(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Sr}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ vergleichend gegenübergestellt.

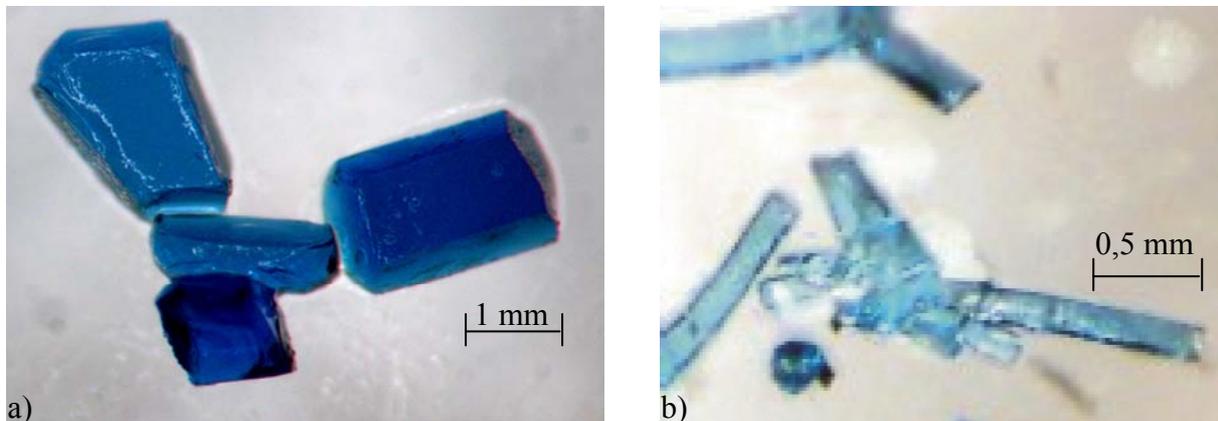


Abbildung 7.1 Kristalle von a) $\text{SrCr}_2(\text{PO}_4)_2$ und b) $\text{Sr}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$.

Zur Verdeutlichung des Zusammenhangs zwischen Farbeindruck und Absorptionsbereich sind in Tabelle 7.1 die entsprechenden Wellenzahlenbereiche gegenübergestellt. Im Allgemeinen liegen Elektronenübergänge von Übergangsmetallverbindungen zwischen 4000 und 50000 cm^{-1} . Viele Übergangsmetallverbindungen erscheinen farbig, da bei d-d-Elektronenübergängen Energie im Bereich der Wellenlängen des sichtbaren Lichts (von ca. 12000 bis 25000 cm^{-1}) absorbiert wird. Die Komplementärfarbe der Absorption wird als Farbeindruck beobachtet. Blaue Verbindungen absorbieren demnach Wellenlängen zwischen 16000 und 18000 cm^{-1} . Die Hauptabsorptionsbanden der betrachteten Verbindungen liegen genau in diesem Bereich. Für das rosafarbene $\text{Ba}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ (Kapitel 8.9) wird demnach eine Hauptabsorption bei ca. 20000 cm^{-1} erwartet, was auch der Fall ist.

Tabelle 7.1 Absorptions- und Komplementärfarben im Bereich des sichtbaren Lichts.

| 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ Wellenzahl |
|----|----|------|--------|------|------|---------|------|--------|---------|------|----|----|----|----|----|---|
| | | rot | | gelb | grün | | blau | | violett | | | | | | | sichtbares Spektrum |
| | | grün | türkis | blau | | violett | rot | orange | | gelb | | | | | | Farbeindruck bei Absorption |

Bevor die einzelnen Spektren im Detail betrachtet werden, soll ein kurzer Überblick über den Stand in der Literatur gegeben werden. Bis zu den Arbeiten von SCHMIDT 1998 gab es nur wenige Hinweise über Elektronenspektren von Chrom(II)-oxid-Verbindungen:

1. Für Spektren von Verbindungen, welche tetragonal-verzerrte oktaedrischer Chrom(II)-Chromophore enthalten, werden drei Banden für Cr^{2+} -Übergänge beobachtet, die im Wellenzahlbereich der hier beobachteten Absorptionen für die ternären und quarternären Phosphaten liegen. Im Einzelnen wurden untersucht: **$\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$** , Spektren bei RUNCIMAN und SYME [67], FACKLER und HOLAH [152], Interpretation HITCHMAN et al. [165]: 10000 cm^{-1} : $\text{B}_{1g} \rightarrow \text{A}_{1g}$; 13400 cm^{-1} : $\text{B}_{1g} \rightarrow \text{B}_{2g}$; 15500 cm^{-1} : $\text{B}_{1g} \rightarrow \text{E}_g$. **$\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$** , Spektren bei FACKLER und HOLAH [152], RUNCIMAN und SYME [67]. VON SCHNERING und BRAND berichten 1973 über die Kristallstruktur ($4 \cdot \sim 2,08 \text{ \AA}(\text{O}) + 2 \cdot 2,76 \text{ \AA}(\text{Cl})$) und Interpretation: 10000 cm^{-1} : $\text{B}_{1g} \rightarrow \text{A}_{1g}$; 13100 cm^{-1} : $\text{B}_{1g} \rightarrow \text{B}_{2g}$; 15200 cm^{-1} : $\text{B}_{1g} \rightarrow \text{E}_g$ (10Dq aus $\text{B}_{1g} \rightarrow \text{B}_{2g}$, nicht aus den tatsächlichen Lagen). **CrCl_2** , ($4 \cdot 2,39 \text{ \AA} + 2,91 \text{ \AA}$) [171], Spektren bei CLARK [65] (11300 und ca. 14000 cm^{-1}) und FACKLER und HOLAH [152] ($8750, 12000, 16300 \text{ cm}^{-1}$).
2. VON SCHNERING schätzt aus dem UV/vis-Spektrum von $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ den Aufspaltungsparameter 10Dq zu $\sim 10500 \text{ cm}^{-1}$ [153,154].
3. Eine deutliche Aufspaltung aufgrund der Jahn-Teller Effekts wird allgemein in den E-Termen beobachtet. Die e_g -Orbitale können um einige 1000 cm^{-1} auseinander liegen, während die T-Terme weniger stark aufspalten [62].
4. Theoretische Betrachtungen von BERSUKER um 1961 [155, 156] ergaben eine Differenz der Zustände ${}^5\text{B}_{2g} \rightarrow {}^5\text{E}_g$ (d.h. die Aufspaltung des ${}^5\text{T}_{2g}$ -Terms) für Cr^{2+} im verzerrt oktaedrischen Feld von ca. 2300 cm^{-1} .

SCHMIDT erweiterte das Verständnis zur Interpretation von UV/vis-Spektren einiger Chrom(II)-Verbindungen durch umfangreiche AOM-Modellierungen mit dem Programm CAMMAG [75, 76, 157] zu den d-Elektronenniveaus in der Verbindung $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$. Es gelang durch Anpassung an das UV/vis-Spektrum sinnvolle AOM-Parameter für die Beschreibung der spin-erlaubten Elektronenübergänge von $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$ zu bestimmen. Die Behandlung konnte auch auf die Verbindungsklasse $\text{Cr}_3(\text{Si}_2\text{O}_7) \cdot \frac{1}{4}\text{MX}$ ($\text{MX} = \text{NaCl}, \text{NaBr}, \text{KCl}, \text{KBr}$) [19, 20, 27] übertragen werden. Dabei konnte ein Einfluss des ds-mixings (vgl. Abschnitt 4.1.2 [62]) bei quadratisch-planar umgebenen Cr^{2+} -Ionen bestätigt und quantifiziert werden. Desweiteren wurden ausführliche AOM-Rechnungen zu den Verbindungen $\text{Cr}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [19] durchgeführt. Hier sind die Cr^{2+} -Ionen quadratisch-planar von

Sauerstoffatomen und axial von zwei Halogenid-Liganden umgeben. SCHMIDT untersuchte den Einfluss der axialen Liganden auf die Energie der Elektronenübergänge und konnte mittels AOM-Rechnungen zeigen, dass die axialen Liganden deutlichen Einfluss ausüben. Die Modellrechnungen zeigten auch, dass die energetische Abfolge der d-Orbitale am Chrom nicht eindeutig bestimmbar ist. Problematisch ist vor allem die Abschätzung der $e_{\sigma}(X)$ -Werte für die axialen Liganden unter gleichzeitiger Festlegung eines Wertes für ds-mixing. Eine Verringerung von $e_{\sigma}(X)$ bewirkt ebenso wie eine Zunahme von ds-mixing eine Anhebung der Übergangsenergie $B_{1g} \rightarrow A_{1g}$. Zwischen beiden Effekten kann nicht differenziert werden. Auch ein Beziehung zwischen Bindungslänge und $e_{\sigma}(X)$ konnte bisher nicht spektroskopisch quantifiziert werden. Demnach ist ein Absinken der Energie des $d(z^2)$ -Orbitals unter jene des $d(xy)$ -Orbital nicht sicher zu belegen. Auf Grund der Komplexität des Problems wurde bei den AOM-Rechnungen zu den Boraziten ein ds-mixing-Einfluss nicht berücksichtigt.

Die in diesem Kapitel beschriebenen polynären Strontium-chrom(II)-orthophosphate weisen für die Cr^{2+} -Ionen ausschließlich Koordination durch Sauerstoff auf. Zudem liegen in den Verbindungen meistens oktaedrische Chromophore vor. In den folgenden Abschnitten soll zunächst über AOM-Rechnung an vereinfachten geometrischen Strukturen der Einfluss von Sauerstoffliganden in axialen Positionen auf die Ligandenfeldaufspaltung untersucht werden. Dabei wird auch die Bedeutung des ds-mixings analysiert. Anschließend soll mit den gewonnenen Erkenntnissen unter Anlehnung an bereits bekannte Parameter eine Anpassung der UV/vis-Spektren über das AO-Modell erfolgen. Dabei wird ebenfalls der ds-mixing-Einfluss am Beispiel der einzelnen Chromophoren untersucht.

7.2 Beschreibung der Spektren

Zunächst wurden genügend große Einkristalle ausgesucht und wie in Abschnitt 4.2 beschrieben zur Aufnahme der Einkristall-UV/vis-Spektren präpariert und vermessen. Da von $Sr_2Cr(PO_4)_2$ nur plättchenförmige Kristalle mit maximalen Kantenlängen von $0,3 \cdot 0,3 \cdot 0,1$ mm³ erhalten werden konnten, ist die Qualität der Spektren lediglich für qualitative Aussagen ausreichend. Die UV/vis-Spektren von $SrCr_2(PO_4)_2$, $Sr_3Cr_3(PO_4)_4$ und $Sr_2Cr(PO_4)_2$ zeigen die für blaue Chrom(II)-Verbindungen erwartete breite Absorptionsbande im Bereich von 15000 cm^{-1} (vgl. Abbildung 7.6). Zudem weisen die Absorptionsbanden von $SrCr_2(PO_4)_2$ und $Sr_3Cr_3(PO_4)_4$ eine ausgeprägte Schulter bei $\tilde{\nu}_1 \sim 11000 \text{ cm}^{-1}$ auf, die bei den Spektren von $Sr_2Cr(PO_4)_2$ als eigener Übergang zu beobachten ist. Ein dritter Übergang $\tilde{\nu}_3$ kann für $Sr_3Cr_3(PO_4)_4$ als Schulter beobachtet werden. In den Spektren von $Sr_2Cr(PO_4)_2$ ist jener gut

aufgelöst vorhanden, wohingegen er bei $\text{SrCr}_2(\text{PO}_4)_2$ nur abgeschätzt werden kann. Eine Übersicht über die elektronischen Übergänge liefert Tabelle 7.2. Im Vergleich zu den Spektren der quarternären Phosphate weist das Spektrum von $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ einen merklich niedrigeren Bandenschwerpunkt bei $\tilde{\nu}_2 \sim 12680 \text{ cm}^{-1}$ auf (Abschnitt 7.5, Abbildung 7.6). Ein zweiter Übergang ist als Basisverbreiterung der Hauptabsorptionsbande bei ca. $\tilde{\nu}_1 \sim 9000 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Der dritte Übergang liegt für das Chrom(II)-phosphat bei $\tilde{\nu}_3 \sim 13670 \text{ cm}^{-1}$.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgenommenen Spektren stehen im Einklang mit denen von bereits in der Literatur bekannten blauen Chrom(II)-Verbindungen wie CaCrP_2O_7 , SrCrP_2O_7 und BaCrP_2O_7 sowie $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Da dem Übergang ${}^5\text{E}_g \rightarrow {}^5\text{T}_{2g}$ für ein d^4 -System im ideal oktaedrischen Ligandenfeld nur eine Bande im Spektrum entspricht, spiegeln die aufgespaltenen Banden in den Spektren der untersuchten quarternären Phosphate eine niedrigere Symmetrie der Ligandensphäre um das Zentralatom wieder. Diese steht auch im Einklang mit den Ergebnissen der Kristallstrukturbestimmungen in den Abschnitten 5.3, 6.5, 6.6 und 6.7. Für $\text{Sr}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ wird die größte Bandenbreite beobachtet, da sich die Polyeder $[\text{CrO}_n]$ in dieser Verbindung am deutlichsten voneinander unterscheiden. Während der eine Chromophor relativ regelmäßig gestreckt oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben ist, weist der andere eine sehr unregelmäßige [4+3]-Koordination auf. In den Spektren von $\text{SrCr}_2(\text{PO}_4)_2$ und $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$, deren Polyeder auf Grund ähnlicher geometrischer Struktur vergleichbaren Einfluss auf die Ligandenfeldaufspaltung haben, ist die Bandenbreite hingegen deutlich geringer. Bemerkenswert ist außerdem die deutlich größere optische Dichte von $\text{SrCr}_2(\text{PO}_4)_2$ im Vergleich mit jener von $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$. Der Kristall des Strontium-chrom(II)-orthophosphats ist mit 0,23 mm ca. 2 mal so dick wie der von $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$. Mit der Größendifferenz kann jedoch nicht ein Unterschied in der optischen Dichte von ungefähr ca. zwei Größenordnungen begründet werden. Vielmehr scheint es sinnvoll, den deutlich azentrischeren Chromophoren im $\text{SrCr}_2(\text{PO}_4)_2$ eine von vorne herein höhere spezifische Extinktion zuzusprechen.

Von den maximal vier erwarteten d-d Banden (${}^5\text{T}_{2g}$ spaltet für diese Systeme in drei, ${}^5\text{E}_g$ in zwei Zustände auf) sind in den UV/vis-Spektren der Phosphate nur höchstens drei zu beobachten. Dies kann mehrere Ursachen haben. Zum einen könnte die spezifische Extinktion einer Bande zu niedrig sein, dass die beiden beobachteten Banden zwei der drei Übergänge darstellen und der dritte experimentell wegen zu schwacher Intensität oder anderem Wellenzahlbereich nicht erfasst wird. Zum anderen könnten die Übergänge überlagert sein. Für letzteren Fall spricht folgende Argumentation. Es ist eher unwahrscheinlich, dass eine Bande nicht beobachtet wird. Da alle drei elektronischen Übergänge für ein d^4 -System der

betrachteten Verbindungen spin-erlaubt und Laporte-verboden sind, sollten sie ähnliche Extinktionskoeffizienten aufweisen.

Zur Abschätzung der Ligandenfeldaufspaltung können die Schwerpunkte der Hauptabsorptionsbanden der einzelnen Spektren herangezogen werden. Nach Gleichung 5.4 in Abschnitt 5.7 ergeben sich die, hier idealisierten, Ligandenfeldaufspaltungen $10Dq(\text{Sr}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4) = 10868 \text{ cm}^{-1}$, $10Dq(\alpha\text{-SrCr}_2(\text{PO}_4)_2) = 10510 \text{ cm}^{-1}$ und $10Dq(\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2) = 9700 \text{ cm}^{-1}$ für oktaedrische Chromophore. Für $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ ergibt sich mit 8800 cm^{-1} eine leicht geringere Ligandenfeldaufspaltung. Mit $B \sim 0,8 B_{\text{f.l.}}$ ergibt sich für $10Dq/B$ ein Wert von 23,55 für die quartären Verbindungen und von 21,66 für das Chrom(II)-orthophosphat. Wird $B = 0,7 B_{\text{f.l.}}$ vorausgesetzt, so liegt $10Dq/B$ mit 20,95 im Bereich der „low-spin“-Komplexe des zweiwertigen Chroms. Da die untersuchten Phosphate sicherlich als „high-spin“-Komplexe vorliegen, werden die Werte für den Racah-Parameter B zwischen $0,8 B_{\text{f.l.}} < B < 0,9 B_{\text{f.l.}}$ liegen. Die Angabe eines exakten Wertes für B ist nur möglich, wenn über die Zuordnung von mindestens zwei spinverbotenen Energieübergängen ein genauer Wert für die Ligandenfeldaufspaltung angegeben werden kann.

Zusätzlich zu den spin-erlaubten Banden sind in allen Spektren mehr oder weniger ausgeprägte spin-verbotene Übergänge zu erkennen. Bei ca. $\tilde{\nu} = 19200 \text{ cm}^{-1}$ wird für alle drei Verbindungen ein Signal beobachtet. Im UV/vis-Spektrum von $\text{Sr}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ ist dieses im mit vertikal polarisiertem Licht aufgenommenen Spektrum besonders ausgeprägt. Außerdem tauchen in diesem Spektrum noch drei weitere spin-verbotene Übergänge bei 18115 cm^{-1} , 16100 cm^{-1} und 15530 cm^{-1} auf. Die Energie für den spinverbotenen Übergang ${}^5E_g \rightarrow {}^3T_{1g}$ in den niedrigsten angeregten Triplet-Zustand lässt sich aus dem TANABE-SUGANO-Diagramm für $10Dq/B \approx 10000 \text{ cm}^{-1}/637 = 23,55$ mit $B \sim 0,8 \cdot B_{\text{f.l.}}$ zu ca. 8000 cm^{-1} abschätzen. Der Übergang liegt damit außerhalb des in dieser Arbeit zugänglichen Wellenzahlbereichs. In den Spektren von $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ können ebenfalls drei scharfe spinverbotene Übergänge bei 19610 cm^{-1} , 17762 cm^{-1} und 16256 cm^{-1} beobachtet werden, wobei der energiereichste deutlich verbreitert ist und somit aufspaltet. Tabelle 7.4 gibt eine Auflistung aller beobachteten Übergänge wieder. Bisher sind in der Literatur noch keine Angaben zur Zuordnung spinverbotener Absorptionsbanden bei high-spin d^4 -Systemen hinterlegt. In den UV/vis-Spektren von $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ konnten jedoch spinverbotenen Übergänge bei vergleichbaren Energien beobachtet werden [67, 152].

Tabelle 7.2 Beobachtete spinerlaubte d-d Übergänge in den UV/vis-Spektren der Phosphate $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{SrCr}_2(\text{PO}_4)_2$, $\text{Sr}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ und $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$.

| Verbindung | $\tilde{\nu}_1 / \text{cm}^{-1}$ | $\tilde{\nu}_2 / \text{cm}^{-1}$ | $\tilde{\nu}_3 / \text{cm}^{-1}$ |
|---|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ | 9000 | 12680 | 13670 |
| $\text{SrCr}_2(\text{PO}_4)_2$ | 11760 | 14970 | 17100 |
| $\text{Sr}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ | 10850 | 14980 | 16950 |
| $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ | 10900 | 13150 | 16150 |

Tabelle 7.3 Beobachtete spinverbotene Übergänge in den UV/vis-Spektren der Phosphate $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{SrCr}_2(\text{PO}_4)_2$, $\text{Sr}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ und $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$.

| Verbindung | $\tilde{\nu}_1 / \text{cm}^{-1}$ | $\tilde{\nu}_2 / \text{cm}^{-1}$ | $\tilde{\nu}_3 / \text{cm}^{-1}$ | $\tilde{\nu}_4 / \text{cm}^{-1}$ | $\tilde{\nu}_5 / \text{cm}^{-1}$ | $\tilde{\nu}_6 / \text{cm}^{-1}$ | $\tilde{\nu}_7 / \text{cm}^{-1}$ |
|---|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ | 16256 | 17762 | 18284 | 18857 | 19425 | 19610 | 21250 |
| $\text{SrCr}_2(\text{PO}_4)_2$ | | | | 19140 | | | |
| $\text{Sr}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ | 15530 | 16100 | 18115 | 19160 | 20160 | | |
| $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ | | | | 19230 | 19380 | | |

Für $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Sr}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ sind in den Spektren außerdem ab 23000 cm^{-1} bzw. 26000 cm^{-1} breite, starke Banden zu beobachten, die vermutlich von Charge-Transfer-Übergängen stammen. Ähnliche Überlegungen wurden bereits für die Chromborazite $\text{Cr}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$ (Cl, Br, I) [19], die Chromphosphathalogenide $\text{Cr}_2\text{X}(\text{PO}_4)$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) [19, 24], für $\text{Cr}_3(\text{Si}_2\text{O}_7) \cdot \frac{1}{4}\text{KCl}$ [27] und Chrom(II)-orthophosphat durchgeführt.

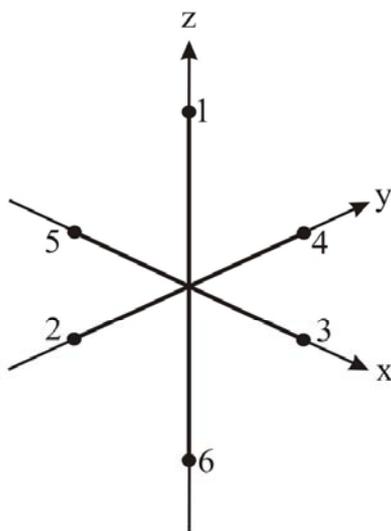
7.3 Berechnung der Energiezustände mittels einfacher AOM Ausdrücke

Zur Verdeutlichung des *Angular Overlap Model* sollen zunächst die Parameter e_σ und e_π per Hand berechnet werden. Die Grundzüge des Modells sind bereits in Kapitel 4.1.2 ausführlich beschrieben. Mittels Betrachtungen im Rahmen des *Angular Overlap Model* lassen sich die resultierenden Orbitalenergien der Zentralatom-Orbitale (AOs) bei Wechselwirkung mit den Liganden für niedersymmetrische Chromophore in vergleichsweise einfacher Weise mittels Anpassung an die beobachteten Spektren berechnen. Die Energieverschiebung, d.h. die Anhebung oder Absenkung der Zentralatom-Orbitale ist stark abhängig vom Überlappungsgrad (Überlappungsintegral) der Orbitale und in Näherung eine Funktion des Quadrats des Überlappungsgrads $S_{\sigma/\pi}^2$. Einzelheiten zur Berechnung des Überlappungsintegrals S_{ab} finden sich ebenfalls in Abschnitt 4.1.2. Der Zusammenhang wird durch die Gleichungen 7.1 und 7.2 ausgedrückt. Dabei werden die Gleichungen für σ - und π -Orbitale mit den Parametern $S_\sigma^2 = F^2$ und $S_\pi^2 = P^2$ aufgestellt.

Für ein beliebiges Molekül ML_n hängen die Parameter e_σ und e_π von der Art des Metalls und der Liganden sowie ihrer Bindungslängen ab. Sie sind aber unabhängig von der Orientierung der Orbitale, d.h. ihrer winkelabhängigen Überlappung. Die Energie der Orbitale ist daher ausschließlich abhängig von den Faktoren F^2 und P^2 . Diese sind für verschiedene Ligandenpositionen bei RICHARDSON [73] tabelliert. Ein Auszug daraus mit den für oktaedrische und quadratisch-planare Koordinationen relevanten Daten ist in Abbildung 7.2 angegeben.

$$\epsilon_{\text{stab},\sigma} = + (F^2 e_\sigma - (F^2)^2) f_\sigma \quad \text{und} \quad \epsilon_{\text{stab},\pi} = + (P^2 e_\pi - (F^2)^2) f_\pi \quad (\text{Gl. 7.1})$$

$$\epsilon_{\text{destab},\sigma} = - (F^2 e_\sigma - (F^2)^2) f_\sigma \quad \text{und} \quad \epsilon_{\text{destab},\pi} = - (P^2 e_\pi - (F^2)^2) f_\pi \quad (\text{Gl. 7.2})$$



ML_6 , oktaedrisch: $L = 1, 2, 3, 4, 5, 6$

ML_4 , quadratisch planar: $L = 2, 3$

| F ² -Werte | | | | | | | | |
|-----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------------------|--|-----------------|-----------------|-----------------|
| L | p _x | p _y | p _z | d _{z²} | d _{x²-y²} | d _{xz} | d _{yz} | d _{xy} |
| 1 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 1 | 0 | 1/4 | 3/4 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | 1 | 0 | 0 | 1/4 | 3/4 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | 0 | 1 | 0 | 1/4 | 3/4 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 1 | 0 | 0 | 1/4 | 3/4 | 0 | 0 | 0 |
| 6 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |

| P ² -Werte | | | | | |
|-----------------------|----------------------------|--|-----------------|-----------------|-----------------|
| L | d _{z²} | d _{x²-y²} | d _{xz} | d _{yz} | d _{xy} |
| 1 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 |
| 2 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 |
| 3 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 |
| 4 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 |
| 5 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 |
| 6 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 |

Abbildung 7.2 Anordnung der Liganden und ihre Bezeichnung (links); Parameter F^2 und P^2 nach [73] (rechts).

Mit den oben beschriebenen einfachen AOM-Ausdrücken soll die Situation in $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ und den quarternären Strontiumchrom(II)-orthophosphaten modelliert werden. Dabei werden die axialen Sauerstoffliganden, die auf Grund ihres großen Abstands zum Zentralatom eine andere Gewichtung erfahren müssen, gesondert als O_a in die Rechnung einbezogen. Sie sitzen auf Position 1 und 6, die Sauerstoffatome O_{eq} in der Ebene auf den Positionen 2, 3, 4 und 5. Zusätzliche Vereinfachung zur Reduzierung der unbekanntenen Parameter sind $e_\pi(O) = \frac{1}{4} \cdot e_\sigma(O)$ (isotrop) und $e_{\text{ds}} = 0$. Es ergeben sich für die einzelnen Orbitale folgende Beiträge:

$$E(d(x^2-y^2)) = 4 \cdot \frac{3}{4} \cdot e_\sigma(O_{\text{eq}}) + 0 \cdot e_\pi = 3 e_\sigma(O_{\text{eq}}) \quad (\text{Gl. 7.3})$$

$$E(d(z^2)) = 4 \cdot \frac{1}{4} \cdot e_\sigma(O_{\text{eq}}) + 2 \cdot e_\sigma(O_a) + 0 \cdot e_\pi = e_\sigma(O_{\text{eq}}) + 2 \cdot e_\sigma(O_a) \quad (\text{Gl. 7.4})$$

$$E(d(xy)) = 4 \cdot e_{\pi}(O_{eq}) = e_{\sigma}(O_{eq}) \quad (\text{Gl. 7.5})$$

$$E(d(xz,yz)) = 2 \cdot e_{\pi}(O_{eq}) + 2 \cdot e_{\pi}(O_a) = \frac{1}{2} \cdot e_{\sigma}(O_{eq}) + \frac{1}{2} \cdot e_{\sigma}(O_a) \quad (\text{Gl. 7.6})$$

Aus den so berechneten Energien für die einzelnen Orbitale können die Energien für die Elektronenübergänge berechnet werden (Gl. 7.7 – Gl. 7.9).

$$E(d(x^2-y^2))-E(d(z^2)) = 3 e_{\sigma}(O_{eq}) - (e_{\sigma}(O_{eq}) + 2 \cdot e_{\sigma}(O_a)) = 2 e_{\sigma}(O_{eq}) - 2 \cdot e_{\sigma}(O_a) \quad (\text{Gl. 7.7})$$

$$E(d(x^2-y^2))-E(d(xy)) = 3 e_{\sigma}(O_{eq}) - e_{\sigma}(O_{eq}) = 2 e_{\sigma}(O_{eq}) \quad (\text{Gl. 7.8})$$

$$\begin{aligned} E(d(x^2-y^2))-E(d(xz,yz)) &= 3 e_{\sigma}(O_{eq}) - (\frac{1}{2} \cdot e_{\sigma}(O_{eq}) + \frac{1}{2} \cdot e_{\sigma}(O_a)) \\ &= 2,5e_{\sigma}(O_{eq}) - \frac{1}{2} \cdot e_{\sigma}(O_a) \end{aligned} \quad (\text{Gl. 7.9})$$

Durch Einsetzen experimentell aus den Spektren bestimmter Übergangsenergien lassen sich die AOM-Parameter $e_{\sigma}(O_{eq})$ und $e_{\sigma}(O_a)$ ermitteln. Es muss somit vor einer Auswertung eine Zuordnung der Banden zu den elektronischen Übergängen erfolgen (vgl. Tabelle 7.4).

Tabelle 7.4 Gegenüberstellung der AOM-Parameter $e_{\sigma}(O)$ nach [73] und über die Proportionalität $e_{\sigma}(O) \sim d(\text{Cr-O}_{2,00})^{-5}$, $e_{\sigma,2,00\text{\AA}} = 7500 \text{ cm}^{-1}$ berechnet. Übergänge und AOM-Parameter in cm^{-1} .

| Modell A) | | $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ | $\text{SrCr}_2(\text{PO}_4)_2$ | $\text{Sr}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ | $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ |
|---|--|--|--|---|---|
| ${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5A_{1g}$ | $2e_{\sigma}(O_{eq}) - 2e_{\sigma}(O_a)$ | 9000 | 11760 | 10850 | 10900 |
| ${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5B_{2g}$ | $2e_{\sigma}(O_{eq})$ | 12680 | 14970 | 14980 | 13150 |
| ${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5E_g$ | $2,5e_{\sigma}(O_{eq}) - \frac{1}{2}e_{\sigma}(O_a)$ | 13670 | 17100 | 16950 | 16150 |
| | $e_{\sigma}(O_{eq})^{\text{a)}}$ | 6340 | 7485 | 7490 | 6575 |
| | $e_{\sigma}(O_a)^{\text{a)}}$ | 1840 | 1605 | 2065 | 1125 |
| | $e_{\sigma}(O_a)^{\text{b)}}$ | 3200 | 3225 | 3550 | 575 |
| Modell B) | | $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ | $\text{SrCr}_2(\text{PO}_4)_2$ | $\text{Sr}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ | $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ |
| ${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5A_{1g}$ | $2e_{\sigma}(O_{eq})$ | 9000 | 11760 | 10850 | 10900 |
| ${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5B_{2g}$ | $2e_{\sigma}(O_{eq}) - 2e_{\sigma}(O_a)$ | 12680 | 14970 | 14980 | 13150 |
| ${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5E_g$ | $2,5e_{\sigma}(O_{eq}) - \frac{1}{2}e_{\sigma}(O_a)$ | 13670 | 17100 | 16950 | 16150 |
| | $e_{\sigma}(O_{eq})^{\text{a)}}$ | 4500 | 5880 | 5425 | 5450 |
| | $e_{\sigma}(O_a)^{\text{a)}}$ | -1840 | -1605 | -2065 | -1125 |
| | $e_{\sigma}(O_a)^{\text{b)}}$ | -4840 | -4800 | -6775 | -5050 |
| $e_{\sigma}(O) \sim d(\text{Cr-O}_{2,00})^{-5}$ | | $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ | $\text{SrCr}_2(\text{PO}_4)_2$ | $\text{Sr}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ | $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ |
| | $\bar{d}(\text{Cr-O}_{eq})$ | 2,073 | 2,045 | 2,033 | 2,04 |
| | $\bar{d}(\text{Cr-O}_a)$ | 2,580 | 2,573 | 2,862 | 2,695 |
| | $e_{\sigma}(O_{eq})$ | 6277 | 6710 | 6919 | 6793 |
| | $e_{\sigma}(O_a)$ | 2099 | 2127 | 1250 | 1688 |

^{a)} aus $2e_{\sigma}(O_{eq}) - 2e_{\sigma}(O_a)$, ^{b)} aus $2,5e_{\sigma}(O_{eq}) - \frac{1}{2}e_{\sigma}(O_a)$

Beim Auslesen der Bandenschwerpunkte aus den Spektren wurde darauf geachtet, dass die Energien für den Übergang $\Delta(^5B_{1g} \rightarrow ^5E_g)$ ca. $\frac{1}{4}(\tilde{\nu}_1)$ entsprechen. Diese Vorgehensweise ist sinnvoll, da der t_{2g} -Orbitalsatz bei tetragonaler Verzerrung des Ligandenfelds deutlich schwächer aufspaltet als der e_g -Satz [62]. Die Konfigurationswechselwirkung ds-mixing wird in diesem Fall nicht berücksichtigt. Deren Einfluss ist jedoch zur Absenkung des $d(z^2)$ -Orbitals unter $d(xz)$ und $d(yz)$ nötig. Daher kommt bei diesen Betrachtungen nur ein Überkreuzen des $d(xy)$ - und mit dem $d(z^2)$ -Orbital und somit zwei Möglichkeiten der Termabfolge in Frage. Aus den Überlegungen resultieren zwei Modelle zur Zuordnung der elektronischen Übergänge.

$$\text{A) } E(d(xz), d(yz)) < E(d(xy) < E(d(z^2)) < E(d(x^2-y^2))$$

$$\text{B) } E(d(xz), d(yz)) < E(d(z^2)) < E(d(xy) < E(d(x^2-y^2))$$

Es handelt sich bei den vorangegangenen Rechnungen um grobe Abschätzungen, da der Fehler beim Auslesen der Energien für die einzelnen Übergänge sehr groß ist. Dennoch führen die Berechnungen nach Modell A zu Werten für $e_\sigma(O_{eq})$ und $e_\sigma(O_a)$ in einer Größenordnung, die schon für Modellrechnungen mit dem Programm CAMMAG [75, 76, 157] zur Anpassung von UV/vis-Spektren anderer Chrom(II)-Verbindungen beobachtet wurde. Die errechneten Werte für $e_\sigma(\text{Cr-O}_{eq})$ sind mit $e_\sigma(\text{Cr-O}) = 7500 \text{ cm}^{-1}$ [19] im $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$ vergleichbar. Dieser Wert konnte für $\text{Ba}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ mit ebenfalls quadratisch-planar umgebenen Cr^{2+} -Ionen in dieser Arbeit bestätigt werden (vgl. Abschnitt 8.10) und dient somit als ungefährender Richtwert für die Wechselwirkungsenergie $e_\sigma(\text{Cr-O})$ bei $d(\text{Cr-O}) = 2,00 \text{ \AA}$. Vergleicht man die für einen mittleren Abstand $\bar{d}(\text{Cr-O}_{eq})$ über die Proportionalität $e_\sigma(\text{Cr-O}) \sim d(\text{Cr-O}_{2,00})^{-5}$ berechneten Wechselwirkungsenergien mit jenen aus den vorangegangenen Überlegungen, so kann eine sehr gute Übereinstimmung festgestellt werden (vgl. Tabelle 7.4). Auch ein Vergleich analog berechneter Energien für die axialen Liganden unter Mittelung des Abstandes $\bar{d}(\text{Cr-O}_a)$ führt zu einer guten Übereinstimmung. Somit liegen die Werte für Modell A in einem sinnvollen Bereich.

Für Modell B werden negative Werte für $e_\sigma(O_a)$ entsprechend einem Akzeptorverhalten der Liganden erhalten, was nicht sinnvoll erscheint. Daher sind die im Rahmen dieses Abschnittes durchgeführten Rechnungen als Bestätigung für die Termabfolge nach Modell A zu werten.

7.4 AOM-Modellierungen für Chromophore $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_6]$ bei sukzessivem Entfernen der axialen Sauerstoffliganden

Für die Modellrechnungen wird ein kubisches Achsensystem mit normierten Gitterkonstanten gewählt. Der Koordinationspolyeder $[\text{CrO}_6]$ wird so in das Achsensystem gelegt, dass das Zentralatom im Nullpunkt, die axialen Liganden 1 und 5 auf der z-Achse und die vier übrigen Liganden in der xy-Ebene zu liegen kommen (vgl. Abbildung 7.3). Dabei werden die Abstände $d(\text{Cr}-\text{O}_{\text{eq}})$ der Liganden in der xy-Ebene mit $2,01\text{\AA}$ festgehalten. Die Abstände zu den Liganden auf den axialen Positionen werden sukzessive verlängert. Der kürzeste Abstand $d(\text{Cr}-\text{O}_a)$ beträgt $2,5\text{\AA}$. Die geometrischen Informationen für die Berechnung mit CAMMAG werden im SET-File festgelegt. Dieses muss für jede Abstandsänderung angepasst werden. Das SET-File der ersten Modellrechnung ist in Anhang E beispielhaft aufgeführt. Aufbau und Funktion sind ausführlicher in Kapitel 4.1.3 beschrieben. Zu jedem SET-File wird ein RUN-File geschrieben, das ebenfalls an die Abstandsänderung angepasst ist. So wird für die Energie $e_{\sigma}(\text{Cr}^{\text{II}}-\text{O}_a)$ die Proportionalität zu $d(\text{Cr}^{\text{II}}-\text{O}_{\text{eq}})^{-5,0}$ angenommen, wobei $e_{\sigma}(\text{O}_{\text{eq}})$ mit 7250 cm^{-1} festgelegt wird.

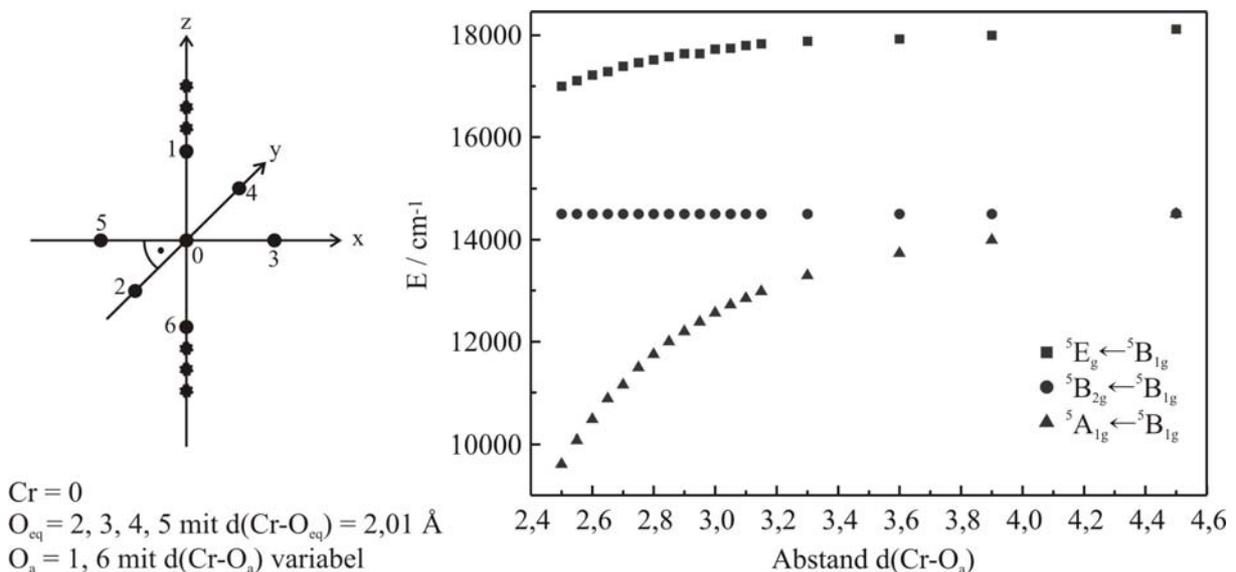


Abbildung 7.3 a) Der Anordnung der Liganden im Koordinatensystem. b) Graphische Darstellung der Ergebnisse der CAMMAG-Berechnungen [75, 76, 157]. Verlauf der Übergangsenergien in Abhängigkeit vom Abstand $d(\text{Cr}-\text{O}_a)$ ($e_{\sigma}(\text{O}_{\text{eq}}) = 7250\text{ cm}^{-1}$, $e_{\sigma}(\text{O}_a) \sim d(\text{Cr}-\text{O}_{2,00})^{-5}$, $e_{\sigma,2,00\text{\AA}} = 7500\text{ cm}^{-1}$, kein ds-mixing).

Die Spin-Bahnkopplungskonstante ξ und die Racah-Parameter B und C werden im Verlauf der Rechnungen mit $B = 637\text{ cm}^{-1}$, $C = 2675\text{ cm}^{-1}$ und $\xi = 184\text{ cm}^{-1}$ festgehalten und die π -Wechselwirkungen mit $0,25 \cdot e_{\sigma}(\text{Cr}^{\text{II}}-\text{O})$ berechnet [62]. Auch das RUN-File der ersten Modellrechnung ist als Beispiel in Anhang E aufgeführt.

In Abbildung 7.3 sind die Ergebnisse der Modellrechnungen im Rahmen des AOM graphisch dargestellt [75, 76, 157]. Der am meisten durch die Wegnahme der Liganden beeinflusste Elektronenübergang (Dreiecke) ist der energetisch am tiefsten liegende und gewinnt deutlich an Energie mit wachsendem Bindungsabstand $d(\text{Cr-O}_a)$. Da das $d(z^2)$ -Orbital am stärksten durch den Wegfall der axialen Liganden beeinflusst wird, ist dieser Elektronenübergang ${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{A}_{1g}$ zuzuordnen. Der energiereichste Übergang (Quadrate) wiederum wird durch die Wegnahme der axialen Liganden ebenfalls sichtlich zu höheren Wellenzahlen verschoben und kann somit mit dem Übergang ${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{E}_g$ gleichgesetzt werden. Es ist im Modell eine eindeutige Zuordnung der Elektronenübergänge möglich. Ein Absenken der Energie des $d(z^2)$ -Orbitals unter jene des $d(xy)$ -Orbital findet nicht statt. Dieses Ergebnis der Modellrechnungen steht auch im Einklang mit Grenzwertbetrachtungen in Gl. 7.3 und 7.4. Es kann demnach für verzerrte Polyeder $[\text{CrO}_6]$ mit relativ langen Bindungslängen $d(\text{Cr-O}_a)$ eine Orbitalabfolge nach Modell A (vgl. Abschnitt 7.3) angenommen werden. Eine Absenkung von $E(d(z^2))$ unter $E(d(xy))$ und unter Umständen sogar unter $E(d(xz), d(yz))$ kann also nur durch bislang nicht berücksichtigte Effekte erfolgen. Dazu gehört zuallererst die Konfigurationswechselwirkung zwischen 4s- und $3d(z^2)$ -Orbital, das sogenannte ds-mixing [14, 19, 20, 62]. Daher ist es interessant, Modellrechnungen unter Berücksichtigung des ds-mixings durchzuführen. Dabei wird der Abstand $d(\text{Cr-O}_a)$ festgehalten. Für die folgenden Modellrechnungen wurde dasselbe kubische System gewählt wie für die Vorangegangenen. Zusätzlich zu den mit 2,01 Å festgelegten Bindungslängen der Sauerstoffatome in der Ebene wurden die axialen Liganden für drei unabhängige Rechenzyklen mit 2,6 Å, 2,8 Å und 3,1 Å festgesetzt. In einem vierten Rechenzyklus wird als Grenzfall des extrem gestreckten Oktaeders ein quadratisch-planares Chromophor zu Grunde gelegt. Die Racah-Parameter und die Spin-Bahnkopplungskonstante wurden aus dem ersten Modell übernommen. Die Proportionalität der Energie $e_\sigma(\text{Cr}^{\text{II}}-\text{O}) = e_{\sigma 2,00}(\text{Cr-O}) \cdot (d(\text{Cr}^{\text{II}}-\text{O})^{-5,0}/2,00^{-5})$ wurde ebenfalls beibehalten. Nur der ds-mixing Parameter wurde zwischen 0 und 0,3 in 0,05 Schritten anteilig variiert. Ein Ergebnis der Rechnungen ist eine klare Zunahme des ds-mixing Einflusses auf den Übergang ${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{A}_{1g}$ mit abnehmendem Bindungsabstand $d(\text{Cr-O}_a)$ (vgl. Abbildung 7.4). Zudem wird deutlich, dass das $d(z^2)$ -Orbital erst bei relativ weit entfernten axialen Liganden und einem hohen ds-mixing Anteil energetisch unter das $d(xy)$ -Orbital sinkt. Die Modellrechnungen für das quadratisch planare System decken sich mit den experimentellen Beobachtungen zu den Spektren von $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$. Sind keine axialen Liganden vorhanden, so wird das $d(z^2)$ sogar das energetisch günstigste Orbital. Dies ist jedoch nur über die Konfigurationswechselwirkung zwischen $3d(z^2)$ und 4s ds-mixing zu erklären.

Die an dieser Stelle durchgeführten Modellrechnungen basieren auf einem regelmäßigen Jahn-Teller-verzerrten Oktaeder. Reale Chrom(II)-oxoverbindungen enthalten jedoch Polyeder, die zudem starke angulare Verzerrungen aufweisen. Diese bewirken vor allem eine Aufspaltung des 5E_g -Terms, haben jedoch auch Einfluss auf die Lage der einzelnen Banden. Mit den durch die Modellrechnungen gewonnenen Erkenntnissen sollen im übernächsten Abschnitt Anpassungsrechnungen an die UV/vis-Spektren von $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{SrCr}_2(\text{PO}_4)_2$, $\text{Sr}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ und $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ durchgeführt werden. Dabei sollen die gewählten AOM-Parameter im Vergleich mit $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$ [19, 20] und $\text{Ba}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ (Abschnitt 8.10) sinnvolle Werte aufweisen und die Termabfolge bestimmt werden.

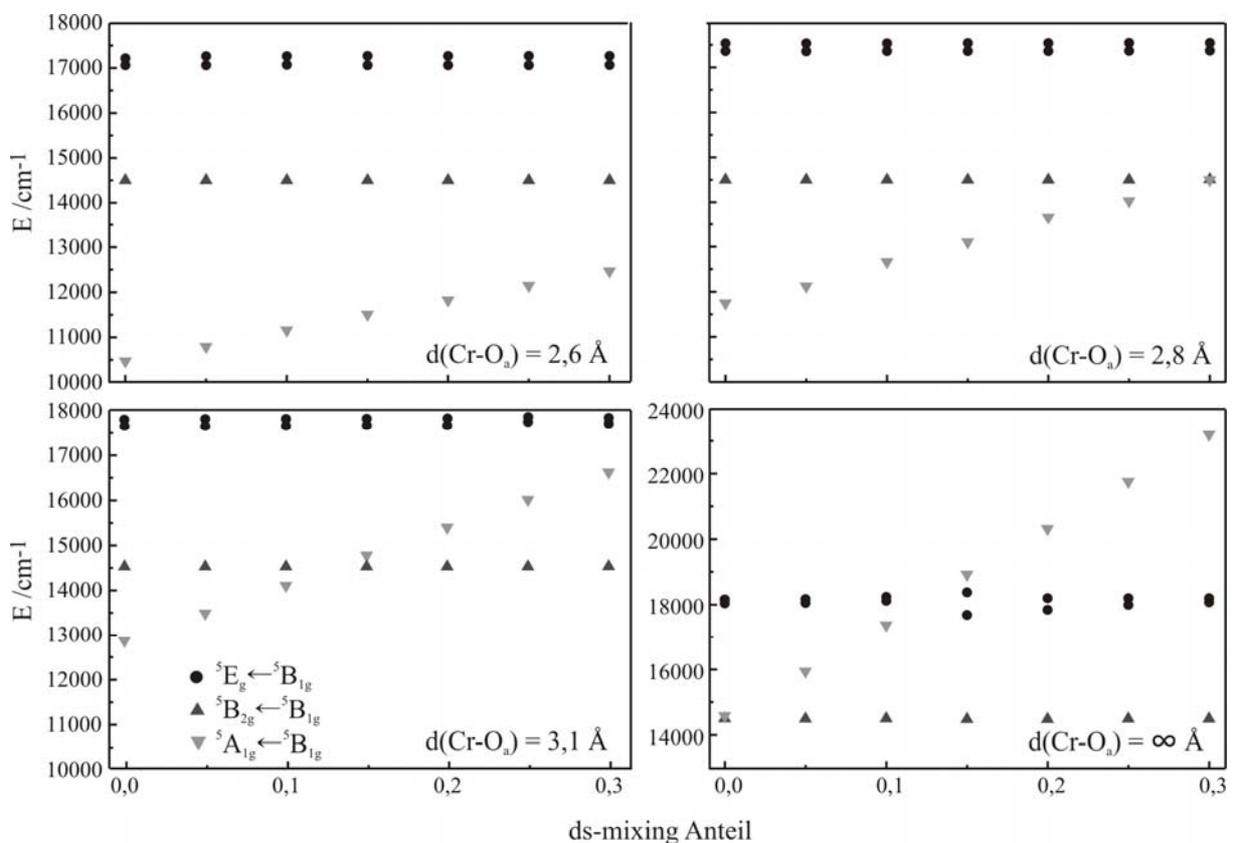


Abbildung 7.4 Graphische Darstellung der CAMMAG-Berechnungen [75, 76, 157]. Verlauf der Übergangsenergien in Abhängigkeit vom ds-mixing. Bindungslänge der axialen Liganden mit a) 2,6 Å, b) 2,8 Å, c) 3,1 Å und d) ∞ Å festgesetzt (übrige Sauerstoffliganden ($e_\sigma(\text{O}_{\text{eq}}) = 7250 \text{ cm}^{-1}$, $e_\sigma(\text{Cr}^{\text{II}}-\text{O}) = e_{\sigma 2,00}(\text{Cr}^{\text{II}}-\text{O}) \cdot (d(\text{Cr}^{\text{II}}-\text{O})^{-5,0}/2,00^{-5})$)).

7.5 AOM-Modellierungen der Spektren mit dem Programm CAMMAG

Die Strukturen von $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{SrCr}_2(\text{PO}_4)_2$, $\text{Sr}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ und $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ enthalten jeweils zwei Cr^{2+} -Kationen auf kristallographisch voneinander unabhängigen Lagen. Vergleicht man die Koordinationspolyeder in den einzelnen Phosphaten miteinander, so fällt zunächst auf, dass alle vier Verbindungen Cr^{2+} -Lagen mit einer 4+n Koordination aufweisen (vgl. Tabelle

6.7). Alle bisher bekannten blauen oder grünen Chrom(II)-Verbindungen weisen ebenfalls Chromophore mit einer solchen Koordinationssphäre auf. Neben starken Jahn-Teller-Verzerrungen entlang der z -Achse der Chromophoren bis hin zum Fehlen der axialen Liganden im Falle der zweiten Chromlage im $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ sind die Chromophore $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_x]$ zusätzlich innerhalb der äquatorialen Ebene verzerrt mit Winkeln zwischen $\angle(\text{O}_{\text{eq}}, M^{\text{II}}, \text{O}_{\text{eq}}) \sim 76$ und 103° . Zum besseren Verständnis des Zusammenhangs zwischen der radialen und angularen Verzerrung der Chromophoren und den beobachteten Absorptionsspektren wurden für alle vier Verbindungen Rechnungen im Rahmen des *Angular Overlap Model* AOM [62, 72, 73] durchgeführt. Für jeden Liganden werden wie in Abschnitt 4.1 beschrieben eine σ - und zwei π -Wechselwirkungen mit jedem der fünf 3d-Orbitale des Metalls zugelassen. Um die Anzahl der Variablen zu reduzieren, werden wie in Abschnitt 5.7 einige Einschränkungen vorgenommen. So wird für die Energie $e_\sigma(\text{Cr}^{\text{II}}-\text{O})$ die Proportionalität zu $d(\text{Cr}^{\text{II}}-\text{O})^{-5,0}$ angenommen. Die Bindungssituation um die Cr^{2+} -Ionen lässt eine isotrope Betrachtung der π -Wechselwirkungen als sinnvoll erscheinen. Diese werden wie schon bei den Modellrechnungen mit $0,25 \cdot e_\sigma(\text{Cr}^{\text{II}}-\text{O})$ festgelegt. Die interelektronische Abstoßung zwischen den d-Elektronen ist über die Racah-Parameter B und C [cm^{-1}] sowie die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ξ [cm^{-1}] ins AOM integriert. Diese werden mit Werten wie in den Modellrechnungen in den Abschnitten 7.3 und 7.4 belegt. Für die Modellierungen werden die Verhältnisse $C_0/B_0 = 4,2$ (Cr^{2+}) des freien Ions verwendet und während der Rechnungen festgehalten. Für einen ersten Rechendurchgang bleibt das ds-mixing unberücksichtigt. Die Berechnung der Wechselwirkungsenergien $e_\sigma(\text{Cr}-\text{O})$ erfolgt über Anlehnung an die für $\text{CrCaSi}_4\text{O}_{10}$ und rosafarbenes $\text{Ba}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ gefundenen AOM-Parameter nach der Proportionalität $e_\sigma(\text{Cr}-\text{O}) = e_{\sigma,2,00\text{\AA}} \cdot (d(\text{Cr}-\text{O})^{-5}/2,00\text{\AA}^{-5})$, $e_{\sigma,2,00\text{\AA}} = 7500 \text{ cm}^{-1}$. (vgl. Tabelle 7.5). Für die Rechnungen wurde das Programm CAMMAG [75, 76] in einer modifizierten Version [157] genutzt.

Betrachtet man die Ergebnisse des ersten Rechendurchgangs für die Chromophore Cr1 (Ergebnisse unter I) und Cr2 (Ergebnisse unter II) (Abbildung 7.6, Tabelle 7.5), so gelingt für die untersuchten Phosphate mit den gewählten AOM-Parametern eine sehr gute Anpassung an die jeweiligen UV/vis-Spektren. Da die Konfigurationswechselwirkung ds-mixing nicht berücksichtigt wurde, ist nach Modell A aus Abschnitt 7.3 für alle Rechnungen die Termabfolge $B_{1g} < A_{1g} < B_{2g} < E_g$ abzuleiten. Dabei spaltet der 5E_g -Term als Folge der angularen Verzerrung in Folgeterme auf. Auch die ungewöhnliche Bandenbreite in den Spektren von $\text{Sr}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ erklärt sich durch die Ergebnisse der CAMMAG-Rechnungen. Die Elektronenübergänge, die durch den ersten Chromophor gemäß AOM erzeugt werden, liegen

eher im höheren Wellenzahlbereich zwischen 1300 und 18000 cm^{-1} . Die Übergänge des zweiten Chromophors decken hingegen den Bereich 10000 bis 15000 cm^{-1} ab.

Lässt man in einem zweiten Rechendurchgang (Cr1: Ergebnisse unter III und Cr2: Ergebnisse unter VI in Tabelle 7.5) einen ds-mixing Anteil von $0,25 \cdot e_{\sigma}(\text{Cr}^{\text{II}}-\text{O}_x)$ zu, so werden die Übergänge der d-Orbitale mit z-Anteil zu höheren Wellenzahlen verschoben. Dieser Effekt kann durch ein leichtes Absenken der Wechselwirkungsenergien $e_{\sigma}(\text{Cr}-\text{O})$ kompensiert werden. Für $\text{SrCr}_2(\text{PO}_4)_2$ und $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ gelingt jedoch auch ohne Verringerung von e_{σ} eine sehr gute Anpassung des Modells an die Spektren. Die Bestimmung der Termabfolge der jeweiligen Rechenergebnisse gelang über weiterführende Rechnungen. In diesen wurde je Chromophor der ds-mixing Anteil sukzessive von 0 auf $0,3 \cdot e_{\sigma}(\text{Cr}^{\text{II}}-\text{O}_x)$ erhöht. Alle anderen Parameter werden aus dem zweiten Rechendurchgang übernommen. In Abbildung 7.7 sind die Ergebnisse dieser Rechnung graphisch dargestellt. Demnach ist innerhalb der $[4+n]$ koordinierten Cr^{2+} -Ionen nur für das erste Chromophor der Verbindung $\text{Sr}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ unter Einfluss von ds-mixing ein Überkreuzen des $d(z^2)$ -Orbitals mit dem $d(xy)$ -Orbital zu beobachten. Dieses Ergebnis ist konsistent mit den in Abschnitt 7.4 durchgeführten Modellrechnungen. Die Bindungslänge $d(\text{Cr1}-\text{O}_a)$ ist im $\text{Sr}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ mit 3,1 Å sehr lang (vgl. Abbildung 7.7). Es resultiert somit für den ersten Chromophor eine Termabfolge: $B_{1g} < B_{2g} < A_{1g} < E_g$. Als eine weitere Besonderheit weist das Spektrum von $\text{Sr}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ leichte Polarisierungseffekte zwischen 15000 und 17000 Wellenzahlen auf. Eine Indizierung des zur UV/vis-Messung gebrauchten Kristalls ergab, dass die Lichtstrahlen senkrecht zur kristallographischen Ebene (001) auf den Kristall treffen. Die Chromophore $[\text{CrO}_6]$ sind in der ab -Ebene alle so ausgerichtet, dass die axialen Liganden in etwa parallel zur a -Achse verlaufen und das Planquadrat senkrecht zu diesen steht. Ist das Licht vertikal polarisiert, so entspricht dies der Ausrichtung des elektrischen Vektors E parallel zur z -Achse. Ist es hingegen horizontal polarisiert verläuft die Schwingungsebene parallel zur ac -Ebene und entspricht der Polarisation $E \perp z$. Nach gruppentheoretischen Auswertungen für Chromophore mit D_{4h} -Symmetrie in Abschnitt 8.10 ist lediglich der $B_{1g} \rightarrow B_{2g}$ Übergang in z -Polarisationsrichtung nicht erlaubt. Dieser entspricht dem zweiten Übergang der CAMMAG-Rechnung ohne und dem ersten Übergang mit ds-mixing für Chromophor 1. In beiden Fällen liegt die berechnete Übergang $B_{1g} \rightarrow B_{2g}$ in etwa im Bereich der in den Spektren beobachteten Polarisierungseffekte. Daher können zwar die Polarisierungseffekte erklärt werden, es ist jedoch nicht eindeutig zu bestimmen, welches Rechenmodell der Realität entspricht.

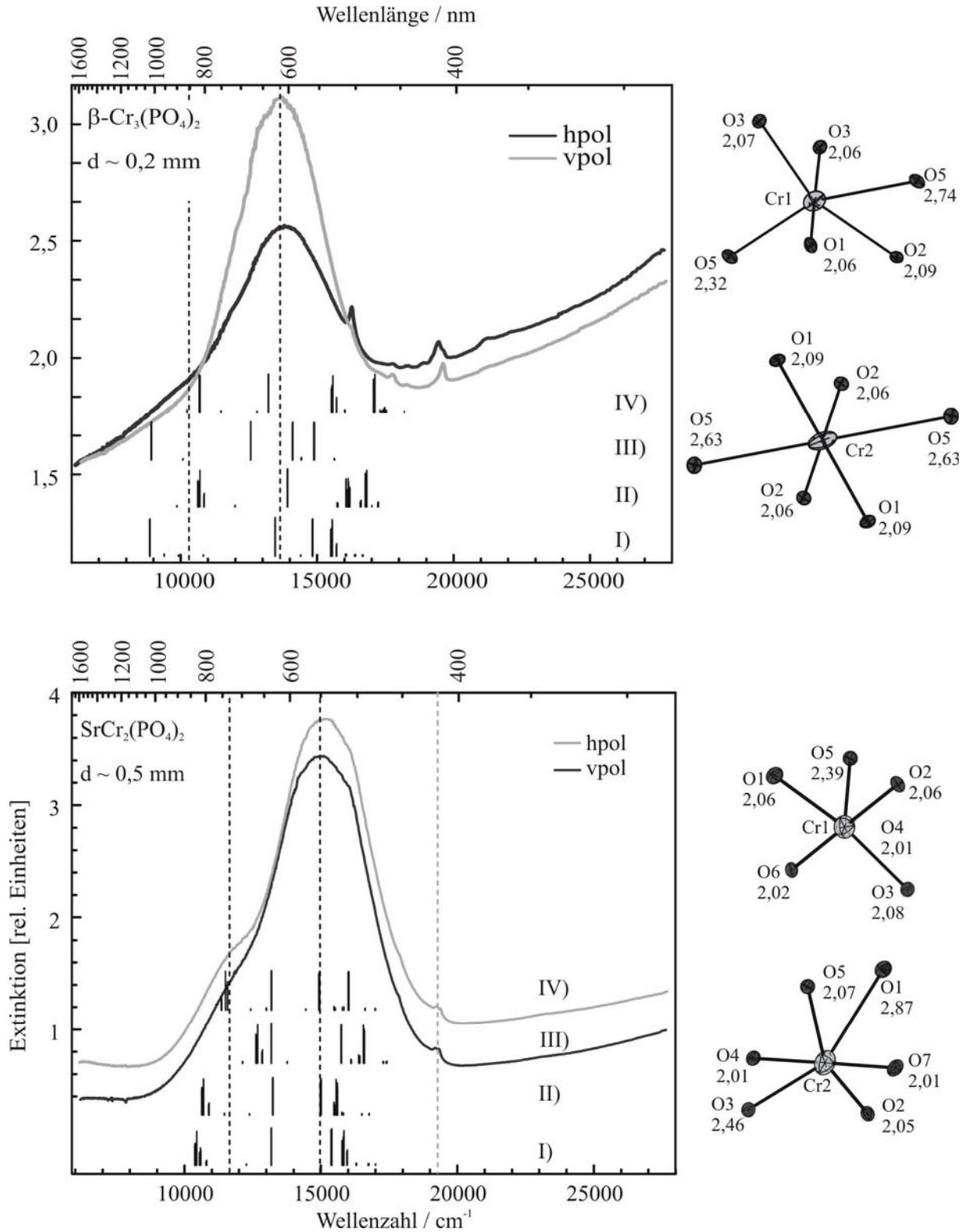


Abbildung 7.5 UV/vis-Spektren von $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ und $\text{SrCr}_2(\text{PO}_4)_2$. Schwarze Striche: berechnete Übergänge nach dem *Angular Overlap Model* mit dem Programm CAMMAG [75, 76, 157]. Rechnung I) und II) basieren auf den Chromophoren $[\text{CrIO}_n]$ und $[\text{Cr}_2\text{O}_n]$ ohne Berücksichtigung von ds-mixing, III) (= I) und VI) (= II) mit ds-mixing. Einzelheiten zu den verwendeten Parametern finden sich in Tabelle 7.5. Neben den Spektren sind ORTEP-Darstellungen der Chromophore.

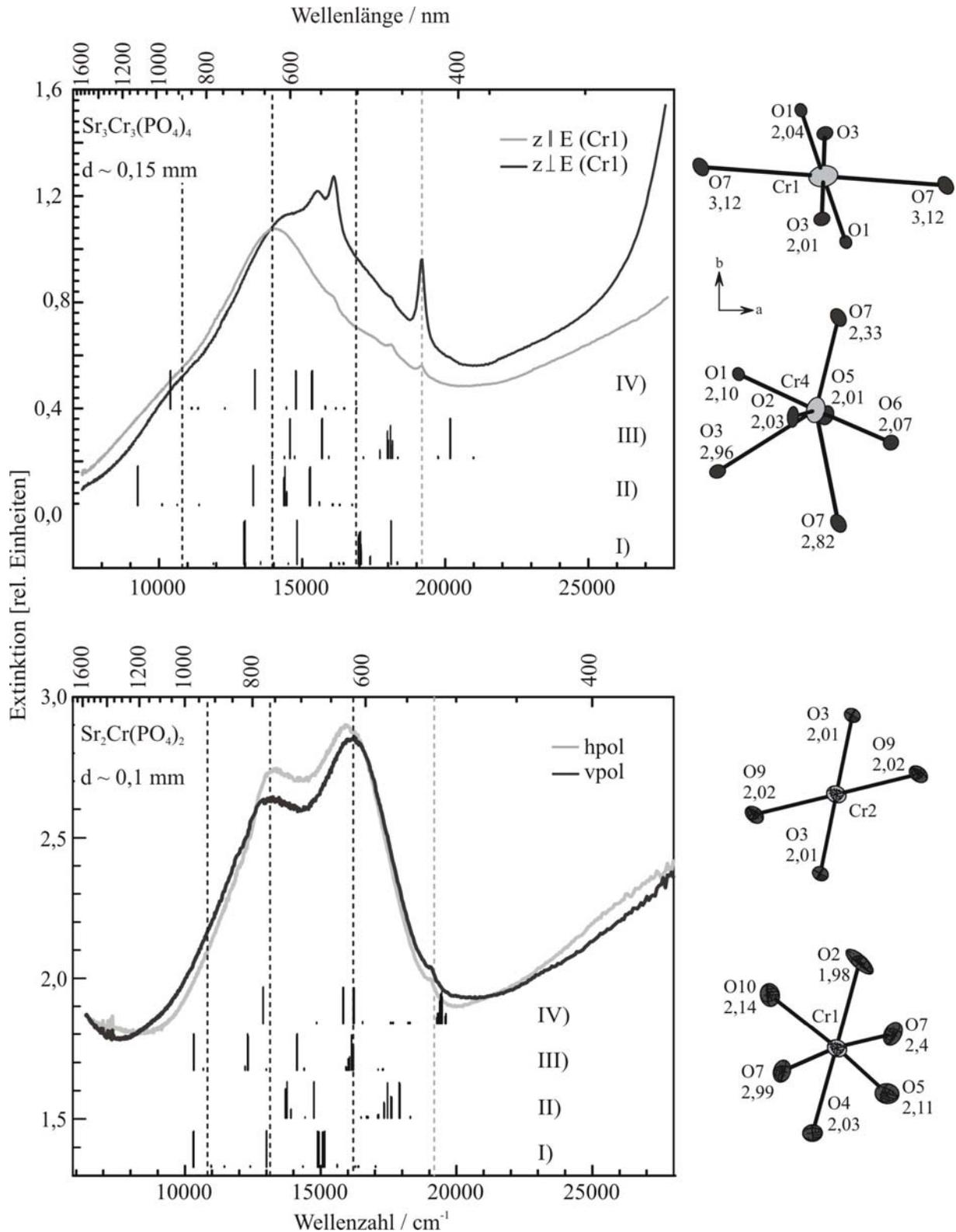


Abbildung 7.6 UV/vis-Spektren von $\text{Sr}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ und $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$. Schwarze Striche: berechnete Übergänge nach dem *Angular Overlap Model* mit dem Programm CAMMAG [75, 76, 157]. Rechnung I) und II) basieren auf den Chromophoren $[\text{Cr1O}_n]$ und $[\text{Cr2O}_n]$ ohne Berücksichtigung von ds -mixing, III) (= I) und VI) (= II) mit ds -mixing. Einzelheiten zu den verwendeten Parametern finden sich in Tabelle 7.5. Neben den Spektren sind ORTEP-Darstellungen der Chromophore.

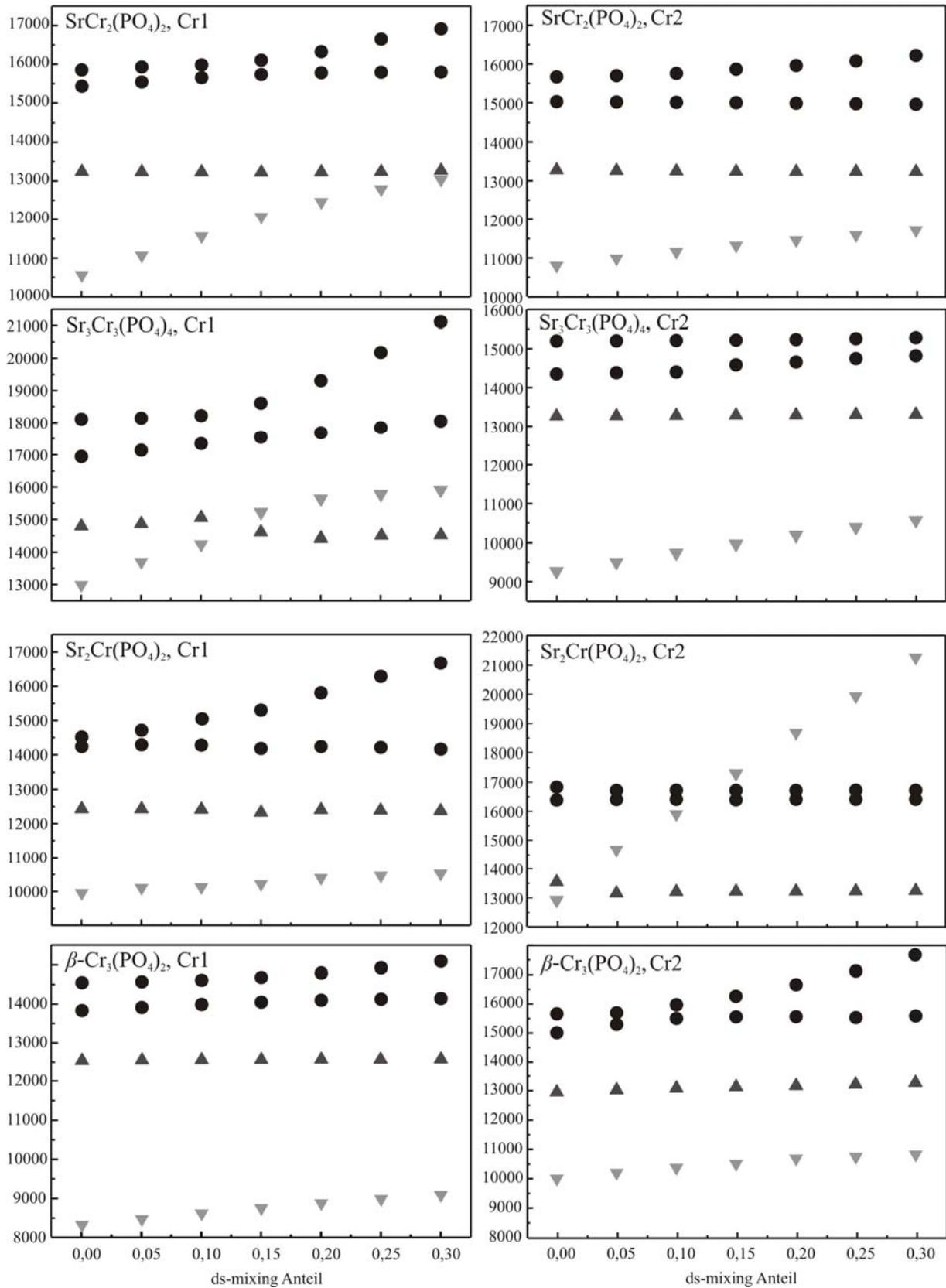


Abbildung 7.7 Einfluss von steigendem ds-mixing auf die Energie und Abfolge der Terme bezüglich der Chromophoren der Verbindungen $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{SrCr}_2(\text{PO}_4)_2$, $\text{Sr}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ und $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$. Die Rechnungen wurden mit dem Programm CAMMAG [75, 76, 157] durchgeführt. ● ${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{E}_g$, ▲ ${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{B}_{2g}$, ▼ ${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{A}_{1g}$.

Tabelle 7.5 Werte für AOM-Parameter und Übergänge in cm^{-1} zu den in den Abbildungen 7.5 und 7.6 aufgeführten Ergebnissen der CAMMAG-Rechnungen [75, 76, 157] mit $B = 664 \text{ cm}^{-1}$, $C = 2721 \text{ cm}^{-1}$, $\zeta = 184 \text{ cm}^{-1}$.

| SrCr₂(PO₄)₂ | | | | | | |
|--|--------------|---------------|----------|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | e_{σ} | $e_{\pi x/y}$ | e_{ds} | $B_{1g} \rightarrow E_g$ | $B_{1g} \rightarrow A_{1g}$ | $B_{1g} \rightarrow B_{2g}$ |
| I) | 7315,3 | 1828,8 | / | 16024-15429 | 13257-13249 | 10680-10462 |
| II) | 7315,3 | 1828,8 | / | 15672-15033 | 13310-13302 | 10979-10712 |
| III) | 7315,3 | 1828,8 | 1828,8 | 16645-15789 | 13255-13248 | 12756-12687 |
| IV) | 7315,3 | 1828,8 | 1828,8 | 16227-14965 | 13265-13250 | 11770-11698 |
| Sr₂Cr(PO₄)₂ | | | | | | |
| I) | 7886,5 | 1971,6 | / | 15146-14968 | 13103-13093 | 10435-10412 |
| II) | 7315,3 | 1828,8 | / | 17985-17530 | 14842-14832 | 13852-13787 |
| III) | 7500 | 1875 | 1875 | 16284-14210 | 12422-12410 | 10440-10429 |
| IV) | 6647,9 | 1662 | 1662 | 16722-16411 | 13266-13259 | 19918-19900 |
| Sr₃Cr₃(PO₄)₄ | | | | | | |
| I) | 7315,3 | 1828,8 | / | 18115-16947 | 15817-14804 | 12999-12952 |
| II) | 7315,3 | 1828,8 | / | 15285-14357 | 13293-13284 | 9256-9238 |
| III) | 7071,4 | 1767,9 | 1767,9 | 20175-17701 | 14565-14555 | 15692-15670 |
| IV) | 7071,4 | 1767,9 | 1767,9 | 15342-14752 | 13333-13324 | 10381-10360 |
| β-Cr₃(PO₄)₂ | | | | | | |
| I) | 6470 | 1617,5 | / | 15741-14851 | 13498-13489 | 8918-8898 |
| II) | 6470 | 1617,5 | / | 17269-16080 | 13945-13936 | 10743-10660 |
| III) | 6470 | 1617,5 | 1617,5 | 14928-14121 | 12597-12590 | 8970-8955 |
| IV) | 6470 | 1617,5 | 1617,5 | 17491-15538 | 13237-13231 | 10736-10701 |

Weiterhin ist es nicht überraschend, dass das $d(z^2)$ -Orbital für den quadratisch-planar umgebenen Chromophor $[\text{Cr}1\text{O}_4]$ in $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ soweit abgesenkt wird, dass dies die Termabfolge $B_{1g} < B_{2g} < E_g < A_{1g}$ zur Folge hat. Dieser Effekt konnte schon in den Verbindungen $\text{Ba}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$, $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$ [19, 20] und $\text{Cr}_3(\text{Si}_2\text{O}_7) \cdot \frac{1}{4}\text{MX}$ ($\text{MX} = \text{NaCl}, \text{NaBr}, \text{KCl}, \text{KBr}$) [27] beobachtet werden. Der Übergang $B_{1g} \rightarrow A_{1g}$ ist für diesen Chromophor experimentell jedoch nicht eindeutig zu beobachten. Die Ursache hierfür liegt in der relativ hohen Symmetrie des Chromophors begründet. Die Übergänge des niedersymmetrischen $[\text{Cr}2\text{O}_6]$ -Chromophors sind auf Grund der Aufhebung des Laporte-Verbots deutlich stärker ausgeprägt und können somit die durch das Planquadrat erzeugten überlagern. Gestützt wird diese These durch einen Vergleich der Spektren von $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ mit jenen von $\alpha\text{-Ba}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$. In Spektren aufgenommen an Kristallen von $\alpha\text{-Ba}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$, die im Vergleich zu jenen von $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ in etwa drei mal so dick sind, werden Extinktionen beobachtet, die ca. halb so groß sind wie jene von $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$. Eine Überlagerung der Übergänge für den zweiten Chromophor im $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ erscheint somit wahrscheinlich.

Die mittlere Bindungslänge der axialen Liganden zum Zentralatom liegt für alle weiteren Chromophore der Phosphate unterhalb von 2,8 Å. Ein Überkreuzen von $d(z^2)$ und $d(xy)$ -

Orbital ist somit unwahrscheinlich (vgl. Modellrechnungen in Abschnitt 7.4 überein. Es resultiert die Termabfolge $B_{1g} < A_{1g} < B_{2g} < E_g$.

Die vorangegangenden Rechnungen führen zu mehreren grundlegenden Ergebnissen.

Es ist gelungen, auf Basis von AOM-Rechnungen hinreichend genaue Anpassungen an die UV/vis-Spektren aller in diesem Kapitel behandelten Phosphate zu erhalten. Dabei konnten die Wechselwirkungsenergien $e_{\sigma}(\text{Cr-O})$ systematisch auf experimentell gut begründete AOM-Parameter der Verbindungen $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$ und $\alpha\text{-Ba}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ zurückgeführt werden. Diese Systematisierung durch die Proportionalitätsbeziehung $e_{\sigma}(\text{Cr-O}) = e_{\sigma,2,00\text{\AA}} \cdot (d(\text{Cr-O})^{-5}/2,00\text{\AA}^{-5})$ mit $e_{\sigma}(\text{Cr-O}_{2,00}) = 7500 \text{ cm}^{-1}$ sollte auch auf weitere Verbindungen mit Cr^{2+} in $[4+n]$ -Koordination übertragbar sein.

Die Modellrechnungen zeigen auch, dass für Chromophore $[\text{CrO}_n]$ unter Ausschluss von ds-mixing immer die Abfolge der d-d-Elektronenübergänge nach Modell A aus Abschnitt 7.3 vorliegt.

Die Termabfolge für Chromophore mit $4+n$ -Koordination und $\bar{d}(\text{Cr-O}_a) \leq 2,8 \text{ \AA}$ ist mit $B_{1g} < A_{1g} < B_{2g} < E_g$ anzugeben. Dabei spielt es keine Rolle, ob die Konfigurationswechselwirkung ds-mixing mit angemessener Gewichtung berücksichtigt wird oder nicht.

Für Chromophore mit längeren axialen Abständen $d(\text{Cr-O}) > 2,8 \text{ \AA}$ ist ein Überkreuzen des $d(z^2)$ -Orbitals mit jenem von $d(xy)$ nur dann möglich, wenn ds-mixing zugelassen wird.

Es ist zu diesem Zeitpunkt nicht möglich zu bestimmen, ob und in welchem Umfang ds-mixing in den Rechnungen berücksichtigt werden muss. Es ist möglich, eine hinreichend genaue Anpassung an die UV/vis-Spektren sowohl mit als auch ohne ds-mixing-Einfluss zu erhalten.

Ein genereller Beitrag vom ds-mixing wird wahrscheinlich, wenn man bedenkt, dass die Spektren von Chrom(II)-sulfat-pentahydrat nur dann mit AOM-Parametern reproduziert werden können, wenn eine Absenkung des $d(z^2)$ durch ds-mixing von ca. 1500 cm^{-1} berücksichtigt wird [14]. Auch die Anpassung der Spektren von Verbindungen mit quadratisch planar koordiniertem Chromatom ist nur unter Berücksichtigung von ds-mixing möglich. Zur Festlegung des ds-Parameters müssen andere Methoden gefunden werden. Ein Ansatz wäre die theoretische Berechnung an Hand strukturell einfacher Chrom(II)-Verbindungen mit nur einem Chromophor in $[4+n]$ -Koordination. Eine solche Verbindung ist im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht synthetisiert worden.

Ein weiteres Problem bei der Interpretation der UV/vis-Spektren liegt in der Zuordnung der spinverbotenen Übergänge. Wird wie in Abschnitt 7.2 erläutert ein Verhältnis $10Dq/B$ zwischen ca. $20 < 10Dq/B < 23$ zu Grunde gelegt, so ist aus dem TANABE-SUGANO-

Diagramm für d^4 -Systeme ersichtlich, worin die Schwierigkeiten der Zuordnung begründet liegen. Zum einen liegt der energetisch günstigste spinverbotene Übergang ${}^5E_g \rightarrow {}^3T_{1g}$ außerhalb des experimentell zugänglichen Bereichs. Zum anderen liegen laut TANABE-SUGANO-Diagramm die Terme 3E_g , ${}^3T_{2g}$, ${}^3A_{1g}$ und ${}^3A_{2g}$ sehr dicht beieinander und verlaufen nahezu parallel zueinander. Wird auf Grund der tetragonalen Verzerrung der Cr^{2+} -Chromophore eine Aufspaltung der Übergänge 3E_g und ${}^3T_{2g}$ in Folgeterme berücksichtigt, ist eine Zuordnung der beobachtbaren spinverbotenen Banden noch komplizierter. AOM-Rechnungen konnten keinen Aufschluss zur Zuordnung geben. Ein Vernachlässigen der Spinbahnkopplungskonstante zur Vereinfachung des Aufspaltungsmusters innerhalb der spinverbotenen Übergänge lieferte keine interpretierbaren Ergebnisse. Der Racah-Parameter B kann für die untersuchten Verbindungen daher lediglich abgeschätzt werden.

8 Das Dreistoffsystem BaO / „CrO“ / PO_{2,5}

8.1 Einleitung

Außer hellblauem BaCrP₂O₇ waren bisher keine Barium-chrom(II)-phosphate bekannt. Daher stellte sich die Frage, ob auch auf dem quasi-binären Schnitt Cr₃(PO₄)₂-Ba₃(PO₄)₂ quarternäre Verbindungen existieren. Bei den Untersuchungen sollte geklärt werden, ob mit dem größten Kation der Erdalkalimetalle Phosphate auftreten, die kristallchemische Beziehungen zu den bereits bekannten quarternären Phosphaten der leichteren Erdalkalimetalle aufweisen oder ob sich neue Strukturen ausbilden. Da die Zahl der bekannten Chrom(II)-phosphate begrenzt ist, stellt die Synthese weitere Verbindungen auch eine Möglichkeit dar, die bisher gewonnenen Erkenntnisse zu den spektroskopischen und magnetischen Eigenschaften von Cr²⁺-Ionen in Oxoverbindungen zu überprüfen und zu verfeinern. Ein weiterer Grund, neue Verbindungen des zweiwertigen Chroms zu synthetisieren besteht in der Tatsache, dass mit den quarternären Silicaten MCrSi₄O₁₀ (M = Ca, Sr, Ba) [19, 20] bislang nur ein Kristallstrukturtyp mit einer einzigen kristallographischen Lage für Chrom(II) bekannt ist. Entsprechende Modellverbindungen erlauben eine einfachere Korrelation von spektroskopischen und magnetischen Eigenschaften mit den kristallchemischen Gegebenheiten. Tatsächlich ist es im Laufe der Arbeiten gelungen, eine Phase, die in zwei Modifikationen vorliegt, auf dem quasi-binären Schnitt zu synthetisieren und zu charakterisieren. Für α-Ba₂Cr^{II}(PO₄)₂ wurde außerdem eine Struktur mit nur einer Lage für Cr²⁺ gefunden. Diese zeigt die interessante quadratisch-planare Koordination mit außergewöhnlichen spektroskopischen Eigenschaften.

8.2 Gleichgewichtsexperimente und Darstellung von α-Ba₂Cr(PO₄)₂

Rosa Einkristalle von α-Ba₂Cr(PO₄)₂ wurden erstmals als Zufallsprodukt aus einem Versuch erhalten, quarternäre Orthophosphate des zweiwertigen Chroms mittels Hilfsschmelze zu kristallisieren. Als Flussmittel diente Kaliumiodid, welches in einem Korundtiegel vorgelegt wurde (vgl. Abbildung 8.1). Dazu wurde ein in Tabletten gepresstes Eduktgemisch aus elementarem Chrom, Chrom(III)-phosphat und Bariumphosphat gegeben, welches stöchiometrisch auf die angestrebte Zusammensetzung „Ba₃Cr₃(PO₄)₄“ eingewogen wurde. Flussmittel und Eduktgemenge wurden in einem Massenverhältnis von 10 : 1 eingesetzt. Die Ofentemperatur wurde mit einer Abkühlrate von 10 °C/h von 1000 °C auf Raumtemperatur heruntergeregelt. Zur Reproduktion und der Synthese von einphasigem α-Ba₂Cr(PO₄)₂ waren die Reaktionsbedingungen nicht geeignet, da auf Grund oxidierender Rückstände im

Korundtiegel reduzierende Bedingungen nicht eingehalten werden konnten. Daher wurde diese Syntheseroute verworfen und nach anderen Darstellungswegen gesucht. Im Folgenden werden drei Versuchsstrecken vorgestellt. Zielsetzung der ersten beiden Versuchsstrecken war die Untersuchung des quasi-binären Schnitts Ba₃(PO₄)₂-Cr₃(PO₄)₂. Sie unterscheiden sich nur in der Wahl der Temperatur. Die dritte Versuchsreihe basiert auf dem Einsatz eines anderen Reduktionsmittels und zielte allein auf die Reproduktion der Synthese von einphasigem α -Ba₂Cr(PO₄)₂ ab.

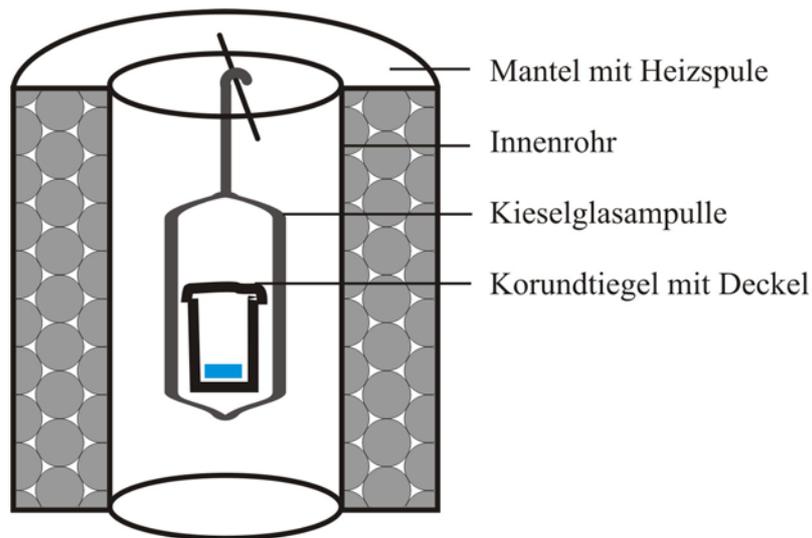


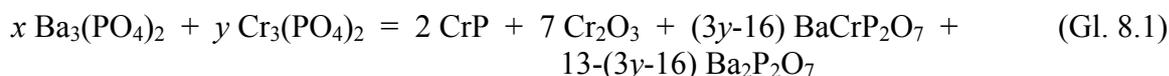
Abbildung 8.1 Schematische Abbildung einer Ampulle im Rohrfen mit eingeschmolzenem Korundtiegel als Reaktionsgefäß für eine Kristallisation aus der Hilfsschmelze oder Schmelze.

Die Experimente der **Versuchsreihe 1** wurden bei 1000°C auf dem quasi-binären Schnitt „Ba₃(PO₄)₂-Cr₃(PO₄)₂“ durchgeführt. Als Reduktionsmittel diente elementares Chrom. Das Verhältnis von Bariumorthophosphat zu Chrom(II)-orthophosphat wurde variiert (vgl. Tabelle 8.1). Jeder Ansatz wurde unter Zusatz von ca. 10-15 mg Iod durchgeführt, die Edukte zu einem Pressling verarbeitet und dann isotherm in Ampullen ($l \leq 6$ cm) bei 1000 °C (Versuchsreihe 1) für 5 Tage getempert. In der Versuchsreihe 1 wurde für alle Ansätze ein Zerfall in BaCrP₂O₇, Cr₂P₂O₇, CrP, Cr₂O₃ und Cr₂P₂O₇ bzw. Ba₂P₂O₇ nach den Gleichungen 8.1 und 8.2 beobachtet werden.

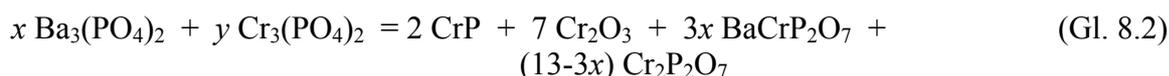
Bei einem Verhältnis von $n(\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2) : n(\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2)$ von 1,625 : 1 entstehen als Zerfallsprodukte nur Bariumdiphosphat, Cr₂O₃ und CrP. Die Zerfallsreaktion folgt für diesen Grenzfall Gleichung 8.3.

Für Einwaagen, die reicher an Cr^{III}(PO₄)₂ sind entsteht bis zu einer Grenze, die dem Einwaageverhältnis Ba₃(PO₄)₂ : Cr₃(PO₄)₂ = 1 : 9,67 entspricht, außerdem BaCrP₂O₇. Oberhalb dieses Grenzverhältnisses von 1 : 9,6 ist der eingewogene Anteil an Cr₃(PO₄)₂ so

hoch, dass neben CrP und Cr₂O₃ die Phasen Cr₂P₂O₇ und BaCrP₂O₇ entstehen. Die rechnerische Lösung der Gleichgewichtsverhältnisse lässt sich graphisch in Phasentetraedern darstellen (vgl. Abbildung 8.2 und 8.3).



(wobei gilt: $x + y = 14$; $9,67 \geq y > 5,33$ ^[2])



(wobei gilt: $x + y = 14$; $y > 9,67$ ^[2])



Bei an Bariumphosphat reichen Einwaagen ($n(\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2) : n(\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2) > 1,6 : 1$) entstanden schlecht gewachsene grüne Kristalle, deren Struktur mittels Röntgenstrukturanalyse nicht bestimmt werden konnte. Gemäß EDX-Analyse wiesen sie einen deutlichen Überschuss an Barium auf (Ba : Cr : P = 5,2 : 1,1 : 3,8; Guinier-Aufnahme Anhang A, Abbildung 12.7). Cr₂O₃, CrP und Ba₂P₂O₇ konnten ebenfalls mittels Guinier-Aufnahme identifiziert werden. Die Farbe der unbekannt Substanz spricht für eine Verbindung mit Chrom in der Oxidationsstufe +3. Zum jetzigen Zeitpunkt kann jedoch eine gemischtvalente Zusammensetzung nicht ausgeschlossen werden. Unterhalb eines Verhältnisses von Ba₃(PO₄)₂ : Cr₃(PO₄)₂ = 1,6 : 1 konnten somit bei 1000 °C die Gleichgewichtsverhältnisse aufgeklärt werden. Die blaue Linie in den Abbildungen 8.2 und 8.3 kennzeichnet den quasi-binären Schnitt Ba₃(PO₄)₂-Cr₃(PO₄)₂. Auf diesem liegen die Einwaagepunkte aus Versuchsreihe 1. Ba₂P₂O₇, BaCrP₂O₇, Cr₂P₂O₇, Cr₂O₃ und CrP sind die Gleichgewichtsphasen innerhalb der durch jene Phosphate aufgespannten Polyeder. Im gestrichelten Bereich der blauen Linie sind die Gleichgewichtsverhältnisse unklar. Eine Analyse der unbekannt grünen Verbindung sollte zur Klärung der Koexistenzbereiche beitragen. Abschließend zu Versuchsreihe 1 kann zusammengefasst werden, dass eine Darstellung quarternärer Chrom(II)-orthophosphate des schwersten Homologen der Erdalkalimetalle bei Temperaturen von 1000 °C und höher unter Einsatz von elementarem Iod als Mineralisator nicht möglich ist.

^[2] Die entsprechend der Reaktionsgleichungen 8.1 und 8.2 herrschenden Gleichgewichtsverhältnisse und deren begrenzenden Einwaageverhältnisse wurden wie folgt berechnet:

Untere Grenze Gl.8.1: $3y-16 = 0 \Leftrightarrow y = 5,33$,

Obere Grenze Gl.8.1: $3x = 3y-16$ und $x + y = 14$; Lösen des Gleichungssystems führt zu $x = 4,33$ und $y = 9,67$

Tabelle 8.1 Einwaagen für Versuchsreihe 1 auf dem quasi-binären Schnitt Ba₃(PO₄)₂-Cr₃(PO₄)₂. Jeder Versuch wurde unter Zusatz von 10-15 mg elementarem Jod bei 1000 °C im Laborkammerofen durchgeführt.

| Cr ₃ (PO ₄) ₂ : Ba ₃ (PO ₄) ₂ | Cr m [mg] | n [mmol] | CrPO ₄ m [mg] | n [mmol] | Ba ₃ (PO ₄) ₂ m [mg] | n [mmol] | Ergebnis |
|--|--------------|----------|-----------------------------|----------|---|----------|----------|
| 1 : 0,2 | 31,8 | 0,61 | 179,6 | 1,22 | 202,2 | 0,336 | a) |
| 1 : 0,4 | 31,8 | 0,61 | 179,4 | 1,22 | 440 | 0,732 | a) |
| 1 : 0,6 | 15,9 | 0,3 | 89,8 | 0,61 | 325 | 0,54 | b) |
| 1 : 0,8 | 15,9 | 0,3 | 89,9 | 0,61 | 438,2 | 0,728 | b) |
| 1 : 1 | 15,9 | 0,3 | 89,9 | 0,61 | 547,7 | 0,91 | b) |
| 1 : 1,2 | 12,0 | 0,22 | 89,9 | 0,44 | 476,7 | 0,792 | b) |
| 1 : 1,4 | 9,5 | 0,18 | 67,4 | 0,36 | 455 | 0,756 | b) |
| 1 : 1,6 | 9,5 | 0,18 | 53,9 | 0,36 | 520 | 0,864 | c) |
| 1 : 1,8 | 7,4 | 0,14 | 44,9 | 0,28 | 455 | 0,756 | c) |
| 1 : 2 | 7,4 | 0,14 | 44,9 | 0,28 | 505,6 | 0,84 | c) |

a) Cr₂P₂O₇, BaCrP₂O₇, Cr₂O₃, CrP; b) Ba₂P₂O₇, BaCrP₂O₇, Cr₂O₃, CrP; c) grüne Phase (nicht identifiziert), Ba₂P₂O₇, Cr₂O₃, CrP.

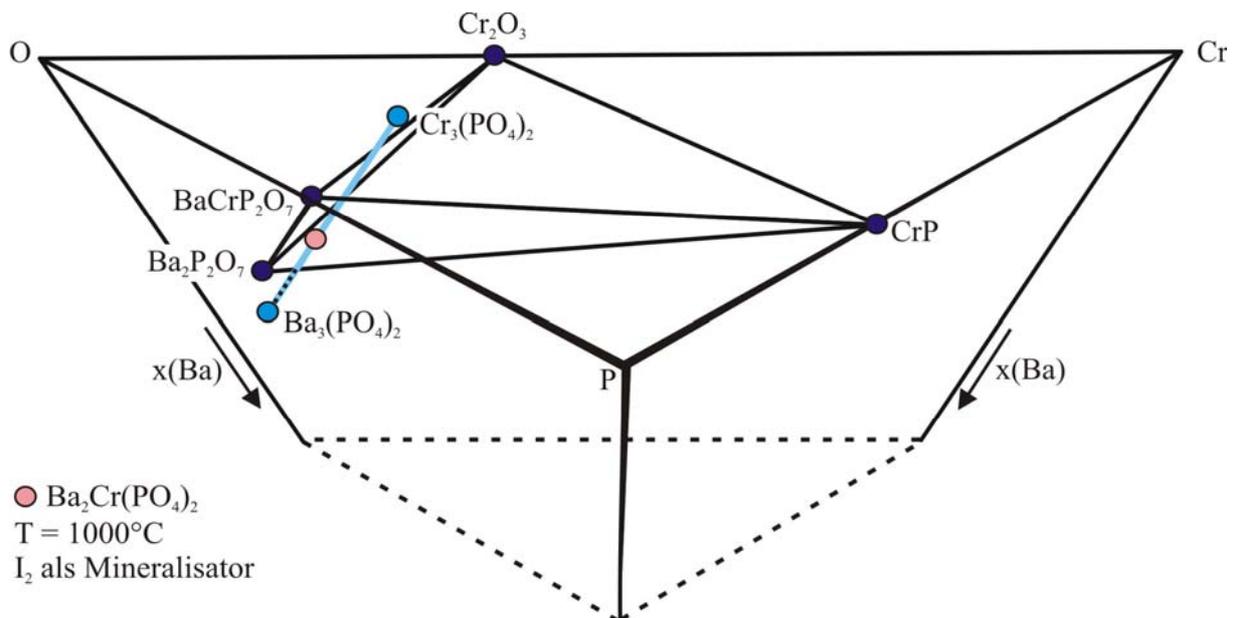


Abbildung 8.2 Ausschnitt aus dem Phasentetraeder Ba/Cr/P/O bei 1000°C. Schwarz eingezeichnete Linien bezeichnen miteinander im Gleichgewicht stehende Phasen nach Gleichung 8.1. Auf der blauen Linie liegen die Einwaagepunkte aus Versuchsreihe 1, wobei die Gleichgewichtsverhältnisse im gestrichelten Bereich nicht geklärt sind.

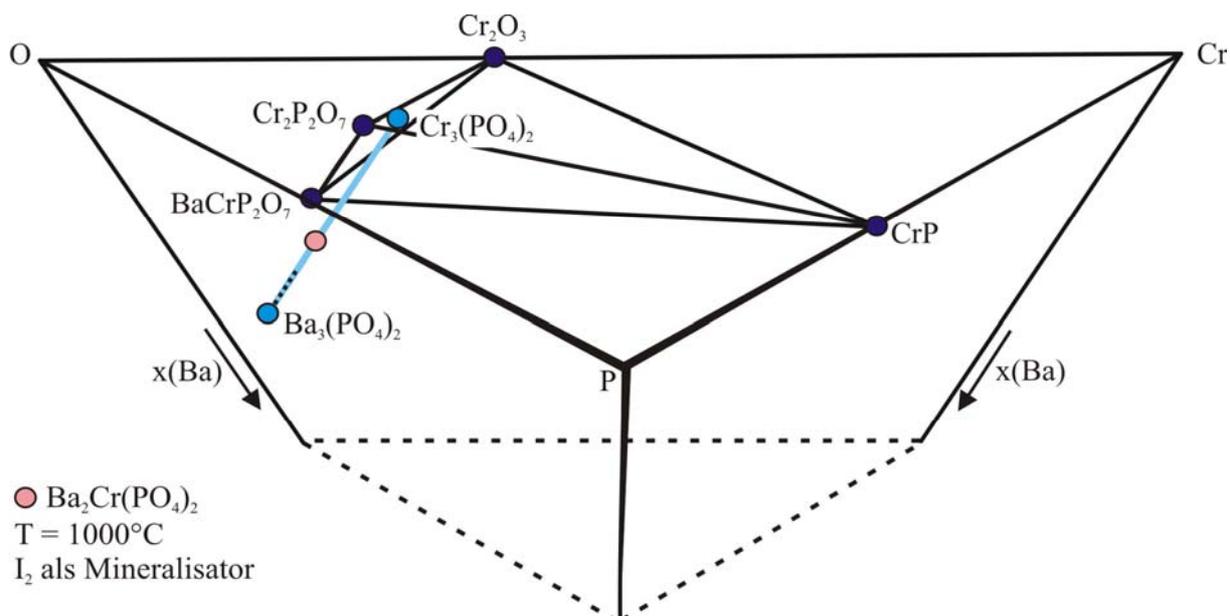


Abbildung 8.3 Ausschnitt aus dem Phasentetraeder Ba/Cr/P/O bei 1000°C. Schwarz eingezeichnete Linien bezeichnen miteinander im Gleichgewicht stehende Phasen nach Gleichung 8.2. Auf der blauen Linie liegen die Einwaagepunkte aus Versuchsreihe 1, wobei die Gleichgewichtsverhältnisse im gestrichelten Bereich nicht geklärt sind.

Randbemerkungen: Experimente, in welchen α -Ba₂Cr(PO₄)₂ ohne den Zusatz von Iod als Mineralisator hergestellt werden sollte, lieferten schlecht kristallines, stark mit Verunreinigungen durchsetztes Produkt. Selbst nach Temperzeiten von über drei Wochen konnte kein einphasiges α -Ba₂Cr(PO₄)₂ (vgl. Tabelle 8.3 V7 und V8) erhalten werden. Auf erneutes, inniges Verreiben und anschließendes Nachtempern wurde verzichtet, da jeder Herstellungsprozess einer Kieselglasampulle die Einfuhr geringer Mengen an oxidierenden Verunreinigungen mit sich bringt. Ein Einsatz von Iod als Mineralisator war daher unerlässlich. Dieser unterstützt jedoch bei Temperaturen oberhalb von 950 °C die Zersetzung von α -Ba₂Cr(PO₄)₂.

Die **zweite Versuchsstrecke** wurde bei 900 °C durchgeführt. Als Edukte dienten wie in Versuchsreihe 1 Cr, CrPO₄ und Ba₃(PO₄)₂. Die Verhältnisse der eingesetzten Edukte wurden ebenfalls auf dem quasi-binären Schnitt Ba₃(PO₄)₂-Cr₃(PO₄)₂ variiert (vgl. Tabelle 8.2). Als Mineralisator diente Iod. Zusätzlich wurde den Experimenten jeweils 5 mg Chrom im Überschuss zugesetzt. Zum einen konnte so die oxidierende Wirkung von Iod kompensiert werden (eine Abschätzung der nötigen Chrommenge erfolgte über die Masse an Iod unter der Annahme der Bildung von CrI₂). Zum anderen wurden reduzierende Bedingungen im Reaktionsraum gewährleistet. Auffällig an den Ergebnissen aus Versuchsreihe 2 ist, dass α -Ba₂Cr(PO₄)₂ nur bei Experimenten mit einem hohen Anteil an Bariumphosphat im Eduktgemenge erhalten wurde. Bei Einwaagen mit weniger Bariumphosphat wurde wiederum

ein Zerfall der Orthophosphate in die entsprechenden Diphosphate, CrP und Cr₂O₃ beobachtet. Außerdem entstanden penternäre Barium-chrom-iodid-phosphate. Zwei dieser Iodide konnten röntgenographisch charakterisiert werden. Es handelt sich zum einen um Ba₇Cr^{II}₃I₂(PO₄)₆ mit Chrom in der Oxidationsstufe +II und zum anderen um Ba₇Cr^{II}Cr^{III}I(PO₄)₆ mit Chrom in den Oxidationsstufen +II und +III. Eine weitere Verbindung mit violetter Farbe konnte in einigen Ansätzen beobachtet werden (vgl. Tabelle 8.2 b). Allerdings waren die entstanden Kristalle zu verwachsen, um diese durch eine Einkristallstrukturanalyse charakterisieren zu können. Über EDX-Analysen konnte jedoch belegt werden, dass es sich ebenfalls um ein Barium-chrom-iodid-phosphat handelt (Ba : Cr : I : P ≈ 3,2 : 1 : 2,1 : 2,2; Guinieraufnahme Anhang A, Abbildung 12.6). Bei den unter d) in Tabelle 8.2 aufgeführten Ansätzen konnte neben den üblichen Zerfallsprodukten CrP und Ba₂P₂O₇ eine weitere gemischtvalente Verbindung Ba₅Cr^{II}Cr^{III}(PO₄)₈ identifiziert werden. Auch die unbekannte grüne Phase aus Versuchsreihe 1 entstand gelegentlich. Es ist nicht auszuschließen, dass in den verschiedenen Ansätzen noch weitere unbekannte Verbindungen entstanden sind. Ein Separieren der einzelnen Phasen war auf Grund des schlechten Kristallwachstums kaum möglich. Daher ist es unter den gewählten Synthesebedingungen nicht möglich, Aussagen über Gleichgewichtsverhältnisse innerhalb des quarternären Systems Ba-Cr-P-O zu treffen.

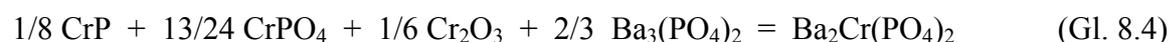
Tabelle 8.2 Einwaagen für Versuchsreihe 2 auf dem quasi-binären Schnitt Ba₃(PO₄)₂-Cr₃(PO₄)₂. Jeder Versuch wurde unter Zusatz von 10-15 mg elementarem Jod bei 900 °C für 7 Tage im Laborkammerofen durchgeführt.

| Cr ₃ (PO ₄) ₂ : Ba ₃ (PO ₄) ₂ | Cr m [mg] | n [mmol] | CrPO ₄ m [mg] | n [mmol] | Ba ₃ (PO ₄) ₂ m [mg] | n [mmol] | Ergebnis |
|--|--------------|----------|-----------------------------|----------|---|----------|----------|
| 1 : 0,2 | 31,76 | 0,61 | 179,6 | 1,22 | 202,2 | 0,336 | a) |
| 1 : 0,4 | 31,76 | 0,61 | 179,4 | 1,22 | 440 | 0,732 | a) |
| 1 : 0,6 | 13,0 | 0,250 | 50,0 | 0,340 | 61,4 | 0,102 | a) |
| 1 : 1 | 10,0 | 0,193 | 33,3 | 0,226 | 61,9 | 0,136 | b) |
| 1 : 1,9 | 8,6 | 0,165 | 25,0 | 0,170 | 92,1 | 0,153 | b) |
| 1 : 2,4 | 7,7 | 0,148 | 20,0 | 0,136 | 98,2 | 0,163 | c) |
| 1 : 2,9 | 7,7 | 0,148 | 20,0 | 0,136 | 120,3 | 0,200 | d) |
| 1 : 3,5 | 6,7 | 0,130 | 14,3 | 0,130 | 105,3 | 0,175 | d) |
| 1 : 4,1 | 7,7 | 0,148 | 20,0 | 0,136 | 168,5 | 0,280 | d) |
| 1 : 4,7 | 7,3 | 0,141 | 17,9 | 0,122 | 173,4 | 0,288 | f) |
| 1 : 5,2 | 7,3 | 0,141 | 17,9 | 0,122 | 195,0 | 0,320 | f) |

a) Cr₂P₂O₇, BaCrP₂O₇, Cr₂O₃, CrP; b) Cr₂P₂O₇, BaCrP₂O₇, Cr₂O₃, CrP, lila Phase (unbekannt); c) hauptsächlich Ba₂P₂O₇, Cr₂O₃ und CrP; d) Ba₂P₂O₇, Ba₅Cr₅(PO₄)₈, Ba₇Cr₃I₂(PO₄)₆, CrP; e) α-Ba₂Cr(PO₄)₂, Ba₂P₂O₇, Ba₇Cr₂I(PO₄)₆, CrP; f) Ba₂P₂O₇, α-Ba₂Cr(PO₄)₂, Ba₇Cr₃I₂(PO₄)₆, grüne Phase aus V1.

Durch das Entstehen der penternären Verbindungen Ba₇Cr^{II}₃I₂(PO₄)₆ und Ba₇Cr^{II}Cr^{III}I(PO₄)₆ wurde die Aufklärung zusätzlich erschwert. Die Existenz weiterer Orthophosphate auf dem quasi-binären Schnitt Ba₃(PO₄)₂-Cr₃(PO₄)₂ kann jedoch ausgeschlossen werden. Daher lag bei weiteren Versuchen das Hauptaugenmerk auf der Synthese und Kristallisation von α-Ba₂Cr(PO₄)₂.

In **Versuchsreihe 3** (vgl. Tabelle 8.3) wurde im Unterschied zu vorangegangenen Versuchen Chromphosphid statt Chrom als Reduktionsmittel eingesetzt. Dementsprechend wurden die Einwaagen nach Gleichung 8.4 angepasst. Als Mineralisator wurde wieder Iod eingesetzt.



Die Ansätze wurden bei 950 °C im Laborkammerofen durchgeführt. Es wurde bei allen Versuchen das Auftreten von α-Ba₂Cr(PO₄)₂ beobachtet. Die gleichzeitige Bildung von Ba₇Cr₃I₂(PO₄)₆ konnte jedoch nicht verhindert werden. Als Randphasen wurden zudem Cr₂O₃ und Cr₂P₂O₇ beobachtet (Tabelle 8.3, V1 und V2). In weiteren Versuchen wurden zur Kompensation von Ba₇Cr₃I₂(PO₄)₆ gemessen an der eingewogenen Menge an Iod zusätzlich nach Gleichung 8.5 stöchiometrische Mengen an Ba₃(PO₄)₂, CrP und Cr₂O₃ eingesetzt.



Tabelle 8.3 Einwaagen auf dem quasi-binären Schnitt Ba₃(PO₄)₂-Cr₃(PO₄)₂ mit Cr₂O₃, CrP, CrPO₄ und Ba₃(PO₄)₂ als Edukte. Die mit ⁱ⁾ gekennzeichneten Versuche wurden unter Zusatz von 10-15 mg elementarem Iod getempert. ⁱⁱ⁾ Zusatz an gezielt auf die Menge an Iod eingewogenem Ba₇Cr^{II}₃(PO₄)₆. Bei den unter ⁱⁱⁱ⁾ aufgeführten Versuchen wurde ein Überschuss an CrP zugesetzt. Die Versuchstemperatur betrug für alle Versuche 950 °C im Laborkammerofen.

| Nr. | Cr ₂ O ₃ | | CrP | | CrPO ₄ | | Ba ₃ (PO ₄) ₂ | | D | Ergebnis |
|------------------------|--------------------------------|------|--------|------|-------------------|-------|---|------|----|----------|
| | n/mmol | m/mg | n/mmol | m/mg | n/mmol | m/mg | n/mmol | m/mg | | |
| 1 ^{i), iii)} | 0,0625 | 9,5 | 0,0723 | 6 | 0,1829 | 29,8 | 0,2492 | 150 | 7 | b) |
| 2 ^{i), iii)} | 0,0625 | 9,5 | 0,1085 | 9 | 0,1829 | 29,8 | 0,2492 | 150 | 7 | b) |
| 3 ⁱⁱ⁾ | 0,0921 | 14 | 0,0964 | 8 | 0,2972 | 45,5 | 0,2871 | 233 | 7 | c) |
| 4 ^{ii), iii)} | 0,0921 | 14 | 0,1446 | 12 | 0,2972 | 45,5 | 0,2871 | 233 | 7 | d) |
| 5 ^{ii), iii)} | 0,2046 | 31,1 | 0,2290 | 19 | 0,7136 | 116,3 | 0,9686 | 583 | 14 | d) |
| 7 | 0,0625 | 9,5 | 0,0482 | 4 | 0,1829 | 29,8 | 0,2492 | 150 | 7 | a) |
| 8 ⁱⁱⁱ⁾ | 0,0520 | 7,9 | 0,0723 | 6 | 0,1522 | 24,8 | 0,2077 | 125 | 21 | e) |

a) α-Ba₂Cr(PO₄)₂, Ba₇Cr^{II}₃I₂(PO₄)₆, Cr₂O₃, Cr₂P₂O₇; b) wenig α-Ba₂Cr(PO₄)₂, Ba₇Cr^{II}₃I₂(PO₄)₆; c) α-Ba₂Cr(PO₄)₂, Ba₇Cr^{II}₃I₂(PO₄)₆, CrP-Kristalle; d) nicht identifizierbar, wenig α-Ba₂Cr(PO₄)₂; e) hauptsächlich α-Ba₂Cr(PO₄)₂, verunreinigt.

Einwaagen unter Berücksichtigung der Nebenphase führten im Rahmen der Genauigkeit von Guinieraufnahmen allein zu den Produkten Ba₇Cr^{II}₃(PO₄)₆ und α-Ba₂Cr(PO₄)₂. Ein überschüssiger Einsatz an CrP störte die Gleichgewichtseinstellung nicht und blieb in Form von Kristallen in der Probe zurück. So wurde schließlich eine kontrollierbare Synthese für α-Ba₂Cr(PO₄)₂ gefunden. Eine Trennung der Phasen Ba₇Cr^{II}₃(PO₄)₆ und α-Ba₂Cr(PO₄)₂ war in der Regel kein Problem, da diese in unterschiedlichen Bereichen des eingesetzten Presslings entstanden waren.

8.3 Synthese von β-Ba₂Cr(PO₄)₂

Die Synthese von β-Ba₂Cr(PO₄)₂ erfolgte aus der Schmelze in einem Korundtiegel (vgl. Abbildung 8.1). Dazu wurde ein Rohofen der Firma Nabertherm genutzt, welcher bis 1200 °C aufgeheizt und anschließend mit einer Abkühlrate von 10 °C/h langsam auf Raumtemperatur gebracht wurde. Als Edukte wurden zunächst stöchiometrische Mengen von Ba₃(PO₄)₂ und CrPO₄ nach Gleichung 8.4 eingewogen und zu einem Stäbchen gepresst. Dieses wurde zwei Stunden an der Vakuumapparatur im Korundtiegel mit der Ampulle ausgeheizt, um anhaftende Feuchtigkeitsspuren zu entfernen. Nach der Zugabe einer stöchiometrischen Menge an Chrom wurde der Korundtiegel mit einem Deckel verschlossen, die Ampulle unter Vakuum abgeschmolzen und ein Haken aus Quarzglas an dieser befestigt. So konnte die Ampulle senkrecht in den Ofen gehängt werden (Abbildung 8.1).



β-Ba₂Cr(PO₄)₂ ist somit wie Cr₃(PO₄)₂ als Hochtemperaturphase zu bezeichnen. Unterhalb dieser Temperatur ist β-Ba₂Cr(PO₄)₂ unter Zusatz von Iod nicht stabil gegen eine Zersetzung in CrP, Cr₂O₃, Ba₂P₂O₇ und der unbekanntenen grünen Phase (Versuchsreihe 1, Abschnitt 8.3).

8.4 Diskussion der Synthese von Ba₂Cr(PO₄)₂

Die Synthese von α-Ba₂Cr(PO₄)₂ stellte eine Herausforderung dar. Eine phasenreine Darstellung ist bislang nicht gelungen. Isothermes Tempern (900-950 °C) eines innig verriebenen Eduktgemenges ohne Iod als Mineralisatorzusatz führt zu stark verunreinigtem, schlecht kristallinem α-Ba₂Cr(PO₄)₂. Daher eignet sich diese Methode nicht zur Synthese. Es gelang, hinreichende Mengen an α-Ba₂Cr(PO₄)₂ unter Zusatz von Iod als Mineralisator zu erhalten. Gleichzeitig entstand jedoch eine Vielzahl an Nebenphasen.

Durch den Einsatz von CrP als Reduktionsmittel konnte ein kontrollierbarer Syntheseweg gefunden und die Anzahl der Nebenphasen auf Ba₇Cr^{II}₃I₂(PO₄)₆ reduziert werden. α -Ba₂Cr(PO₄)₂ und Ba₇Cr^{II}₃I₂(PO₄)₆ existieren unter Zusatz von Iod als Mineralisator bei Temperaturen zwischen 900 °C und 950 °C nebeneinander. Ba₇Cr^{II}₃I₂(PO₄)₆ kann im Gegensatz zu α -Ba₂Cr(PO₄)₂ unter den genannten Reaktionsbedingungen unter Einsatz stöchiometrischer Mengen an Edukt phasenrein erhalten werden (vgl. Abschnitt 9.1).

β -Ba₂Cr(PO₄)₂ wurde ohne Mineralisatorzusatz bei Temperaturen oberhalb von 1100 °C erhalten. Es steht der Versuch aus, β -Ba₂Cr(PO₄)₂ mit Hilfe des Mineralisators Iod bei Temperaturen von 1100 °C analog zum Cr₃(PO₄)₂ zu kristallisieren. Unterhalb von 1100°C ist es nicht stabil gegen den Zerfall in CrP, Cr₂O₃, Ba₂P₂O₇ und die unbekannt grüne Phase (Versuchsreihe 1, Abschnitt 8.3). Somit liegen für α - und β -Ba₂Cr(PO₄)₂ zwei nicht ineinander übergehende Existenzbereiche vor. Während jener der α -Phase zwischen 900 und 950 °C liegt, ist β -Ba₂Cr(PO₄)₂ ähnlich wie die beiden Modifikationen von Cr₃(PO₄)₂ nur bei hohen Temperaturen zugänglich.

In Versuchsreihe 1, Abschnitt 8.2 konnten außerdem die Gleichgewichtsverhältnisse auf dem quasi-binären Schnitt Ba₃(PO₄)₂-Cr₃(PO₄)₂ bei 1000 °C unter Einsatz eines Mineralisators geklärt werden. Demnach sind die Modifikationen von Ba₂Cr(PO₄)₂ zum einen bei Temperaturen oberhalb von 950 °C und zum anderen unterhalb von 1100°C nicht stabil gegen einen Zerfall der Orthophosphate in CrP, Cr₂O₃ und die jeweiligen Diphosphate.

8.5 Einkristalluntersuchungen an Ba₂Cr(PO₄)₂

Von beiden Modifikationen von Ba₂Cr(PO₄)₂ wurden geeignete Einkristalle unter dem Polarisationsmikroskop ausgesucht und am κ -CCD (Fa. Enraf-Nonius) vermessen. Für α -Ba₂Cr(PO₄)₂ wurden die Daten im Winkelbereich von $3,06^\circ < 2\theta < 55,82^\circ$ (1290 Reflexe, davon 1164 symmetrieunabhängige) und für β -Ba₂Cr(PO₄)₂ im Bereich von $2,91^\circ < 2\theta < 60,56^\circ$ (50727 davon 8961 symmetrieunabhängige Reflexe) gemessen. An beiden Datensätzen wurde eine „multi-scans“-Absorptionskorrektur [55] vorgenommen.

Die Strukturlösung erfolgte in beiden Fällen mit dem Programm SHELXS-97 [52] im Programmpaket WinGX [158]. Über Direkte Methoden konnten für beide Strukturen Startpunktlagen für die Barium-, Chrom- und Phosphoratome ermittelt werden. Nach Lokalisierung der Sauerstoffatome aus sukzessiven Δ -Fourier-Synthesen wurden die Strukturen schließlich unter Berücksichtigung anisotroper Auslenkungsparameter mit SHELXL-97 [52] verfeinert. Bei der Verfeinerung von β -Ba₂Cr(PO₄)₂ wurde eine Verzwillingung über das Zwillingsgesetz $[-1\ 0\ 0\ 0\ 1\ 0\ 0\ -1\ -1]$ berücksichtigt. Die Verfeinerung lieferte ein Volumenverhältnis der Individuen von $V_1 : V_2 = 90 : 10$. Für das Strukturmodell der α -Phase konnte $R(F) = 0,022$, für das der β -Phase $R(F) = 0,098$ erreicht werden. Der schlechte Restwert der β -Phase kann auf schlechte Kristallqualität zurückgeführt werden. Die Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse waren Bruchstücke aus einem Schmelzklumpen und daher nicht gut ausgebildet. Das vorläufige Strukturmodell weist jedoch sinnvolle Abstände für die [Cr^{III}O_x] und [PO₄]-Polyeder auf. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Struktur im Wesentlichen richtig wiedergegeben wird. Die maximale Restelektronendichten betragen $1,272\ [e^-/\text{\AA}^3]$ für α -Ba₂Cr(PO₄)₂ bzw. $13,862\ [e^-/\text{\AA}^3]$ für β -Ba₂Cr(PO₄)₂ und befinden sich jeweils in der Nähe eines Bariumatoms. Das Einführen einer Splitlage in der Nähe des Bariumatoms mit der hohen Restelektronendichte führte für β -Phase zu keinem signifikant besseren Resultat der Verfeinerung.

Weitere Einzelheiten zu den kristallographischen Daten, den Messungen und den Strukturverfeinerungen sind in Tabelle 8.4 zusammengestellt. Lageparameter, isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter für α -Ba₂Cr(PO₄)₂ geben Tabelle 8.5 und Tabelle 15.7, für β -Ba₂Cr(PO₄)₂ Tabelle 8.6 und Tabelle 15.7 wieder.

Tabelle 8.4 Ba₂Cr(PO₄)₂. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung sowie zur Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstrukturen.**I. Kristallographische Daten**

| Formel | α -Ba ₂ Cr(PO ₄) ₂ | β -Ba ₂ Cr(PO ₄) ₂ |
|-------------------------|---|--|
| Kristallsystem | monoklin | triklin |
| Raumgruppe | <i>C2/m</i> | <i>P</i> $\bar{1}$ |
| Gitterparameter | $a = 12,144(1) \text{ \AA}$ | $a = 5,3763(3) \text{ \AA}$ |
| (aus Guinier-Aufnahmen) | $b = 5,1827(8) \text{ \AA}$ | $b = 17,701(2) \text{ \AA}$ |
| | $c = 6,8810(6) \text{ \AA}$ | $c = 18,252(2) \text{ \AA}$ |
| | $\beta = 104,9(3)^\circ$ | $\alpha = 118,712(9)^\circ$ |
| | | $\beta = 89,982(7)^\circ$ |
| | | $\gamma = 91,220(7)^\circ$ |
| Z; μ | 2; 11,1 mm ⁻¹ | 8; 12,06 mm ⁻¹ |
| V / \AA^3 | 413,60(9) | 1522,96(8) |
| Dichte _{rön} | 4,148 g/cm ³ | 4,506 g/cm ³ |
| Farbe | rosafarben | blau |
| Kristallmorphologie | unregelmäßig isometrisch | unregelmäßig isometrisch |
| Molgewicht | 456,66 g/mol | 456,66 g/mol |
| F(000) | 460,0 | 1840,0 |

II. Datensammlung

| | | |
|--|---------------------------|----------------------------|
| Wellenlänge (MoK α), 0,71073 \AA , Graphit Monochromator, κ -CCD Diffraktometer (Nonius) | | |
| Temperatur [K] | 293(2) | 293(2) |
| Meßbereich 2θ | 3,06 - 55,82 | 2,91 - 60,56 |
| Absorptionskorrektur | „multi-scans“ | „multi-scans“ |
| Anzahl der Reflexe | | |
| gemessen | 2798 | 50727 |
| unabhängig | 534 [$R_{int} = 0,053$] | 8961 [$R_{int} = 0,076$] |
| h_{min} ; h_{max} | -14 ; 15 | -7 ; 7 |
| k_{min} ; k_{max} | -6 ; 5 | -24 ; 24 |
| l_{min} ; l_{max} | -8 ; 8 | -25 ; 25 |

III. Verfeinerung

| | | |
|--|----------------------------|----------------------------|
| benutzte Programme | SHELXL-97 [89], WinGX [88] | SHELXL-97 [89], WinGX [88] |
| Parameter | 39 | 478 |
| Gütefaktoren R(F) ^{a)} | 2,1 | 9,8 |
| wR(F ²) ^{b)} | 5,0 | 28,0 |
| Wichtungsschema | A = 0,0293, B = 0,4386 | A = 0,1235; B = 232,7437 |
| Goof | 1,064 | 1,120 |
| Twin | | -1 0 0 0 1 0 0 -1 -1 |
| BASF | | 0,093 |
| Restelektronendichte e ⁻ / \AA^3 | max = 1,272; min = -1,398 | max = 13,862; min = -4,628 |

a) $R(F) = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $F^2 > 2\sigma(F^2)$,b) Wichtungsschema $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (AP)^2 + BP]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

Tabelle 8.5 α -Ba₂Cr(PO₄)₂. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter.

| Atom | Position | x | y | z | $U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]^{\text{a}}$ |
|------|----------|------------|-----------|------------|---|
| Ba1 | 4i | 0,32671(2) | 0 | 0,28640(4) | 0,0117(1) |
| Cr1 | 2a | 0 | 0 | 0 | 0,0111(3) |
| P1 | 4i | 0,3628(1) | 0 | -0,2043(2) | 0,0102(3) |
| O1 | 4i | 0,2422(3) | 0 | -0,3470(6) | 0,0143(8) |
| O2 | 8j | 0,3738(2) | 0,2399(5) | -0,0657(4) | 0,0132(5) |
| O3 | 4i | 0,4518(3) | 0,0 | -0,3234(6) | 0,0191(9) |

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

Tabelle 8.6 β -Ba₂Cr(PO₄)₂. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter.

| Atom | Position | x | y | z | $U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]^{\text{a}}$ |
|------|----------|-----------|-------------|------------|---|
| Ba1 | 2i | 0,7455(2) | 0,18028(8) | 0,72646(7) | 0,0248(6) |
| Ba2 | 2i | 0,7852(2) | 0,38538(8) | 0,98451(7) | 0,0246(6) |
| Ba3 | 2i | 0,2137(2) | 0,09805(8) | 0,02619(8) | 0,0260(6) |
| Ba4 | 2i | 0,2203(2) | 0,30496(8) | 0,26991(8) | 0,0236(6) |
| Ba5 | 2i | 0,7953(2) | -0,03736(8) | 0,77148(8) | 0,0282(6) |
| Ba6 | 2i | 0,7417(2) | 0,45665(8) | 0,77136(8) | 0,0287(6) |
| Ba7 | 2i | 0,2843(2) | 0,09133(9) | 0,48366(8) | 0,0239(6) |
| Ba8 | 2i | 0,2861(2) | 0,58279(9) | 0,47449(8) | 0,0265(6) |
| Cr1 | 2i | 0,7309(6) | 0,3069(2) | 0,1340(2) | 0,024(1) |
| Cr2 | 2i | 0,2430(6) | 0,3287(2) | 0,6370(2) | 0,022(1) |
| Cr3 | 2i | 0,2340(6) | 0,2060(2) | 0,8720(2) | 0,020(1) |
| Cr4 | 2i | 0,2354(6) | -0,1809(2) | 0,6273(2) | 0,021(1) |
| P1 | 2i | 0,272(1) | 0,3393(3) | 0,0794(3) | 0,017(2) |
| P2 | 2i | 0,6955(9) | 0,1502(3) | 0,9332(3) | 0,016(2) |
| P3 | 2i | 0,2503(9) | 0,2670(3) | 0,4311(3) | 0,015(2) |
| P4 | 2i | 0,751(1) | 0,1413(3) | 0,1744(3) | 0,020(2) |
| P5 | 2i | 0,760(1) | 0,4641(3) | 0,3309(3) | 0,021(2) |
| P6 | 2i | 0,247(1) | 0,0336(3) | 0,6718(3) | 0,018(2) |
| P7 | 2i | 0,231(1) | 0,3645(3) | 0,8370(3) | 0,024(2) |
| P8 | 2i | 0,756(1) | 0,2374(3) | 0,5777(3) | 0,020(2) |
| O1 | 2i | 0,693(3) | 0,188(1) | 0,483(1) | 0,026(8) |
| O2 | 2i | 0,637(3) | 0,534(1) | 0,320(1) | 0,026(8) |
| O3 | 2i | 0,466(3) | 0,144(1) | 0,178(1) | 0,024(7) |
| O4 | 2i | 0,318(3) | 0,309(1) | 0,5226(9) | 0,022(8) |
| O5 | 2i | 0,083(3) | 0,290(1) | 0,8373(9) | 0,031(8) |
| O6 | 2i | 0,508(3) | 0,3978(9) | 0,1158(9) | 0,021(7) |
| O7 | 2i | 0,257(3) | 0,311(1) | 0,9861(9) | 0,039(9) |
| O8 | 2i | 0,763(2) | 0,236(1) | 0,006(1) | 0,016(7) |
| O9 | 2i | 0,413(3) | 0,1387(9) | 0,913(1) | 0,020(7) |
| O10 | 2i | 0,855(3) | 0,206(1) | 0,148(1) | 0,029(8) |

| | | | | | |
|-----|----|----------|-----------|-----------|----------|
| O11 | 2i | 0,848(3) | 0,054(1) | 0,113(1) | 0,030(9) |
| O12 | 2i | 0,681(3) | 0,374(1) | 0,259(1) | 0,032(8) |
| O13 | 2i | 0,058(3) | 0,319(1) | 0,416(1) | 0,025(8) |
| O14 | 2i | 0,148(4) | 0,445(1) | 0,912(1) | 0,05(1) |
| O15 | 2i | 0,293(3) | 0,123(1) | 0,748(1) | 0,024(8) |
| O16 | 2i | 0,381(3) | 0,035(1) | 0,597(1) | 0,040(9) |
| O17 | 2i | 0,294(3) | 0,267(1) | 0,1019(9) | 0,039(9) |
| O18 | 2i | 0,837(3) | 0,142(1) | 0,8561(9) | 0,030(8) |
| O19 | 2i | 0,514(3) | 0,352(1) | 0,840(1) | 0,026(8) |
| O20 | 2i | 0,953(3) | 0,187(1) | 0,596(1) | 0,028(8) |
| O21 | 2i | 0,043(3) | 0,393(1) | 0,1230(9) | 0,022(7) |
| O22 | 2i | 0,871(3) | 0,166(1) | 0,2610(9) | 0,027(8) |
| O23 | 2i | 0,486(2) | 0,264(1) | 0,382(1) | 0,012(6) |
| O24 | 2i | 0,762(3) | 0,076(1) | 0,949(1) | 0,022(7) |
| O25 | 2i | 0,148(3) | 0,173(1) | 0,397(1) | 0,026(8) |
| O26 | 2i | 0,167(3) | 0,369(1) | 0,758(1) | 0,05(1) |
| O27 | 2i | 0,045(3) | 0,471(1) | 0,328(1) | 0,025(8) |
| O28 | 2i | 0,520(2) | 0,240(1) | 0,6276(9) | 0,019(7) |
| O29 | 2i | 0,852(3) | 0,331(1) | 0,606(1) | 0,018(7) |
| O30 | - | 0,036(2) | 0,021(1) | 0,656(1) | 0,014(7) |
| O31 | 2i | 0,675(4) | 0,471(1) | 0,413(1) | 0,05(1) |
| O32 | 2i | 0,352(3) | -0,035(1) | 0,690(1) | 0,040(6) |

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

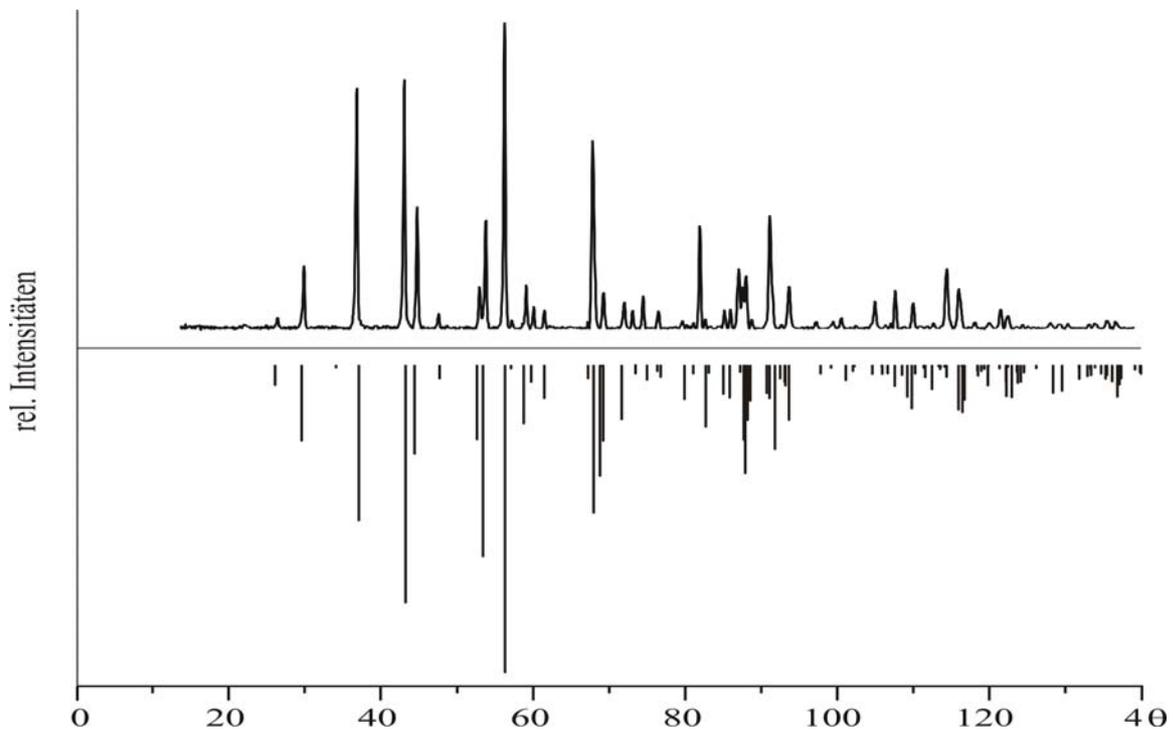


Abbildung 8.4 Guinieraufnahme (Cu-K α_1) von α -Ba₂Cr(PO₄)₂ (oben), simuliertes Beugungsdiagramm (unten).

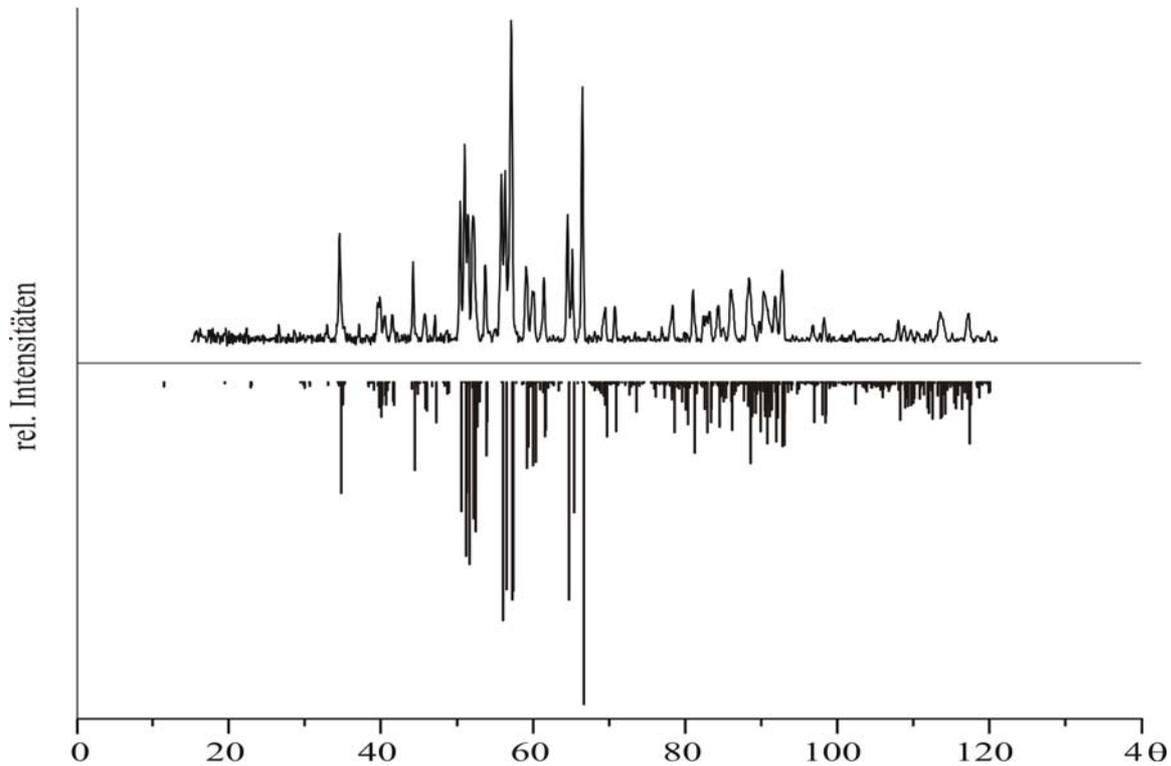


Abbildung 8.5 Guinieraufnahme (Cu-K α_1) von β -Ba₂Cr(PO₄)₂ (oben), simuliertes Beugungsdiagramm (unten) (Cu-K α_1).

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden Pulverdiffraktogramme von α - und β -Ba₂Cr(PO₄)₂ (vgl. Abbildung 8.4 und Abbildung 8.5) aufgenommen, welche wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben ausgelesen und korrigiert wurden. Zur Indizierung der Reflexe wurde zunächst anhand von Einkristalldaten mit dem Programm Lazy Pulverix unter WinGX [88] ein Strichdiagramm simuliert und anschließend die Daten zur Gitterkonstantenbestimmung mit dem Programm SOS2 [46] übernommen. Für α -Ba₂Cr(PO₄)₂ wurden so die Gitterkonstanten $a = 12,144(1) \text{ \AA}$, $b = 5,1827(5) \text{ \AA}$, $c = 6,8810(5) \text{ \AA}$, $\beta = 104,698(8)^\circ$ und $V = 418,41(8) \text{ \AA}^3$, für β -Ba₂Cr(PO₄)₂ die Gitterkonstanten $a = 5,3763(3) \text{ \AA}$, $b = 17,701(2) \text{ \AA}$, $c = 18,252(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 118,712(9)^\circ$, $\beta = 89,982(7)^\circ$, $\gamma = 91,220(7)^\circ$ und $V = 1522,96(8) \text{ \AA}^3$ bestimmt (vgl. Tabelle 8.4). Die Winkel der β -Phase liegen von ihren Werten nahe an denen eines trigonalen oder hexagonalen Achsensystems. Eine Strukturlösung in einem höher symmetrischen System ist jedoch aus mehreren Gründen nicht sinnvoll. Zum einen sind die Abweichungen der Gitterparameter von denen eines hexagonalen Kristallsystems signifikant. Zum anderen weist das Guinier-Diffraktogramm stark aufgespaltene Reflexe auf (vgl. Abbildung 8.5), wie es für ein niedersymmetrisches System zu erwarten wäre. Strukturlösungen in höher symmetrischen Raumgruppen führten außerdem zu keinem signifikant besseren Ergebnis. Im Anhang B sind die Ergebnisse der Indizierungen tabellarisch aufgelistet (vgl. Anhang B, Tabelle 14.7 und Tabelle 14.8). Eine

vollständige Indizierung aller Reflexe war bei beiden Pulverdiffraktogrammen nicht möglich, da sich einige überlagerten, sehr breit waren oder kaum vom Untergrundrauschen zu differenzieren waren. Der stärkste nicht beobachtete aber berechnete Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt für α -Ba₂Cr(PO₄)₂ eine relative Intensität von 19 (Intensität normiert auf 1000) und für β -Ba₂Cr(PO₄)₂ eine relative Intensität von 25 (Intensität normiert auf 1000). Das simulierte Diffraktogramm der α -Phase enthält im Bereich von 0 bis 132° in 4 θ insgesamt 91 mögliche Reflexe, hiervon wurden 40 zur Gitterkonstantenbestimmung verwendet. Für die β -Phase enthielt das simulierte Diffraktogramm in einem Winkelbereich von 0 bis 125° in 4 θ bereits über 1000 Reflexe. Daher wurden nur die Reflexe dieses Bereiches von Lazy-Pulverix [43] berechnet. Zur Indizierung des Pulverdiffraktogramms wurden von insgesamt 651 berechneten Reflexen 108 zur Gitterkonstantenbestimmung genutzt.

8.6 Beschreibung der Kristallstruktur von α -Ba₂Cr(PO₄)₂

α -Ba₂Cr(PO₄)₂ kristallisiert in der Raumgruppe *C* 2/*m* und ist isotyp zu Ba₂Cu(PO₄)₂ [159]. Charakteristisch für diesen Strukturtyp ist die quadratisch-planare Koordination des Übergangsmetallkations. Der Abstand zwischen Chrom und Sauerstoff beträgt, wie für ein von vier Sauerstoffen umgebenes Chrom(II)-Kation erwartet, nahezu 2,00 Å (vgl. Abbildung 8.7 b)). Jedes Cr²⁺-Ion ist von vier Phosphatgruppen umgeben, die wiederum an das nächste Planquadrat so koordiniert sind, dass sich isolierte Ketten $\frac{1}{\infty}[\text{Cr}(\text{PO}_4)_{4/2}]^{4-}$ entlang [010] bilden (vgl. Abbildung 8.7 b). Die Ketten werden in Richtung der *c*-Achse gestapelt und durch die in den Zwischenräumen lokalisierten Bariumatomen zur dreidimensionalen Struktur verknüpft (vgl. Abbildung 8.6 a).

Aus dieser Anordnung resultiert eine Ausrichtung aller Planquadrate entlang einer Ebene. Man erwartet daher ungewöhnliche Farben und ausgeprägtes optische anisotropes Verhalten in den Richtungen *a* und *c*, wie es schon bei diversen anderen Verbindungen wie den Erdalkalichrom(II)-silikaten MCrSi₄O₁₀ (M = Sr, Ba) [70, 19, 20] oder den Chrom(II)-disilicat-alkalihalogeniden Cr₂(Si₂O₇)· $\frac{1}{4}$ MX (MX = NaCl, NaBr, KCl, KBr) [71] beobachtet wurde. Der größte Teil der von α -Ba₂Cr(PO₄)₂ gezüchteten Kristalle weist jedoch keine sichtbaren Polarisierungseffekte auf. Eine Indizierung einer Auswahl gut gewachsener Kristalle ergab, dass die bevorzugte Wachstumsrichtung der Kristallplättchen parallel zur Ebene (20-1) liegt.

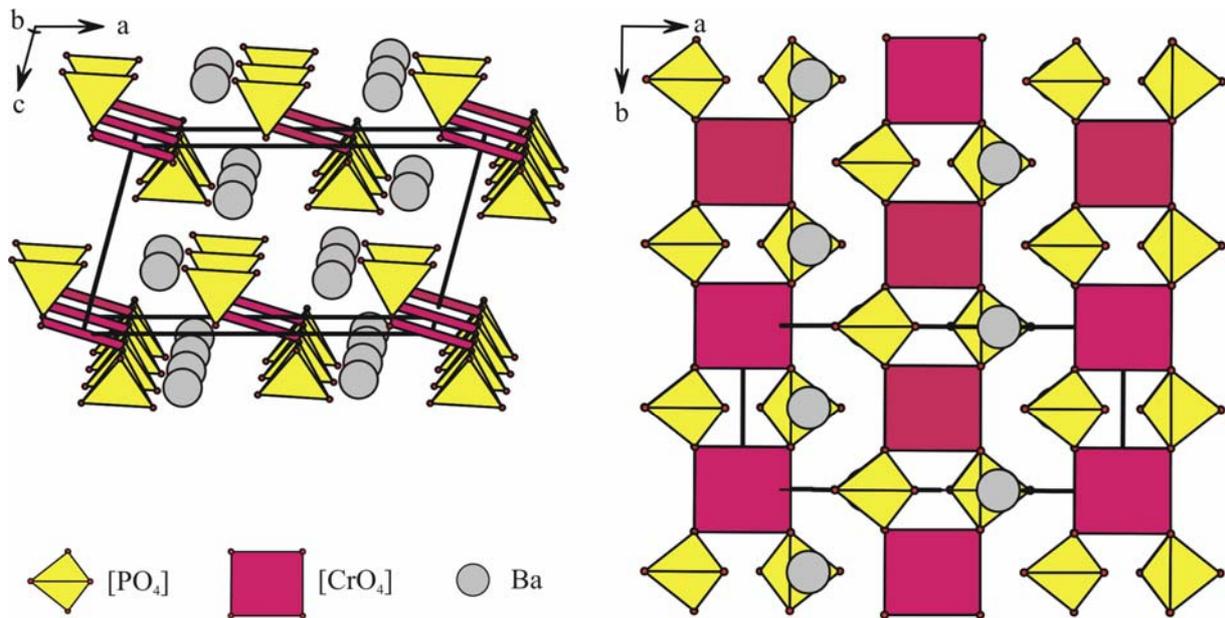


Abbildung 8.6 α -Ba₂Cr(PO₄)₂. a) Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur entlang der *b*-Achse. b) Projektion der Kristallstruktur entlang der *c*-Achse.

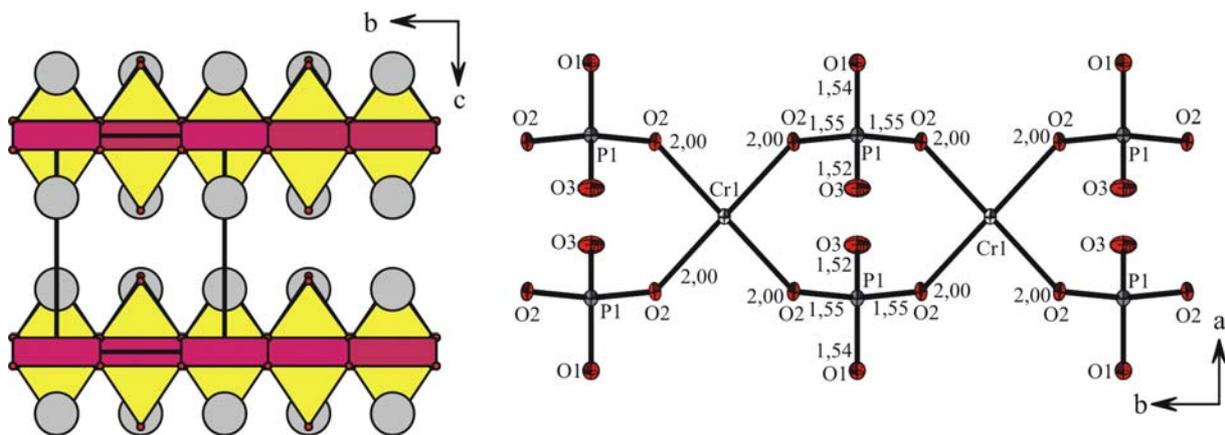


Abbildung 8.7 a) Projektion der Kristallstruktur von α -Ba₂Cr(PO₄)₂ entlang der *a*-Achse. b) ORTEP-Darstellung einer $[\text{Cr}(\text{PO}_4)_4/2]^{4-}$ Kette.

Kippt man die Kristalle um 45° jeweils in die eine oder die andere Richtung, so kann man unter dem Polarisationsmikroskop jeweils in der einen Drehrichtung Polarisation vom Gelblichen ins Violettfarbene und in der anderen Drehrichtung keine Polarisation beobachten. Diese Effekte werden in Kapitel 8.9 ausführlich untersucht und beschrieben.

Die Barium-Ionen liegen zwischen den oben beschriebenen Ketten und werden von neun Sauerstoffatomen mit Bindungslängen zwischen $d_{\min}(\text{Ba-O}) = 2,64\text{Å} \leq d(\text{Ba-O}) \leq 2,96\text{Å} = d_{\max}(\text{Ba-O})$. In Tabelle 8.7 sind Abstände und Bindungswinkel der Verbindung aufgeführt.

Tabelle 8.7 α -Ba₂Cr(PO₄)₂. Interatomare Abstände in den Polyedern [BaO₉], [CrO₄] und [PO₄]. Einheit Å.

| [Ba1O ₉] | | [Cr1O ₄] | | [P1O ₄] | |
|----------------------|----------|-----------------------|----------|---------------------|----------|
| Ba-O3 ⁱ | 2,636(4) | Cr-O2 ^{vii} | 2,003(2) | P-O3 | 1,515(4) |
| Ba-O3 ⁱⁱ | 2,724(4) | Cr-O2 ^{iv} | 2,003(2) | P-O1 | 1,539(4) |
| Ba-O1 ⁱⁱⁱ | 2,787(1) | Cr-O2 ^v | 2,003(2) | P-O2 | 1,552(3) |
| Ba-O1 ^{iv} | 2,787(1) | Cr-O2 ^{viii} | 2,003(2) | P-O2 ^{vi} | 1,552(3) |
| Ba-O2 ^v | 2,855(3) | | | | |
| Ba-O2 ^{iv} | 2,855(3) | | | | |
| Ba-O2 ^{vi} | 2,908(3) | | | | |
| Ba-O2 | 2,908(3) | | | | |
| Ba-O1 ⁱⁱ | 2,958(4) | | | | |

⁽ⁱ⁾1-x, -y, -z; ⁽ⁱⁱ⁾x, y, 1+z; ⁽ⁱⁱⁱ⁾0.5-x, -0.5-y, -z; ^(iv)0.5-x, 0.5-y, -z; ^(v)0.5-x, -0.5+y, -z; ^(vi)x, -y, z;
^(vii)-0.5+x, -0.5+y, z; ^(viii)-0.5+x, 0.5-y, z.

8.7 Beschreibung der Kristallstruktur von β -Ba₂Cr(PO₄)₂

β -Ba₂Cr(PO₄)₂ kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Struktur wird aus vier unterschiedlichen Chromlagen aufgebaut, von denen drei verzerrt oktaedrisch und eine verzerrt quadratisch-pyramidal von Sauerstoffatomen umgeben sind. Die Abstände Cr-O liegen für die verzerrten Oktaeder im Bereich von $1,987 \text{ \AA} \leq d(\text{Cr-O}) \leq 2,695 \text{ \AA}$ (vgl. Tabelle 8.8), wobei der mittlere Abstand bei allen drei Polyedern $\bar{d} \approx 2,21 \text{ \AA}$ beträgt. Die Abstände $d(\text{Cr-O})$ des quadratisch-pyramidal umgebenen Chromatoms sind etwas kürzer ($1,956 \text{ \AA} \leq d(\text{Cr3-O}) \leq 2,344 \text{ \AA}$; $\bar{d} \approx 2,10 \text{ \AA}$). Die Koordinationssphären wurden wie bei den Strontiumchrom(II)-orthophosphaten über den nächsten Kation-Kation-Abstand festgelegt. Zudem liegen die nach BRESE und O'KEEFFE [64] berechneten Valenzsummen nahe an dem Erwartungswert $\nu_{(\text{Cr-O})} = 2$ (vgl. Tabelle 8.8). Die vier kristallographisch voneinander unabhängigen Chromlagen können auf Grund ihrer Netzwerke bildenden Funktionen in zwei Gruppen eingeteilt werden. Die Oktaeder um Cr2 und Cr4 bilden über Phosphatgruppen verknüpfte Doppelstränge, die entlang der kristallographischen *a*-Achse verlaufen (Abbildung 8.8, vgl. Abbildung 8.9 a)). Auch aus den Oktaedern [Cr^{II}1O₆] werden mit den Polyedern [Cr^{III}3O₆] und Phosphatgruppen Doppelstränge aufgebaut, die ebenfalls parallel zur *a*-Achse zu liegen kommen. Die große Ähnlichkeit der durch die Paare Cr2/Cr4 und Cr1/Cr3 gebildeten Strukturen lässt tatsächlich eine höhere Symmetrie vermuten. Auch die Phosphorlagen und die Bariumlagen können zu Paaren zusammengefasst werden. Die Unterschiede in den Bindungssituationen sind jedoch zu markant, als dass ein Symmetrieaufstieg sinnvoll erscheint. Am deutlichsten wird dies beim Vergleich der Polyeder

um Cr1 und Cr3. Während das Cr1-Kation sechsfach von Sauerstoff koordiniert ist, findet sich für das fünfmal koordinierte Cr3-Kation erst in einem Abstand von 3,34 Å ein weiteres Sauerstoffatom. Dies führt zu einem unterschiedlichen Verknüpfungsmuster zwischen den Phosphat- und Chrom(II)-Polyedern innerhalb der Doppelstränge. Es ist daher davon auszugehen, dass die niedersymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$ gerechtfertigt ist. Die strukturellen Gegebenheiten stehen im Einklang mit den zahlreichen aufgespaltenen Reflexen im Pulverdiffraktogramm, für die eine Indizierung mit einer höhersymmetrischen Elementarzelle nicht möglich ist. Die beschriebenen Doppelstränge sind wiederum über Phosphatgruppen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft (vgl. Abbildung 8.9 c). Die Bindungslängen innerhalb der Tetraeder um die acht voneinander kristallographisch unabhängigen Phosphorlagen liegen mit $1,498 \text{ \AA} \leq d(\text{P-O}) \leq 1,561 \text{ \AA}$ in dem für Phosphatgruppen üblichen Bereich (Tabelle 9.2). Das dreidimensionale Netzwerk aus [CrO_n]- und [PO₄]-Polyedern weist außerhalb der Doppelstränge Lücken auf, in denen die Bariumatome Platz finden (vgl. Abbildung 8.9 c) und d)). Es gibt in der Struktur acht kristallographisch voneinander unabhängige Bariumatome, deren Koordinationszahlen von sieben für die Lagen Ba6 und Ba7 über acht (Ba5, Ba8) bis hin zu neun Sauerstoffatomen (Ba1-Ba4) reichen. Die Abstände $d(\text{Ba-O})$ liegen zwischen $2,657 \text{ \AA} \leq d(\text{Ba-O}) \leq 3,322 \text{ \AA}$ (vgl. Tabelle 8.8), wobei die Bindungen zwischen Barium- und Sauerstoffatomen mit geringerer Koordinationszahl durchschnittlich kürzer sind. Auch für die Bariumionen wurde zur Festlegung der Koordinationszahl der nächste Kation-Kation-Abstand als äußere Grenze gewählt. Die berechneten Valenzsummen nach BRESE und O'KEEFFE [64] bestätigen diese Vorgehensweise (vgl. Tabelle 8.8).

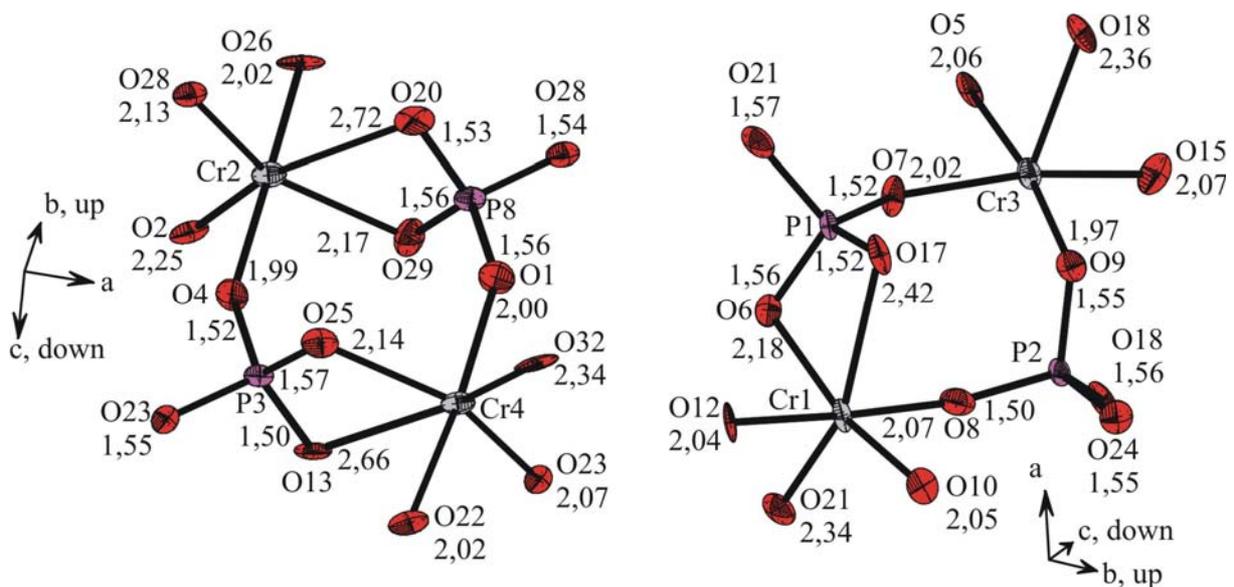


Abbildung 8.8 ORTEP-Darstellung der [Cr^{II}O₆]- und [Cr^{II}O₅]-Polyeder und deren Verknüpfung über Phosphatgruppen. Ellipsoide mit 97% Wahrscheinlichkeit.

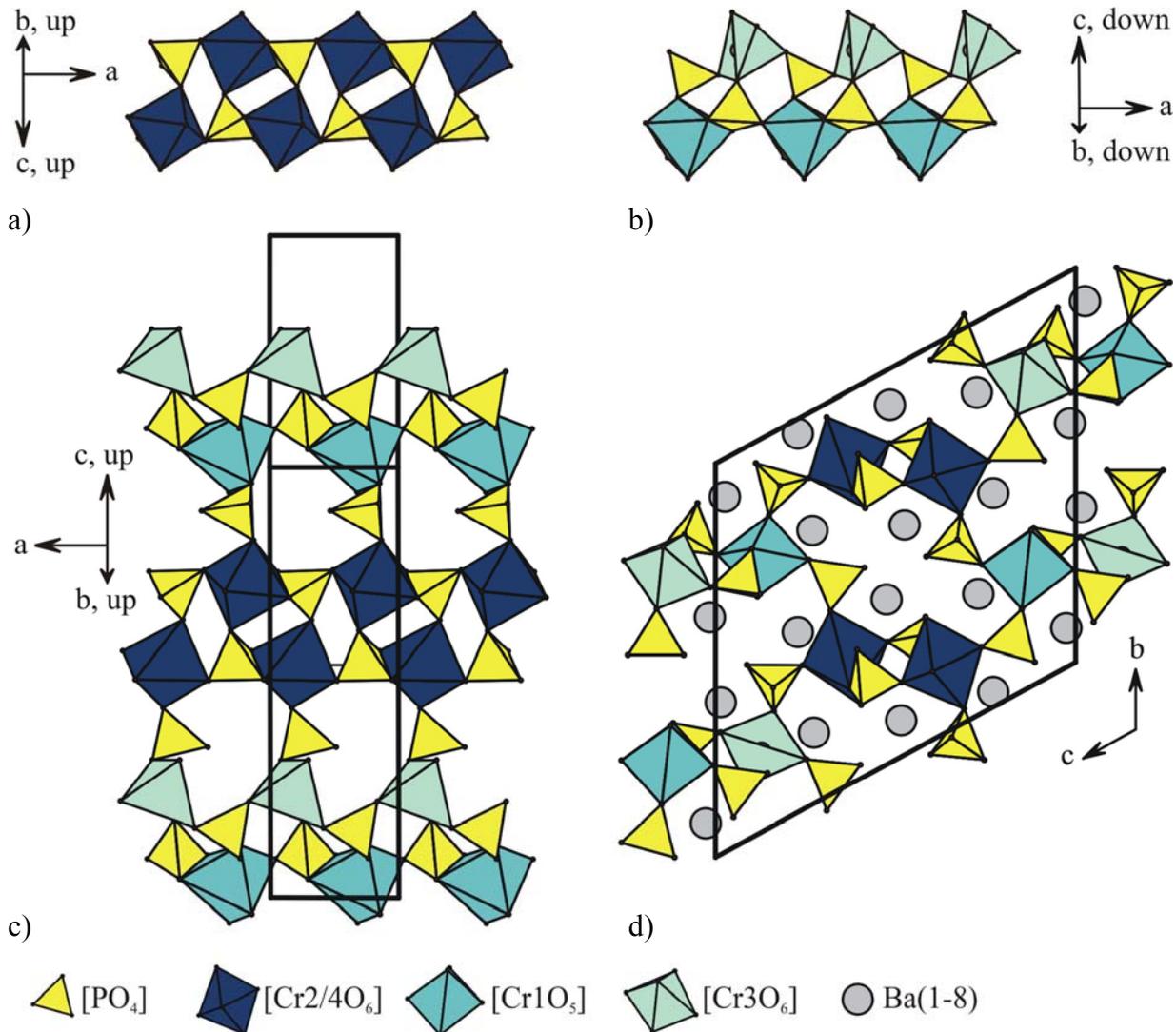


Abbildung 8.9 Darstellung des Doppelstrangs aus Polyedern um Cr₂/Cr₄ (a) und Polyedern um Cr₁/Cr₃ (b). Projektionen der Kristallstruktur von β -Ba₂Cr(PO₄)₂ auf die *bc*-Ebene (c) und auf die *ac*-Ebene (d).

Tabelle 8.8 β -Ba₂Cr(PO₄)₂. Interatomare Abstände / Å in den Polyedern [BaO_x], [CrO₅], [CrO₆] und [PO₄] sowie die Valenzen ν_{ij} nach [64] mit $R_{\text{Ba-O}} = 2,29$ und $R_{\text{Cr-O}} = 1,73$.

| | | | | | | | | |
|---------------------------|----------|------------|---------------------------|----------|------------|---------------------------|----------|------------|
| [Ba1O₉] | d_{ij} | ν_{ij} | [Ba2O₉] | d_{ij} | ν_{ij} | [Ba3O₉] | d_{ij} | ν_{ij} |
| Ba-O20 | 2,681(2) | 0,348 | Ba-O14 ⁱⁱⁱ | 2,672(2) | 0,356 | Ba-O17 ⁱⁱ | 2,664(2) | 0,364 |
| Ba-O5 | 2,693(2) | 0,336 | Ba-O6 | 2,740(2) | 0,296 | Ba-O11 ^{iv} | 2,694(2) | 0,336 |
| Ba-O15 ⁱ | 2,707(2) | 0,324 | Ba-O19 | 2,802(2) | 0,251 | Ba-O9 ⁱⁱ | 2,706(2) | 0,325 |
| Ba-O30 ⁱⁱ | 2,763(2) | 0,278 | Ba-O14 | 2,82(2) | 0,239 | Ba-O24 ⁱ | 2,723(2) | 0,310 |
| Ba-O28 | 2,790(2) | 0,258 | Ba-O21 | 2,829(2) | 0,233 | Ba-O3 | 2,833(2) | 0,230 |
| Ba-O18 | 2,798(2) | 0,253 | Ba-O8 | 2,857(2) | 0,216 | Ba-O11 | 2,840(2) | 0,226 |
| Ba-O19 | 3,04(2) | 0,132 | Ba-O7 | 2,888(2) | 0,199 | Ba-O10 | 2,899(1) | 0,193 |
| Ba-O16 ⁱ | 3,15(2) | 0,098 | Ba-O5 | 2,895(2) | 0,195 | Ba-O24 | 3,213(2) | 0,082 |
| Ba-O15 | 3,220(2) | 0,081 | Ba-O7 ⁱ | 3,11(2) | 0,109 | Ba-O24 ^v | 3,322(3) | 0,061 |
| $\sum \nu_{ij} = 2,108$ | | | $\sum \nu_{ij} = 2,094$ | | | $\sum \nu_{ij} = 2,127$ | | |
| [Ba4O₉] | d_{ij} | ν_{ij} | [Ba5O₈] | d_{ij} | ν_{ij} | [Ba6O₇] | d_{ij} | ν_{ij} |
| Ba-O13 | 2,706(2) | 0,325 | Ba-O22 ^{iv} | 2,763(2) | 0,278 | Ba-O21 ⁱⁱⁱ | 2,659(3) | 0,369 |
| Ba-O27 | 2,788(2) | 0,260 | Ba-O18 | 2,796(1) | 0,255 | Ba-O2 ⁱⁱⁱ | 2,699(2) | 0,331 |
| Ba-O12 ⁱⁱ | 2,790(2) | 0,259 | Ba-O32 ⁱ | 2,815(3) | 0,242 | Ba-O26 ⁱⁱ | 2,74(2) | 0,296 |
| Ba-O10 | 2,818(2) | 0,240 | Ba-O3 ^{iv} | 2,815(1) | 0,242 | Ba-O6 ^{vi} | 2,782(2) | 0,265 |
| Ba-O17 ⁱⁱ | 2,840(2) | 0,226 | Ba-O25 ^{iv} | 2,876(2) | 0,205 | Ba-O29 | 2,824(2) | 0,236 |
| Ba-O23 | 2,867(1) | 0,210 | Ba-O30 ⁱⁱ | 2,888(2) | 0,199 | Ba-O27 ⁱⁱⁱ | 2,903(1) | 0,191 |
| Ba-O3 | 2,870(1) | 0,209 | Ba-O24 ⁱ | 2,899(3) | 0,193 | Ba-O19 | 2,941(2) | 0,172 |
| Ba-O22 | 3,002(2) | 0,146 | Ba-O11 ^{iv} | 2,975(2) | 0,157 | | | |
| Ba-O12 | 3,212(2) | 0,083 | | | | | | |
| $\sum \nu_{ij} = 1,958$ | | | $\sum \nu_{ij} = 1,771$ | | | $\sum \nu_{ij} = 1,86$ | | |
| [Ba7O₇] | d_{ij} | ν_{ij} | [Ba8O₈] | d_{ij} | ν_{ij} | [Cr1O₆] | d_{ij} | ν_{ij} |
| Ba-O20 ⁱ | 2,657(2) | 0,371 | Ba-O31 ^{xi} | 2,653(2) | 0,375 | Cr1-O12 | 2,034(1) | 0,440 |
| Ba-O30 ^{vii} | 2,696(2) | 0,334 | Ba-O13 ^{xi} | 2,687(2) | 0,342 | Cr1-O10 | 2,047(1) | 0,425 |
| Ba-O25 ^{viii} | 2,719(2) | 0,314 | Ba-O29 ⁱⁱⁱ | 2,700(1) | 0,330 | Cr1-O8 | 2,059(1) | 0,411 |
| Ba-O16 ^{ix} | 2,724(2) | 0,309 | Ba-O27 | 2,742(1) | 0,295 | Cr1-O6 | 2,172(1) | 0,303 |
| Ba-O16 ⁱ | 2,754(2) | 0,285 | Ba-O31 ⁱⁱ | 2,76(2) | 0,281 | Cr1-O21 | 2,319(1) | 0,204 |
| Ba-O1 | 2,760(2) | 0,281 | Ba-O4 ^{xii} | 2,812(3) | 0,244 | Cr1-O17 | 2,425(2) | 0,153 |
| Ba-O28 | 2,949(1) | 0,168 | Ba-O23 ^{xiii} | 2,95(2) | 0,168 | | | |
| | | | Ba-O2 | 3,150(1) | 0,099 | | | |
| $\sum \nu_{ij} = 2,062$ | | | $\sum \nu_{ij} = 2,132$ | | | $\sum \nu_{ij} = 1,936$ | | |
| [Cr2O₆] | d_{ij} | ν_{ij} | [Cr3O₅] | d_{ij} | ν_{ij} | [Cr4O₆] | d_{ij} | ν_{ij} |
| Cr-O4 ^{viii} | 1,987(2) | 0,499 | Cr-O9 ⁱⁱ | 1,956(2) | 0,543 | Cr-O1 ^{ix} | 2,004(2) | 0,477 |
| Cr-O26 | 2,019(2) | 0,458 | Cr-O7 | 2,020(1) | 0,457 | Cr-O22 ^{iv} | 2,008(1) | 0,472 |
| Cr-O28 | 2,124(1) | 0,345 | Cr-O15 | 2,051(1) | 0,420 | Cr-O23 ^v | 2,073(2) | 0,396 |
| Cr-O29 ⁱ | 2,177(1) | 0,299 | Cr-O5 | 2,056(2) | 0,414 | Cr-O25 ^{iv} | 2,134(1) | 0,336 |
| Cr-O2 ⁱⁱⁱ | 2,241(2) | 0,251 | Cr-O18 | 2,344(1) | 0,190 | Cr-O32 | 2,331(2) | 0,197 |
| Cr-O20 | 2,695(2) | 0,074 | | | | Cr-O13 | 2,665(2) | 0,080 |
| $\sum \nu_{ij} = 1,926$ | | | $\sum \nu_{ij} = 2,024$ | | | $\sum \nu_{ij} = 1,958$ | | |

| | | | | | |
|--------------------------|-----------|--------------------------|----------|--------------------------|----------|
| [P1O₄] | | [P2O₄] | | [P3O₄] | |
| P1-O17 ⁱⁱ | 1,512(2) | P-O8 ⁱⁱ | 1,498(1) | P3-O13 | 1,507(2) |
| P-O7 | 1,529(2) | P-O24 | 1,531(2) | P3-O4 | 1,510(2) |
| P-O21 | 1,539(2) | P-O9 ⁱⁱ | 1,545(2) | P3-O23 | 1,542(2) |
| P-O6 ⁱⁱ | 1,553(2) | P-O18 ⁱⁱ | 1,546(1) | P3-O25 | 1,549(2) |
| [P4O₄] | | [P5O₄] | | [P6O₄] | |
| P-O11 | 1,502(18) | P-O2i | 1,508(2) | P6-O32 ⁱ | 1,536(1) |
| P-O3 ⁱ | 1,533(17) | P-O31 | 1,517(3) | P6-O30 | 1,543(2) |
| P-O10 | 1,537(16) | P-O27 | 1,541(2) | P6-O15 ⁱ | 1,545(1) |
| P-O22 | 1,561(16) | P-O12 | 1,542(2) | P6-O16 ⁱ | 1,548(1) |
| [P7O₄] | | [P8O₄] | | | |
| P-O14 | 1,51(2) | P-O20 | 1,533(1) | | |
| P-O26 ⁱⁱ | 1,515(3) | P-O1 | 1,541(2) | | |
| P-O5 | 1,526(4) | P-O28 | 1,548(3) | | |
| P-O19 ⁱⁱ | 1,547(3) | P-O29 | 1,554(3) | | |

ⁱ -1+x, y, z; ⁱⁱ 1+x, y, z; ⁱⁱⁱ 2-x, 1-y, 2-z; ^{iv} 2-x, -y, 2-z; ^v 3-x, -y, 2-z; ^{vi} 1-x, 1-y, 2-z; ^{vii} -x, -y, 1-z; ^{viii} -1+x, y, -1+z; ^{ix} 2-x, -y, 1-z; ^x 1-x, -y, 1-z; ^{xi} 2-x, 1-y, 3-z; ^{xii} 3-x, 1-y, 3-z.

8.8 Diskussion und Vergleich der Kristallstrukturen

Für die Vielfalt an unterschiedlichen quarternären Orthophosphaten, die für die niederen Homologen der Erdalkalimetalle berichtet wird, findet sich auf dem quasi-binären Schnitt Ba₃(PO₄)₂-Cr₃(PO₄)₂ keine Entsprechung. Die Existenz weiterer Verbindungen neben den beiden Modifikationen von Ba₂Cr(PO₄)₂ kann auf Grund intensiver Nachforschung nahezu ausgeschlossen werden. Das bei den Synthesen nicht vermeidbare Entstehen der Bariumchromiodidphosphate spielt dabei keine Rolle, da auch bei isothermen Temperversuchen ohne den Zusatz von Iod als Mineralisator in den Pulverdiffraktogrammen keine Hinweise auf die Existenz weiterer Verbindungen zu finden war. Mit α -Ba₂Cr(PO₄)₂ ist eine Verbindung synthetisiert worden, die eine für Chrom(II)-Oxoverbindungen eher unübliche quadratisch-planare Koordination aufweist. Damit ist die Verbindung kristallchemisch vergleichbar mit Kupfer(II)-Verbindungen, nicht zuletzt auch durch die Isotypie zu Ba₂Cu(PO₄)₂. Auf den ersten Blick haben die beiden Modifikationen von Ba₂Cr(PO₄)₂ keine Gemeinsamkeiten. Während die Chrom(II)-Ionen in der α -Modifikation quadratisch-planar von Sauerstoffatomen umgeben sind, liegen in der β -Phase die üblichen [4+2]-Koordinationen vor. Dies hat den Farbunterschied zwischen rosafarbenen Kristallen für α -Ba₂Cr(PO₄)₂ und der blauen Farbe von β -Ba₂Cr(PO₄)₂ zur Folge. Bei einem Blick entlang der a -Achse beim β -Ba₂Cr(PO₄)₂ lassen sich jedoch Grundzüge der quasi eindimensionalen

Stränge der α -Phase erkennen. Allerdings sind diese durch die Verknüpfung untereinander und auf Grund der [4+n]-Koordination der Chrom(II)-Polyeder stark verzerrt. Kappt man die Verknüpfungspunkte und entzerrt die Stränge, gelangt man zu den eindimensionalen Ketten der α -Modifikation.

8.9 UV/vis-spektroskopische Untersuchungen an α -Ba₂Cr(PO₄)₂

Die rosa Farbe der Kristalle von α -Ba₂Cr(PO₄)₂ resultiert aus der einfachen Struktur, in der alle Chrom(II)-Ionen quadratisch-planar von Sauerstoffatomen umgeben und diese Planquadrate in einer kristallographischen Ebene ausgeordnet sind. Die für Chrom(II)-verbindungen unerwartete rötliche Farbe ist bereits von CaCrSi₄O₁₀ bekannt, dessen Kristallstruktur ebenfalls den quadratisch-planaren Chromophor [Cr^{II}O₄] enthält [19, 20, 167]. Die einheitliche Anordnung der Chromophore [Cr^{II}O₄] in CaCrSi₄O₁₀ führt in Einkristall-UV/vis-Spektren zu einem ausgeprägten Dichroismus. Ähnlich sollten sich Kristalle von α -Ba₂Cr(PO₄)₂ verhalten. Zunächst wurde jedoch bei keinem der Kristalle, die alle sehr klein und von plättchenförmigem Habitus waren, dichroetisches Verhalten beobachtet. Zur Aufnahme von Einkristall-UV/vis-Spektren an α -Ba₂Cr(PO₄)₂ wurde unter dem Polarisationsmikroskop ein Einkristall geeigneter Größe ausgewählt. Auf Grund von Aufwachsungen wurde dieser wie in Abschnitt 4.2 beschrieben auf eine Dicke von 0,1 nm zurechtgeschliffen und von beiden Seiten poliert. Die an diesem Einkristall aufgenommenen UV/vis-Spektren zeigen keine ausgeprägten Polarisierungseffekte. In beiden Spektren wurden drei Absorptionsbanden $\tilde{\nu}_1 = 14070 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_2 = 18920 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_3 = 21000 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet (vgl. Abbildung 8.11). Diese weisen in zwei senkrecht zueinander stehenden Polarisationsrichtungen lediglich leichte Intensitätsverschiebungen auf. In den Spektren von CaCrSi₄O₁₀ konnten ebenfalls drei Hauptabsorptionsbanden bei vergleichbaren Energien beobachtet werden.

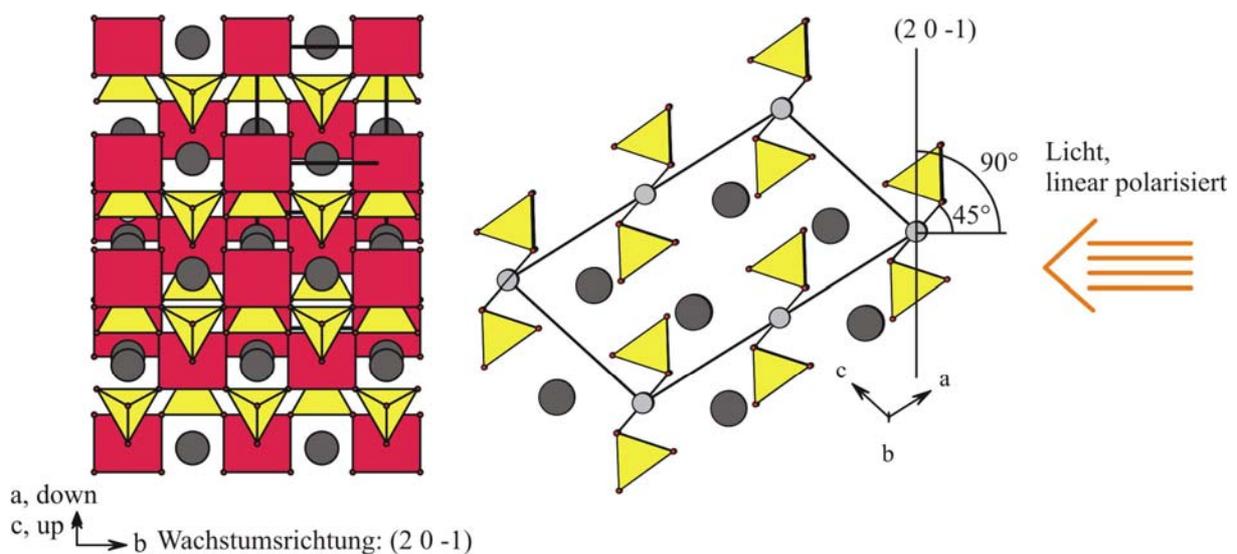


Abbildung 8.10 α -Ba₂Cr(PO₄)₂. a) Schematische Abbildung der Kristallstruktur mit Blick auf die Ebene (20-1), Vorzugswachstumsrichtung der Kristalle. b) Blick entlang der *b*-Achse. Kennzeichnung der Ebene (20-1) und deren Lot durch schwarze Striche. Der orangefarbene Pfeil kennzeichnet die Einfallsrichtung des linear polarisierten Lichtes.

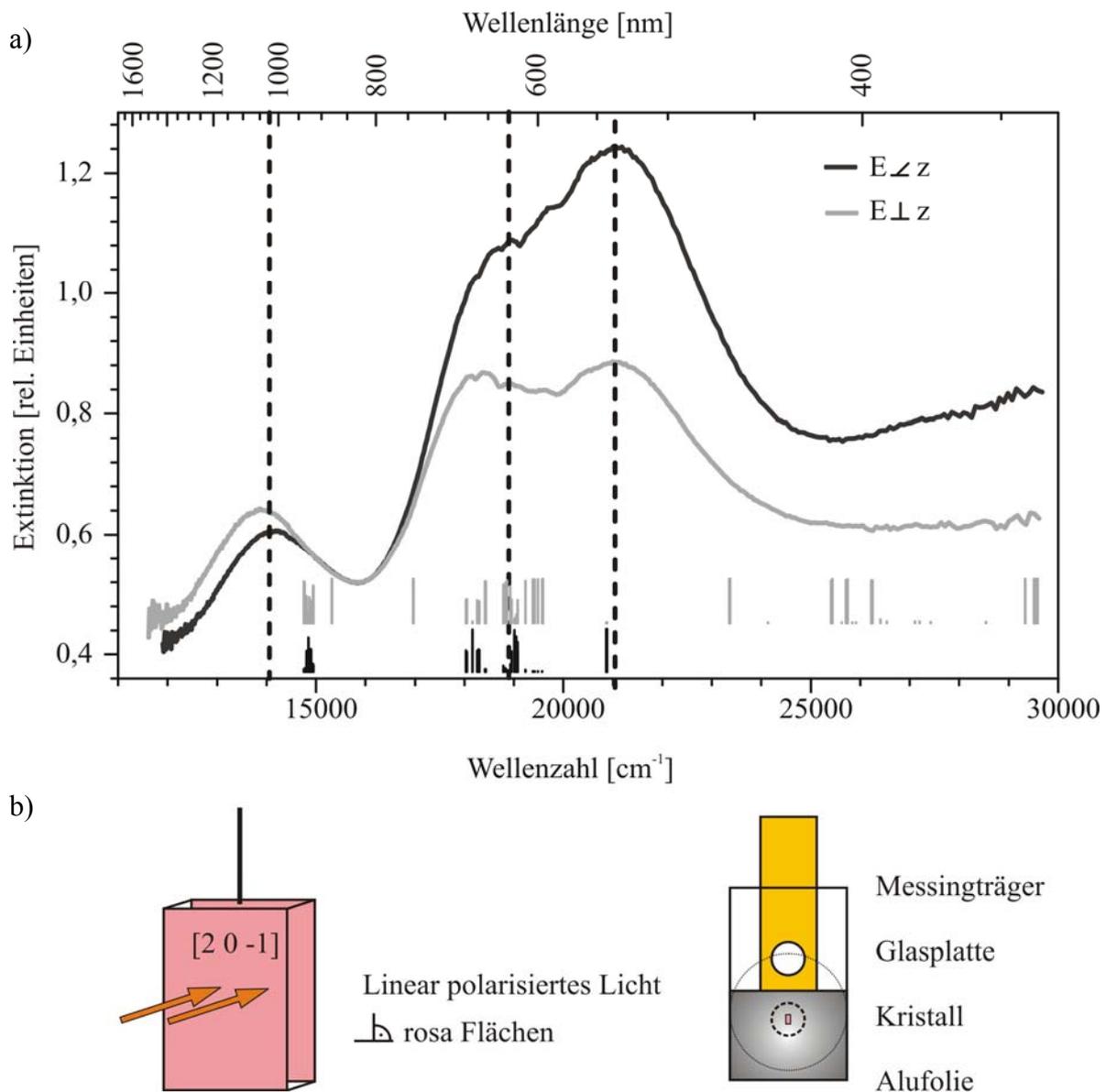


Abbildung 8.11 a) Einkristall-UV/vis-Spektren von α -Ba₂Cr(PO₄)₂. Einstrahlrichtung senkrecht zur kristallographischen Ebene (20-1). Schwarze Linien kennzeichnen die spinerlaubten, graue Linien die spinverbotenen Elektronenübergänge berechnet auf Grundlage des *Angular Overlap Model*. b) Schematische Darstellung des Probenträgers mit einem auf Glas dünn geschliffenem Kristall.

Tabelle 8.9 Vergleich der Absorptionsbanden in den UV/vis-Spektren von Ba₇Cr^{II}₃I₂(PO₄)₆, α -Ba₂Cr(PO₄)₂, CaCrSi₄O₁₀ und BaCrSi₄O₁₀.

| Substanz | $\tilde{\nu}_1 / \text{cm}^{-1}$ | $\tilde{\nu}_2 / \text{cm}^{-1}$ | $\tilde{\nu}_3 / \text{cm}^{-1}$ | $\tilde{\nu}_4 / \text{cm}^{-1}$ | $\tilde{\nu}_5 / \text{cm}^{-1}$ |
|--|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Ba ₇ Cr ^{II} ₃ I ₂ (PO ₄) ₆ | 8050 | 10100 | 13900 | 14800 | 18460 |
| α -Ba ₂ Cr(PO ₄) ₂ | 14070 | 18920 | | 21000 | |
| CaCrSi ₄ O ₁₀ [19] | ~14900 | 19296 | | 22018 | |
| CaCrSi ₄ O ₁₀ [167] | 14925 | 19569 | | 22075 | |
| CaCrSi ₄ O ₁₀ [20] | 15090 | 19520 | | 22850 | |
| BaCrSi ₄ O ₁₀ [20] | 14860 | 19510 | | 22690 | |

Eine Indizierung der durchstrahlten Fläche des zur Aufnahme der UV/vis-Spektren genutzten Kristalls ergab, dass die Hauptwachstumsrichtung entlang der kristallographischen Ebene (20-1) verläuft (vgl. Abbildung 8.10). Diese steht im 45° Winkel auf der Ebene, zu der die Planquadrate parallel ausgeordnet sind (vgl. Abbildung 8.10). Somit stehen die Chromophore [Cr^{II}O₄] ebenfalls im 45° Winkel zur Einstrahlrichtung des polarisierten Lichts. Der elektrische Vektor E des einfallenden Lichts steht in der einen Polarisationsrichtung senkrecht zur molekularen z-Achse der farbgebenden Chromophore. Daraus folgt reine xy-Polarisation. In der anderen Polarisationsrichtung steht der elektrische Vektor E im 45° Winkel zur molekularen z-Achse des Chromophors. Es kann in dem dazugehörigen Spektrum eine Überlagerung von 50% z- und 50% xy-Polarisation beobachtet werden. Die in den UV/vis-Spektren auftretenden Polarisierungseffekte können daher erklärt werden. Sie sind zu gering, um visuell wahrgenommen zu werden.

Daher lag bei weiteren Kristallisationsexperimenten mit α -Ba₂Cr(PO₄)₂ das Hauptaugenmerk auf der Darstellung von Kristallen, welche zum einen größer waren und bei denen zum anderen andere Flächen ausgebildet waren. Im Idealfall sollte das bei CaCrSi₄O₁₀ auftretende dichroetische Verhalten beobachtbar sein. Es ist trotz zahlreicher Experimente nicht gelungen, eine andere Vorzugwachstumsrichtung der Kristalle zu erreichen. Jedoch konnten Kristalle erhalten werden, die ausreichend dick waren. Diese zeigten in den senkrecht zur Kristallfläche (20-1) ausgebildeten Flächen ausgeprägtes optisch anisotropes Verhalten. Zu beobachten war eine Polarisation von orange nach violett. Die beobachteten Farben stehen im Einklang mit dem Absorptionsverhalten von CaCrSi₄O₁₀. Einkristalle dieser Substanz polarisieren laut Literaturangaben ebenfalls von Orangerot nach Dunkelviolett. Daher wurde ein Kristall mit ausreichender Dicke senkrecht zur Kristallfläche (20-1) stehend auf einem Probenträger montiert. In dieser Orientierung wurden Einkristall-UV/vis-Spektren aufgenommen. Die Einstrahlrichtung des polarisierten Lichts verlief demnach in etwa parallel zur Ebene (20-1). Außerdem wurde ein Spektrum desselben Kristalls bei flacher Montage gemessen. Bei dem dazu ausgesuchten Kristall konnte unter dem optischen Mikroskop breits Dichroismus beobachtet werden, wenn der Kristall senkrecht auf eine Kante gestellt wurde. Die im Anschluss aufgenommenen Spektren wiesen ausgeprägtes anisotropes Absorptionsverhalten auf (vgl. Abbildung 8.12). So können im einen Spektrum wieder drei Übergänge beobachtet werden (vgl. Abbildung 8.12, hellgraue durchgezogene Linie). Dies steht im Einklang mit einer Polarisation $E \perp z$ (E = elektrischer Vektor). Im anderen Spektrum des hochkant gestellten Kristalls wurde nur der dritte Übergang deutlich beobachtet werden. Der erste Übergang ist nur sehr schwach ausgeprägt, der zweite liegt wahrscheinlich als leicht

angedeutete Schulter unter dem dominanten dritten Übergang. Die deutlichen Polarisierungseffekte sind auf einen parallel zu z stehenden elektrischen Vektor zurückzuführen. Da der Kristall bei der Flächenindizierung verloren gegangen ist, konnten die Flächen, die zur Aufnahme des Spektrums durchstrahlt wurden, nicht indiziert werden. Es ist jedoch auf Grund der visuellen Eindrücke sehr wahrscheinlich, dass es sich bei der hauptsächlich ausgebildeten Kristallfläche ebenfalls um die Ebene (20-1) handelt. Unterstützt wird diese Vermutung dadurch, dass das Spektrum, welches von dem liegenden Kristall aufgenommen wurde, den Spektren des ersten Kristalls sehr ähnelt (vgl. Abbildung 8.13, dunkelgraue gestrichelte Linie). Auf Grund der starken Polarisierung in den Spektren des hochkant stehenden Kristalls ist wahrscheinlich, dass eine Kristallfläche durchstrahlt wurde, die nur leicht gegen die kristallographische Ebene (-201) (parallel zu dieser sind alle Planquadrate ausgerichtet) verkippt ist.

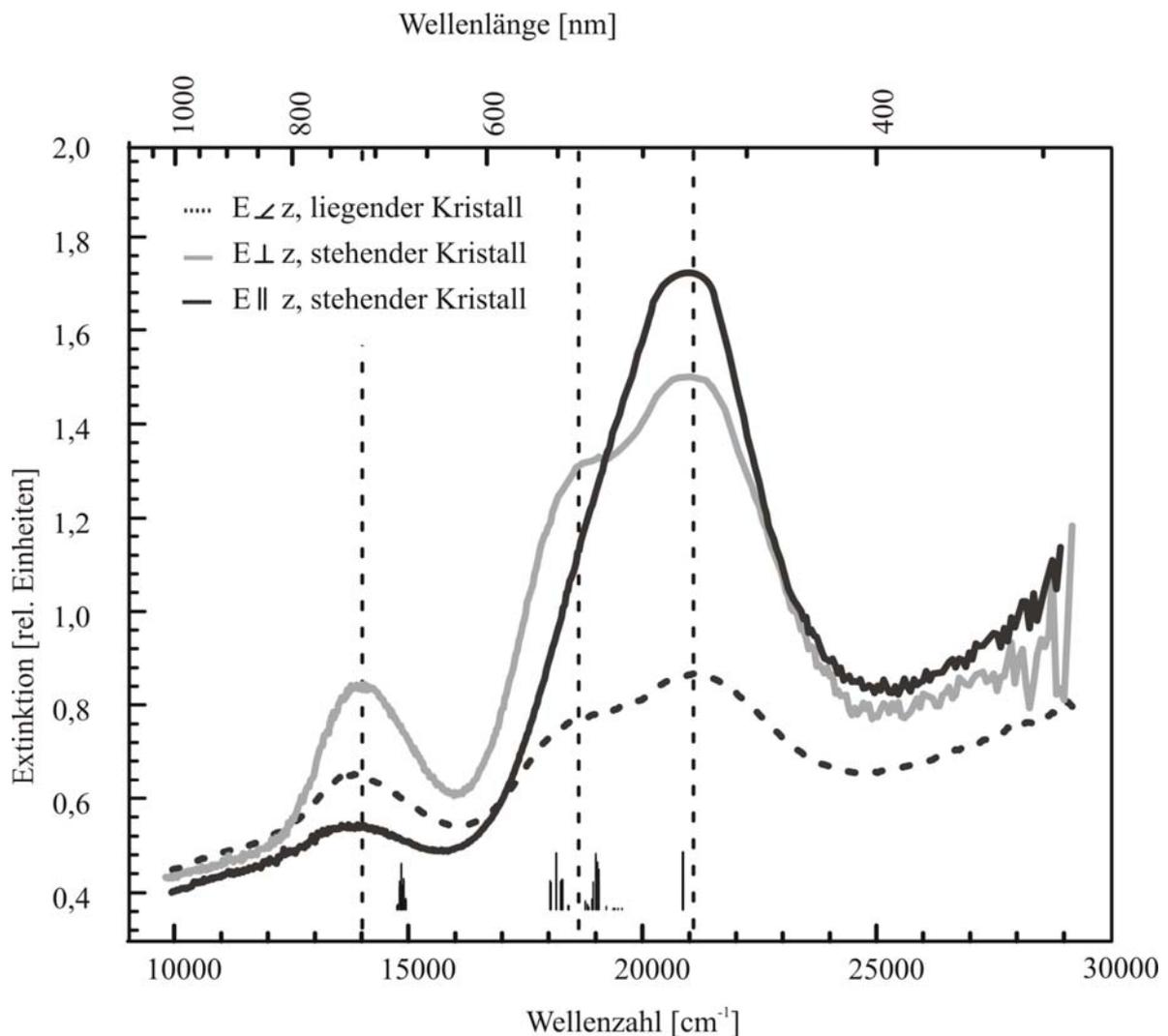


Abbildung 8.12 α -Ba₂Cr(PO₄)₂. Polarisierte Einkristall-UV/vis-Spektren. Schwarze Striche kennzeichnen die mit dem Programm CAMMAG auf Basis des *Angular Overlap Model* berechneten Elektronenübergänge.

Auf Grund des ungünstigen Kristallisationsverhaltens von α -Ba₂Cr(PO₄)₂ konnte kein weiterer Kristall ausreichender Dicke erhalten werden. Daher wurde versucht, den bereits zurechtgeschliffenen Kristall im Strahlengang um 45°C zu drehen. So sollten die Planquadrate senkrecht zum Lichtstrahl ausgerichtet und Polarisierungseffekte erzielt werden. Bemerkenswert war, dass in einem bestimmten Winkel nahe bei 45° zur Einstrahlrichtung eine deutliche Verschiebung der Banden zu höheren Wellenzahlen zu beobachten war. Diese Beobachtung wurde zunächst fälschlicherweise als Polarisierungseffekt gedeutet. Hervorgerufen werden die Verschiebungen der Bandenlagen jedoch wahrscheinlich entweder über totale Reflexion des Lichtstrahls am Kristall oder über Lichtbrechungseffekte beim Übergang vom Lichtstrahl in den Kristall. Es ist grundsätzlich nicht ratsam, den Kristall ohne genaue Kenntniss des Brechungsindex der Substanz im Strahlengang zu drehen. In Abbildung 8.13 ist ein Spektrum abgebildet, bei dem die Verschiebungen der Banden am deutlichsten beobachtet werden. Geringste Veränderungen im Drehwinkel hatten bereits deutliche Veränderungen im Spektrum zur Folge.

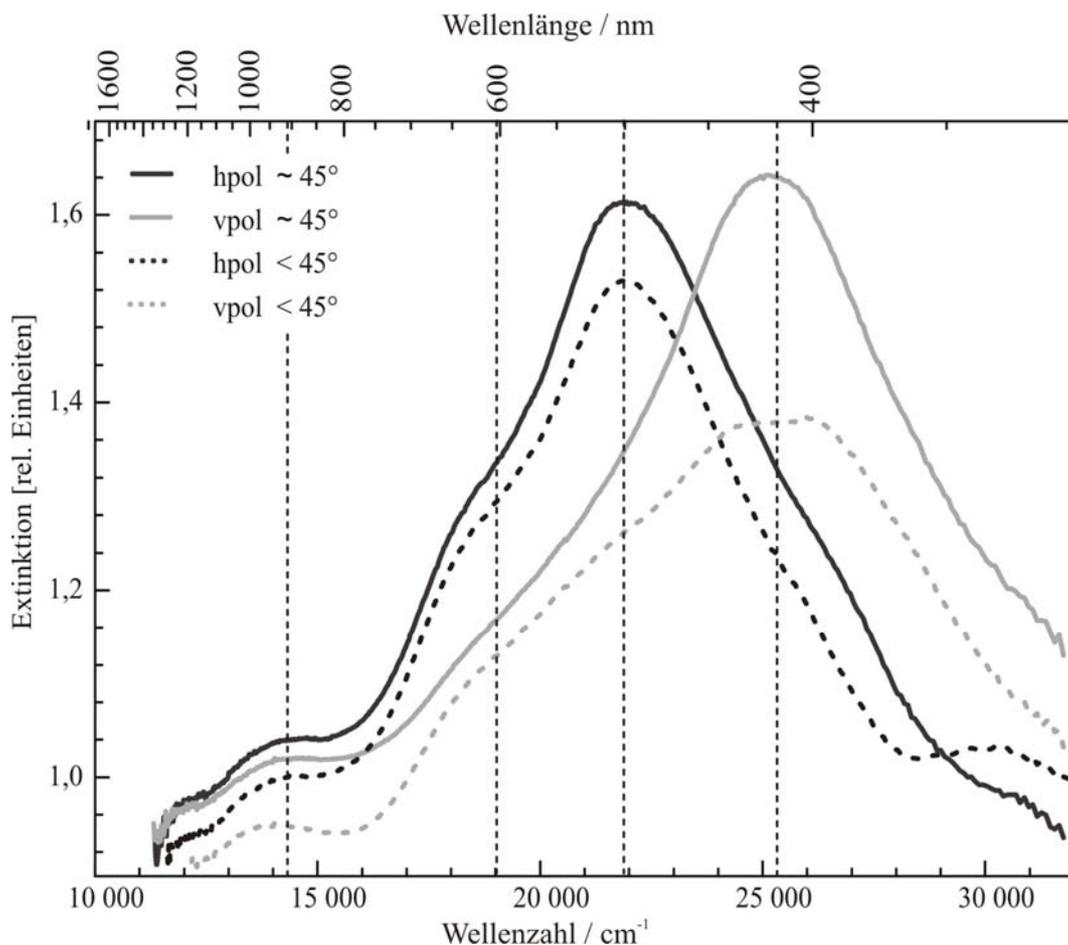


Abbildung 8.13 α -Ba₂Cr(PO₄)₂. Polarisiertes Einkristall UV/vis-Spektren eines Kristalls, der im 45° Winkel im Strahlengang gedreht wurde (durchgezogene Linien). Gestrichelte Linien: Messung mit minimaler Abweichung von 45°.

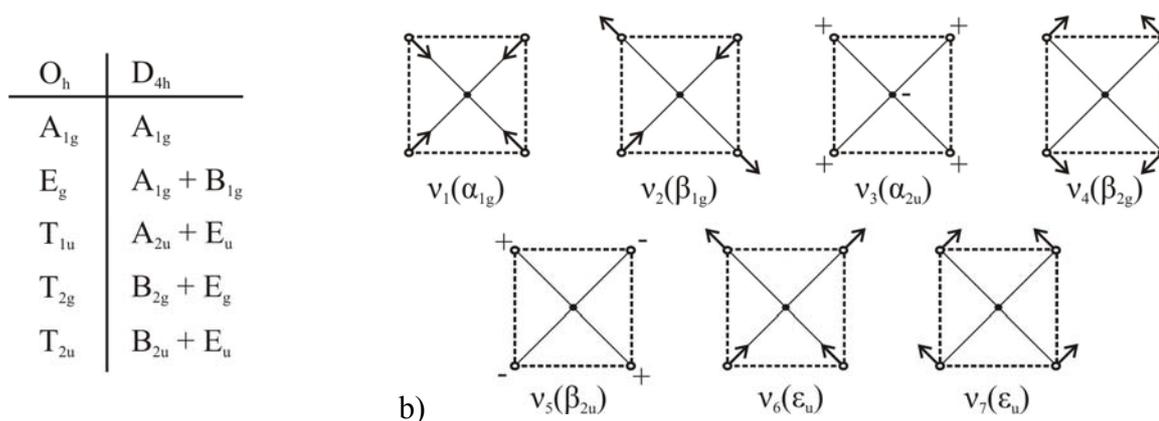
Die Interpretation der polarisierten UV/vis-Spektren wird durch die Ausrichtung aller Planquadrate parallel zur Ebene (-102) vereinfacht. Das Ligandenfeld um Cr²⁺ weist nahezu D_{4h}-Symmetrie auf. Die elektronische Struktur im quadratisch-planaren Ligandenfeld lässt sich daher von der eines Oktaeders durch zunehmende Entfernung der axialen Liganden ableiten. Wie erwartet zeigen die Spektren drei Banden, die den Übergängen zwischen den Folgetermen von ⁵E_g und ⁵T_{2g} entsprechen. Obwohl die Spektren drei Banden für die drei spinerlaubten Übergänge aufweisen, kann man diese nicht ohne weitere Informationen zuordnen. Das Orbital d(x²-y²) besitzt die höchste Energie. Unklar ist jedoch die des d(z²)-Orbitals. Das Entfernen der axialen Liganden bewirkt nach den Modellrechnungen in Abschnitt 7.4 eine Absenkung des d(z²)-Orbitals in der Weise, dass es eine mit der des d(xy)-Orbitals vergleichbare Energie erhält. Berücksichtigt man die Konfigurationswechselwirkung ds-mixing, so kann der Übergang vom d(z²) ins d(x²-y²) der Elektronenübergang mit der größten Energie werden (Abbildung 4.3). Sinkt das d(z²)-Orbital tatsächlich soweit ab, drückt sich dies in den Termen durch einen starken Anstieg des A_{1g}-Zustandes aus. Es resultieren drei Möglichkeiten der Abfolge der drei Terme (zur Veranschaulichung siehe Abschnitt 4.1.1, Abbildung 4.4):

- | | | |
|----|--|---|
| 1) | B _{1g} < A _{1g} < B _{2g} < E _g | d(x ² -y ²) > d(z ²) > d(xy) > d(xz, yz) |
| 2) | B _{1g} < B _{2g} < A _{1g} < E _g | d(x ² -y ²) > d(xy) > d(z ²) > d(xz, yz) |
| 3) | B _{1g} < B _{2g} < E _g < A _{1g} | d(x ² -y ²) > d(xy) > d(xz, yz) > d(z ²) |

Da die Wellenfunktionen der d-Orbitale gerade Parität besitzen, verletzen Übergänge zwischen eben diesen die Laporte-Auswahlregel und sind somit schwächer als vollständig erlaubte Übergänge (z.B. Charge Transfer [160]). Es kommen lediglich vibronische Kopplungen mit ungeraden Schwingungen für die inversionssymmetrische Einheit [Cr^{II}O₄] als Mechanismus für die elektronische Anregung in Betracht. Die Symmetrie des Koordinationspolyeders ist wie schon erwähnt D_{4h}. Die für die Moleküle ML₄ mit D_{4h}-Symmetrie möglichen Normalschwingungen mit den Symmetrien A_{1g}, B_{1g}, B_{2g}, A_{2u}, B_{2u} und 2·E_u sind in Abbildung 8.14 dargestellt. Darunter befinden sich drei azentrische Schwingungsmoden. Die Normalschwingungen für verschiedene zentrische und azentrische Moleküle findet man z.B. bei Lever [161].

Unter Zuhilfenahme von gruppentheoretischen Korrelationstabellen (KOSTER [162], COTTON [163] und LORENZ [164]) ergeben sich ausgehend von den Elektronenzuständen für d⁴-Ionen in einem Ligandenfeld der Symmetrie O_h (⁵A_{1g}, ⁵E_g, ⁵T_{1u}, ⁵T_{2g}, ⁵T_{2u}) in der Punktgruppe D_{4h} Zustände der Symmetrien ⁵A, ⁵B und ⁵E. Wegen der starken Richtungsabhängigkeit der

gemessenen Spektren wird eine gruppentheoretische Auswertung der Auswahlregeln für die Elektronenübergänge des Chromophoren [CrO₄] vorgenommen. Über die Gruppentheorie lassen sich Auswahlregeln für die Elektronenübergänge der einzelnen Zustände berechnen. Ein Elektronenübergang ist nur dann möglich, wenn das Übergangsmatrixelement $\langle \Psi_f | \mu | \Psi_i \rangle$ nicht verschwindet. Das heißt, dass das direkte Produkt von der irreduziblen Darstellung des Grundzustands mit der irreduziblen Darstellung des angeregten Zustands und der Darstellung der Polarisation entlang einer Achse der total symmetrischen Darstellung A_{1g} entsprechen muss. Für das eingestrahlte Licht bedeutet dies, dass es nur ankoppeln kann, wenn es eine Komponente entlang des elektrischen Dipolvektors besitzt. In Tabelle 8.10 sind die Kreuzprodukte und deren Ergebnisse aufgelistet. Die Auswahlregeln besagen, dass bei Polarisation entlang der x- und der y-Achse des Chromophors alle drei Übergänge erlaubt sind und damit in den Absorptionsspektren beobachtet werden können. Bei Polarisation des einfallenden Lichtstrahls entlang der z-Achse des Chromophors sind jedoch nur die Übergänge B_{1g}→A_{1g} und B_{1g}→E_{2g} zu erwarten.



a)

b)

Abbildung 8.14 a) Tabelle der Normalschwingungen eines Oktaeders zum einen mit O_h- und zum anderen mit D_{4h}-Symmetrie; b) Normalschwingungen von Molekülen ML₄ mit quadratisch-planarer Koordination. Die ungeraden Schwingungen A_{2u}, E_u und B_{2u} ermöglichen durch Kopplung elektronische Übergänge.

Bei einem Vergleich der Ergebnisse aus gruppentheoretischen Überlegungen mit den beobachteten polarisierten Spektren gelangt man zu dem Ergebnis, dass der erste beobachtete Übergang bei $\tilde{\nu}_1 = 14270$ Wellenzahlen dem Übergang B_{1g}→B_{2g} entspricht. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den in Kapitel 7.4 durchgeführten Modellrechnungen sowie den Ergebnissen und Interpretationen der UV/vis-Spektren von CaCuSi₄O₁₀ und CaCrSi₄O₁₀ [165, 166, 167, 19, 20]. Auf Grund der Messtechnik konnte der Übergang B_{1g}→B_{2g} bei der Einstrahlrichtung entsprechend Elz sehr schwach beobachtet werden. Zudem ist eine Abnahme der Intensität der ersten Absorptionsbande auch in den Spektren zu beobachten, bei denen der Lichtstrahl senkrecht zur kristallographischen Ebene (20-1)

eingestrahlt wurde. Durch die Verkippung der Einheiten [Cr^{II}O₄] gegenüber der Ebene (20-1) werden in einer Polarisationsrichtung auch Übergänge mit z-Anteilen angeregt. Diesen Effekt spiegeln die UV/vis-Spektren wieder.

Wird angenommen, dass der energieärmste Übergang jenem vom d(xy)- ins d(x²-y²)-Orbital entspricht (B_{1g}→B_{2g}), stellt sich nach wie vor die Frage, welcher der beiden höherenergetischen Übergänge dem vom d(z²)- ins d(x²-y²)-Orbital zugeordnet werden kann. Da die beiden Banden sehr dicht beieinander liegen, ist die Interpretation anspruchsvoll. Bei den Spektren von CaCrSi₄O₁₀ konnte über MCD-Spektroskopie bewiesen werden, dass $\tilde{\nu}_3$ dem Übergang B_{1g}→A_{1g} zuzuordnen ist. Da sich die UV/vis-Spektren von CaCrSi₄O₁₀ und Ba₂Cr(PO₄)₂ stark ähneln (vgl. Tabelle 8.9) ist eine solche Interpretation wahrscheinlich. Auf Basis dieser Annahme wurden AOM-Berechnungen durchgeführt und chemisch sinnvolle AOM-Parameter, welche die beobachteten UV/vis-Spektren gut beschreiben, gefunden.

Tabelle 8.10 Direkte Produkte der Übergänge mit den Lichtvektoren zur Bestimmung der Auswahlregeln des polarisierten Spektrums von Ba₂Cr(PO₄)₂, Symmetrie D_{4h}.

| | A _{1g} ← B _{1g} | B _{2g} ← B _{1g} | E _g ← B _{1g} |
|-----------------------|--|--|--|
| z (A _{2u}) | B _{1g} × A _{2u} × A _{1g} B _{2u} × A _{1g} B _{2u} erlaubt | B _{1g} × A _{2u} × B _{2g} B _{2u} × A _{2g} A _{1u} nicht erlaubt | B _{1g} × A _{2u} × E _g B _{2u} × E _g E _u erlaubt |
| x,y (E _u) | B _{1g} × E _u × A _{1g} E _u × A _{1g} E _u erlaubt | B _{1g} × E _u × B _{2g} E _u × B _{2g} E _u erlaubt | B _{1g} × E _u × E _g E _u × E _g A _{1u} + A _{2u} + B _{1u} + B _{2u} erlaubt |

8.10 Modellierung der Termabfolge mit CAMMAG

Zur Anpassung von AOM-Parametern an die beobachteten Spektren von α-Ba₂Cr(PO₄)₂ wurden Anpassungsrechnungen mit dem Programm CAMMAG durchgeführt [75, 76, 157]. Die Grundzüge des *Angular Overlap Model* wurden bereits in den Abschnitten 4.1.2-4.1.3 ausführlich besprochen. Die Racah-Parameter wurden in Anlehnung an andere Arbeiten zur Simulation von Chrom(II)-Spektren mit B = 664 cm⁻¹ und C = 2721 cm⁻¹, sowie die Spinn-Bahnkopplungskonstante mit ζ = 184 cm⁻¹ festgelegt [19, 62]. Die Energien für die π-Wechselwirkungen wurden mit 0,25 · e_σ isotrop berechnet. Der Effekt des ds-mixings wurde zunächst nicht berücksichtigt. Die Bindungsenergie e_σ(Cr-O) wurde zwischen 8400 und 7600 cm⁻¹ variiert. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Tabelle 8.11 zusammengestellt. Es konnte innerhalb dieser Rechnungen keine Anpassung gefunden werden, die alle drei Übergänge zufriedenstellend beschreibt. Mit e_σ(O) = 8400 cm⁻¹ kann sowohl der am tiefsten

liegende schwache Übergang als auch der höchstenergetische Übergang erklärt werden. Der zweite Übergang wird jedoch nicht gut wiedergegeben. Außerdem liegt die gewählte Energie für die Wechselwirkung zwischen Chrom und Sauerstoff mit dem Abstand $d(\text{Cr-O}) = 2,00 \text{ \AA}$ ca. 900 cm^{-1} über dem für $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$ gefundenen Wert von $e_{\sigma}(\text{O}) = 7500 \text{ cm}^{-1}$. Die verschiedenen Anpassungen erscheinen chemisch nicht sinnvoll.

Tabelle 8.11 CAMMAG-Rechnungen [75, 76, 157] unter Variation von $e_{\sigma}(\text{O})$ für $\alpha\text{-Ba}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ ($B = 664 \text{ cm}^{-1}$, $C = 2721 \text{ cm}^{-1}$, $\zeta = 184 \text{ cm}^{-1}$). Die Energien der Übergänge werden in cm^{-1} angegeben. $e_{\text{ds}} = 0,0 \text{ cm}^{-1}$.

| $e_{\sigma}(\text{O}) / \text{cm}^{-1}$ | $e_{\pi,\text{iso}}(\text{O}) / \text{cm}^{-1}$ | $e_{\text{ds}} / \text{cm}^{-1}$ | $\tilde{\nu}_1 / \text{cm}^{-1}$ | $\tilde{\nu}_2 / \text{cm}^{-1}$ | $\tilde{\nu}_3 / \text{cm}^{-1}$ |
|---|---|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 7400 | 1850 | 0 | 13123-13153 | 15920-15937 | 17832-18199 |
| 7600 | 1900 | 0 | 13467-13506 | 16348-16366 | 18394-18491 |
| 7800 | 1950 | 0 | 13773-14002 | 16771-16793 | 18825-19767 |
| 8000 | 2000 | 0 | 14213-14231 | 17195-17224 | 19382-20270 |
| 8200 | 2050 | 0 | 14559-14568 | 17636-17662 | 19862-20773 |
| 8400 | 2100 | 0 | 14859-14990 | 18055-18084 | 20344-21275 |
| 8600 | 2150 | 0 | 15275-15282 | 18463-18531 | 20827-20849 |

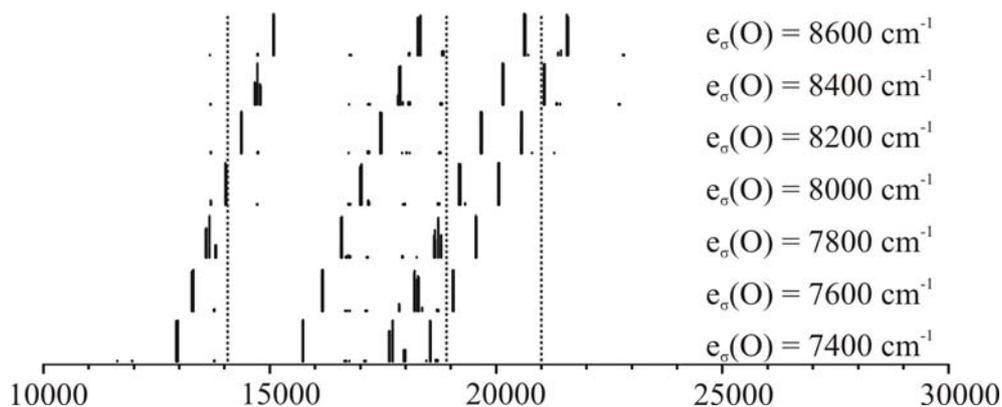


Abbildung 8.15 Darstellung der mit dem Programm CAMMAG berechneten Übergänge in Abhängigkeit von $e_{\sigma}(\text{Cr-O})$ (Tabelle 8.11). Graue Linien kennzeichnen die experimentell beobachteten Übergänge.

Entsprechend den Arbeiten von SCHMIDT und MILETICH zu den Silicaten $M\text{CrSi}_4\text{O}_{10}$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$) [19, 20] sowie den Berechnungen zu den elektronischen Übergängen in $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ von Hitchman [165] wurde für weitere Berechnungen ein Einfluss des ds-mixings auf die Energien der d-Elektronenzustände angenommen. In Tabelle 8.12 sind die Ergebnisse der Rechnungen aufgeführt, wobei $e_{\sigma}(\text{Cr-O})$ bis zur letzten Rechnung mit 7600 cm^{-1} konstant gehalten und der Einfluss des ds-mixings kontinuierlich gesteigert wurde. Unter ds-mixing versteht man, wie schon in Abschnitt 4.1.3 erklärt, die Erscheinung, dass das $3d(z^2)$ und das $4s$ -Orbital auf Grund der Zugehörigkeit zu derselben Symmetrierasse (a_{1g}) wechselwirken („Konfigurationswechselwirkung“). Insbesondere bei Abwesenheit von Liganden in z-

Richtung ist diese Wechselwirkung stark und die Energie des 3d(z²)-Orbital wird abgesenkt. Daraus folgt, dass der Übergang von B_{1g} nach A_{1g} zu höheren Wellenzahlen verschoben wird. Modellrechnungen dieser Arbeit auf Basis des *Angular Overlap Model* haben außerdem gezeigt, dass ohne Berücksichtigung des Einflusses von ds-mixing die Energie des d(z²)-Orbital nicht unter jene des Orbitals d(xy) absinken kann (Abschnitt 7.4). Da für CaCrSi₄O₁₀ eindeutig die Termabfolge B_{1g} < B_{2g} < E_g < A_{1g} experimentell bestätigt werden konnte [19], ist die Berücksichtigung von ds-mixing bei der Modellierung der Spektren von α-Ba₂Cr(PO₄)₂ sinnvoll. Da sich die Variation des e_{ds}-Parameters nur auf den Übergang aus dem d(z²)-Orbital auswirken darf, ist die Zuordnung von B_{1g}→A_{1g} eindeutig (vgl. Abbildung 8.16, rot gekennzeichnete Übergang). Bei e_{ds} = 760 cm⁻¹ ist das d(z²)-Orbital bereits so weit stabilisiert, dass B_{1g}→A_{1g} auf einer Höhe mit dem Übergang B_{1g}→E_g liegt. Mit e_{ds} = 1520 cm⁻¹ lassen sich die beiden höherenergetischen Banden im beobachteten Spektrum bereits sehr gut anpassen, allerdings liegt der Übergang B_{1g}→B_{2g} zu höheren Wellenzahlen verschoben als der experimentell beobachtete. Wird e_σ(Cr-O) auf 7500 cm⁻¹ herabgesetzt und das ds-Mixing mit 1500 cm⁻¹ festgelegt, so können die drei Übergänge deutlich besser angepasst werden. Die Parameter für die so gefundene Anpassung liegen in guter Übereinstimmung mit jenen der AOM-Rechnungen von SCHMIDT für CaCrSi₄O₁₀ (e_σ(Cr-O) = 7600 cm⁻¹, e_{π,iso}(Cr-O) = 1900 cm⁻¹, e_{ds} = 1700 cm⁻¹) [19]. Es kann also auch für α-Ba₂Cr(PO₄)₂ von einer Termabfolge B_{1g} < B_{2g} < E_g < A_{1g} ausgegangen werden.

Tabelle 8.12 CAMMAG-Rechnungen unter Variation von e_σ(Cr-O) und e_{ds} für Ba₂Cr(PO₄)₂ (e_{π,iso} = 0,25, B = 664 cm⁻¹, C = 2721 cm⁻¹, ζ = 184 cm⁻¹). Die Energien der Übergänge sind in cm⁻¹ angegeben. Der Übergang B_{1g}→A_{1g} ist fett hervorgehoben.

| Nr. | e _σ (O) / cm ⁻¹ | e _{πy} (O) / cm ⁻¹ | e _{ds} / cm ⁻¹ | $\tilde{\nu}_1$ / cm ⁻¹ | $\tilde{\nu}_2$ / cm ⁻¹ | $\tilde{\nu}_3$ / cm ⁻¹ |
|-----|---------------------------------------|--|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 1 | 7600 | 1900 | 0 | 13467-13506 | 16348-16366 | 18394-18491 |
| 2 | 7600 | 1900 | 380 | 14290-14314 | 17081-17126 | 18401-19268 |
| 3 | 7600 | 1900 | 760 | 14707-14735 | 18003-18559 | 19251-19285 |
| 4 | 7600 | 1900 | 1140 | 14890-15015 | 18144-19255 | 19696-19748 |
| 5 | 7600 | 1900 | 1520 | 15048-15055 | 18092-19297 | 21132-21145 |
| 6 | 7600 | 1900 | 1900 | 15111-15112 | 18381-19272 | 22634-22635 |
| 7 | 7600 | 1900 | 2280 | 15155-15156 | 18070-19261 | 24155-24158 |
| 8 | 7500 | 1875 | 1500 | 14792-14936 | 18016- 19067 | 20856- 20869 |

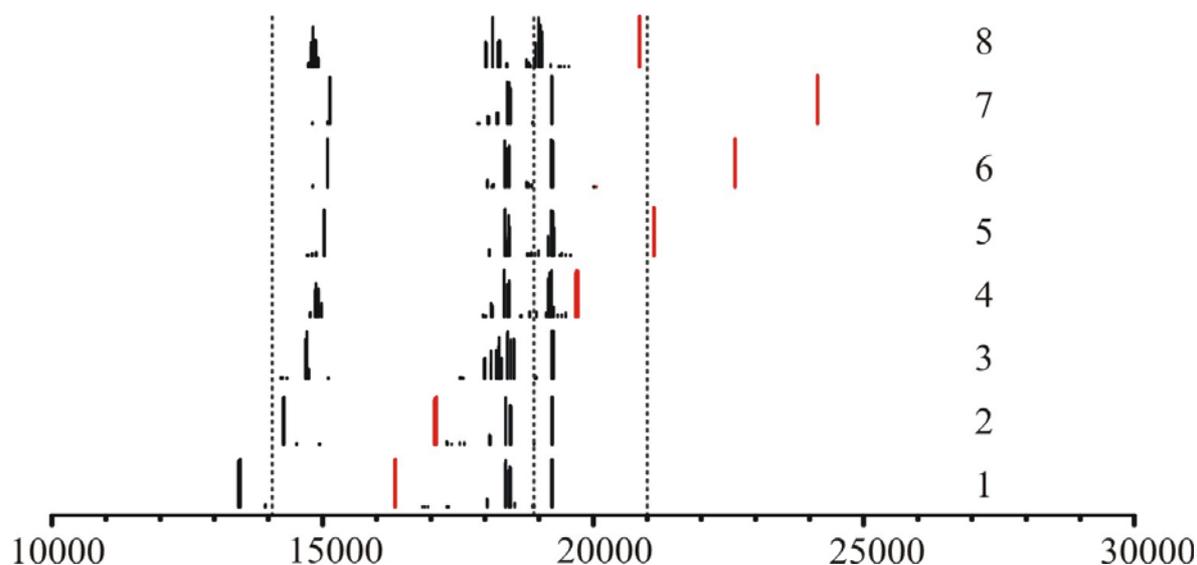


Abbildung 8.16 Darstellung der mit dem Programm CAMMAG berechneten Übergänge mit Variation des Parameters für ds-mixing. Rot hervorgehoben ist der Übergang $B_{1g} \rightarrow A_{1g}$. Graue Linien kennzeichnen die experimentell beobachteten Übergänge.

In den UV/vis-Spektren sind deutlich auf der Schulter des Übergangs $B_{1g} \rightarrow E_g$ eine Reihe spinverbotener Übergänge zu beobachten. Auch diese werden durch die ausgewählte Rechnung gut angepasst, können jedoch wie bei den quarternären Strontium-chrom(II)-orthophosphaten nicht eindeutig zugeordnet werden. Bei HITCHMAN und SCHMIDT [20, 25] wird ebenfalls von einer Reihe an spinverbotenen Übergängen im gleichen Wellenzahlbereich berichtet. Es gelang jedoch auch dort keine Zuordnung.

8.11 Magnetische Messungen

Für magnetische Messungen wurden 30 mg Kristalle von $\alpha\text{-Ba}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ unter dem Polarisationsmikroskop gesammelt und in zwei Portionen à $m_1 = 13$ mg ($m_2 = 12,5$ mg) vermessen. Dazu wurden die Proben in Kapton-Folie eingewickelt, an einer Probenhalterstange eines VMS Geräts befestigt und wie in Abschnitt 4.5 beschrieben bei einer magnetischen Flussdichte von 1 kOe magnetischen Messungen unterzogen. Die reziproken Molsuszeptibilitäten sind in Abhängigkeit von der Temperatur in Abbildung 8.17 dargestellt. Anhand der Daten lässt sich ein magnetisches Moment von $\mu_{\text{exp}} = 4,74 \mu_B/\text{Cr}$ ermitteln. Dieser Wert liegt im Rahmen der experimentellen Genauigkeit nahe am „spin-only“-Wert für d^4 -Systeme. Der Wert steht in akzeptabler Übereinstimmung mit im Rahmen des *Angular Overlap Model* unter Berücksichtigung der Spinbahnkopplung berechneten magnetischen Moment von $\mu_{\text{calc}} = 4,88 \mu_B/\text{Cr}$. Es ist demnach für diese Verbindung kein Einfluss des ds-mixings auf das magnetische Moment zu erkennen. Folglich ist fraglich, ob ds-mixing

generell als Einflussgröße auf die Erniedrigung des magnetischen Moments, wie sie bei α -Cr₃(PO₄)₂ beobachtet wurde, gewertet werden kann.

Antiferromagnetische Ordnungseffekte sind für einen Abstand $d(\text{Cr-Cr}) = 5,12 \text{ \AA}$ innerhalb der quasi-eindimensionalen [CrPO₄]_∞-Ketten eigentlich nicht zu erwarten. Das Sinken der magnetischen Suszeptibilität unterhalb von 9,1 K lässt jedoch auf eine antiferromagnetische Ausordnung der spins im Ligandenfeld bedingt durch einen Superaustausch über die Phosphatgruppen der quasi-eindimensionalen [CrPO₄]_∞-Ketten schließen (Weißkonstante: $\theta = -16,4 \text{ K}$).

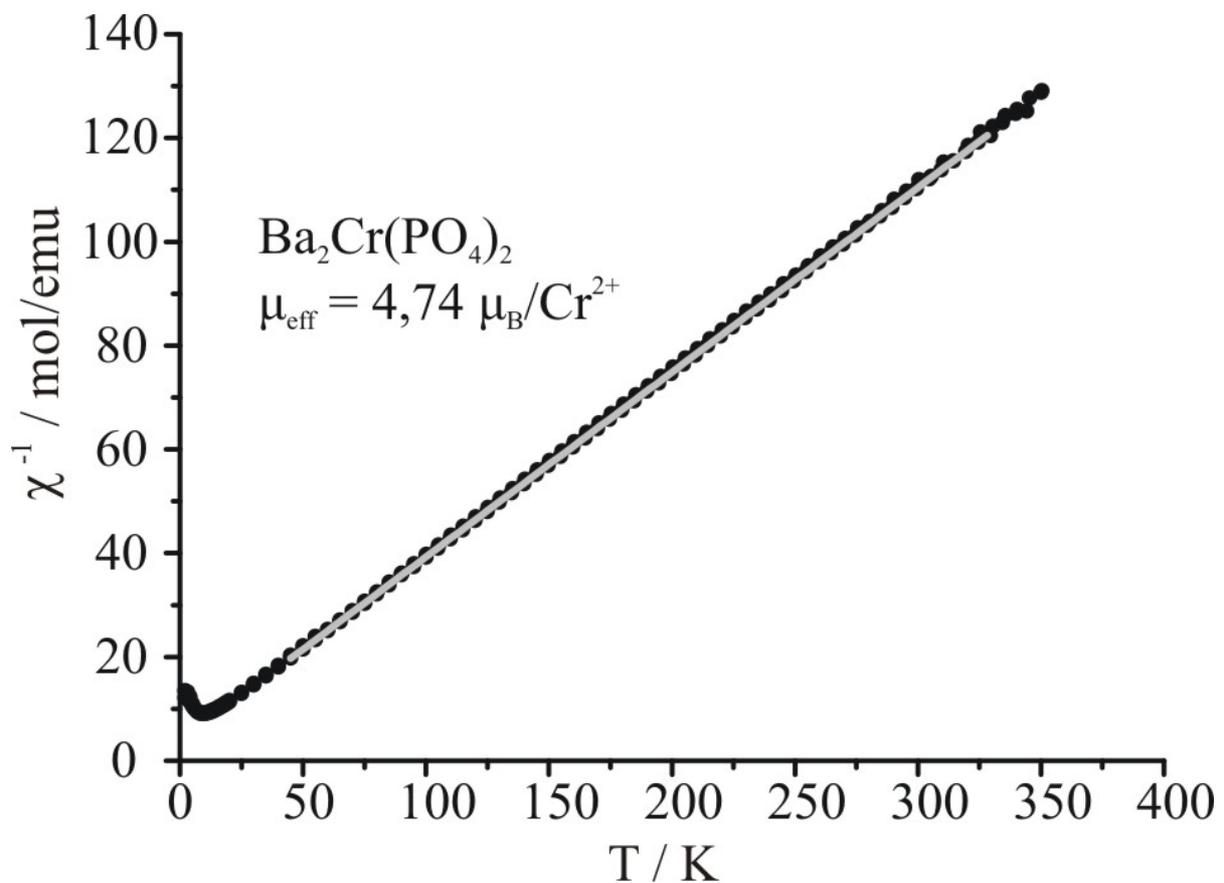


Abbildung 8.17 α -Ba₂Cr(PO₄)₂. Temperaturabhängigkeit der reziproken magnetischen Suszeptibilität bei 1 kOe.

9 Polynäre Phosphate mit Barium und Chrom

9.1 Darstellung und Kristallstruktur von $\text{Ba}_7\text{Cr}^{\text{II}}_3\text{I}_2(\text{PO}_4)_6$

Darstellung. Eine der am häufigsten auftretenden Nebenphasen bei der Synthese von Barium-chrom(II)-orthophosphat ist auf Grund des Einsatzes von geringen Mengen Iod als Mineralisator das braune Iodid-phosphat $\text{Ba}_7\text{Cr}^{\text{II}}_3\text{I}_2(\text{PO}_4)_6$. Es lässt sich durch isothermes Tempern bei 950°C nach Gleichung 9.1 herstellen.



Zur Gewährleistung der reduzierenden Bedingungen wurde ein Überschuss an elementarem Chrom zugesetzt. Minimale Mengen an visuell wahrnehmbaren Verunreinigungen (grüne Einschlüsse im Pressling) konnten nicht unterdrückt werden. Im Guinierdiffraktogramm waren sie jedoch nicht zu erkennen.

Kristallographische Charakterisierung. Zur Einkristallstrukturanalyse von $\text{Ba}_7\text{Cr}^{\text{II}}_3\text{I}_2(\text{PO}_4)_6$ wurde unter dem Polarisationsmikroskop ein geeigneter Einkristall ausgesucht und am κ -CCD (Fa. Enraf-Nonius) vermessen. Die Datensammlung erfolgte im Bereich von $2,24^\circ < \theta < 32,28^\circ$ (8144, davon 1023 symmetrieunabhängige Reflexe). Der Datensatz wurde mittels der “multi-scans“-Methode auf Absorption korrigiert [55].

Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm SHELXS-97 [52] im Programmpaket WinGX [88]. Über Direkte Methoden konnten so Startpunktlagen für die Barium-, Iod-, Chrom- und Phosphoratome ermittelt werden. Nach Lokalisierung der Sauerstoffatome aus sukzessiven Δ -Fourier-Synthesen wurde die Struktur schließlich unter Berücksichtigung anisotroper Auslenkungsparameter mit SHELXL-97 [52] verfeinert. Für das Strukturmodell wurde $R(\text{F}) = 0,039$ erreicht. Die maximale Restelektronendichte beträgt $4,49 [\text{e}^-/\text{\AA}^3]$ und befindet sich in der Nähe eines Bariumatoms. Der relativ schlechte $wR(\text{F}^2)$ -Wert ist sicherlich durch den schlechten inneren Restwert von 11 % zu erklären.

Weitere Einzelheiten zu den kristallographischen Daten, den Messungen und den Strukturverfeinerungen sind in Tabelle 9.1 zusammengestellt. Lageparameter, isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{Ba}_7\text{Cr}^{\text{II}}_3\text{I}_2(\text{PO}_4)_6$ geben die Tabelle 9.2 und Tabelle 15.9 wieder.

Tabelle 9.1 $\text{Ba}_7\text{Cr}^{\text{II}}_3\text{I}_2(\text{PO}_4)_6$ und $\text{Ba}_7\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}\text{I}(\text{PO}_4)_6$. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung sowie zur Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstrukturen.

| I. Kristallographische Daten | | |
|--|---|--|
| Formel | $\text{Ba}_7\text{Cr}^{\text{II}}_3\text{I}_2(\text{PO}_4)_6$ | $\text{Ba}_7\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}\text{I}(\text{PO}_4)_6$ |
| Kristallsystem | hexagonal | monoklin |
| Raumgruppe | $P6_3/mmc$ | $P2_1/c$ |
| Gitterparameter (aus Pulverdaten) | $a = 10,502(1) \text{ \AA}$ $c = 15,232(3) \text{ \AA}$ | $a = 11,541(1) \text{ \AA}$ $b = 11,866(1) \text{ \AA}$ $c = 19,185(1) \text{ \AA}$ $\beta = 99,953(9)^\circ$ |
| Z; μ | 2; $12,986 \text{ mm}^{-1}$ | 4; $12,935 \text{ mm}^{-1}$ |
| V | $1454,9(3) \text{ \AA}^3$ | $2587,8(5) \text{ \AA}^3$ |
| Dichte _{rön} | $4,453 \text{ g/cm}^3$ | $4,148 \text{ g/cm}^3$ |
| Farbe (Kristall) | braun | blaugrün gelb, dichroetisch |
| (Pulver) | braun | blassgrün |
| Kristallmorphologie | Plättchen | Bruchstück |
| Kristallgröße | $0,2 \cdot 0,2 \cdot 0,05$ | $0,102 \cdot 0,1 \cdot 0,08$ |
| Molgewicht | $1940,914 \text{ g/mol}$ | $1762,01 \text{ g/mol}$ |
| F(000) | 1704 | 3100 |
| II. Datensammlung | | |
| Wellenlänge Mo-K α , $0,71073 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator, κ -CCD Diffraktometer (Nonius) | | |
| Temperatur [K] | 293(2) | 293(2) |
| Meßbereich 2θ | $2,24 - 32,38^\circ$ | $3,06 - 55,82^\circ$ |
| Absorptionskorrektur | „multi-scans“ | „multi-scans“ |
| Anzahl der Reflexe | | |
| gemessen | 8144 | 117476 |
| unabhängig | 1023 [$R_{int} = 0,11$] | 14133 [$R_{int} = 0,06$] |
| h_{min} ; h_{max} | -11 ; 11 | -19 ; 20 |
| k_{min} ; k_{max} | -15 ; 10 | -20 ; 20 |
| l_{min} ; l_{max} | -14 ; 22 | -33 ; 33 |
| III. Verfeinerung | | |
| benutzte Programme SHELX-97 [89], WinGX [88] | | |
| Parameter | 46 | 384 |
| Gütefaktoren $R(F)^a$ | 0,039 | 0,03 |
| $wR(F^2)^b$ | 0,12 | 0,06 |
| Wichtungsschema | $A = 0,0666, B = 2,1912$ | $A = 0,0138, B = 7,7197$ |
| Goof | 1,113 | 1,143 |
| Restelektronendichte / $e^-/\text{\AA}^3$ | max = 4,49; min = -4,30 | max = 1,51; min = 1,396 |

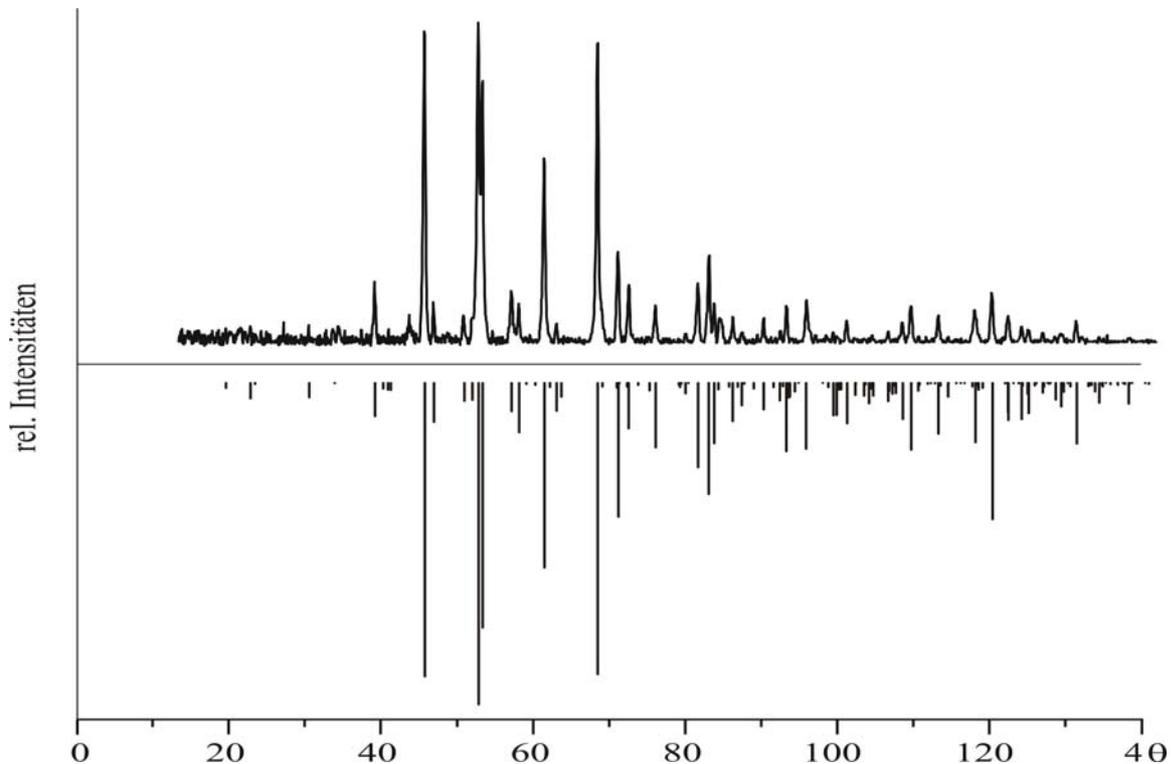
^{a)} $R(F) = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, F^2 > 2\sigma(F^2)$,

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

Tabelle 9.2 Ba₇Cr₃I₂(PO₄)₆. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter.

| Atom | Position | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | <i>U</i> _{eq} [Å ²] ^{a)} |
|------|-------------|------------|------------|------------|--|
| Ba1 | 6 <i>h</i> | 0,86044(4) | 0,13956(4) | 1/4 | 0,0173(2) |
| Ba2 | 6 <i>g</i> | 1/2 | 0 | 1/2 | 0,0151(2) |
| Ba3 | 2 <i>a</i> | 1 | 0 | 1/2 | 0,0181(2) |
| I1 | 4 <i>f</i> | 2/3 | 1/3 | 0,37129(7) | 0,0345(3) |
| Cr1 | 6 <i>h</i> | 0,1051(2) | 0,5525(1) | 1/2 | 0,0119(3) |
| P1 | 12 <i>k</i> | 0,17122(9) | 0,3424(2) | 0,3821(1) | 0,0086(3) |
| O1 | 12 <i>k</i> | 0,0913(3) | 0,1827(5) | 0,3535(4) | 0,015(1) |
| O2 | 24 <i>l</i> | 0,0851(5) | 0,6725(4) | 0,3434(3) | 0,0212(8) |
| O3 | 12 <i>k</i> | 0,8203(4) | 0,1797(4) | -0,0198(4) | 0,022(1) |

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


Abbildung 9.1 Guinier-Aufnahme ausgesuchter Kristalle von Ba₇Cr₃^{II}I₂(PO₄)₆, (oben); simuliertes Pulverdiffraktogramm von Ba₇Cr₃^{II}I₂(PO₄)₆ (unten) (Cu-Kα₁).

Die Gitterkonstanten wurden aus der Guinier-Aufnahme (Abbildung 9.1) aus einem einphasigen Pulver bestimmt (vgl. Abschnitt 3.1.2). Zur Indizierung der Reflexe wurde zunächst anhand der Strukturlösung aus Einkristalldaten mit dem Programm Lazy Pulverix unter WinGX [88] ein Strichdiagramm simuliert und anschließend die Daten zur Gitterkonstantenbestimmung mit dem Programm SOS2 [46] übernommen. Es konnten so für Ba₇Cr₃^{II}I₂(PO₄)₆ folgende Gitterkonstanten bestimmt werden: *a* = 10,502(1) Å, *c* = 15,232(3) Å und *V* = 1454,9(3) Å³. Nicht jeder beobachtete Reflex konnte indiziert werden, da sich zum Teil Reflexe überlagerten oder im Untergrundrauschen verschwanden. Der stärkste für die

Simulation berechnete aber nicht beobachtete Reflex wies eine Intensität von 30 (normiert auf 1000) auf. Von den in einem Winkelbereich von 0-132° berechneten 143 Reflexen wurden 36 für eine Gitterkonstantenbestimmung indiziert. Die zur Indizierung verwendeten Reflexe sind in Tabelle 14.9 im Anhang C aufgeführt.

9.2 Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Ba}_7\text{Cr}^{\text{II}}_3\text{I}_2(\text{PO}_4)_6$

$\text{Ba}_7\text{Cr}^{\text{II}}_3\text{I}_2(\text{PO}_4)_6$ kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/mmc$. Die Struktur besteht aus Einheiten $[\text{Cr}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_6]^{12-}$ und $[\text{I}_2\text{Ba}_3\text{Ba}_{6/2}]^{10+}$ sowie zusätzlichen Ba^{2+} -Ionen. Die Baugruppen sind sowohl entlang [001] als auch in der *ab*-Ebene alternierend angeordnet (vgl. Abbildung 9.2 a und b). Die Einheit $[\text{Cr}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_6]^{12-}$ besteht aus drei Planquadraten $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_4]$ und sechs Phosphatgruppen. Diese verknüpfen die Planquadrate in der Weise, dass die Lote auf den Planquadraten im 120°-Winkel aufeinander stehen (vgl. Abbildung 9.2 b)). Der Abstand $d(\text{Cr}^{\text{II}}\text{-O})$ innerhalb der Planquadrate liegt bei 1,97 Å und ist damit etwas geringer als in $\alpha\text{-Ba}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ und $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$. Der Abstand der Chromatome innerhalb der Einheit beträgt 3,6 Å. Der Abstand zum Schwerpunkt des durch die mit Phosphatgruppen zu einer Einheit verknüpften Planquadrate aufgespannten Dreiecks beträgt 2,04 Å (vgl. Abschnitt 9.3, Abb. Abbildung 9.4). Eine bindende Wechselwirkung zwischen den $d(z^2)$ -Orbitalen der Chromatome ist daher wahrscheinlich und gleichzeitig eine Erklärung für die etwas verkürzten Abstände $d(\text{Cr-O})$. In der ORTEP-Darstellung ist außerdem zu erkennen, dass die Chromatome in Richtung des Zentrums der Einheit $[\text{Cr}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_6]^{12-}$ verschoben sind.

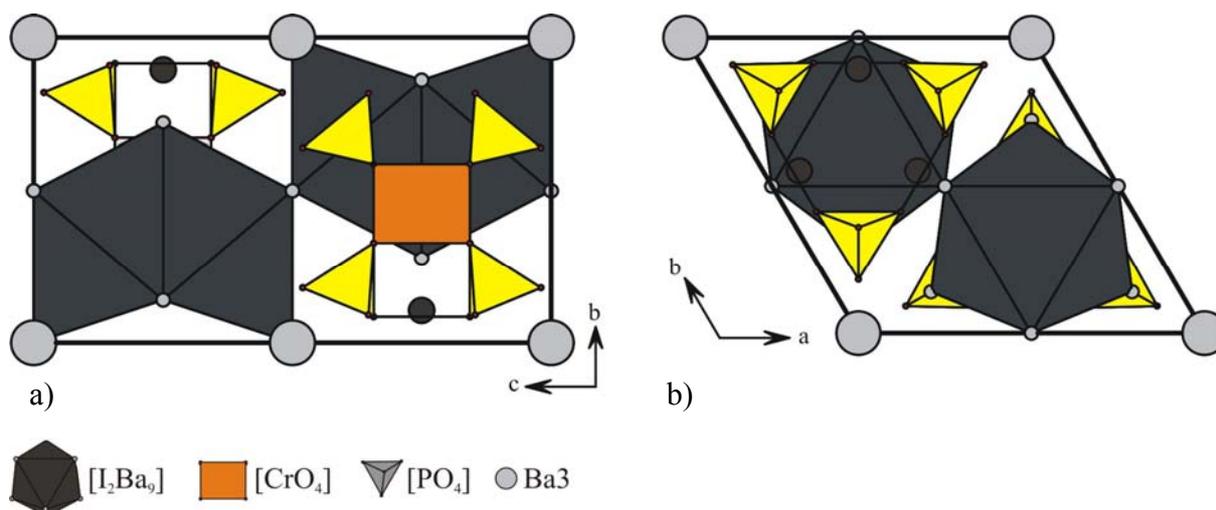
Die Struktur weist drei kristallographisch voneinander unabhängige Lagen für Barium auf. Die Lagen Ba1 und Ba2 sind Bestandteil der Einheit $[\text{I}_2\text{Ba}_3\text{Ba}_{6/2}]^{10+}$ und sowohl an acht Sauerstoff-, als auch an zwei Iodatome koordiniert. Die Abstände $d(\text{Ba-O})$ liegen zwischen $2,729 \text{ \AA} \leq d(\text{Ba-O}) \leq 3,004 \text{ \AA}$ und die Abstände $d(\text{Ba-I})$ zwischen $3,6045 \text{ \AA} \leq d(\text{Ba-I}) \leq 3,9736 \text{ \AA}$ (vgl. Tabelle 9.3). Die Iodid-Ionen sind oktaedrisch von sechs Bariumatomen umgeben und bilden Doppeloktaeder mit einer gemeinsamen Fläche (vgl. Abbildung 9.3 b). Die Lage Ba3 ist zwischen den Einheiten $[\text{Cr}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_6]^{12-}$ und $[\text{I}_2\text{Ba}_3\text{Ba}_{6/2}]^{10+}$ lokalisiert und von 12 Sauerstoffatomen umgeben.

Tabelle 9.3 $\text{Ba}_7\text{Cr}^{\text{II}}_3\text{I}_2(\text{PO}_4)_6$. Interatomare Abstände in den Polyedern $[\text{BaO}_8\text{I}_2]$ $[\text{BaO}_{12}]$, $[\text{CrO}_6]$ und $[\text{PO}_4]$. Einheit Å.

| [Ba1O₈I₂] | | [Ba2O₈I₂] | | [Ba3O₁₂] | |
|--|-----------|--|-----------|----------------------------|----------|
| Ba-O1 ⁱ | 2,729(3) | Ba-O2 ⁱⁱ | 2,848(4) | Ba-O1 ⁱⁱ | 2,776(5) |
| Ba-O1 | 2,729(3) | Ba-O2 ^{viii} | 2,848(4) | Ba-O1 ^{xv} | 2,776(5) |
| Ba-O1 ⁱⁱ | 2,729(3) | Ba-O2 ^{ix} | 2,848(4) | Ba-O1 ^{xvi} | 2,776(5) |
| Ba-O1 ⁱⁱⁱ | 2,729(3) | Ba-O2 ^{vii} | 2,848(4) | Ba-O1 | 2,776(5) |
| Ba-O2 ^{iv} | 3,004(4) | Ba-O3 ⁱⁱⁱ | 2,932(3) | Ba-O1 ^{xiv} | 2,776(5) |
| Ba-O2 ^v | 3,004(4) | Ba-O3 ^x | 2,932(3) | Ba-O1 ^{xvii} | 2,776(5) |
| Ba-O2 ^{vi} | 3,004(4) | Ba-O3 ^{xi} | 2,932(3) | Ba-O3 ^{xi} | 3,280(7) |
| Ba-O2 ^{vii} | 3,004(4) | Ba-O3 ^{xii} | 2,932(3) | Ba-O3 ^{xviii} | 3,280(7) |
| Ba-I1 ^{xiii} | 3,9736(9) | Ba-I1 ^{vii} | 3,6045(7) | Ba-O3 ^{xix} | 3,280(7) |
| Ba-I1 ^{xxvi} | 3,9736(9) | Ba-I1 ^{xxx} | 3,6045(7) | Ba-O3 ^{xx} | 3,280(7) |
| | | | | Ba-O3 ⁱⁱⁱ | 3,280(7) |
| | | | | Ba-O3 ^{xxi} | 3,280(7) |

| [I1-O₃Ba₄] | | [Cr1O₄] | | [P1O₄] | |
|---|-----------|---------------------------|----------|--------------------------|----------|
| I-O3 ⁱ | 3,588(5) | Cr-O2 ^{vi} | 1,976(4) | P-O3 ^{xix} | 1,497(6) |
| I-O3 ^{xxvii} | 3,589(3) | Cr-O2 ^{iv} | 1,976(4) | P-O1 ^{viii} | 1,515(5) |
| I-O3 ^{xxviii} | 3,589(3) | Cr-O2 ^{xxix} | 1,976(4) | P-O2 ^{xxv} | 1,539(4) |
| I-Ba2 ^{xxii} | 3,6045(7) | Cr-O2 ⁱⁱⁱ | 1,976(4) | P-O2 ^{iv} | 1,539(4) |
| I-Ba2 ^{xxiii} | 3,6045(7) | | | | |
| I-Ba1 ^{xxiv} | 3,9736(9) | | | | |
| I-Ba1 ^{vi} | 3,9736(9) | | | | |

ⁱ1-y, 1-x, 0.5-z; ⁱⁱ1-y, 1-x, z; ⁱⁱⁱx, y, 0.5-z; ^{iv}x, x-y, z; ^v1-x+y, 1-x, 0.5-z; ^{vi}x, x-y, 0.5-z; ^{vii}1-x+y, 1-x, z; ^{viii}y, -1+x, 1-z; ^{ix}x-y, -1+x, 1-z; ^x1-x, -y, 0.5+z; ^{xi}x-y, -y, 0.5+z; ^{xii}1-x+y, y, 0.5-z; ^{xiii}x-y, x, 0.5+z; ^{xiv}2-x, 1-x+y, 1-z; ^{xv}x, -1+x-y, z; ^{xvi}1+y, -1+x, 1-z; ^{xvii}2-x, -y, 1-z; ^{xviii}2-x+y, y, 0.5-z; ^{xix}2-x, 1-x+y, 0.5+z; ^{xx}x, -1+x-y, 0.5-z; ^{xxi}2-x, -y, 0.5+z; ^{xxii}1+y, x, 1-z; ^{xxiii}1-x, 1-x+y, 1-z; ^{xxiv}1-x+y, y, z; ^{xxv}2-y, x-y, z; ^{xxvi}x-y, 1-y, 1-z; ^{xxvii}1-x, 1-y, 0.5+z; ^{xxviii}y, 1-x+y, 0.5+z; ^{xxix}-1+x, y, 0.5-z; ^{xxx}x-y, 1-y, 1-z.


Abbildung 9.2 $\text{Ba}_7\text{Cr}_3^{\text{II}}\text{I}_2(\text{PO}_4)_6$. Projektionen der Kristallstruktur auf die bc -Ebene (a) und die ab -Ebene (b).

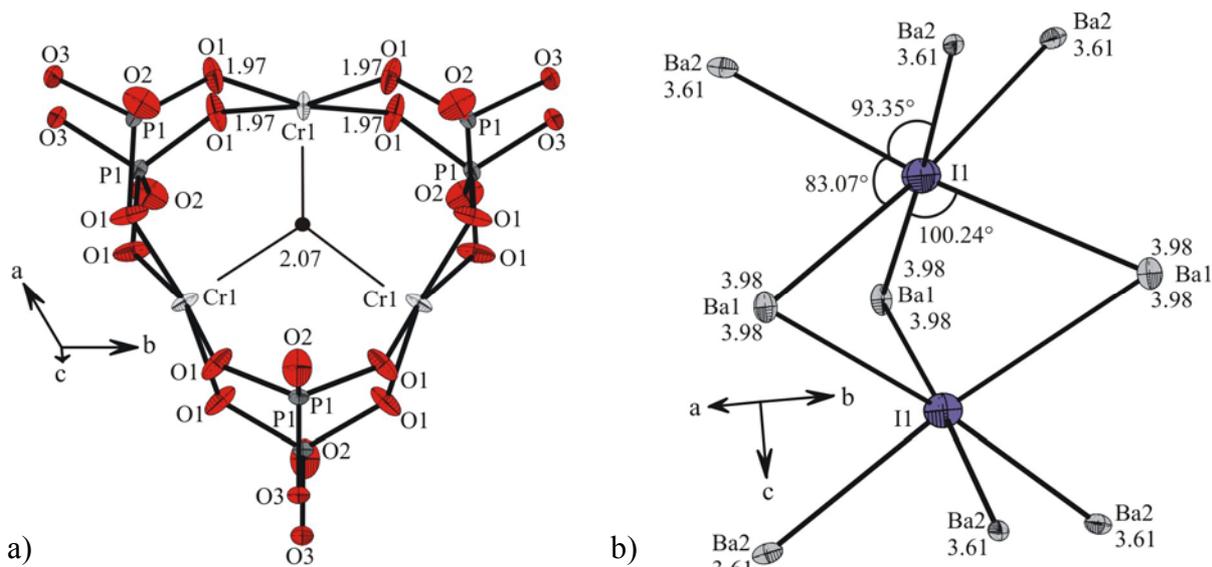


Abbildung 9.3 ORTEP-Darstellungen der Einheit $[\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_6]^{12-}$ (a); des $[\text{I}_2\text{Ba}_9]$ -Polyeders von $\text{Ba}_7\text{Cr}^{\text{II}}_3\text{I}_2(\text{PO}_4)_6$ (b). Ellipsoide mit 97% Wahrscheinlichkeit.

9.3 UV/vis Spektrum von $\text{Ba}_7\text{Cr}^{\text{II}}_3\text{I}_2(\text{PO}_4)_6$

Auf Grund der ungewöhnlichen quadratisch-planaren Koordination von Chrom(II) und der Verknüpfung von Einheiten $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_4]$ zu Trimeren ist $\text{Ba}_7\text{Cr}^{\text{II}}_3\text{I}_2(\text{PO}_4)_6$ für UV/vis-spektroskopische Untersuchungen interessant. Es wurde zunächst ein genügend großer Einkristall auf einem Messingträger mit Alufolie wie in Abschnitt 4.2 beschrieben montiert und vermessen. Die resultierenden UV/vis-Spektren weichen stark von jenen von α - $\text{Ba}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ mit Chromophoren $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_4]$ ab. Statt der maximal erwarteten vier Banden (unter der Annahme, dass der T_{2g} -Term in drei Folgeterme aufspaltet) beobachtet man fünf Absorptionsbanden. Deren Schwerpunkte liegen mit $\tilde{\nu}_1 = 8050 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_2 = 10100 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_3 = 13900 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_4 = 14800 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_5 = 18460 \text{ cm}^{-1}$ bei deutlich kleineren Wellenzahlen (Abbildung 9.4), als man für einen quadratisch-planar koordinierten Chromophor erwarten würde. Die für $\text{Ba}_7\text{Cr}^{\text{II}}_3\text{I}_2(\text{PO}_4)_6$ gefundenen Übergänge sind denen der Verbindungen α - $\text{Ba}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ und $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$ [19, 20, 167] in Tabelle 8.9 gegenübergestellt. Eine Wechselwirkung der $d(z^2)$ -Orbitale der im 120° -Winkel zueinander stehenden Planquadrate der Einheit $[\text{Cr}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_6]^{12-}$ kann ein Grund für das außergewöhnliche optische Verhalten von $\text{Ba}_7\text{Cr}^{\text{II}}_3\text{I}_2(\text{PO}_4)_6$ darstellen. Dies ist sogar sehr wahrscheinlich, da der Abstand zum Zentrum der prismatisch aufgebauten Einheit lediglich $2,07 \text{ \AA}$ beträgt. Eine solche Wechselwirkung würde das Absorptionsverhalten der Substanz maßgeblich beeinflussen und auch die ungewöhnliche braune Farbe der Verbindung erklären. Magnetische Messungen könnten einen ersten Anhaltspunkt für eine solche bindende Wechselwirkung geben. Das magnetische Moment sollte deutlich kleiner sein als der Erwartungswert $\mu_{\text{theo}} = 4,89 \mu_{\text{B}}/\text{Cr}$. Im Rahmen

dieser Arbeit konnten jedoch keine hinreichend reinen Proben erhalten werden. Eine Interpretation des UV/vis-Spektrums ist daher nicht möglich.

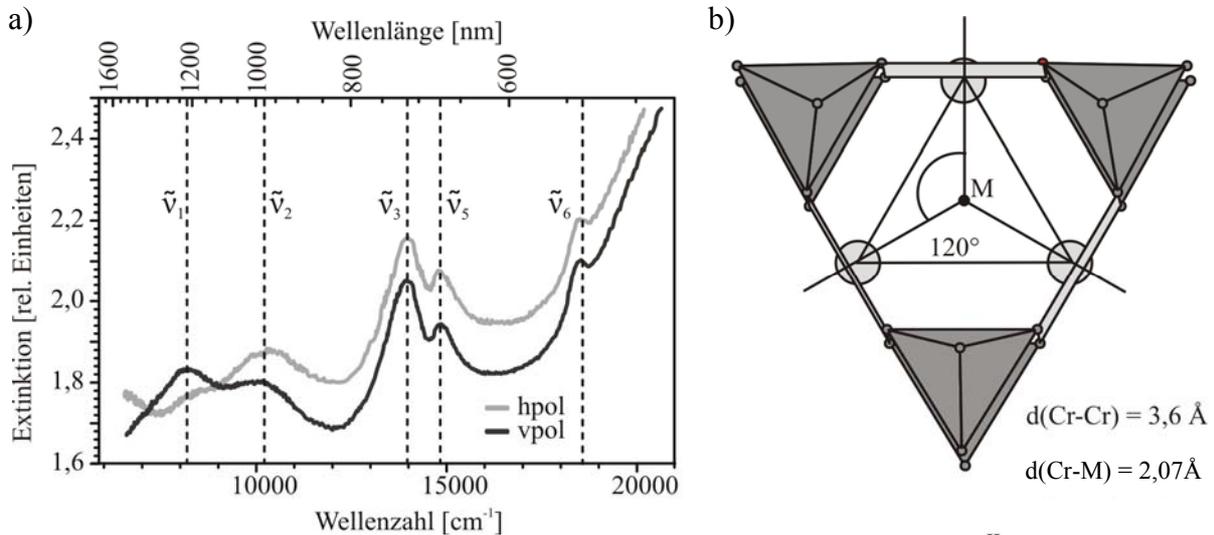


Abbildung 9.4 a) UV/vis-Spektrum an Einkristallen der Verbindung $\text{Ba}_7\text{Cr}^{\text{II}}_3\text{I}_2(\text{PO}_4)_6$. b) Schematische Darstellung einer $[\text{Cr}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_6]$ -Einheit.

9.4 Darstellung und Kristallstruktur von $\text{Ba}_7\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}\text{I}(\text{PO}_4)_6$

Darstellung. Wie schon in Abschnitt 8.2 erläutert, neigt Barium-orthophosphat in Kombination mit Iod und Chrom(II/III)-orthophosphaten zur Bildung polynärer Verbindungen im penternären System Ba / Cr / I / P / O. So entstand bei vielen Versuchen in geringem Maße $\text{Ba}_7\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}\text{I}(\text{PO}_4)_6$, welches in Form gelb/blau polarisierender, plättchenförmiger Kristalle vorlag. Die Existenz dieser Phase ist auf minimal oxidierende Bedingungen in der Ampulle zurückzuführen. Eine gezielte phasenreine Synthese wurde jedoch nicht angestrebt.

Kristallographische Charakterisierung. Es gelang, genügend Kristalle (Abbildung 9.5) zu separieren und an Hand eines daraus angefertigten Pulverdiffraktogramms eine Gitterkonstantenbestimmung durchzuführen (vgl. Abschnitt 3.1.2). Für $\text{Ba}_7\text{Cr}_2\text{I}(\text{PO}_4)_6$ wurden folgende Gitterparameter ermittelt: $a = 11,541(1) \text{ \AA}$, $b = 11,866(1) \text{ \AA}$, $c = 19,185(1) \text{ \AA}$, $\beta = 99,953(9)^\circ$ und $V = 2587,9(4) \text{ \AA}^3$. Im Anhang C sind die Ergebnisse der Indizierung tabellarisch aufgelistet (vgl. Anhang C, Tabelle 14.10).

Da die gesammelten Kristalle in der Regel sehr klein waren, ist als Verunreinigung $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ mit in die Probe gelangt. Dessen Reflexe überlagern zum Teil Substanzreflexe. Zudem konnten nicht alle Reflexe indiziert werden, da viele vom Untergrundrauschen der Guinier-

Aufnahme kaum zu unterscheiden waren. Der stärkste nicht beobachtete aber berechnete Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 27 (Intensität normiert auf 1000). Das simulierte Diffraktogramm enthielt im Bereich von 0 bis 120 in 4θ bereits 1000 mögliche Reflexe. Daher konnte das Programm Lazy-Pulverix nur bis zu einem θ -Wert von 30 das Diffraktogramm simulieren, da die natürlichen Grenzen des Programms erschöpft waren. Von diesen 1000, hauptsächlich sehr intensitätsschwachen Reflexen wurden 55 zur Gitterkonstantenbestimmung verwendet.

Ebenso konnten unter dem Polarisationsmikroskop Kristalle hinreichender Güte für eine Einkristallstrukturanalyse ausgesucht und am κ -CCD (Fa. Enraf-Nonius) vermessen werden. Zur Datensammlung wurden der Winkelbereich zwischen $2,91 \leq \theta \leq 37,785$ vermessen und 117476 Reflexe, davon 14133 unabhängige, aufgenommen. An dem vollen Datensatz wurde eine „multi-scans“-Absorptionskorrektur [55] vorgenommen.

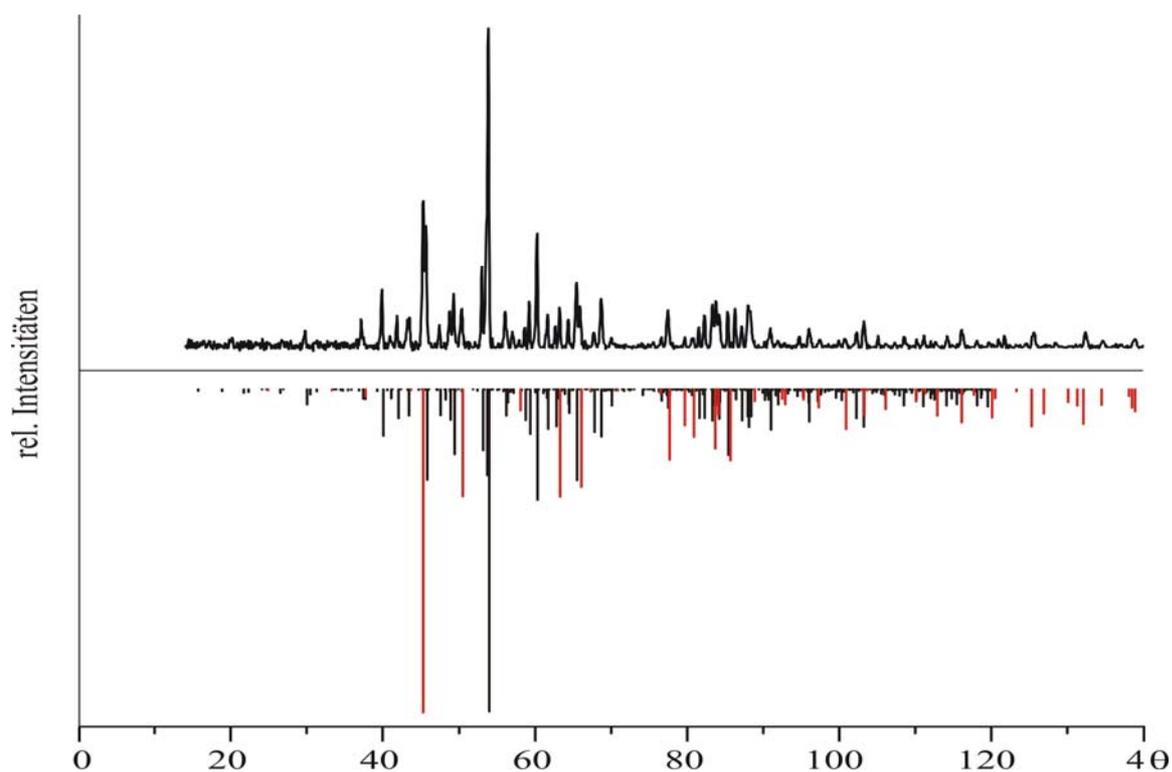


Abbildung 9.5 Ba₇Cr^{II}Cr^{III}I(PO₄)₆. Guinieraufnahme (Cu-K α_1) an (oben); simulierte Pulverdiffraktogramme von Ba₇Cr₂I(PO₄)₆ (schwarz), Ba₂P₂O₇ (rot) [168] unten.

Tabelle 9.4 Ba₇Cr^{II}Cr^{III}I(PO₄)₆. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter.

| Atom | Position | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | s.o.f. | <i>U</i> _{eq} [Å ²] ^{a)} |
|------|----------|------------|------------|-------------|---------|--|
| IIa | 4e | 0,2456(5) | 0,7421(4) | 0,3571(3) | 0,45(3) | 0,0222(4) |
| IIb | 4e | 0,2548(6) | 0,7432(4) | 0,3710(5) | 0,54(3) | 0,0288(6) |
| Ba1 | 4e | 0,41934(2) | 0,97979(1) | 0,338648(8) | 1 | 0,00968(3) |
| Ba2 | 4e | 0,90337(2) | 0,74368(1) | 0,216791(9) | 1 | 0,01033(3) |
| Ba3 | 4e | 0,58976(2) | 0,00443(2) | 0,169101(8) | 1 | 0,00969(3) |
| Ba4 | 4e | 0,40147(2) | 0,24788(1) | 0,472898(9) | 1 | 0,00965(3) |
| Ba5 | 4e | 0,91477(2) | 0,01079(1) | 0,082613(9) | 1 | 0,00979(3) |
| Ba6 | 4e | 0,08793(2) | 0,97380(2) | 0,417587(9) | 1 | 0,01100(3) |
| Ba7a | 4e | 0,2779(2) | 0,7383(1) | 0,14227(9) | 0,79(2) | 0,0153(2) |
| Ba7b | 4e | 0,260(2) | 0,7424(6) | 0,130(1) | 0,21(2) | 0,030(1) |
| Cr1 | 4e | 0,25534(4) | 0,10686(4) | 0,12716(2) | 1 | 0,00667(7) |
| Cr2 | 4e | 0,75680(4) | 0,87994(4) | 0,37481(2) | 1 | 0,00861(8) |
| P1 | 4e | 0,16052(6) | 0,98385(6) | 0,21653(4) | 1 | 0,0076(1) |
| P2 | 4e | 0,41850(7) | 0,23994(6) | 0,25951(4) | 1 | 0,0078(1) |
| P3 | 4e | 0,34714(7) | 0,98574(6) | 0,03582(4) | 1 | 0,0077(1) |
| P4 | 4e | 0,65845(7) | 0,02381(6) | 0,46868(4) | 1 | 0,0083(1) |
| P5 | 4e | 0,09535(6) | 0,25430(6) | 0,49688(4) | 1 | 0,0075(1) |
| P6 | 4e | 0,85204(7) | 0,00258(6) | 0,28254(4) | 1 | 0,0079(1) |
| O1 | 4e | 0,5030(2) | 0,1400(1) | 0,26423(1) | 1 | 0,0145(4) |
| O2 | 4e | 0,2195(1) | 0,9837(1) | 0,05357(1) | 1 | 0,0108(4) |
| O3 | 4e | 0,3163(2) | 0,2254(1) | 0,1951(1) | 1 | 0,0146(4) |
| O4 | 4e | 0,8000(1) | 0,7351(1) | 0,4370(1) | 1 | 0,0107(4) |
| O5 | 4e | 0,1098(1) | 0,0892(1) | 0,1700(1) | 1 | 0,0093(3) |
| O6 | 4e | 0,6589(2) | 0,9847(1) | 0,0416(1) | 1 | 0,0134(4) |
| O7 | 4e | 0,3282(2) | 0,0112(2) | 0,4535(1) | 1 | 0,0147(4) |
| O8 | 4e | 0,4856(2) | 0,3481(1) | 0,25076(3) | 1 | 0,0163(4) |
| O9 | 4e | 0,4147(2) | 0,8803(1) | 0,0621(2) | 1 | 0,0144(4) |
| O10 | 4e | 0,1604(2) | 0,4749(1) | 0,2962(1) | 1 | 0,0128(4) |
| O11 | 4e | 0,1697(2) | 0,0141(1) | 0,2940(1) | 1 | 0,0121(4) |
| O12 | 4e | 0,9583(2) | 0,6388(1) | -0,0028(1) | 1 | 0,0163(4) |
| O13 | 4e | 0,2876(1) | 0,9782(1) | 0,1974(1) | 1 | 0,0099(4) |
| O14 | 4e | 0,6200(1) | 0,9133(2) | 0,4246(1) | 1 | 0,0106(4) |
| O15 | 4e | 0,0914(2) | 0,8788(2) | 0,1910(1) | 1 | 0,0148(4) |
| O16 | 4e | 0,9901(2) | 0,8511(2) | 0,0002(1) | 1 | 0,0147(4) |
| O17 | 4e | 0,7780(2) | 0,0628(2) | 0,4531(1) | 1 | 0,0142(4) |
| O18 | 4e | 0,7273(2) | 0,0155(2) | 0,3018(1) | 1 | 0,0107(4) |
| O19 | 4e | 0,3991(2) | 0,0901(2) | 0,0830(1) | 1 | 0,0097(3) |
| O20 | 4e | 0,9011(2) | 0,8943(2) | 0,3249(1) | 1 | 0,0096(3) |
| O21 | 4e | 0,1521(2) | 0,2637(2) | 0,4300(1) | 1 | 0,0160(4) |
| O22 | 4e | 0,3596(2) | 0,2476(2) | 0,3257(2) | 1 | 0,0164(4) |
| O23 | 4e | 0,0737(2) | 0,6044(2) | 0,1912(3) | 1 | 0,0158(4) |
| O24 | 4e | 0,4334(2) | 0,8859(2) | 0,5570(3) | 1 | 0,0178(5) |

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

Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm SHELXS-97 [52] im Programmpaket WinGX [158]. Zunächst wurden über Direkte Methoden Startpunktlagen für die Barium-, Chrom- und Phosphoratome festgelegt. Anschließend wurden die Sauerstoffatome aus sukzessiver Δ -Fourier-Synthese lokalisiert und die Struktur unter Berücksichtigung anisotroper Auslenkungsparameter mit SHELXL-97 [52] verfeinert. Auf Grund von relativ hohen Restelektronendichten von bis zu $10 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ in der Nähe des Iodatoms und der siebten Bariumlage (Ba7) wurden beide Lagen frei verfeinert und zusätzlich ohne Festlegung des Besetzungsfaktors die in der Restelektronendichtekarte angegebenen Punktlagen beim nächsten Verfeinerungszyklus berücksichtigt. Daraus resultierte eine Besetzung der zwei Iodlagen I1a und I1b von 45 zu 55 und eine Besetzung der Bariumlagen Ba7a und Ba7b von 21 zu 79 Prozent. Gemeinsam addieren sich beide Besetzungsfaktoren im Rahmen der Genauigkeitsgrenzen jeweils zu einer vollbesetzten Lage, so dass die Zusammensetzung der Verbindung erhalten bleibt (vgl. Tabelle 9.4). Zunächst wurde vermutet, dass diese Splitlagen durch das Übersehen einer Überstruktur verursacht wurden. In berechneten Precessions-Aufnahmen sind jedoch keine Hinweise auf das Vorhandensein einer Überstruktur zu erkennen. Daher ist zu vermuten, dass durch thermische Effekte eine eingeschränkte Beweglichkeit der Atome zwischen diesen beiden Lagen vorliegt. Das so erhaltene Strukturmodell konnte zu $R(F) = 0,03$ verfeinert werden. Die maximale Restelektronendichte beträgt $1,51 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ und befindet sich in der Nähe eines Bariumatoms.

Weitere Einzelheiten zu den kristallographischen Daten, den Messungen und den Strukturverfeinerungen sind in Tabelle 9.1 zusammengestellt. Lageparameter, isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{Ba}_7\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}\text{I}(\text{PO}_4)_6$ geben die Tabelle 9.4 und Tabelle 15.10 im Anhang D wieder.

9.5 Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Ba}_7\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}\text{I}(\text{PO}_4)_6$

$\text{Ba}_7\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}\text{I}(\text{PO}_4)_6$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Ein Strukturmerkmal sind Dimere aus Oktaedern $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_6]$ und $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$. Diese sind über eine gemeinsame Kante miteinander verknüpft (Abbildung 9.7 a)). Die Cr^{2+} -Ionen sind verzerrt oktaedrisch von Sauerstoffatomen mit deutlich unterschiedlichen Abständen $d(\text{Cr}-\text{O})$ umgeben ($2,021 \text{ \AA} \leq d(\text{Cr}2-\text{O}) \leq 2,626 \text{ \AA}$, vergleiche Tabelle 9.5). Angulare Verzerrungen im Oktaeder $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_6]$ resultieren aus zwei Kantenverknüpfungen mit Phosphattetraedern. Diese zeichnen sich durch die deutlich von 90° abweichenden Bindungswinkel $\angle(\text{O},\text{Cr},\text{O})$ ab (fett hervorgehoben in Tabelle 9.5). $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$ ist ungewöhnlich stark verzerrt. Zum einen resultiert aus der

Kantenverknüpfung zum Polyeder $[\text{Cr}^{\text{II}}2\text{O}_6]$ eine angulare Verzerrung. Der Winkel $\angle(\text{O}3, \text{Cr}1, \text{O}4)$ ist mit $84,4^\circ$ deutlich kleiner als in einem unverzerrten Oktaeder. Eine weitere Deformierung des $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$ -Oktaeders wird durch zwei Kantenverknüpfungen zu Phosphatgruppen hervorgerufen (vgl. Abbildung 9.6). Die Winkel zu den verbrückenden Sauerstoffatomen sind mit $\angle(\text{O}, \text{Cr}, \text{O}) \sim 74^\circ$ sehr klein (fett hervorgehoben in Tabelle 9.5). Die Bindungssituation an beiden $[\text{CrO}_6]$ -Polyedern ist vergleichbar.

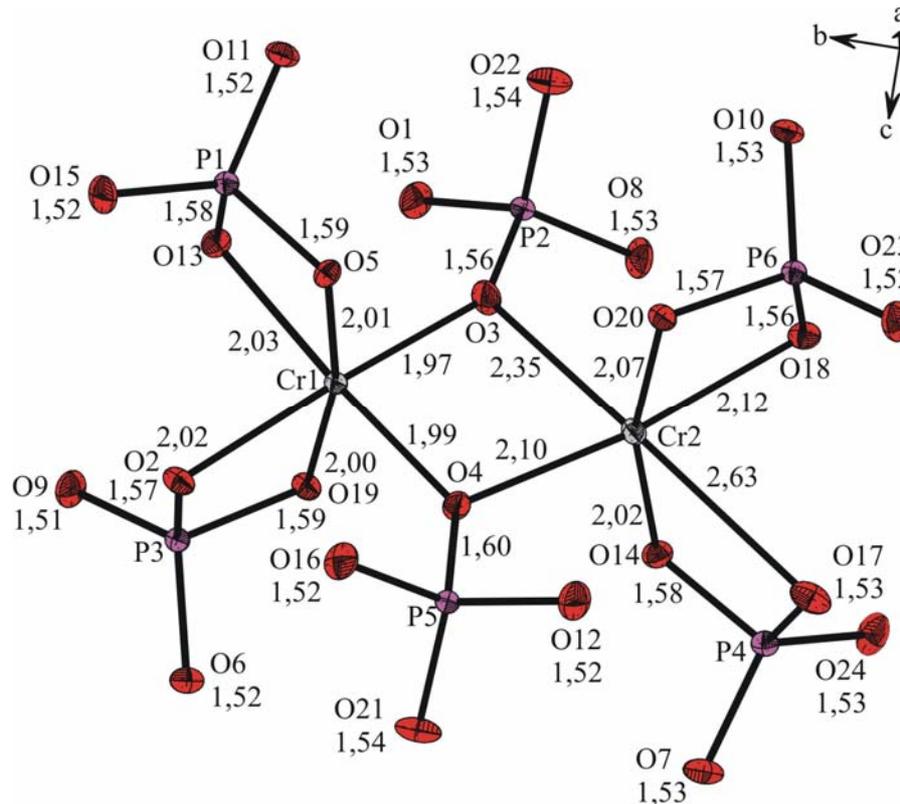


Abbildung 9.6 $\text{Ba}_7\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}\text{I}(\text{PO}_4)_6$. ORTEP-Darstellung der Chrom-Polyeder mit Phosphatgruppen und deren Verknüpfung.

Mit zwei weiteren Phosphateinheiten entstehen Gruppierungen $[\text{Cr}^{\text{II}}2\text{Cr}^{\text{III}}\text{I}(\text{PO}_4)_6]^{13-}$. Diese liegen isoliert voneinander in der Struktur vor und werden entlang $[010]$ übereinander gestapelt. Dabei entspricht der Translationsvektor der b -Achse. In den dadurch entstehenden Lücken liegen die Bariumatome der kristallographischen Splitlage $\text{Ba}7a/b$. Die Bariumatome der Lage $\text{Ba}7a$ sind von zehn Sauerstoffatomen umgeben, die der Lage $\text{Ba}7b$ von neun. Der daraus entstehende Polyeder verknüpft die Struktureinheiten $[\text{Cr}^{\text{II}}2\text{Cr}^{\text{III}}\text{I}(\text{PO}_4)_6]^{13-}$ entlang der b -Achse (vgl. Abbildung 9.7 b)) zu eindimensionalen Strängen. Es gibt sechs weitere kristallographisch unabhängige Lagen für Ba^{2+} in der Struktur. Von diesen sind zwei nur von Sauerstoffatomen ($\text{Ba}2$ und $\text{Ba}4$, vgl. Tabelle 9.5) und die übrigen sowohl von Iod- als auch von Sauerstoffatomen koordiniert. Dabei liegen die Abstände $d(\text{Ba}-\text{O})$ zwischen $2,620 \text{ \AA} \leq d(\text{Ba}-\text{O}) \leq 3,381 \text{ \AA}$ und die Abstände $d(\text{Ba}-\text{I})$ zwischen $3,485 \text{ \AA} \leq d(\text{Ba}-\text{I}) \leq 3,610 \text{ \AA}$. Die

Iodatome liegen in Kanälen zwischen den Strängen aus den Einheiten $[\text{Cr}^{\text{II}}2\text{Cr}^{\text{III}}1(\text{PO}_4)_6]^{13-}$ und den $[\text{Ba}_7\text{O}_{10}]$ -Polyedern und sind von vier Bariumatomen koordiniert (Lagen: Ba1, Ba3, Ba5 und Ba6, hellgraue Kugeln in Abbildung 9.7 c)). Dies ist eine sehr ungewöhnliche Koordination für Iod. Es befinden sich jedoch keine weiteren Barium- oder Chromatome in einem sinnvollen Iod-Kation-Abstand. Auch die Planquadrate $[\text{IBa}_4]$ sind mit einer Lücke, die eine halbe Elementarzelle umfasst, übereinander gestapelt. In der Lücke liegen die Bariumatome der kristallographischen Lagen Ba2 und Ba4 (dunkelgraue Kugeln in Abbildung 9.7 c)).

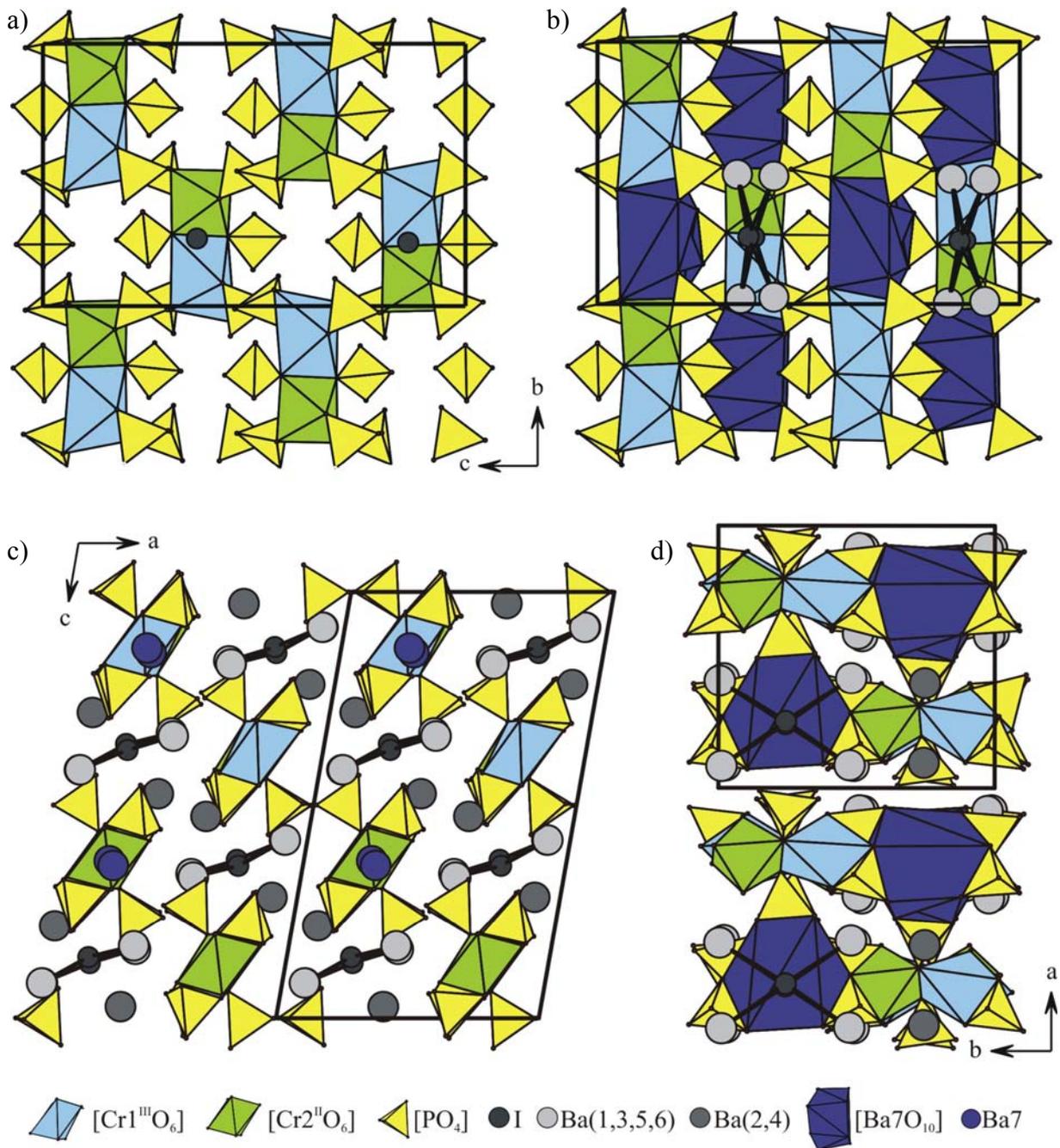


Abbildung 9.7 $\text{Ba}_7\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}\text{I}(\text{PO}_4)_6$. Projektionen der Kristallstruktur entlang $[100]$ ohne Bariumatome (a), mit Bariumatomen (b); Sicht entlang $[010]$ (c) und $[001]$ (d).

Tabelle 9.5 Ba₇Cr^{II}Cr^{III}I(PO₄)₆. Interatomare Abstände der Polyeder [BaO_xI_y], [CrO₆] und [PO₄]. Einheit Å.

| | | | | | |
|--|----------|-----------------------------|----------|-----------------------------|-----------|
| [I1Ba₄] | | [Ba1O₈I] | | [Ba2O₉] | |
| I1a-Ba3 ⁱ | 3,485(5) | Ba-O7 | 2,627(2) | Ba-O23 | 2,677(2) |
| I1a-Ba1 ⁱⁱ | 3,514(5) | Ba-O1 | 2,658(2) | Ba-O20 | 2,743(2) |
| I1a-Ba6 ⁱⁱ | 3,598(6) | Ba-O8 ⁱⁱⁱ | 2,690(2) | Ba-O21 ⁱⁱⁱ | 2,788(2) |
| I1a-Ba5 ⁱ | 3,610(6) | Ba-O14 | 2,719(2) | Ba-O15 ⁱⁱ | 2,809(2) |
| I1b-Ba1 ⁱⁱ | 3,505(5) | Ba-O13 | 2,867(2) | Ba-O10 ^{vi} | 2,841(2) |
| I1b-Ba3 ⁱ | 3,509(5) | Ba-O24 ^{iv} | 2,873(2) | Ba-O11 ⁱⁱⁱ | 2,848(2) |
| I1b-Ba6 ⁱⁱ | 3,548(5) | Ba-O11 | 2,889(2) | Ba-O5 ⁱⁱⁱ | 2,866(2) |
| I1b-Ba5 ⁱ | 3,582(5) | Ba-O22 | 3,252(2) | Ba-O22 ⁱⁱⁱ | 3,004(2) |
| | | Ba-I1b ^v | 3,505(5) | Ba-O3 ⁱⁱⁱ | 3,288(3) |
| [Ba3O₈I] | | [Ba4O₉] | | [Ba5O₈I] | |
| Ba-O8 ⁱⁱⁱ | 2,650(2) | Ba-O24 ^{iv} | 2,620(2) | Ba-O16 ^{ix} | 2,650(2) |
| Ba-O19 | 2,709(2) | Ba-O22 | 2,781(2) | Ba-O10 ^{vi} | 2,652(2) |
| Ba-O6 | 2,710(2) | Ba-O14 ^{iv} | 2,784(2) | Ba-O16 | 2,705(2) |
| Ba-O1 | 2,749(2) | Ba-O9 ^{vii} | 2,813(2) | Ba-O5 ⁱⁱ | 2,728(2) |
| Ba-O18 | 2,762(2) | Ba-O21 | 2,860(2) | Ba-O2 ^x | 2,799(2) |
| Ba-O10 ^{vi} | 2,867(2) | Ba-O19 ^{viii} | 2,860(2) | Ba-O6 | 2,938(2) |
| Ba-O9 | 3,005(2) | Ba-O6 ^{vii} | 2,898(2) | Ba-O21 ⁱⁱⁱ | 3,031(2) |
| Ba-O22 ⁱⁱⁱ | 3,101(2) | Ba-O7 | 2,938(2) | Ba-O15 ⁱⁱ | 3,077(2) |
| Ba-I1b ^{vi} | 3,485(5) | Ba-O4 ^{iv} | 3,134(2) | Ba-I1a ^{vi} | 3,582(5) |
| [Ba6O₇I₂] | | [Ba7aO₁₀] | | [Ba7bO₁₀] | |
| Ba-O12 ^{vii} | 2,664(2) | Ba-O17 ⁱⁱⁱ | 2,774(3) | Ba-O17 ⁱⁱⁱ | 2,662(1) |
| Ba-O12 ^{xi} | 2,673(2) | Ba-O18 ⁱⁱⁱ | 2,857(3) | Ba-O9 | 2,901(2) |
| Ba-O20 ^v | 2,715(2) | Ba-O9 | 2,921(3) | Ba-O15 | 2,919(1) |
| Ba-O17 ^{iv} | 2,722(2) | Ba-O15 | 2,998(3) | Ba-O18 ⁱⁱⁱ | 2,977(1) |
| Ba-O11 | 2,741(2) | Ba-O24 ^{xii} | 3,013(3) | Ba-O24 ^{xii} | 3,049(1) |
| Ba-O7 | 2,775(2) | Ba-O13 | 3,033(3) | Ba-O13 | 3,070(8) |
| Ba-O23 ^{vii} | 2,982(2) | Ba-O1 ⁱⁱⁱ | 3,067(3) | Ba-O23 ^v | 3,084(9) |
| Ba-I1b ^v | 3,548(5) | Ba-O23 ^v | 3,119(3) | Ba-O2 | 3,223(15) |
| Ba-I1a ^v | 3,598(6) | Ba-O8 ⁱⁱⁱ | 3,379(3) | Ba-O1 ⁱⁱⁱ | 3,331(2) |
| | | Ba-O2 | 3,381(3) | | |
| [Cr1O₆] | | [Cr2O₆] | | [P1O₄] | |
| Cr-O3 | 1,965(2) | Cr-O14 | 2,021(2) | P-O15 | 1,515(2) |
| Cr-O4 ^{vii} | 1,992(2) | Cr-O20 | 2,066(2) | P-O11 | 1,515(2) |
| Cr-O19 | 1,999(2) | Cr-O4 | 2,102(2) | P-O13 | 1,573(2) |
| Cr-O5 | 2,004(2) | Cr-O18 | 2,121(2) | P-O5 | 1,587(2) |
| Cr-O2 | 2,024(2) | Cr-O3 ⁱⁱⁱ | 2,341(2) | | |
| Cr-O13 | 2,028(2) | Cr-O17 | 2,626(2) | | |
| [P2O₄] | | [P3O₄] | | [P4O₄] | |
| P-O8 | 1,524(2) | P-O9 | 1,514(2) | P-O24 ^{iv} | 1,528(2) |
| P-O1 | 1,527(2) | P-O6 ^x | 1,517(2) | P-O7 ^{iv} | 1,531(2) |
| P-O22 | 1,543(2) | P-O2 | 1,568(2) | P-O17 | 1,533(2) |
| P-O3 | 1,563(2) | P-O19 | 1,590(2) | P-O14 | 1,580(2) |

164 Weitere quarternäre und penternäre Phosphate von Barium und Chrom

| [P5O₄] | | [P6O₄] | |
|--------------------------|----------|--------------------------|----------|
| P-O12 ^{vii} | 1,515(2) | P-O23 ^{vi} | 1,516(2) |
| P-O16 ^{vii} | 1,521(2) | P-O10 ^{vi} | 1,529(2) |
| P-O21 | 1,542(2) | P-O18 | 1,555(2) |
| P-O4 ^{iv} | 1,598(2) | P-O20 | 1,573(2) |

∠O-Cr1-O

| | | | | | |
|------------|-----------------|-----------|-----------------|-----------|-----------------|
| O3-Cr-O4 | 84,41(9) | O3-Cr-O19 | 97,11(9) | O4-Cr-O19 | 90,89(9) |
| O3-Cr-O5 | 91,81(9) | O4-Cr-O5 | 97,56(9) | O19-Cr-O5 | 168,28(9) |
| O3-Cr-O2 | 170,6(1) | O4-Cr-O2 | 96,63(9) | O19-Cr-O2 | 73,61(9) |
| O5-Cr-O2 | 97,25(9) | O3-Cr-O13 | 95,38(9) | O4-Cr-O13 | 171,22(9) |
| O19-Cr-O13 | 97,84(9) | O5-Cr-O13 | 73,66(8) | O2-Cr-O13 | 85,01(9) |

∠O-Cr2-O

| | | | | | |
|------------|-----------|------------|-----------------|-----------|-----------------|
| O14-Cr-O20 | 163,90(9) | O14-Cr-O4 | 91,12(9) | O20-Cr-O4 | 101,49(8) |
| O14-Cr-O18 | 96,57(8) | O20-Cr-O18 | 71,46(8) | O4-Cr-O18 | 171,84(8) |
| O14-Cr-O3 | 101,04(9) | O20-Cr-O3 | 92,23(9) | O4-Cr-O3 | 73,27(8) |
| O18-Cr-O3 | 102,43(8) | | | | |

⁽ⁱ⁾2-x, -0.5+y, 0.5-z; ⁽ⁱⁱ⁾1+x, y, z; ⁽ⁱⁱⁱ⁾1-x, -0.5+y, 0.5-z; ^(iv)1-x, 2-y, 1-z; ^(v)-1+x, y, z; ^(vi)2-x, 0.5+y, 0.5-z; ^(vii)1-x, 0.5+y, 0.5-z; ^(viii)x, 2.5-y, 0.5+z; ^(ix)2-x, 2-y, -z; ^(x)1-x, 2-y, -z; ^(xi)-1+x, 1.5-y, 0.5+z; ^(xii)x, 1.5-y, -0.5+z.

9.6 $\text{Ba}_5\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_4(\text{PO}_4)_8$ und $\text{Ba}_3\text{Cr}^{\text{III}}_6(\text{PO}_4)_8$

Synthese: $\text{Ba}_5\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_4(\text{PO}_4)_8$ und $\text{Ba}_3\text{Cr}^{\text{III}}_6(\text{PO}_4)_8$ lassen sich als einphasige Pulver gemäß den Reaktionsgleichungen Gl. 8.7 und Gl. 8.8 herstellen. Dazu werden stöchiometrische Mengen der Edukte eingewogen, in einem Achatmörser innig verrieben und die Substanzgemenge zu stäbchenförmigen Tabletten verpresst. Eingeschmolzen in eine Kieselgalsampulle werden die Edukte eine Woche bei 950 °C isotherm getempert. Einkristalle von $\text{Ba}_5\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_4(\text{PO}_4)_8$ erhält man durch den Zusatz von kleinen Mengen an elementarem Iod als Mineralisator ($m_{\text{max}}(\text{I}_2) = 25 \text{ mg}$), wohingegen Kristalle von $\text{Ba}_3\text{Cr}^{\text{III}}_6(\text{PO}_4)_8$ durch einen chemischen Gasphasentransport mit Iod erhalten werden konnten. Die Transportrate war jedoch äußerst gering, so dass nur wenige Kristalle auf der Senkenseite zu finden waren. Versuchsansätze und Ergebnisse sind in Tabelle 9.6 aufgeführt.



Tabelle 9.6 Einwaagen zur Synthese und Reproduktion von $\text{Ba}_5\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_4(\text{PO}_4)_8$ und $\text{Ba}_3\text{Cr}^{\text{III}}_6(\text{PO}_4)_8$.

| Nr. | Einwaage / mg | | | | Temperatur / °C | Dauer / d | Ergebnis |
|-----|------------------------------|-----------------|----|--------------|-----------------|-----------|---|
| | $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ | CrPO_4 | Cr | I_2 | | | |
| 1 | 120,4 | 82,3 | 13 | - | | 7 | $\text{Ba}_5\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_4(\text{PO}_4)_8$ |
| 2 | 120,4 | 82,3 | 16 | 15 | | 14 | $\text{Ba}_5\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_4(\text{PO}_4)_8$ |
| 3 | 120,4 | 176,4 | - | - | | 7 | $\text{Ba}_3\text{Cr}^{\text{III}}_6(\text{PO}_4)_8$ |
| 4 | 120,4 | 176,4 | - | 150 | 1000 → 950 | 20 | $\text{Ba}_3\text{Cr}^{\text{III}}_6(\text{PO}_4)_8$ |

Einkristallstrukturuntersuchungen: an den Verbindungen $\text{Ba}_5\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_4(\text{PO}_4)_8$ und $\text{Ba}_3\text{Cr}^{\text{III}}_6(\text{PO}_4)_8$ (vgl. Abschnitt 3.2.1) erfolgten in einem Winkelbereich $2,21 \leq \theta \leq 34,24$ (21093 davon 4958 symmetrieunabhängige Reflexe) bzw. $2,36 \leq \theta \leq 35,09$ (53263 davon 5358 symmetrie-unabhängige Reflexe). Die Absorptionskorrektur beider Datensätze wurde über die Methode „multi-scans“ [55] durchgeführt.

Für $\text{Ba}_5\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_4(\text{PO}_4)_8$ wurden mit dem Programm SHELXS-97 [52] im Programmpaket WinGX [88] die Startpunktlagen für die Barium-, Chrom- und Phosphoratome über die Direkten Methoden ermittelt. Die Lagen der Sauerstoffatome wurden über sukzessive Δ -Fourier-Synthesen gefunden und unter Berücksichtigung anisotroper Auslenkungsparameter mit SHELXL-97 [52] verfeinert. Da trotz sinnvoll gefundener Atomlagen der Rest-Wert nicht zufriedenstellend war, wurde eine Zwillingsverfeinerung mit dem Befehl TWIN 1 0 0 0 1 0 0 0 -1 2 durchgeführt. Es wurde ein Individuenverhältnis von

15 : 85 erhalten. Der unter Berücksichtigung des Zwillingsgesetzes durchgeführte Verfeinerungszyklus lieferte signifikant bessere Ergebnisse. Die Verfeinerung zeigt trotzdem noch deutliche Mängel (n.p.d. für die Sauerstofflage O7 und schlechte R(F)-Werte). In den berechneten Aufnahmen sind viele schwache Reflexe zu erkennen, die bei einer Indizierung nicht berücksichtigt werden. Es ist offensichtlich, dass mehr als zwei Individuen in dem Kristall gewachsen sind. Dies erklärt auch den schlechten internen Rest-Wert von 20%. Die Untersuchung eines weiteren Kristalls führte zu keinem deutlich besseren Ergebnis. Es wurde keine Mühe in bessere Kristallisation gesteckt, da das Hauptaugenmerk dieser Arbeit auf der Synthese von Phosphaten des zweiwertigen Chroms lag. Das aus der Strukturverfeinerung simulierte Beugungsbild stimmte gut mit den Guinier-Aufnahmen überein. Es kann davon ausgegangen werden, dass das Modell die Struktur weitgehend richtig beschreibt.

Für $\text{Ba}_3\text{Cr}^{\text{III}}_6(\text{PO}_4)_8$ wurden ebenfalls zunächst mit SHELXS-97 [52] im Programmpaket WinGX [88] Startpunktlagen für die schwereren Atome festgelegt und dann die Sauerstofflagen durch sukzessive Δ -Fourier-Synthese hinzugefügt. Anschließend wurde die Struktur unter Berücksichtigung der anisotropen Auslenkungsparameter verfeinert. Es konnte $R(\text{F}) = 0,024$ erhalten werden.

Weitere Einzelheiten zu den kristallographischen Daten, den Messungen und den Strukturverfeinerungen sind in Tabelle 9.7 zusammengestellt. Lageparameter für $\text{Ba}_5\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_4(\text{PO}_4)_8$ und $\text{Ba}_3\text{Cr}^{\text{III}}_6(\text{PO}_4)_8$ geben Tabelle 9.8 und Tabelle 9.9 wieder, anisotrope Auslenkungsparameter finden sich im Anhang D in den Tabellen 15.11-12.

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden die Pulverdiffraktogramme von $\text{Ba}_5\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_4(\text{PO}_4)_8$ und $\text{Ba}_3\text{Cr}^{\text{III}}_6(\text{PO}_4)_8$ wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben behandelt.

Für das gemischtvalente $\text{Ba}_5\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_4(\text{PO}_4)_8$ wurden die Gitterparameter $a = 8,622(1) \text{ \AA}$, $b = 8,763(1) \text{ \AA}$, $c = 9,186(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 88,57(1)^\circ$, $\beta = 89,48(1)^\circ$, $\gamma = 66,46(1)^\circ$ und $V = 636,1(1) \text{ \AA}^3$ erhalten. Eine Indizierung aller Reflexe war nicht möglich, da sich viele Reflexe überlagerten und nicht gut aufgelöst waren. Die höchste Intensität eines berechneten Reflexes im simulierten Pulverdiagramm, welcher experimentell nicht zu beobachten ist, beträgt 25 Einheiten (Intensität normiert auf 1000). Das simulierte Diffraktogramm enthielt im Bereich von 0 bis 125 in 4θ insgesamt 404 mögliche Reflexe, hiervon wurden 58 (mit $I_{\text{rel}} > 20$) zur Gitterkonstantenbestimmung verwendet (vgl. Tabelle 14.11).

Tabelle 9.7 $\text{Ba}_5\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_8$ und $\text{Ba}_3\text{Cr}^{\text{III}}_6(\text{PO}_4)_8$. Kristallographische Daten der Verbindungen und Angaben zur Datensammlung sowie zur Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstrukturen.

| I. Kristallographische Daten | | |
|--|---|--|
| Formel | $\text{Ba}_5\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_8$ | $\text{Ba}_3\text{Cr}^{\text{III}}_6(\text{PO}_4)_8$ |
| Kristallsystem | triklin | monoklin |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ (Nr.2) | $P2_1/c$ (Nr.14) |
| Gitterparameter | $a = 8,622(1) \text{ \AA}$ | $a = 8,903(2) \text{ \AA}$ |
| (Verfeinerung der | $b = 8,763(1) \text{ \AA}$ | $b = 9,848(1) \text{ \AA}$ |
| Gitterkonstanten aus | $c = 9,186(1) \text{ \AA}$ | $c = 14,302(3) \text{ \AA}$ |
| Guinier-Aufnahmen) | $\alpha = 88,57(1)^\circ$ | $\beta = 103,86(2)^\circ$ |
| | $\beta = 89,48(1)^\circ$ | |
| | $\gamma = 66,46(1)^\circ$ | |
| Z; μ | 1; $10,25 \text{ mm}^{-1}$ | 2; $8,01 \text{ mm}^{-1}$ |
| V | $636,1(1) \text{ \AA}^3$ | $1217,4(4) \text{ \AA}^3$ |
| Dichte _{rön} | $4,436 \text{ g/cm}^3$ | $4,048 \text{ g/cm}^3$ |
| Farbe | hellgrün | dunkelgrün |
| Kristallmorphologie | Plättchen | prismatisch |
| Kristallgröße | $0,26 \cdot 0,23 \cdot 0,06$ | $0,111 \cdot 0,053 \cdot 0,048$ |
| Molgewicht | $1706,39 \text{ g/mol}$ | $1483,73 \text{ g/mol}$ |
| F(000) | 776 | 1376,0 |
| II. Datensammlung | | |
| Wellenlänge Mo-K α , $0,71073 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator, κ -CCD Diffraktometer (Nonius) | | |
| Temperatur [K] | 293(2) | 293(2) |
| Meßbereich 2θ | $2,21 < \theta < 34,24$ | $2,36 < \theta < 35,09$ |
| Absorptionskorrektur | „multi-scans“ | „multi-scans“ |
| Anzahl der Reflexe | | |
| gemessen | 21093 | 53263 |
| unabhängig | 4958 [$R_{\text{int}} = 0,20$] | 5358 [$R_{\text{int}} = 0,06$] |
| $h_{\text{min}} - h_{\text{max}}$ | -13 / 13 | -14 / 14 |
| $k_{\text{min}} - k_{\text{max}}$ | -13 / 13 | -15 / 15 |
| $l_{\text{min}} - l_{\text{max}}$ | -14 / 13 | -23 / 23 |
| III. Verfeinerung | | |
| benutzte Programme SHELXL-97 [52], WinGX [88] | | |
| Parameter | 231 | 225 |
| Gütefaktoren $R(F)^{\text{a)}$ | 0,1 | 0,024 |
| $wR(F^2)^{\text{b)}$ | 0,25 | 0,059 |
| Wichtungsschema | $A = 0,1510; B = 0,0$ | $A = 0,0276; B = 0,0157$ |

| | | |
|---|---------------------------|---------------------------|
| Goof | 1,070 | 1,039 |
| Extinktionskoeffizient | 0,037(3) | 0,002 |
| Twin | 1 0 0 0 1 0 0 0 -1 | |
| BASF | 0,148 | |
| Restelektronendichte / e ⁻ /Å ³ | max = 6,459; min = -4,486 | max = 1,159; min = -1,135 |

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

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

Tabelle 9.8 Ba₅Cr^{II}Cr^{III}₄(PO₄)₈. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter.

| Atom | Position | x | y | z | U _{eq} [Å ²] ^{a)} |
|------|----------|-----------|------------|------------|---|
| Ba1 | 1d | 1/2 | 0 | 0 | 0,0186(3) |
| Ba2 | 2i | 0,7983(1) | -0,4615(1) | 0,2040(1) | 0,0196(3) |
| Ba3 | 2i | 0,8042(1) | 0,0752(1) | 0,32110(1) | 0,0205(3) |
| Cr4 | 2i | 0,2329(3) | -0,7527(3) | 0,3892(3) | 0,0146(6) |
| Cr5 | 1h | 1/2 | -1/2 | 1/2 | 0,0156(8) |
| Cr6 | 2i | 0,2592(3) | -0,2417(3) | 0,1021(3) | 0,0145(6) |
| P7 | 2i | 0,0977(5) | -0,3349(5) | 0,3919(6) | 0,0152(9) |
| P8 | 2i | 0,0806(5) | 0,1827(5) | 0,0915(5) | 0,0148(8) |
| P9 | 2i | 0,4963(5) | -0,1452(5) | 0,3502(5) | 0,0155(9) |
| P10 | 2i | 0,4544(5) | 0,3656(5) | 0,1678(6) | 0,0155(9) |
| O1 | 2i | 0,895(2) | -0,494(1) | 0,645(2) | 0,018(3) |
| O2 | 2i | 0,194(2) | -0,002(2) | 0,071(2) | 0,027(3) |
| O3 | 2i | 0,436(2) | -0,247(2) | 0,245(2) | 0,020(3) |
| O4 | 2i | 0,617(2) | -0,090(2) | 0,267(2) | 0,021(3) |
| O5 | 2i | 0,892(2) | 0,223(2) | 0,061(2) | 0,023(3) |
| O6 | 2i | 0,067(2) | 0,226(2) | 0,252(2) | 0,021(3) |
| O7 | 2i | 0,325(2) | -0,481(1) | 0,092(2) | 0,019(3) |
| O8 | 2i | 0,554(2) | -0,590(2) | 0,284(2) | 0,022(3) |
| O9 | 2i | 0,095(2) | -0,225(2) | 0,258(2) | 0,020(3) |
| O10 | 2i | 0,380(2) | 0,247(1) | 0,232(2) | 0,020(3) |
| O11 | 2i | 0,759(2) | -0,648(2) | 0,506(2) | 0,019(3) |
| O12 | 2i | 0,343(1) | -0,000(1) | 0,417(2) | 0,016(2) |
| O13 | 2i | 0,400(2) | 0,273(2) | 0,532(2) | 0,019(3) |
| O14 | 2i | 0,850(2) | -0,282(2) | 0,004(2) | 0,024(3) |
| O15 | 2i | 0,925(2) | -0,233(2) | 0,459(2) | 0,019(3) |
| O16 | 2i | 0,584(2) | 0,254(2) | 0,054(2) | 0,019(3) |

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

Tabelle 9.9 Ba₃Cr^{III}₆(PO₄)₈. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter.

| Atom | Position | x | y | z | U _{eq} [Å ²] ^{a)} |
|------|----------|-------------|------------|-------------|---|
| Ba1 | 4e | 0,23968(2) | 0,87057(1) | 0,19616(1) | 0,01355(4) |
| Ba2 | 2c | 0 | 1/2 | 0 | 0,01969 (6) |
| Cr1 | 4e | -0,09906(4) | 0,11770(3) | 0,14267(2) | 0,00569(7) |
| Cr2 | 4e | 0,39739(4) | 0,12209(3) | -0,04455(2) | 0,00590 (7) |
| Cr3 | 4e | 0,62016(4) | 0,87981(3) | 0,37333(2) | 0,00562 (7) |
| P1 | 4e | 0,55636(6) | 0,09724(6) | 0,19199(4) | 0,0057(1) |
| P2 | 4e | -0,33610(6) | 0,34273(6) | 0,01645(4) | 0,0065(1) |
| P3 | 4e | -0,13278(6) | 0,84373(6) | 0,24573(4) | 0,0060(1) |
| P4 | 4e | 0,13132(6) | 0,14693(6) | 0,00469(4) | 0,0064(1) |
| O1 | 4e | 0,0001(2) | 0,2183(2) | -0,0608(1) | 0,0104(3) |
| O2 | 4e | 0,4254(2) | 0,7678(2) | 0,0506(1) | 0,0106(3) |
| O3 | 4e | 0,3001(2) | 0,5387(2) | 0,0449(1) | 0,0098(3) |
| O4 | 4e | -0,2043(2) | 0,9791(2) | 0,0374(1) | 0,0073(3) |
| O5 | 4e | 0,4240(2) | 0,8907(2) | 0,4107(1) | 0,0110(3) |
| O6 | 4e | 0,7197(2) | 0,8191(2) | 0,1677(1) | 0,0089(3) |
| O7 | 4e | -0,0327(2) | 0,9616(2) | 0,2234(1) | 0,0080(3) |
| O8 | 4e | 0,4762(2) | 0,4891(2) | 0,2396(1) | 0,0088(3) |
| O9 | 4e | 0,5001(2) | 0,0390(3) | 0,0866(1) | 0,008(3) |
| O10 | 4e | -0,1781(2) | 0,8753(2) | 0,3409(1) | 0,0083(3) |
| O11 | 4e | 0,2803(2) | 0,2420(2) | 0,0235(1) | 0,0075(3) |
| O12 | 4e | 0,0922(2) | 0,0950(2) | 0,0962(1) | 0,0090(3) |
| O13 | 4e | 0,4649(2) | 0,2230(2) | 0,2040(1) | 0,0087(3) |
| O14 | 4e | -0,0239(2) | 0,7215(2) | 0,2552(1) | 0,0090(3) |
| O15 | 4e | 0,7282(2) | 0,1308(2) | 0,2083(1) | 0,0096(3) |
| O16 | 4e | -0,1761(2) | 0,2885(2) | 0,0710(1) | 0,0096(3) |

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

Auch im Pulverdiffraktogramm von Ba₃Cr^{III}₆(PO₄)₈ waren viele Reflexe schlecht aufgelöst oder lagen in der Nähe von Quarzreflexen, so dass nicht alle starken Reflexe zur Indizierung herangezogen werden konnten. Von den 202 berechneten Reflexen zwischen 0 und 95° in 4θ wurden 36 (mit I_{rel} > 15) zur Gitterkonstantenbestimmung verwendet. Alle Reflexe I_{ber.} > 23 (Intensität normiert auf 1000) konnten indiziert werden. Für Ba₃Cr^{III}₆(PO₄)₈ wurden die Gitterkonstanten $a = 8,903(2)$ Å, $b = 9,848(1)$ Å, $c = 14,302(3)$ Å, $\beta = 103,86(2)^\circ$, und $V = 1217,4(4)$ Å³ bestimmt. Alle indizierten Reflexe gibt Tabelle 14.12 wieder.

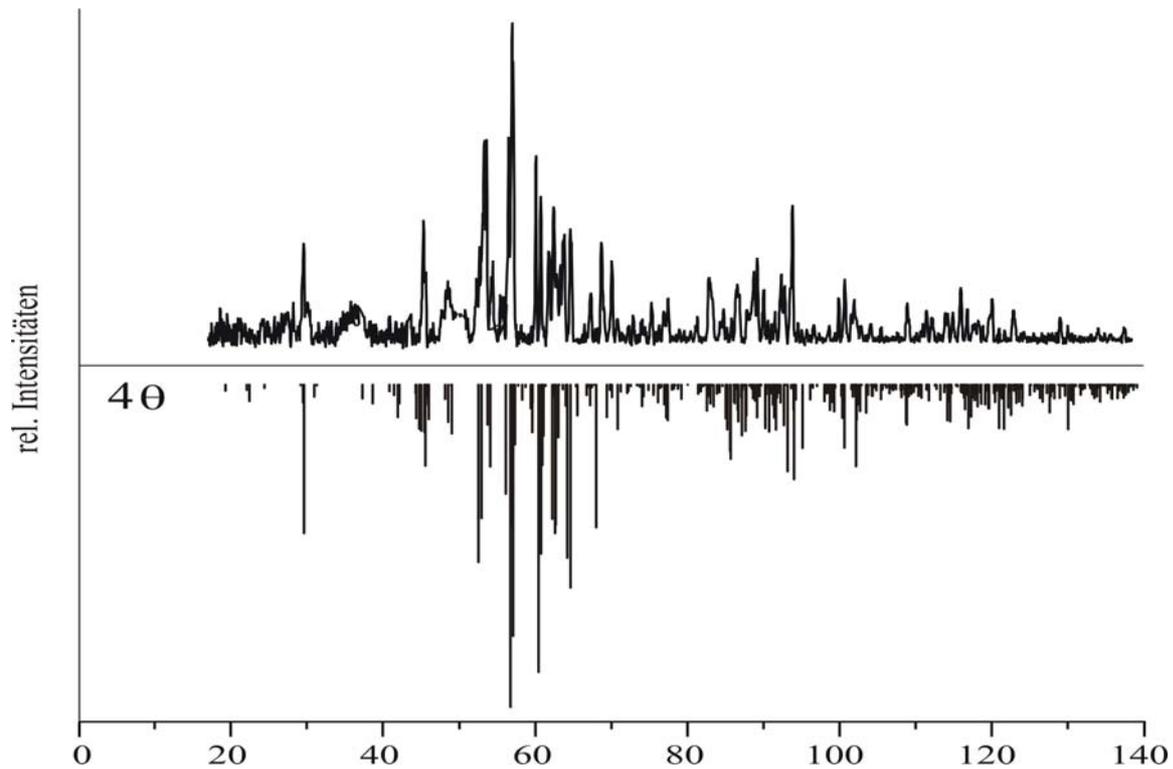


Abbildung 9.8 Guinieraufnahme ($\text{Cu-K}\alpha_1$) eines Pulvers aus wenigen, ausgesuchten Kristallen von $\text{Ba}_5\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_4(\text{PO}_4)_8$ (oben); simuliertes Pulverdiffraktogramm von $\text{Ba}_5\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_4(\text{PO}_4)_8$ (unten).

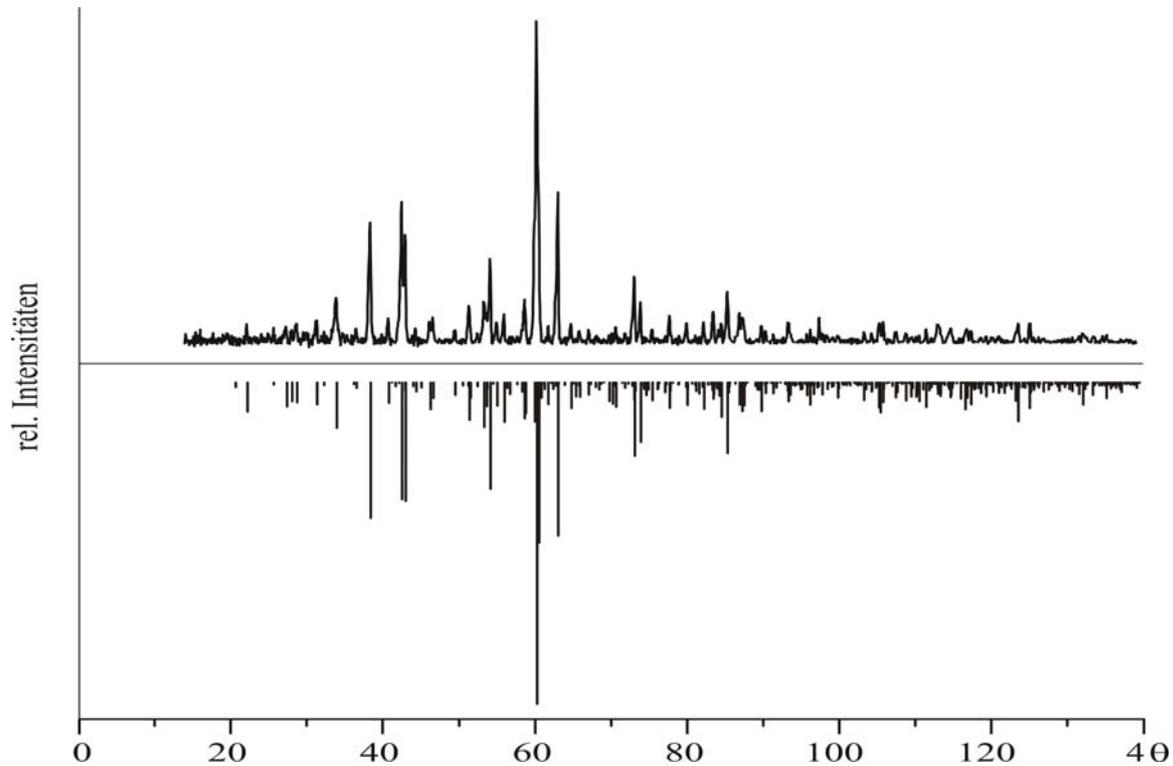


Abbildung 9.9 Guinieraufnahme ($\text{Cu-K}\alpha_1$) eines Pulvers aus wenigen, ausgesuchten Kristallen von $\text{Ba}_3\text{Cr}^{\text{III}}_6(\text{PO}_4)_8$, (oben); simuliertes Pulverdiffraktogramm von $\text{Ba}_3\text{Cr}^{\text{III}}_6(\text{PO}_4)_8$ (unten).

9.6.1 Kristallstruktur von $Ba_5Cr^{II}Cr^{III}_4(PO_4)_8$

$Ba_5Cr^{II}Cr^{III}_4(PO_4)_8$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ als komplizierte Netzwerkstruktur aus Oktaedern $[Cr^{III}O_6]$, Polyedern $[Cr^{II}O_8]$ und Phosphatgruppen. Die Struktur beinhaltet zwei Lagen die mit Chrom(III)- und eine weitere die mit Chrom(II)-Kationen besetzt sind. Das Kation Cr^{2+} weist eine ungewöhnliche $[4+2+2]$ -Koordination mit Abständen $d(Cr^{II}-O)$ zwischen $2,09 \text{ \AA} \leq d(Cr2-O) \leq 3,10 \text{ \AA}$ auf (vgl. Tabelle 9.10). Dabei liegen in einer enger gefassten Koordinationssphäre vier Sauerstoffatome mit etwa gleichen Abständen von $\bar{d}_{1-4}(Cr2-O_{eq}) \approx 2,1 \text{ \AA}$ in einer Ebene. Auf beiden Seiten der so gebildeten Planquadrante sind jeweils zwei weitere Sauerstoffatome dachförmig positioniert. Zur Festlegung der Koordinationssphäre wurde als Begrenzung der Abstand von Chrom zum nächsten Kation festgesetzt. Die Lagen Cr1 und Cr3 sind jeweils oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben, wobei die Abstände $d(Cr^{III}-O)$ mit $1,92 \text{ \AA} \leq d(Cr-O) \leq 2,04 \text{ \AA}$ im typischen Bereich liegen. Sie sind im Mittel deutlich kürzer sind als Abstände $d(Cr^{II}-O)$.

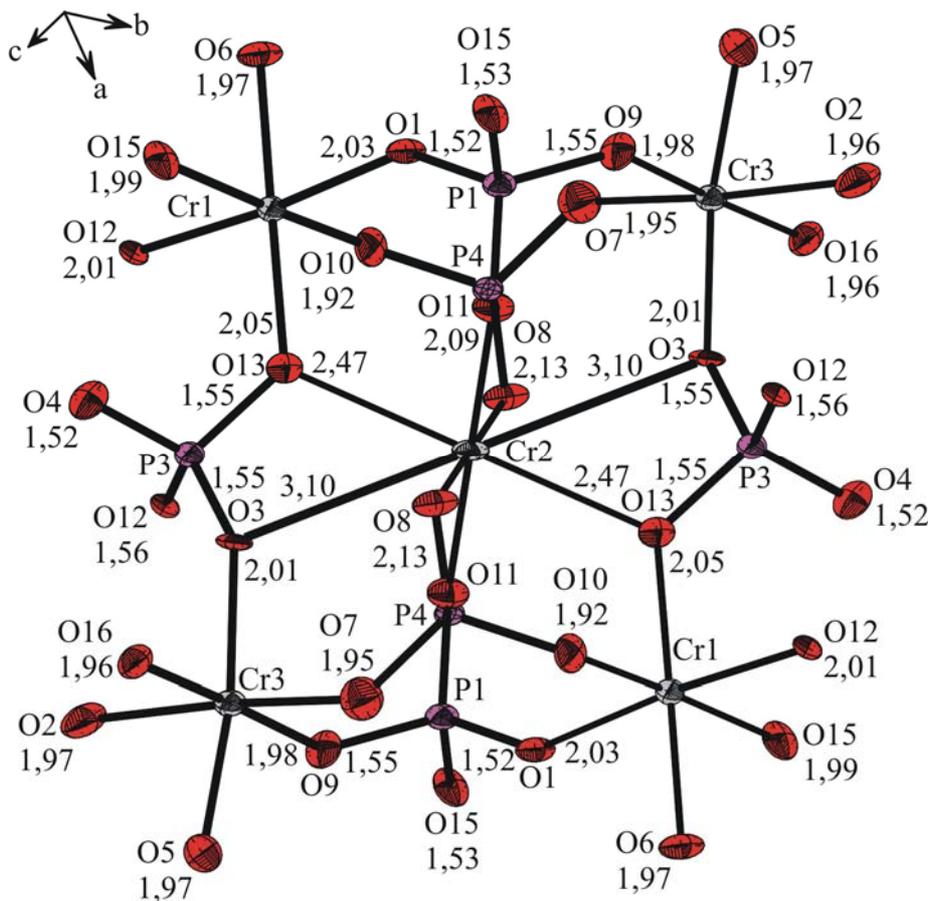


Abbildung 9.10 $Ba_5Cr^{II}Cr^{III}_4(PO_4)_8$. ORTEP-Darstellung der Einheit $[Cr^{II}Cr^{III}_4(PO_4)_6]^{4-}$. Ellipsoide mit 99% Wahrscheinlichkeit.

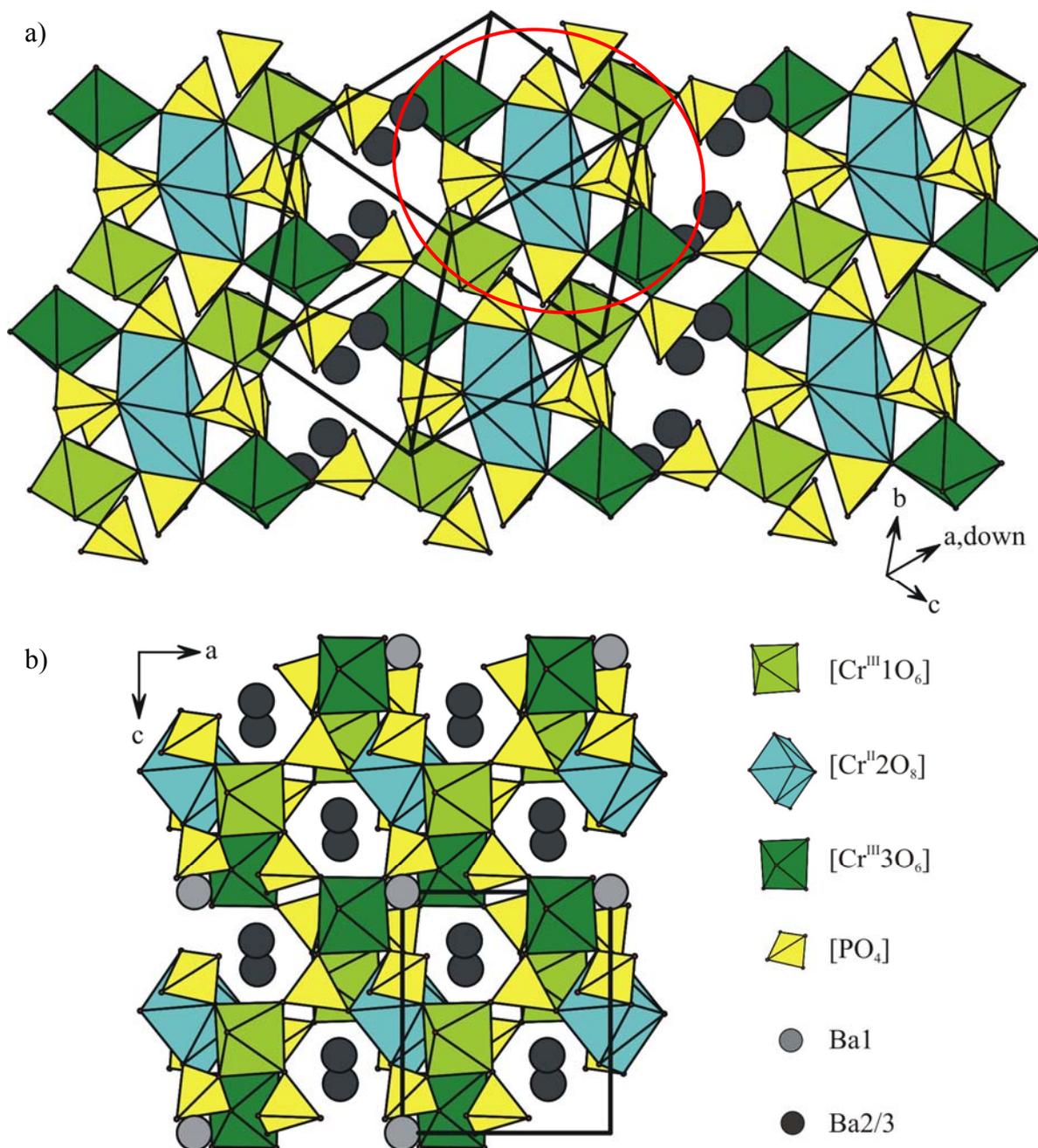


Abbildung 9.11 Projektionen der Kristallstruktur von $\text{Ba}_5\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_4(\text{PO}_4)_8$ mit Blick entlang $[-111]$ (a) und auf die ac -Ebene (b).

Der Polyeder $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{2O}_8]$ ist über Ecken mit je zwei Oktaedern $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{1O}_6]$ und $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{3O}_6]$ verknüpft (vgl. roter Kreis, Abbildung 9.11 a)). Zusammen mit sechs die Polyeder zusätzlich verbrückenden Phosphatgruppen wird die Struktureinheit $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_4(\text{PO}_4)_6]^{4+}$ gebildet. Diese wird durch weitere Phosphatgruppen über Eckenverknüpfung zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden. Dabei entstehen Kanäle entlang der b -Achse, in denen die Bariumatome Ba3 und Ba2 lokalisiert sind (dunkelgraue Kreise, Abbildung 9.11 b)). Beide Bariumlagen sind von jeweils neun Sauerstoffatomen umgeben mit typischen Abständen $d(\text{Ba-O})$ zwischen $2,55 \text{ \AA} \leq d(\text{Ba-O}) \leq 3,12 \text{ \AA}$.

Eine weitere Bariumlage (Ba1) ist in einem kleineren Zwischenraum im Netzwerk positioniert (vgl. hellgraue Kugeln, Abbildung 9.11 b)) und wird durch zwölf Sauerstoffatome koordiniert ($2,65 \text{ \AA} \leq d(\text{Ba1-O}) \leq 3,30 \text{ \AA}$). Der mittlere Bindungslänge hingegen ist für alle drei Bariumlagen mit $\bar{d}(\text{Ba-O}) = 2,9 \text{ \AA}$ vergleichbar.

Tabelle 9.10 $\text{Ba}_5\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_4(\text{PO}_4)_8$. Interatomare Abstände der Polyeder $[\text{BaO}_9]$, $[\text{BaO}_{12}]$, $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$, $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_8]$ und $[\text{PO}_4]$. Abstände \AA .

| [Ba1O₁₂] | | [Ba2O₉] | | [Ba3O₉] | |
|----------------------------|----------|---------------------------|----------|---------------------------|----------|
| Ba-O4 ⁱ | 2,651(1) | Ba-O14 | 2,553(1) | Ba-O4 ⁱ | 2,617(1) |
| Ba-O4 ⁱⁱ | 2,651(1) | Ba-O6 ^{iv} | 2,824(1) | Ba-O15 | 2,774(1) |
| Ba-O16 | 2,670(1) | Ba-O8 | 2,854(1) | Ba-O11 ⁱ | 2,878(1) |
| Ba-O16 ⁱⁱⁱ | 2,670(1) | Ba-O1 ^v | 2,874(1) | Ba-O8 ⁱ | 2,881(1) |
| Ba-O2 | 2,723(1) | Ba-O5 ^{vi} | 2,880(1) | Ba-O9 | 2,885(1) |
| Ba-O2 ⁱⁱⁱ | 2,723(1) | Ba-O3 | 2,955(1) | Ba-O12 ^{vii} | 2,905(1) |
| Ba-O10 ⁱⁱⁱ | 2,938(1) | Ba-O7 ⁱⁱ | 3,052(1) | Ba-O5 | 2,945(2) |
| Ba-O10 | 2,938(1) | Ba-O13 ^{vii} | 3,055(1) | Ba-O16 | 3,089(1) |
| Ba-O14 | 3,051(2) | Ba-O4 ⁱ | 3,059(1) | Ba-O6 ^{viii} | 3,115(1) |
| Ba-O14 ⁱⁱⁱ | 3,051(2) | | | | |
| Ba-O3 | 3,303(1) | | | | |
| Ba-O3 ⁱⁱⁱ | 3,303(1) | | | | |

| [Cr^{III}O₆] | | [Cr^{II}2O₈] | | [Cr^{III}3O₆] | |
|--|---------|--|---------|---|---------|
| Cr-O10 ^{iv} | 1,92(1) | Cr-O11 | 2,09(1) | Cr-O7 | 1,95(1) |
| Cr-O6 ^{iv} | 1,97(1) | Cr-O11 ^{ix} | 2,09(1) | Cr-O16 ⁱⁱⁱ | 1,96(1) |
| Cr-O15 ^v | 1,98(1) | Cr-O8 ^{ix} | 2,12(1) | Cr-O2 | 1,96(1) |
| Cr-O12 ^{iv} | 2,00(1) | Cr-O8 | 2,12(1) | Cr-O5 ⁱⁱⁱ | 1,96(1) |
| Cr-O1 ^v | 2,02(1) | Cr-O13 | 2,47(1) | Cr-O9 ^x | 1,97(1) |
| Cr-O13 ^{iv} | 2,04(1) | Cr-O13 ^{xi} | 2,47(1) | Cr-O3 | 2,01(1) |
| | | Cr-O3 ⁱ | 3,10(1) | | |
| | | Cr-O3 ^{vii} | 3,10(1) | | |

| [P1O₄] | | [P2O₄] | | [P3O₄] | |
|--------------------------|---------|--------------------------|---------|--------------------------|---------|
| P-O11 ^v | 1,51(1) | P-O14 ⁱⁱⁱ | 1,51(1) | P-O4 ⁱ | 1,51(1) |
| P-O1 ^v | 1,51(1) | P-O6 | 1,52(2) | P-O13 ^{vii} | 1,54(1) |
| P-O15 | 1,52(1) | P-O2 | 1,53(1) | P-O3 | 1,55(1) |
| P-O9 | 1,54(1) | P-O5 ^x | 1,53(1) | P-O12 | 1,55(1) |

| [P4O₄] | |
|--------------------------|---------|
| P-O7 ⁱ | 1,51(1) |
| P-O8 ⁱ | 1,52(1) |
| P-O10 | 1,53(1) |
| P-O16 | 1,54(1) |

ⁱ x, 1+y, z; ⁱⁱ 1-x, -1-y, -z; ⁱⁱⁱ 1-x, -y, -z; ^{iv} 1+x, -1+y, z; ^v 2-x, -1-y, 1-z; ^{vi} x, -1+y, z; ^{vii} 1-x, -y, 1-z; ^{viii} 1+x, y, z; ^{ix} 1-x, -1-y, 1-z; ^x -1+x, y, z; ^{xi} 1-x, 1-y, 1-z.

9.6.2 Beschreibung der Kristallstruktur von $Ba_3Cr^{III}_6(PO_4)_8$

$Ba_3Cr^{III}_6(PO_4)_8$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ in einer komplexen, aus Chrom(III)-oktaedern und Phosphattetraedern aufgebauten Netzwerkstruktur. Die isolierten Orthophosphateinheiten weisen typischen Abstände $d(P-O)$ zwischen $d_{\min}(P4O1) = 1,487 \text{ \AA} \leq d(P-O) \leq 1,593 \text{ \AA} = d_{\max}(P4-O11)$ auf (vgl. Tabelle 9.11). Der $[P4O_4]$ -Tetraeder fällt durch zwei deutlich elongierte Abstände $d(P4-O4)$ und $d(P4-O11)$ auf. Grund ist eine Kantenverknüpfung zum $[Cr_2O_6]$ -Polyeder (vgl. Abbildung 9.12 a ii)). Der Winkel $\angle(O4,P4,O11)$ ist mit $97,12^\circ$ erwartungsgemäß deutlich kleiner (vgl. Tabelle 9.11). Alle weiteren Phosphatgruppen sind über Ecken mit Einheiten $[CrO_6]$ verknüpft und bauen so das dreidimensionale Netzwerk aus Einheiten $[PO_4]$ und $[CrO_6]$ auf.

Dieses enthält drei kristallographisch voneinander unabhängige Lagen von Cr^{3+} , welche alle oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben sind ($d_{\min}(Cr1-O14) = 1,901 \text{ \AA} \leq d(Cr-O) \leq 2,080 \text{ \AA} = d_{\max}(Cr1-O4)$, vgl. Tabelle 9.11). Die Polyeder um Cr^{3+} können in zwei Gruppen unterteilt werden. Die Oktaeder $[Cr1/Cr_3O_6]$ liegen voneinander isoliert vor. Die Oktaeder $[Cr_2O_6]$ bilden über Kantenverknüpfung Dimere $[Cr_2O_{10}]$, die ebenfalls isoliert voneinander vorliegen (vgl. Abbildung 9.12 A ii)). Aus der Kantenverknüpfung innerhalb der Einheit resultieren elongierte Abständen zwischen den Kantensauerstoffatomen und Cr2 sowie einem deutlich kleineren Winkel $\angle(O9,Cr2,O9) = 79,8^\circ$ (vgl. Tabelle 9.11). Ein zweiter deutlich verkleinerter Bindungswinkel ($\angle(O11,Cr2,O4) = 73,4^\circ$) im Oktaeder $[Cr_2O_6]$ resultiert aus der Kantenverknüpfung mit einer Einheit $[P4O_4]$. Die Dimere $[Cr_2O_{10}]$ sind mit vier Oktaedern $[Cr1/3O_6]$ über jeweils eine gemeinsame Ecke verknüpft. Daraus ergeben sich die Einheiten $[Cr_1_2Cr_2Cr_3_2O_{30}]$ (vgl. Abbildung 9.1). Diese sind in parallel zur ac -Ebene verlaufenden Schichten angeordnet (vgl. Abbildung 9.12 b i) bis iii)), die einer A-B-A-B Stapelung folgen. A- und B-Schicht unterscheiden sich darin, dass die Einheiten $[Cr_1_2Cr_2Cr_3_2O_{30}]$ aus Schicht A in Schicht B um 90° verkippt und um einen halben Achsenabschnitt entlang $[010]$ gegeneinander versetzt sind. Die Phosphatgruppen verknüpfen die Einheiten zu dem komplexen dreidimensionalen Netzwerk (Abbildung 9.12 a ii)).

Die Struktur enthält zwei Lagen Ba1 und Ba2. Die erste ist von neun Sauerstoffatomen mit Abständen zwischen $2,662 \text{ \AA} \leq d(Ba1-O) \leq 3,120 \text{ \AA}$ (vgl. Tabelle 9.11) umgeben. Die Lage Ba2 hingegen wird nur von acht Sauerstoffatomen koordiniert ($2,622 \text{ \AA} \leq d(Ba2-O) \leq 2,931 \text{ \AA}$, (vgl. Tabelle 9.11)). Die Atome beider Lagen sind in Lücken zwischen den Einheiten $[Cr_1_2Cr_2Cr_3_2O_{30}]$ lokalisiert (graue Kugeln in Abbildung 9.12 b iii)). Der mittlere Abstand $\bar{d}(Ba-O)$ beträgt für beide Lagen trotz unterschiedlicher Koordinationszahl $2,8 \text{ \AA}$.

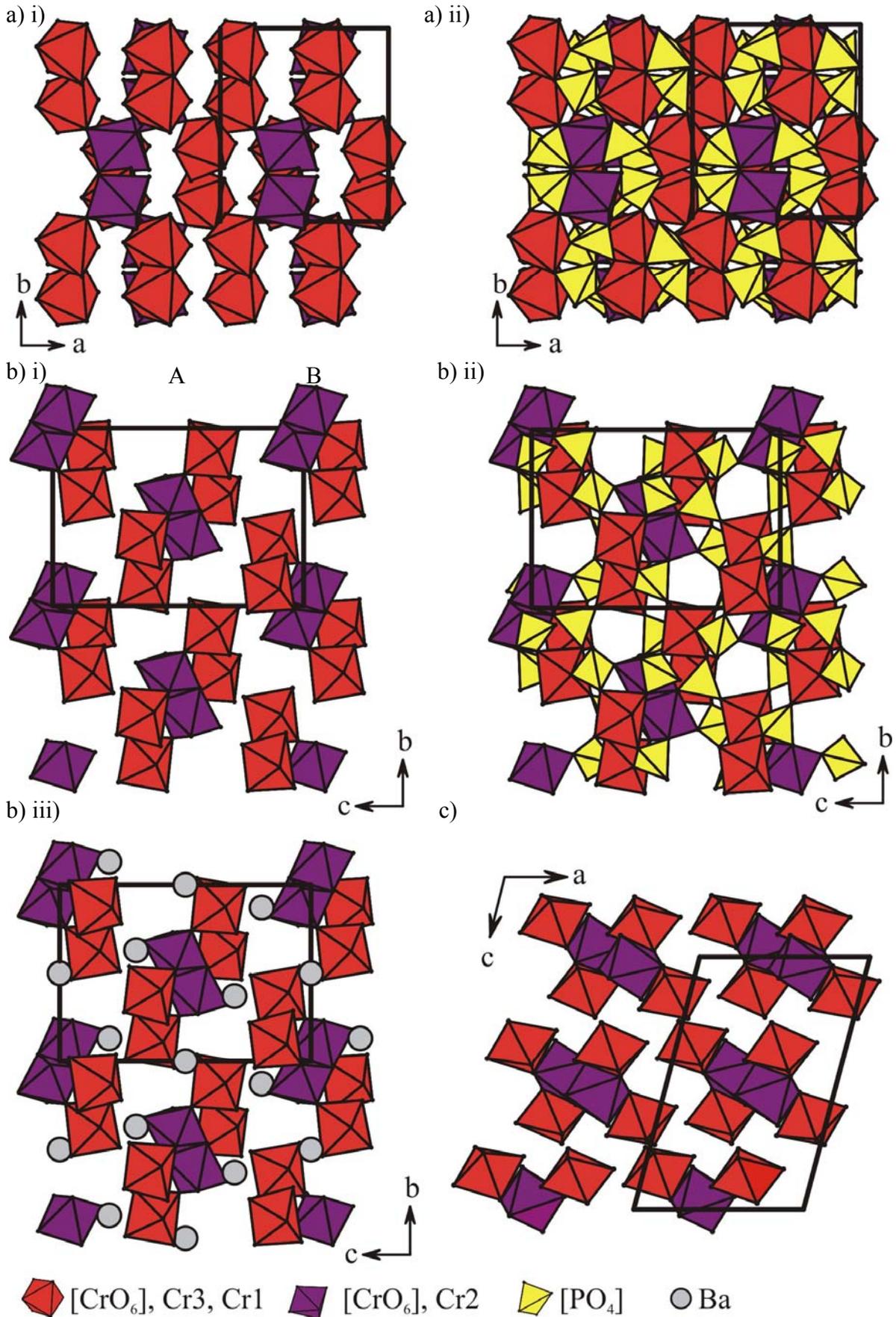


Abbildung 9.12 $\text{Ba}_3\text{Cr}^{\text{III}}_6(\text{PO}_4)_8$. Projektionen der Kristallstruktur mit Blick entlang der c -Achse: a) i) nur Oktaeder $[\text{CrO}_6]$, ii) Oktaeder $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$ und Tetraeder $[\text{PO}_4]$; entlang der a -Achse: b) i) nur Oktaeder $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$, b) ii) Oktaeder $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$ und Tetraeder $[\text{PO}_4]$, b) iii) Oktaeder $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$ und Bariumatome und c) entlang der b -Achse: nur Oktaeder $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$.

Tabelle 9.11 Ba₃Cr^{III}₆(PO₄)₈. Interatomare Abstände / Å und Winkel / ° der Polyeder [BaO₈], [BaO₉], [CrO₆] und [PO₄].

| [Ba1O₉] | | [Ba2O₈] | | [Cr1O₆] | |
|---------------------------|----------|---------------------------|----------|---------------------------|----------|
| Ba-O1 ⁱ | 2,662(2) | Ba-O3 ^v | 2,622(2) | Cr-O14 ^{ix} | 1,901(2) |
| Ba-O7 | 2,700(2) | Ba-O3 | 2,622(2) | Cr-O7 | 1,927(2) |
| Ba-O15 ⁱⁱ | 2,708(2) | Ba-O10 ^{vi} | 2,732(2) | Cr-O12 ^{iv} | 1,983(2) |
| Ba-O8 ⁱⁱⁱ | 2,737(2) | Ba-O10 ^{vii} | 2,732(2) | Cr-O15 ^x | 1,988(2) |
| Ba-O12 ^{iv} | 2,784(2) | Ba-O1 ^{viii} | 2,907(2) | Cr-O16 ^{iv} | 2,003(2) |
| Ba-O13 ⁱⁱ | 3,043(2) | Ba-O1 ⁱ | 2,907(2) | Cr-O4 | 2,080(2) |
| Ba-O14 | 3,053(2) | Ba-O16 | 2,931(2) | | |
| Ba-O2 | 3,120(2) | Ba-O16 ^v | 2,931(2) | | |
| Ba-O5 | 3,120(2) | | | | |

| [Cr2O₆] | | [Cr3O₆] | | [P1O₄] | |
|---------------------------|----------|---------------------------|----------|--------------------------|----------|
| Cr-O6 ^{xi} | 1,909(2) | Cr-O13 ⁱⁱ | 1,944(2) | P-O13 | 1,514(2) |
| Cr-O2 ^{xi} | 1,933(2) | Cr-O5 | 1,947(2) | P-O8 ⁱⁱⁱ | 1,519(2) |
| Cr-O11 | 1,979(2) | Cr-O10 ^{xii} | 1,959(2) | P-O15 | 1,528(2) |
| Cr-O9 ^{xi} | 1,993(2) | Cr-O8 ⁱⁱⁱ | 1,960(2) | P-O9 | 1,577(2) |
| Cr-O4 ^v | 2,010(2) | Cr-O3 ⁱⁱⁱ | 1,980(2) | | |
| Cr-O9 ^{viii} | 2,051(2) | Cr-O11 ⁱⁱⁱ | 2,042(2) | | |

| [P2O₄] | | [P3O₄] | | [P4O₄] | |
|--------------------------|----------|--------------------------|----------|--------------------------|----------|
| P-O5 ^{vii} | 1,520(2) | P-O6 ^x | 1,524(2) | P-O1 ^{viii} | 1,487(2) |
| P-O3 ^v | 1,539(2) | P-O14 | 1,529(2) | P-O12 | 1,521(2) |
| P-O2 ^v | 1,540(2) | P-O10 | 1,542(2) | P-O4 ^v | 1,586(2) |
| P-O16 | 1,545(2) | P-O7 | 1,543(2) | P-O11 | 1,593(2) |

∠ (O,Cr2,O)

| | | | | | |
|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| O6-Cr-O11 | 92,17(7) | O6-Cr-O9 | 98,66(7) | O11-Cr-O9 | 163,07(7) |
| O2-Cr-O11 | 102,65(7) | O2-Cr-O9 | 89,73(7) | O6-Cr-O4 | 85,00(7) |
| O2-Cr-O4 | 175,64(7) | O9-Cr-O4 | 94,52(6) | O2-Cr-O9 | 94,30(7) |
| O11-Cr-O4 | 73,39(6) | O6-Cr-O9 | 172,14(7) | O11-Cr-O9 | 87,70(6) |
| O9-Cr-O9 | 79,80(7) | O4-Cr-O9 | 87,44(7) | | |

∠ (O,P4,O)

| | | | | | |
|----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|
| O4-P-O11 | 97,12(8) | O12-P-O11 | 113,85(9) | O1-P-O11 | 108,96(9) |
| O12-P-O4 | 105,25(9) | O1-P-O4 | 117,52(9) | O1-P-O12 | 113,24(9) |

ⁱ -x, 2-y, -z; ⁱⁱ 1-x, -0.5+y, 0.5-z; ⁱⁱⁱ 1-x, 0.5+y, 0.5-z; ^{iv} x, 1+y, z; ^v -x, 1-y, -z; ^{vi} x, 1.5-y, -0.5+z; ^{vii} -x, -0.5+y, 0.5-z; ^{viii} x, -1+y, z; ^{ix} -x, 0.5+y, 0.5-z; ^x -1+x, y, z; ^{xi} 1-x, 1-y, -z; ^{xii} 1+x, y, z; ^{xiii} -1+x, 1.5-y, -0.5+z.

10 Die Chrom(II)-halogenidphosphate

10.1 Einleitung

Chrom(II)-halogenide sind im Unterschied zu „CrO“ stabil gegen die Disproportionierung in Chrom und die entsprechende Chrom(III)-Verbindung. Neben der schon lange bekannten Reihe der reinen Halogenide CrX_2 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; [169, 170, 171, 172, 173, 174]) existieren zahlreiche polynäre Halogenide des zweiwertigen Chroms. Beispiele sind die Borazite $\text{Cr}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [68, 69, 70] sowie die Silicate $\text{Cr}_4\text{X}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) [27] und $\text{Cr}_3(\text{Si}_2\text{O}_7) \cdot \text{MX}$ ($\text{MX} = \text{NaCl}, \text{NaBr}, \text{KCl}, \text{KBr}$) [27]. Im Vergleich dazu entsteht Cr_2SiO_4 [175] nur bei hoher Temperatur und hohem Druck. Die Verbindungsklasse mit der Zusammensetzung $\text{M}_2\text{X}(\text{PO}_4)$ ist für andere zweiwertige Kationen schon lange bekannt. Dazu gehören die beiden isostrukturellen Chloridphosphate $\text{Co}_2\text{Cl}(\text{PO}_4)$ [176] und $\text{Fe}_2\text{Cl}(\text{PO}_4)$ [177] sowie $\text{Ca}_2\text{Cl}(\text{PO}_4)$ [178], $\text{Mn}_2\text{Cl}(\text{PO}_4)$ [179] und das dazu isostrukturelle $\text{Mg}_2\text{Cl}(\text{PO}_4)$ [180]. Außerdem sind die isotypen Verbindungen $\text{Cu}_2\text{F}(\text{PO}_4)$ [181], $\text{Mn}_2\text{F}(\text{PO}_4)$ [182] und $\text{Cd}_2\text{F}(\text{PO}_4)$ [183] bekannt, deren Strukturen jener des Minerals Triplit $(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{F}(\text{PO}_4)$ [184] ähneln. Im Jahre 1998 gelang es SCHMIDT erstmals die Chrom(II)-halogenidphosphate $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Cl}(\text{PO}_4)$, $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Br}(\text{PO}_4)$, und $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{I}(\text{PO}_4)$ [19, 24] herzustellen. Die Farben der Verbindungen reichen von einem hellen Grün für $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Cl}(\text{PO}_4)$ über ein tiefes Blau des $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Br}(\text{PO}_4)$ bis hin zu einem Blaugrün bei $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{I}(\text{PO}_4)$. Da die Halogenidphosphate bisher nur pulverremissionsspektroskopisch untersucht wurden, sollten Einkristalle ausreichender Größe für Einkristall-UV/vis-spektroskopische Messungen gezüchtet werden. Zudem stellte sich die Frage nach der Existenz von „ $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{F}(\text{PO}_4)$ “.

10.2 Synthese und Kristallisation der Halogenidphosphate $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{X}(\text{PO}_4)$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Die Chrom(II)-halogenidphosphate wurden wie bei SCHMIDT [19] beschrieben dargestellt und über autogenen Gasphasentransport unter Zusatz des jeweiligen Halogens kristallisiert. Dazu wurden stöchiometrische Mengen an elementarem Chrom, CrPO_4 und dem Halogen gemäß Reaktionsgleichung 10.1 eingewogen.



Brom wurde zur leichteren Handhabung in eine Kieselkapillare eingeschmolzen, die geschlossen in die Reaktionsampulle eingebracht wurde und vor Beginn der Reaktion durch Schütteln zerbrochen wurde.

Anstelle von elementarem Chlor wurde als alternatives Edukt zur Synthese von $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Cl}(\text{PO}_4)$ gemäß Reaktionsgleichung 10.2 CrCl_3 eingesetzt.



Über einen anschließenden autogenen Transport konnten genügend große Einkristalle für UV/vis-spektroskopische Untersuchungen erhalten werden. Fotos von Kristallen einzelner Halogenid-Phosphate sind in Abbildung 10.1 zusammengestellt. In Tabelle 10.1 sind Einwaagen und Transportgradienten zur Synthese aufgeführt. $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Cl}(\text{PO}_4)$ konnte phasenrein erhalten werden. In den Ansätzen für $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Br}(\text{PO}_4)$ und $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{I}(\text{PO}_4)$ wurden auf Grund der Wägestabilität von elementarem Brom bzw. Iod jeweils $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CrP und Cr_2O_3 als Nebenphasen gefunden. Diese resultieren aus dem Zerfall von formal im Überschuss enthaltenem $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$. Im ersten Ansatz zur Synthese von $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{I}(\text{PO}_4)$ waren viele Kristalle enthalten. Diese waren jedoch für weitere Untersuchungen viel zu klein oder stark verwachsen. Daher wurde zur Kristallisation von Chrom(II)-iodidphosphat ein weiterer, isotherm getemperter Ansatz durchgeführt, der zu besseren Ergebnissen bezüglich der Kristallqualität führte.

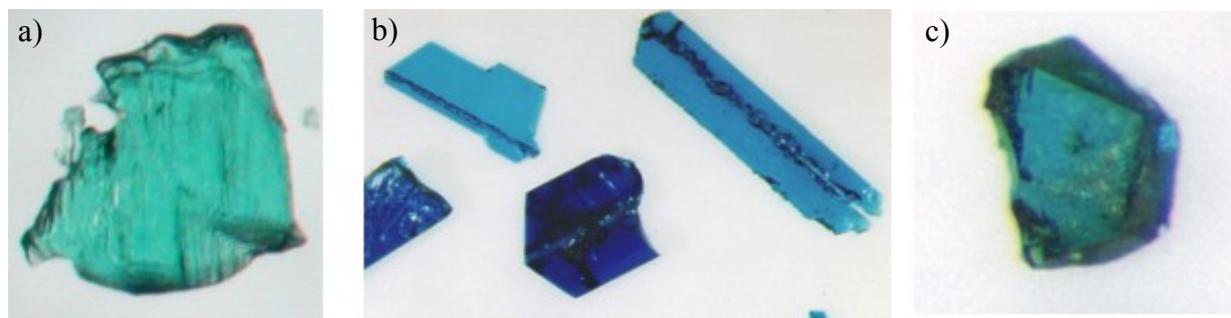


Abbildung 10.1 Fotos von Kristallen von a) $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Cl}(\text{PO}_4)$, b) $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Br}(\text{PO}_4)$ und c) $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{I}(\text{PO}_4)$.

Bei Experimenten zur Synthese von $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{F}(\text{PO}_4)$ wurden CrF_2 , Cr und CrPO_4 als Edukte eingesetzt. Vor der Reaktion wurde Chrom(III)-phosphat eingewogen und das Pulver zu stäbchenförmigen Presslingen verarbeitet. Diese wurden in einer Halbampulle, die durch einen Aufstatz mit Hahn verschließbar war, an der Vakuumanlage vier Stunden bei 700°C ausgeheizt und danach mit Argon gefüllt. Anschließend wurde das elementare Chrom unter Beibehalten der Argonatmosphäre ebenfalls in die Ampulle gegeben. Zu den Substanzen wurde in einer Glovebox stöchiometrisch nach Gleichung 10.3 $\text{Cr}^{\text{II}}\text{F}_2$ eingewogen. Abschließend wurde die Ampulle an der Vakuumapparatur abgeschmolzen.



Tabelle 10.1 Einwaagen, Reaktionstemperaturen sowie Ergebnisse bei Versuchen zur Darstellung der Chrom(II)-halogenid-phosphate.

| Nr. | Einwaage / mmol | | | Temperatur / C° | Dauer / d | Bodenkörper nach Guinieraufnahmen |
|---------------------|--------------------|------|---------------------------------|--------------------|--------------|--|
| 30a | CrPO ₄ | Cr | CrCl ₃ | 1000 → 900 | 7 | Senke: Cr ^{II} ₂ Cl(PO ₄) (v), Quelle: Cr ^{II} ₂ Cl(PO ₄) (w) |
| 30b | CrPO ₄ | Cr | Br ₂ | 950 → 880 | 14 | Senke: Cr ^{II} ₂ Br(PO ₄) (v), CrP (sw), Cr ₂ P ₂ O ₇ (w); Quelle: Cr ₂ O ₃ (w), CrP (sw) |
| 30c | CrPO ₄ | Cr | I ₂ | 780 → 720 | 14 | Senke: Cr ^{II} ₂ I(PO ₄) (v, sehr kleine Kristalle), CrP (sw), Cr ₂ P ₂ O ₇ (w) Quelle: Cr ^{II} ₂ I(PO ₄) (sw), Cr ₂ O ₃ (w), CrP (sw) |
| 35 | 1 | 1,1 | 0,5 | 1000, isotherm | 14 | Cr ^{II} ₂ I(PO ₄), Cr ₂ O ₃ , CrP, Cr ₂ P ₂ O ₇ |
| 197a | CrPO ₄ | Cr | Cr ^{II} F ₂ | 600 | 3 | nicht identifizierte hellgrüne Phase |
| ⁱ⁾ 197b | 1,36 | 0,77 | 0,68 | 800 | 3 | Cr ^{II} ₆ I ₂ F(PO ₄) ₃ , nicht identifizierte hellgrüne Phase, Cr ₂ O ₃ , CrP, Cr ₂ P ₂ O ₇ |
| ⁱ⁾ 194a | 0,82 | 0,55 | 0,28 | 800 | 3 | Cr ^{II} ₆ I ₂ F(PO ₄) ₃ , nicht identifizierte hellgrüne Phase, Cr ₂ O ₃ , CrP, Cr ₂ P ₂ O ₇ |
| ⁱⁱ⁾ 194b | 0,82 | 0,55 | 0,28 | 800 | 3 | nicht identifizierte dunkelgrüne Phase |
| 194c | 0,82 | 0,55 | 0,28 | 800 | 3 | nicht identifizierte hellgrüne Phase |

(v) viel, (w) wenig, (sw) sehr wenig; unter Zusatz von ⁱ⁾ 15 mg Iod und ⁱⁱ⁾ PtCl₂ als Mineralisator.

Ein erster Ansatz wurde ohne Zusatz von Mineralisator isotherm getempert. Das entstandene grüne Pulver wurde über Guinieraufnahmen nicht identifiziert. Hinweise auf nicht reagiertes Edukt konnten nicht gefunden werden. Die im zweiten Ansatz hinzugegebene Menge an Iod als Mineralisator führte zur Kristallisation des bislang unbekanntes Halogenidphosphats Cr^{II}₆I₂F(PO₄)₃. Außerdem wurde die hellgrüne Phase aus dem ersten Ansatz beobachtet. Zudem wurden CrP, Cr₂O₃ und Cr₂P₂O₇ beobachtet. Ein weiterer Ansatz zur Darstellung von Cr^{II}₂F(PO₄) wurde mit einem deutlichen Überschuss an Reduktionsmittel durchgeführt, da das eingesetzte Pulver Cr^{II}F₂ eine grüne Farbe angenommen hatte. Es wurde ebenfalls elementares Iod als Mineralisator eingesetzt und zur Kompensation der oxidierenden Wirkung ein auf 15 mg eingewogener Überschuss an elementarem Chrom hinzugefügt. Anschließendes Tempern bei 800°C führte wiederum zu Kristallen von Cr^{II}₆I₂F(PO₄)₃, CrP, Cr₂O₃ und Cr₂P₂O₇ sowie der unbekanntes grünen Phase (vgl. Anhang C, Abbildung 12.11).

Der Versuch Platinchlorid als Mineralisator einzusetzen, scheiterte an der oxidativen Kraft des freigesetzten Chlors. In einem letzten Versuch wurde erneut ein Ansatz ohne Mineralisator durchgeführt. Es konnte reproduzierbar die hellgrüne, unbekanntes Phase

erhalten werden (vgl. Abbildung 12.11). Die Farbe des Pulvers lässt keinen sicheren Rückschluss auf die Oxidationsstufe von Chrom in dieser Verbindung zu. Halogenidphosphate, wie zum Beispiel $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Cl}(\text{PO}_4)$, können einen grünen Farbton aufweisen. Häufiger wurden jedoch Oxo-Verbindungen mit blauer Farbe beobachtet.

10.3 Strukturverfeinerung von $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Cl}(\text{PO}_4)_2$

Kristalle von $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Cl}(\text{PO}_4)$ wurden bereits von SCHMIDT röntgenographisch untersucht. Die Struktur konnte so zwar gelöst, jedoch nicht zufriedenstellend verfeinert werden. Daher wurde ein Einkristall von $\text{Cr}_2\text{Cl}(\text{PO}_4)$ zur erneuten Strukturanalyse am κ -CCD vermessen. Die Strukturverfeinerung erfolgte mit dem Programm WinGX in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit den Gitterkonstanten $a = 13,768(5) \text{ \AA}$, $b = 9,171(3) \text{ \AA}$, $c = 9,094(3) \text{ \AA}$ und $\beta = 130,23(2)^\circ$. Bei Aufstellung der monoklinen Elementarzelle in der Raumgruppe $I2/a$ liegen die Gitterparameter mit $a = 9,080(2) \text{ \AA}$, $b = 9,156(1) \text{ \AA}$, $c = 10,531(3) \text{ \AA}$ und $\beta = 90,34(3)^\circ$ sehr nahe am tetragonalen Kristallsystem. Sowohl Intensitätsverteilungen als auch systematische Auslöschungen weisen während der Verfeinerung auf ein orthorhombisches Kristallsystem hin. Tatsächlich wird aber für $\text{Cr}_2\text{Cl}(\text{PO}_4)$ eine monokline Kristallstruktur gefunden. Die Kristalle neigen zur systematischen, pseudomeroedrischen Verzwilligung. Bei dem für diese Arbeit gemessenen Datensatz konnte keine Verzwilligung festgestellt werden. Es gelang, das bereits von SCHMIDT abgeleitete Strukturmodell mit SHELXL [36] zufriedenstellend zu verfeinern.

Tabelle 10.2 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Cl}(\text{PO}_4)$.

| Atom | Position | x | y | z | $U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]^{\text{a}}$ |
|------|----------|------------|-------------|-------------|---|
| Cr1 | $4b$ | 1/2 | 0 | 0 | 0,0136(2) |
| Cr2 | $8f$ | 0,68504(7) | -0,24882(7) | 0,183(1) | 0,0130(2) |
| Cr3 | $4e$ | 1/2 | -0,394(1) | -1/4 | 0,0191(3) |
| Cl1 | $8f$ | 0,4313(1) | -0,3119(1) | -0,0766(2) | 0,0196(2) |
| P1 | $8f$ | 0,2797(1) | -0,0008(1) | 0,0273(2) | 0,0117(2) |
| O1 | $8f$ | 0,3727(3) | 0,0907(3) | 0,0224(3) | 0,0143(6) |
| O2 | $8f$ | 0,6832(3) | -0,3953(3) | 0,0073(6) | 0,0155(6) |
| O3 | $8f$ | 0,3629(3) | 0,0751(5) | -0,27406(6) | 0,0146(6) |
| O4 | $8f$ | 0,7041(3) | -0,3922(5) | 0,36376(6) | 0,0186(6) |

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

Tabelle 10.3 Cr^{II}₂Cl(PO₄). Kristallographische Daten, Angaben zur Datensammlung sowie zur Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstruktur.

| I. Kristallographische Daten | | III. Verfeinerung | |
|------------------------------|--|---|--------------|
| Formel | Cr ^{II} ₂ Cl(PO ₄) | benutzte Programme | SHELXL-97 |
| Kristallsystem | monoklin | | [52], WinGX |
| Raumgruppe | C2/c [Nr. 15] | | [88] |
| Gitterparameter | $a = 13,768(5)\text{\AA}$ | Parameter | 77 |
| (aus Einkristalldaten) | $b = 9,171(3)\text{\AA}$ | Gütefaktoren $R(F)^{a)}$ | 0,041 |
| | $c = 9,094(3)\text{\AA}$ | $wR(F^2)^{b)}$ | 0,102 |
| | $\beta = 130,23(2)^\circ$ | Wichtungsschema | A = 0,0761 |
| Z; μ | 5,820 | | B = 3,8729 |
| V | 876,72(5) | Restelektronendichte / e ⁻ /Å ³ | max = 2,929 |
| Dichte _{rön} | 3,552 g/cm ³ | (nahe bei Cr1-Atom) | min = -1,125 |
| Farbe | blaugrün | Goof | 1,152 |
| Kristallmorphologie | prismatisch | Exti | 0,004161 |
| Kristallgröße | 0,21; 0,13; 0,05 | | |
| Molgewicht | 234,42 | | |
| F(000) | 896 | | |

II. DatensammlungWellenlänge Mo-K α , 0,71073 Å, Graphit-Monochromator, κ -CCD Diffraktometer (Nonius)

| | |
|-----------------------------------|------------------------------------|
| Temperatur [K] | 273(2) |
| Meßbereich $\theta / ^\circ$ | $2.95 < \theta < 34.97$ |
| Absorptionskorrektur | „multi-scans“ |
| Anzahl der Reflexe | |
| gemessen | 15062 [$R_{\text{int}} = 0,068$] |
| unabhängig | 1407 |
| $h_{\text{min}} / h_{\text{max}}$ | -22 / 22 |
| $k_{\text{min}} / k_{\text{max}}$ | -14 / 14 |
| $l_{\text{min}} / l_{\text{max}}$ | -14 / 14 |

a) $R(F) = \sum | |F_o| - |F_c| | / \sum |F_o|$, $F^2 > 2\sigma(F^2)$,b) Wichtungsschema $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (AP)^2 + BP]$, $P = (F_o^2 + 2 F_c^2) / 3$

Auf eine Strukturbeschreibung wird an dieser Stelle verzichtet, da diese bereits in [19] ausführlich diskutiert wurde. Zum Vergleich von strukturellen Merkmalen mit UV/vis-spektroskopischen Beobachtungen wurden die Strukturdaten der vorliegenden Arbeit verwendet (vgl. Kapitel 10.5). Angaben zur Datensammlung und den kristallographischen Daten finden sich in Tabelle 10.3, isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter in Tabelle 10.2 und Tabelle 15.13 im Anhang D.

10.4 Die Kristallstruktur von $\text{Cr}^{\text{II}}_6\text{FI}_2(\text{PO}_4)_3$

Für eine Einkristallstrukturanalyse von $\text{Cr}^{\text{II}}_6\text{FI}_2(\text{PO}_4)_3$ wurden geeignete, türkisfarbene Einkristalle unter einem Polarisationsmikroskop ausgesucht und auf einer Glaskapillare montiert. Die Datensammlung zur Einkristallstrukturanalyse von $\text{Cr}^{\text{II}}_6\text{FI}_2(\text{PO}_4)_3$ erfolgte an einem κ -CCD Diffraktometer (Fa. Enraf-Nonius). Für die Substanz wurden im Winkelbereich von $2,91^\circ \leq \theta \leq 33,142^\circ$ (62631, davon 2701 symmetrieunabhängige Reflexe) gemessen.

Für $\text{Cr}^{\text{II}}_6\text{FI}_2(\text{PO}_4)_3$ wurde auf Basis der systematischen Auslöschungen und der Intensitätsverteilung die orthorhombische Raumgruppe *Pnab* (Nr. 60) abgeleitet. Mittels Direkter Methoden mit dem Programm SHELXS [52] im Programmpaket WinGX [88] konnten die Metall- und Phosphorpositionen bestimmt werden. In der anschließenden Strukturverfeinerung mit SHELXL [36] wurden die Sauerstofflagen über sukzessive Δ -Fouriersynthesen lokalisiert. Nach Verfeinerung des Strukturmodells und einer Absorptionskorrektur über „multi-scans“ konnte die Struktur auf einen *R*-Wert von 3,3 % verfeinert werden. Die maximale Restelektronendichte beträgt $2,6 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ und ist in der Nähe eines Iodatoms lokalisiert.

Weitere Angaben zur Datensammlung und den kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 10.4. Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter sind in Tabelle 10.5 aufgeführt. Für anisotrope Auslenkungsparameter vergleiche Anhang D, Tabelle 15.13

Zur Bestimmung der Gitterparameter von $\text{Cr}^{\text{II}}_6\text{FI}_2(\text{PO}_4)_3$ wurde ein Pulverdiffraktogramm der Substanz wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, ausgelesen und korrigiert. Nach der Strukturlösung aus Einkristalldaten wurden mit dem Programm Lazy Pulverix unter WinGX [88] ein Strichdiagramm simuliert (Diffraktogramm und Simulation siehe Abbildung 10.2). Die Indizierung des Diffraktogramms wurde anschließend zur Berechnung der Gitterkonstanten mit SOS2 übernommen. Für das Fluorid-iodid-phosphat wurden die Werte $a = 9,0212(8) \text{ \AA}$, $b = 9,052(1) \text{ \AA}$, $c = 17,533(1) \text{ \AA}$ und $V = 1431,8(2) \text{ \AA}^3$ bestimmt. In der Tabelle 14.13 im Anhang D sind die Ergebnisse der Indizierung aufgeführt. Die Indizierung des Guinierdiagramms wurde durch die Überlagerung vieler Reflexe behindert. Das simulierte Diffraktogramm enthält im Bereich von $0 \leq 4\theta \leq 135$ insgesamt 370 mögliche Reflexe, hiervon wurden 40 gut aufgelöste und damit eindeutig identifizierbare Reflexe zur Bestimmung der Gitterkonstanten verwendet (vgl. Tabelle 14.13, Anhang D). Alle Reflexe mit $I_{\text{beob.}} > 18$ ($I_{\text{max}} = 1000$) wurden beobachtet.

Tabelle 10.4 Cr^{II}₆FI₂(PO₄)₃. Kristallographische Daten, Angaben zur Datensammlung sowie zur Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstruktur.

| I. Kristallographische Daten | | III. Verfeinerung | |
|---|---|---|--------------|
| Formel | Cr ^{II} ₆ FI ₂ (PO ₄) ₃ | benutzte Programme | SHELXL-97 |
| Kristallsystem | orthorhombisch | | [52], WinGX |
| Raumgruppe | <i>Pnab</i> [Nr. 60] | | [88] |
| Gitterparameter | $a = 9,0272(2)\text{Å}$ | Parameter | 112 |
| (aus Einkristalldaten) | $b = 9,0678(7)\text{Å}$ | Gütefaktoren $R(F)^{a)}$ | 0,033 |
| | $c = 17,544(4)\text{Å}$ | $wR(F^2)^{b)}$ | 0,082 |
| Z; μ | 4; 5,633 | Wichtungsschema | A = 0,0375 |
| V | 1436,1(3)Å ³ | | B = 5,3236 |
| Dichte _{rön} | 2,393 g/cm ³ | Restelektronendichte / e ⁻ /Å ³ | max = 2,599 |
| Farbe | blaugrün | | min = -1,474 |
| Kristallmorphologie | prismatisch | Goof | 1,231 |
| Kristallgröße | 0,3·0,199·0,035 | Exti | 0,006218 |
| Molgewicht | 869,7 g/mol | | |
| F(000) | 942 | | |
| II. Datensammlung | | | |
| Wellenlänge Mo-K α , 0,71073 Å, Graphit-Monochromator, κ -CCD Diffraktometer (Nonius) | | | |
| Temperatur / K | 273(2) | | |
| Meßbereich $\theta / ^\circ$ | $2,91 \leq \theta \leq 33,142$ | | |
| Absorptionskorrektur | multi-scans | | |
| Anzahl der Reflexe | | | |
| gemessen | 62631 [$R_{\text{int}} = 0,0817$] | | |
| unabhängig | 2701 | | |
| $h_{\text{min}} / h_{\text{max}}$ | -13 / 13 | | |
| $k_{\text{min}} / k_{\text{max}}$ | -13 / 13 | | |
| $l_{\text{min}} / l_{\text{max}}$ | -26 / 26 | | |

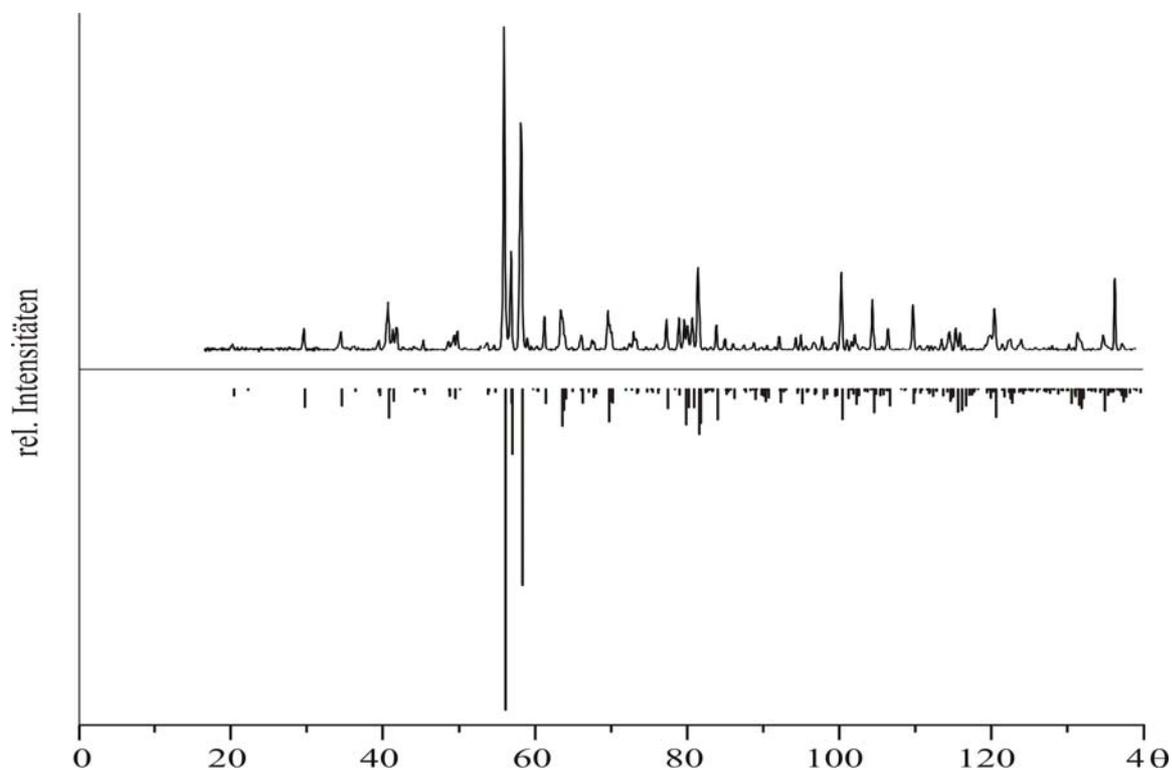
^{a)} $R(F) = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$, $F^2 > 2\sigma(F^2)$,

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

Tabelle 10.5 $\text{Cr}^{\text{II}}_6\text{F}_2(\text{PO}_4)_3$ Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter.

| Atom | Position | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | $U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]^{\text{a}}$ |
|------|------------|-------------|-------------|------------|---|
| Cr1 | 8 <i>d</i> | 0,21174(5) | 0,24840(5) | 0,70244(3) | 0,0060(1) |
| Cr2 | 8 <i>d</i> | -0,07213(6) | 0,54353(6) | 0,60087(3) | 0,0112(1) |
| Cr3 | 8 <i>d</i> | -0,01330(6) | -0,00681(5) | 0,58759(3) | 0,0103(1) |
| I1 | 8 <i>d</i> | 0,21991(2) | 0,73636(2) | 0,61349(1) | 0,01534(8) |
| F1 | 4 <i>b</i> | 0 | 1/2 | 1/2 | 0,0220(6) |
| P1 | 8 <i>d</i> | -0,03374(7) | -0,00561(7) | 0,74189(4) | 0,0047(1) |
| P2 | 4 <i>c</i> | 1/4 | 0,2052(1) | 1/2 | 0,0052(2) |
| O1 | 8 <i>d</i> | 0,2310(2) | 0,2989(2) | 0,4285(1) | 0,0092(3) |
| O2 | 8 <i>d</i> | 0,0653(2) | 0,0846(2) | 0,6866(1) | 0,0082(3) |
| O3 | 8 <i>d</i> | 0,3677(2) | 0,4064(2) | 0,7085(1) | 0,0089(4) |
| O4 | 8 <i>d</i> | 0,3775(2) | 0,0972(2) | 0,6834(1) | 0,0081(3) |
| O5 | 8 <i>d</i> | 0,0504(2) | 0,4053(2) | 0,6985(1) | 0,0096(4) |
| O6 | 8 <i>d</i> | 0,1111(2) | 0,1016(2) | 0,5069(1) | 0,0097(4) |

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

**Abbildung 10.2** $\text{Cr}^{\text{II}}_6\text{F}_2(\text{PO}_4)_3$. Guinieraufnahme ($\text{Cu-K}\alpha_1$) eines Pulvers von ausgesuchten Kristallen (oben); simuliertes Pulverdiffraktogramm (unten).

Beschreibung der Kristallstruktur

$\text{Cr}^{\text{II}}_6\text{FI}_2(\text{PO}_4)_3$ kristallisiert in einer komplexen Netzwerkstruktur mit drei kristallographisch unabhängigen Lagen für Cr^{2+} . Diese weisen sehr unterschiedliche Koordinationssphären auf. Cr1 ist von fünf Sauerstoffatomen mit Abständen $d(\text{Cr1-O})$ zwischen 2,01 Å und 2,40 Å und einem Iodatome ($d(\text{Cr1-I}) = 3,23$ Å) verzerrt oktaedrisch umgeben. Atome der Lage Cr2 sind durch ein Fluoratom ($d(\text{Cr2-F}) = 1,93$ Å), drei Sauerstoffatome ($2,02$ Å $\leq d(\text{Cr2-O}) \leq 2,39$ Å) und zwei Iodatome ($3,16$ Å $\leq d(\text{Cr2-I}) \leq 3,17$ Å) koordiniert. Die Lage Cr3 ist quadratisch planar von Sauerstoffatomen ($2,05$ Å $\leq d(\text{Cr2-O}_{\text{eq}}) \leq 2,12$ Å) umgeben. Auf den axialen Positionen sind zudem Iodatome lokalisiert (zum Vergleich der Bindungsabstände siehe Tabelle 10.6 und Abbildung 10.3 D).

Die Oktaeder $[\text{Cr1O}_5\text{I}]$ sind in einer Schicht parallel zur ab -Ebene jeweils spiegelverkehrt zueinander angeordnet (Abbildung 10.3 b)). Sie sind über Einheiten $[\text{PO}_4]$ miteinander verbunden (Abbildung 10.3 c)). In den angrenzenden Schichten sind die Polyeder $[\text{Cr}_2\text{O}_3\text{FI}_2]$ und $[\text{Cr}_3\text{O}_4\text{I}_2]$ lokalisiert. Die Oktaeder $[\text{Cr}_2\text{O}_3\text{FI}_2]$ wie auch die Einheiten $[\text{Cr}_3\text{O}_4\text{I}_2]$ bilden über Ecken verknüpfte „zickzack“ Ketten parallel zur a -Achse. Diese sind so übereinander gestapelt, dass auf einer Kette aus Oktaedern $[\text{Cr}_3\text{O}_4\text{I}_2]$ eine aus Einheiten $[\text{Cr}_2\text{O}_3\text{FI}_2]$ folgt. Dabei kommen die Polyederspitzen aufeinander zu liegen. (vgl. Abbildung 10.3 b)). Die aus Koordinationpolyedern um Chrom(II) bestehenden Schichten sind entlang der c -Achse gesapelt. Die Stapelfolge ist B A A B' A' A' B. Dabei bezeichnet B die Schicht mit Atomen Cr1 und A jene mit den Atomen Cr2 und Cr3.

In den Lücken des Netzwerkes aus Polyedern um die Kationen Cr^{2+} sind die Tetraeder $[\text{PO}_4]$ der Lagen P1 und P2 lokalisiert (vgl. Abbildung 10.3 C)). Dabei ist die Einheit $[\text{P1O}_4]$ jeweils über eine Kante mit den Oktaedern $[\text{Cr}_2\text{O}_3\text{FI}_2]$ und $[\text{Cr}_3\text{O}_4\text{I}_2]$ verbunden (vgl. Abbildung 10.3 c)). Aus diesem sehr ungewöhnlichen Verknüpfungsmuster resultiert eine starke angulare Verzerrung innerhalb des Tetraeders (vgl. Tabelle 10.6). Dabei weichen die Winkel zwischen den Sauerstoffatomen der gemeinsamen Kante der Polyeder besonders stark vom idealen Tetraederwinkel nach unten ab ($\angle(\text{O,P,O}) = 99,7^\circ$). Außerdem sind die Abstände zwischen den Phosphor- und Chromatomen mit $d(\text{Cr2-P1}) = 2,815(1)$ Å und $d(\text{Cr3-P1}) = 2,713(1)$ Å ungewöhnlich kurz. Der zweite Phosphattetraeder ist nur über Ecken mit den Polyedern um Cr^{2+} verbunden und kaum angular verzerrt. Die Abstände $d(\text{P1-O})$ liegen mit $1,52$ Å $\leq d(\text{P1-O}) \leq 1,57$ Å in einem für Phosphatgruppen üblichen Bereich.

Die Iodatome sind pyramidal von fünf Chromatomen mit Abständen $d(\text{I-Cr})$ zwischen 3,164 Å und 3,467 Å. Sie sind in den Schichten A zwischen den Atomen der Lagen Cr2 und Cr3 lokalisiert.

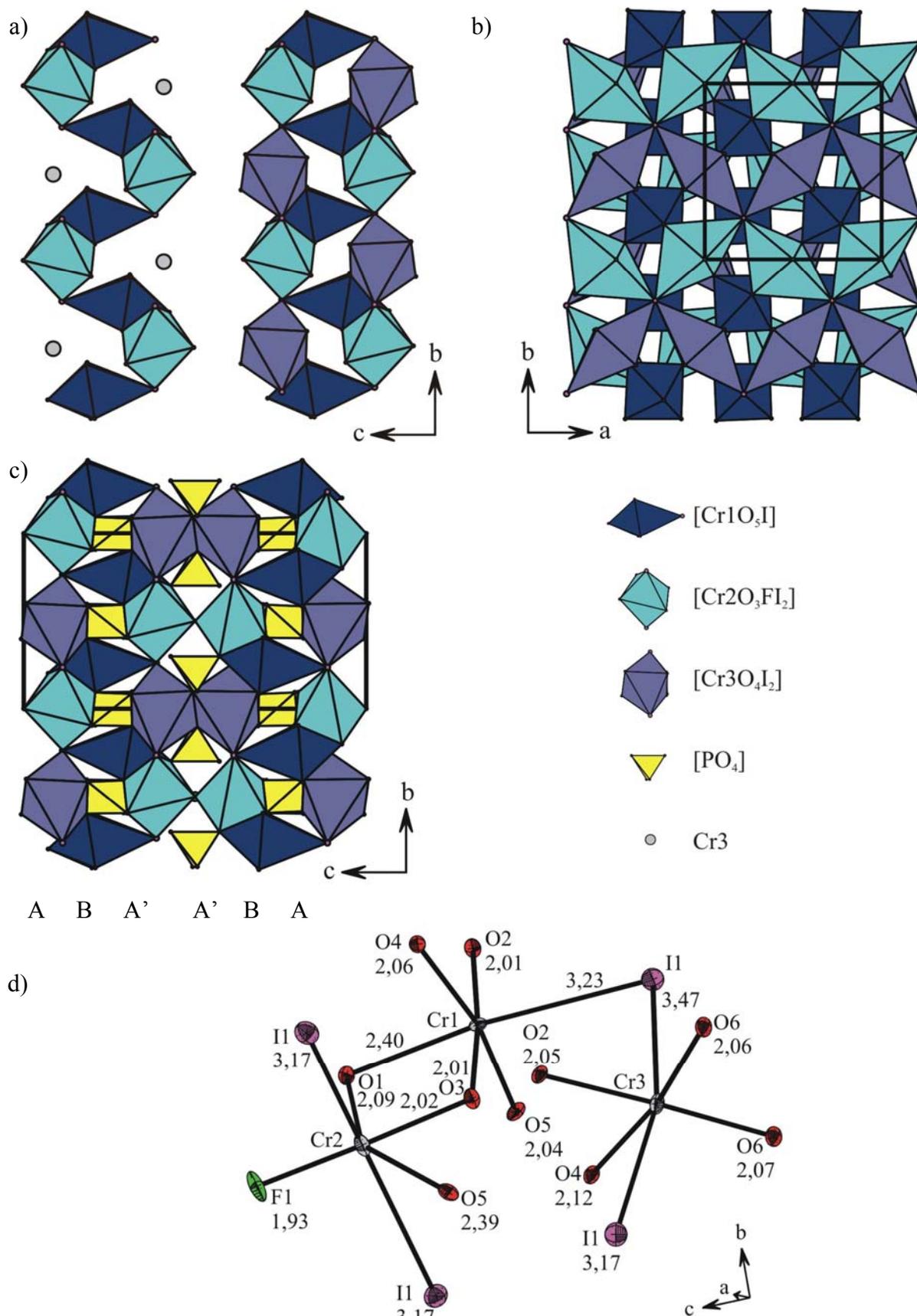


Abbildung 10.3 $Cr^{II}_6FI_2(PO_4)_3$. Projektionen der Kristallstruktur entlang der kristallographischen a -Achse ohne Phosphatgruppen (a), c -Achse (b) und a -Achse (c). ORTEP-Darstellung der Koordinationspolyeder um Cr^{2+} (d), Ellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 97%.

Tabelle 10.6 Cr^{II}₆FI₂(PO₄)₃. Interatomare Abstände / Å und Winkel / ° in den Koordinationspolyedern [CrO₅I], [Cr₂O₃FI₂] und [Cr₃O₄I₂] sowie [PO₄].

| [Cr1O₅I] | | [Cr₂O₃FI₂] | | [Cr₃O₄I₂] | |
|----------------------------|----------|--|-----------|---|----------|
| Cr-O2 ^{xiii} | 2,008(2) | Cr-F5 ^{xviii} | 1,9266(6) | Cr-O2 ^{xvii} | 2,053(2) |
| Cr-O3 ^{xiii} | 2,011(2) | Cr-O3 ⁱⁱ | 2,018(2) | Cr-O6 ^{xx} | 2,057(2) |
| Cr-O5 ^{xiii} | 2,037(2) | Cr-O1 ⁱⁱⁱ | 2,089(2) | Cr-O6 ^v | 2,066(2) |
| Cr-O4 ^{xiii} | 2,056(2) | Cr-O5 ^{xviii} | 2,394(2) | Cr-O4 ^{vi} | 2,115(2) |
| Cr-O1 ^{xiv} | 2,399(2) | Cr-I1 ^x | 3,164(1) | Cr-I1 ^{xxi} | 3,172(1) |
| Cr-I1 ^{xiii} | 3,232(1) | Cr-I1 ^{xviii} | 3,171(1) | Cr-I1 ^{xix} | 3,467(1) |

| [I1Cr₅] | | [P1O₄] | | [P2O₄] | |
|---------------------------|----------|--------------------------|----------|--------------------------|----------|
| I-Cr2 ^{xv} | 3,164(1) | P-O5 ^{vii} | 1,524(2) | P-O1 ⁱ | 1,524(2) |
| I-Cr2 ^{xvi} | 3,171(1) | P-O3 ^{viii} | 1,535(2) | P-O1 | 1,524(2) |
| I-Cr3 ^{xv} | 3,172(1) | P-O4 ^{vi} | 1,544(2) | P-O6 ⁱ | 1,572(2) |
| I-Cr1 ^{xvi} | 3,232(1) | P-O2 ^{xvii} | 1,551(2) | P-O6 | 1,572(2) |
| I-Cr3 ^x | 3,467(1) | | | | |

| [F1Cr₂] | | ∠ (O,P1,O) | | ∠ | |
|---------------------------|-----------|---|----------|------------------------------------|----------|
| F-Cr2 ⁱⁱⁱ | 1,9266(6) | O5 ^{vii} -P-O3 ^{viii} | 102,2(1) | O1 ⁱ -P-O1 | 112,2(2) |
| F-Cr2 ⁱⁱ | 1,9266(6) | O5 ^{vii} -P-O4 ^{vi} | 115,4(1) | O1 ⁱ -P-O6 ⁱ | 107,8(1) |
| | | O3 ^{viii} -P-O4 ^{vi} | 112,9(1) | O1-P-O6 ⁱ | 111,0(1) |
| | | O5 ^{vii} -P-O2 | 114,8(1) | O1 ⁱ -P-O6 | 111,0(1) |
| | | O3 ^{viii} -P-O2 | 112,2(1) | O1-P-O6 | 107,8(1) |
| | | O4 ^{vi} -P-O2 | 99,7(1) | O6 ⁱ -P-O6 | 106,5(2) |

ⁱ 0.5-x, y, 1-z; ⁱⁱ -0.5+x, 1-y, z; ⁱⁱⁱ -x, 1-y, 1-z; ^{iv} x, 0.5+y, 1.5-z; ^v -x, -y, 1-z; ^{vi} -0.5+x, -y, z; ^{vii} x, -0.5+y, 1.5-z; ^{viii} -0.5+x, 0.5-y, 1.5-z; ^{ix} 0.5+x, 0.5-y, 1.5-z; ^x 0.5+x, 1-y, z; ^{xi} 0.5+x, -y, z; ^{xii} x, -1+y, z; ^{xiii} 1-x, 1-y, 1-z; ^{xiv} 0.5+x, 1-y, z; ^{xv} 0.5+x, 1.5-y, 1.5-z; ^{xvi} 1+x, 0.5+y, 1.5-z; ^{xvii} 0.5-x, 0.5+y, -0.5+z; ^{xviii} 1+x, y, z; ^{xix} 1-x, 1.5-y, -0.5+z; ^{xx} 0.5+x, 0.5-y, 0.5-z; ^{xxi} 0.5-x, -0.5+y, -0.5+z.

10.5 UV/vis-Spektren der Chrom(II)-halogenidphosphate

10.5.1 Einleitung

Die Farben von $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Cl}(\text{PO}_4)$ (grün), $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Br}(\text{PO}_4)$ (blau) und $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{I}(\text{PO}_4)$ (türkis) stimmen mit den bisherigen Beobachtungen überein, wonach Oxoverbindungen mit Cr^{2+} in oktaedrischer (4+2)-Koordinatation wie $\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [14], $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [22] und $\text{Cr}_3(\text{B}_7\text{O}_{13})\text{Cl}$ eine hellblaue bis türkise Farbe aufweisen. Die Farben der Phosphathalogenide entsprechen beinahe genau jenen der jeweiligen von SCHMIDT [19] synthetisierten Borathalogenide (Borazite $\text{Cr}_3(\text{B}_7\text{O}_{13})X$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)). Die Strukturen der drei Chrom(II)-halogenid-phosphate sind nicht isotyp zueinander. Das blaue Bromidphosphat und das grüne Iodidphosphat weisen jedoch starke strukturelle Ähnlichkeiten zueinander auf und zeigen vergleichbare Koordinationspolyeder um die Chromatome. Die Koordinatation um Cr^{2+} in $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Cl}(\text{PO}_4)$ ist hingegen deutlich von jenen verschieden. Auch $\text{Cr}^{\text{II}}_6\text{FI}_2(\text{PO}_4)_3$ unterscheidet sich strukturell von den schon bekannten Halogenidphosphaten. Die Koordinationsgeometrien um die Cr^{2+} -Ionen lassen sich grob in vier Gruppen einordnen: A) oktaedrisch (4+2; tetragonale Verzerrung), B) trigonal-bipyramidal oder tetragonal-pyramidal, C) „dachförmig“-pyramidal mit zwei oder mehreren cis-ständigen Liganden und D) quadratisch-planar. Dabei ist das Zentralatom Cr^{2+} im Allgemeinen von vier äquatorialen Liganden annähernd in einer Ebene koordiniert. Diese Ebene wird bei AOM-Betrachtungen als xy -Ebene des „molekularen“ Koordinatensystems für das Koordinationspolyeder betrachtet. Im Folgenden werden Einkristall-UV/vis-Spektren der Halogenidphosphate vorgestellt und mit den pulver-remissionsspektroskopischen Messungen von SCHMIDT verglichen. Auf Grund der strukturellen Ähnlichkeit sollen zunächst die Einkristall-UV/vis-Spektren von $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Br}(\text{PO}_4)$ und $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{I}(\text{PO}_4)$ vergleichend gegenübergestellt und interpretiert werden.

10.5.2 Beschreibung der Spektren

In den polarisierten Einkristall-UV/vis-Spektren von $\text{Cr}_2\text{I}(\text{PO}_4)$ kann eine breite Absorptionsbande mit Schwerpunkt bei $\tilde{\nu}_2 = 13150 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden (vgl. Abbildung 10.4). Die von SCHMIDT an Pulvern aufgenommenen UV/vis-Absorptionsspektren weisen drei aufgelöste Absorptionsbanden auf [19]. Auch in den Einkristallspektren von $\text{Cr}_2\text{I}(\text{PO}_4)$ deuten sich drei Absorptionsbanden an, deren Schwerpunkte in Tabelle 10.7 aufgeführt sind. Unterschiede zwischen Spektren aus pulverremissionsspektroskopischen Messungen und aus Einkristall-UV/vis-spektroskopischen Untersuchungen liegen in der Messtechnik begründet. Zur Aufnahme von polarisierten Einkristall-UV/vis-Spektren werden nur bestimmte Flächen

durchstrahlt. Daher können im Zweifel nicht alle Banden beobachtet werden, wenn diese auf Grund von Polarisierungseffekten nicht angeregt werden. Pulverremissionsspektren hingegen basieren auf einer statistischen Verteilung der möglichen Ausrichtungen der Chromophore zum Lichtstrahl. Somit sollten alle elektronischen Übergänge zu beobachten sein. In $\text{Cr}_2\text{I}(\text{PO}_4)$ sind im Bereich der letzten Absorptionsbande Polarisierungseffekte zu beobachten. Am Kristall von $\text{Cr}_2\text{I}(\text{PO}_4)$ konnte keine Flächenindizierung vorgenommen werden, da der Kristall nach Aufnahme der Spektren verloren ging. Außerdem wird in den Spektren eine Reihe an spinverbotenen Elektronenübergängen beobachtet. Diesselben Übergänge konnten auch in den Spektren bei SCHMIDT beobachtet werden (vgl. Abbildung 10.4, Tabelle 10.8). Eine starke Verbreiterung der spinverbotenen Übergänge im $\text{Cr}_2\text{I}(\text{PO}_4)_2$ weist auf eine Aufspaltung der elektronischen Zustände hin. Bei ca. 23000 cm^{-1} beobachtet man beim Iodidphosphat einen intensitätsstarken Charge-Transfer-Übergang.

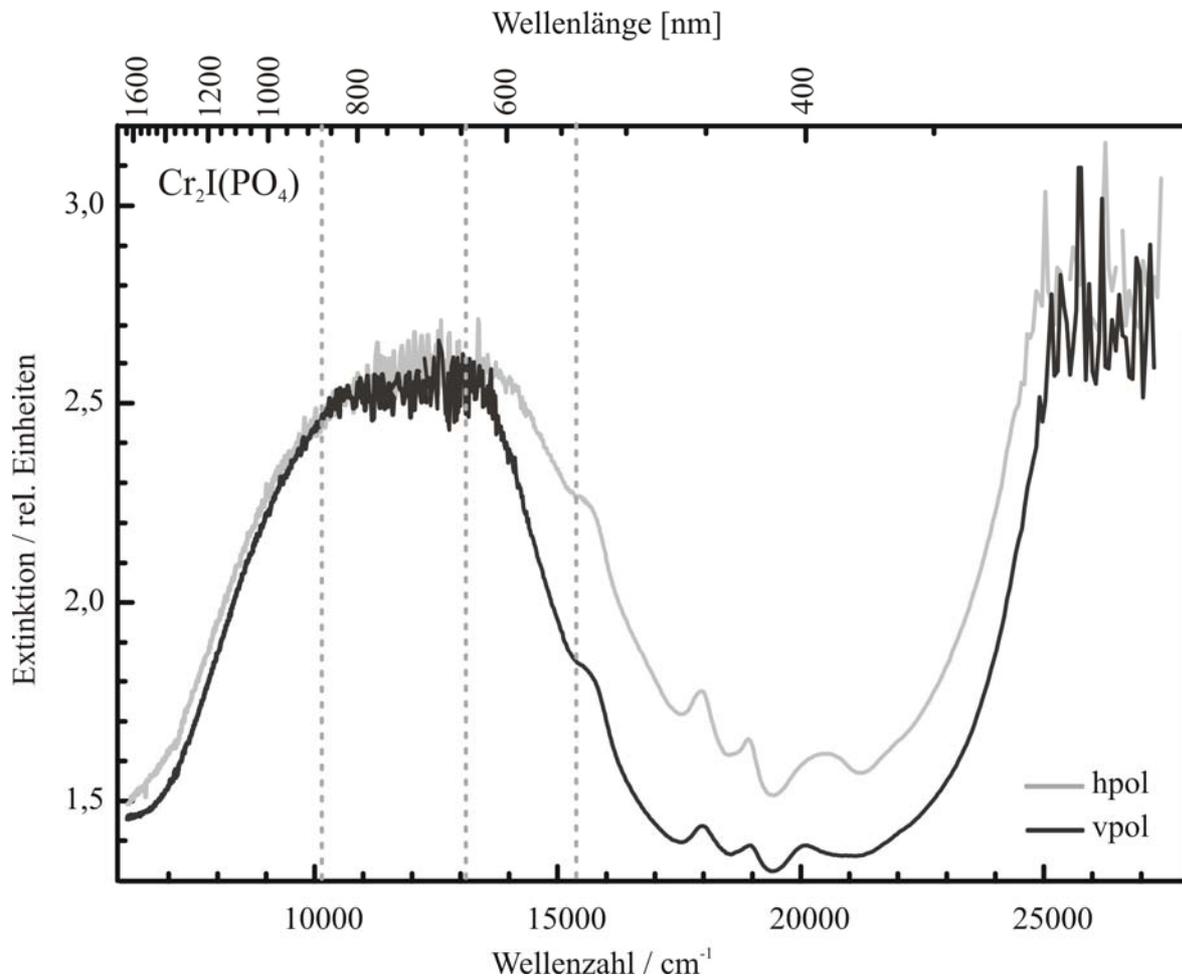


Abbildung 10.4 Polarisiertes Einkristall-UV/vis-Spektrum von $\text{Cr}_2\text{I}(\text{PO}_4)$.

Die Spektren des Bromid-phosphats $\text{Cr}_2\text{Br}(\text{PO}_4)$ weisen ebenfalls eine Hauptabsorptionsbande bei $\tilde{\nu}_2 = 13200 \text{ cm}^{-1}$ auf. Es sind jedoch zwei weitere Absorptionsbanden bei $\tilde{\nu}_1 = 11050 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_3 = 15400 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Diese sind deutlich ausgeprägter als bei $\text{Cr}_2\text{I}(\text{PO}_4)$. Der elektronische Übergang mit der höchsten Energie weist leichte Polarisierungseffekte auf, die von einem sehr ausgeprägten, spinverbotenen Übergang überlagert werden. In den Spektren von SCHMIDT wurden ebenfalls drei Elektronenübergänge bei vergleichbaren Energien beobachtet (vgl. Abbildung 10.5, Tabelle 10.7). Auch bei den Spektren des Bromidphosphats sind eine Reihe von spinverbotenen Elektronenübergängen zu erkennen (Tabelle 10.8). Besonders hervorzuheben ist der Übergang bei $\nu_1 = 16207 \text{ cm}^{-1}$. Dieser weist eine starke Intensität auf und ist nur in einer Polarisationsrichtung zu beobachten. Eine Indizierung des zur Aufnahme der Spektren genutzten Kristalls ergab, dass die durchstrahlte Fläche der kristallographischen (001) Ebene entspricht. Auch in den Spektren von $\text{Cr}_2\text{Br}(\text{PO}_4)$ ist außerdem ein Charge-Transfer-Übergang zu beobachten. Dieser setzt im Gegensatz zum Iodidphosphat erst bei 28000 cm^{-1} ein.

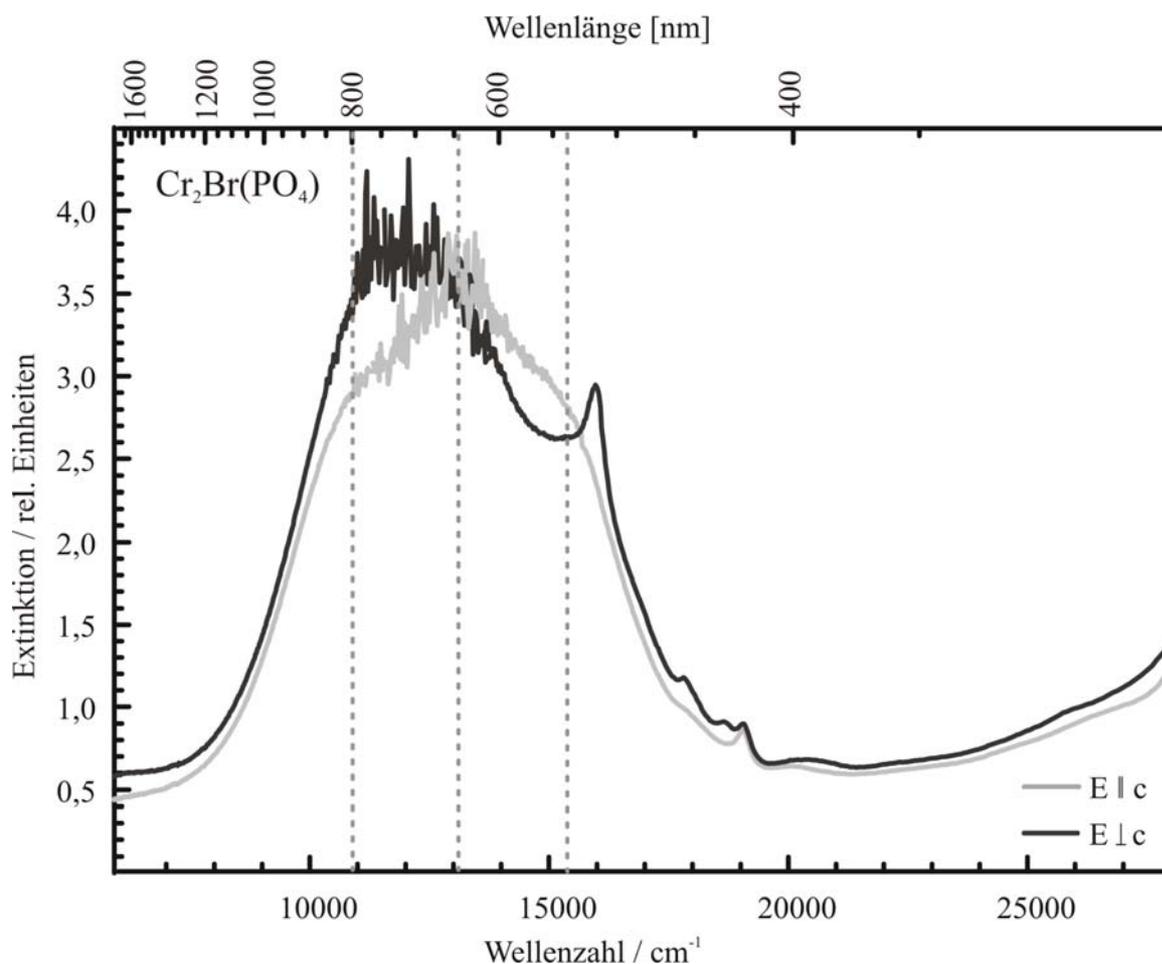


Abbildung 10.5 Polarisiertes Einkristall-UV/vis-Spektrum von $\text{Cr}_2\text{Br}(\text{PO}_4)$.

Bei einem Vergleich der UV/vis-Spektren von $\text{Cr}_2\text{Cl}(\text{PO}_4)$ mit jenen der höheren Homologen fällt zunächst auf, dass die Bandenbreite deutlich geringer ist als bei $\text{Cr}_2\text{I}(\text{PO}_4)$ und $\text{Cr}_2\text{Br}(\text{PO}_4)$. Es werden drei Übergänge bei $\tilde{\nu}_1 = 10000 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_2 = 12800 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_3 = 14700 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet, von denen der niedrigste und der höchste Übergang als Schultern der Hauptabsorptionsbande zu erkennen sind (vgl. Abbildung 10.6, Tabelle 10.7). Außerdem treten im Spektrum zu beiden Seiten der Hauptabsorptionsbanden deutliche Polarisierungseffekte auf. Eine Indizierung der Kristallflächen ergab, dass die durchstrahlte Fläche der kristallographischen (100)-Ebene entspricht. Dabei steht der elektronische Vektor des Lichts einmal senkrecht zur molekularen Achse der Chromophore $[\text{Cr}_3\text{O}_{2,\text{äq}}\text{Cl}_2\text{O}_{2,\text{ax}}]$ (vgl. Abbildung 10.6). Es können ebenfalls eine Reihe an spinverbotenen Elektronenübergängen beobachtet werden (Tabelle 10.8).

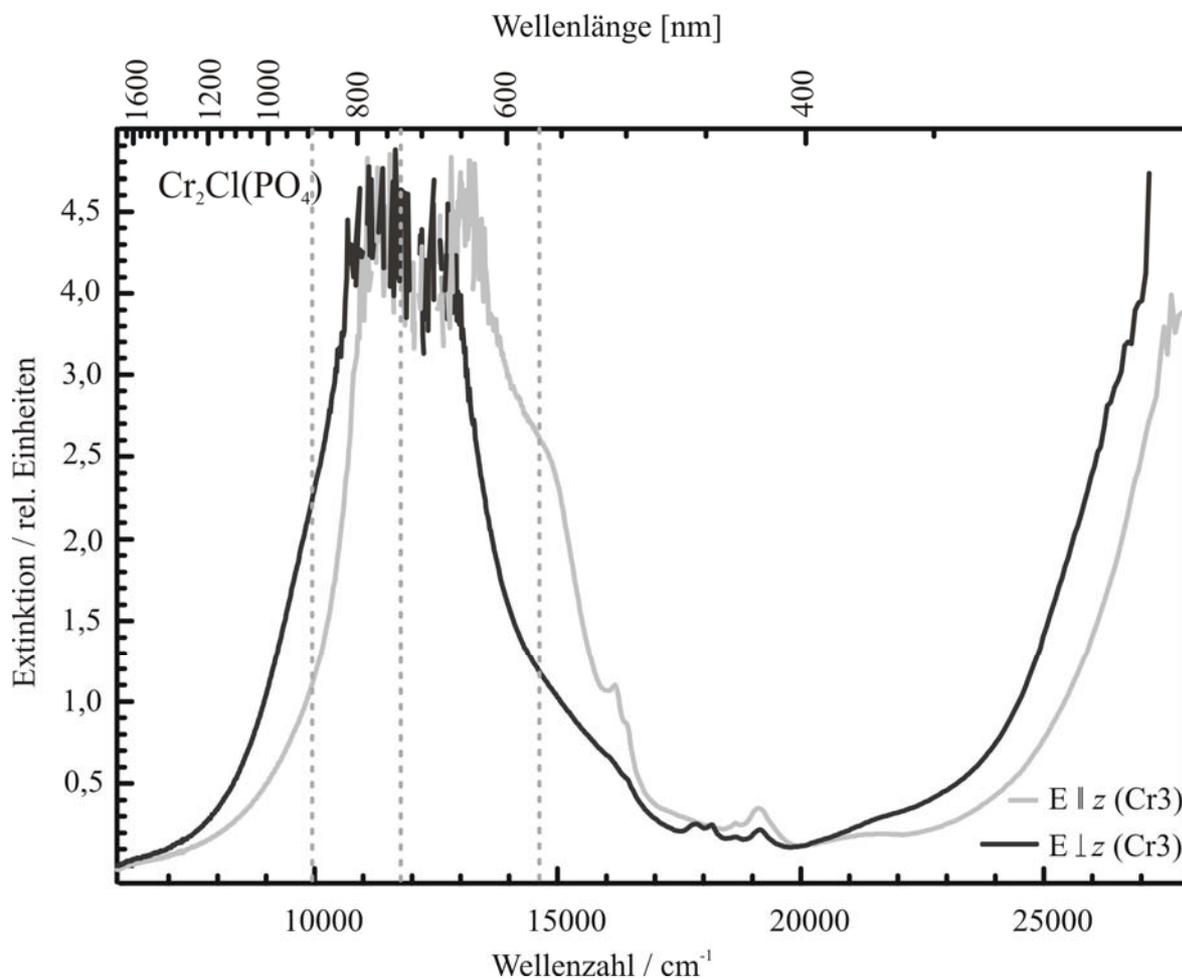


Abbildung 10.6 Polarisiertes Einkristall-UV/vis-Spektrum von $\text{Cr}_2\text{Cl}(\text{PO}_4)$.

Verglichen mit den Spektren der Chrom(II)-Verbindungen, deren Chromophore eine Koordination nur durch Sauerstoffatome aufweisen (Kapitel 7), fallen die von $\text{Cr}_2\text{I}(\text{PO}_4)$ und $\text{Cr}_2\text{Br}(\text{PO}_4)$ durch eine ungewöhnliche Bandenbreite auf. Eine solche wurde auch schon in den UV/vis-Spektren von $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ beobachtet.

Tabelle 10.7 Energie der Absorptionsbanden in den Halogenidphosphaten $\text{Cr}_2\text{X}(\text{PO}_4)$ ($X = \text{Br}, \text{I}$) im Vergleich mit jenen aus Pulverspektren [19] und den Spektren der Borazite $\text{Cr}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [19].

| Verbindung | $\tilde{\nu}_1 / \text{cm}^{-1}$ | $\tilde{\nu}_2 / \text{cm}^{-1}$ | $\tilde{\nu}_3 / \text{cm}^{-1}$ | Literatur |
|---|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------|
| $\text{Cr}_2\text{Cl}(\text{PO}_4)$ | 10000 | 12800 | 14700 | [diese Arbeit] |
| $\text{Cr}_2\text{Br}(\text{PO}_4)$ | 11050 | 13200 | 15400 | [diese Arbeit] |
| | 11300 | 13300 | 16100 | [19] |
| $\text{Cr}_2\text{I}(\text{PO}_4)$ | 10400 | 13150 | 15300 | [diese Arbeit] |
| | 10600 | 13300 | 15900 | [19] |
| $\text{Cr}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ | 11700 | 12800 | 14300 | [19] |
| $\text{Cr}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Br}$ | 11400 | 12100 | 14100 | [19] |
| $\text{Cr}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ | 10300 | 11400 | 14050 | [19] |

Tabelle 10.8 Energie der spinverbotenen Übergänge / cm^{-1} in den Halogenidphosphaten $\text{Cr}_2\text{X}(\text{PO}_4)$ ($X = \text{Br}, \text{I}$) im Vergleich mit jenen aus Pulverspektren [19].

| Verbindung | $\tilde{\nu}_1 / \text{cm}^{-1}$ | $\tilde{\nu}_2 / \text{cm}^{-1}$ | $\tilde{\nu}_3 / \text{cm}^{-1}$ | $\tilde{\nu}_4 / \text{cm}^{-1}$ | $\tilde{\nu}_5 / \text{cm}^{-1}$ | $\tilde{\nu}_6 / \text{cm}^{-1}$ | Literatur |
|-------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------|
| $\text{Cr}_2\text{Cl}(\text{PO}_4)$ | 16207 | 16420 | 17857 | 18181 | 18690 | 19157 | [diese Arbeit] |
| $\text{Cr}_2\text{Br}(\text{PO}_4)$ | 16022 | 16082 | 17852 | 18597 | 18723 | 19123 | [diese Arbeit] |
| | 16050 | | 18000 | | 18850 | 19300 | [19] |
| $\text{Cr}_2\text{I}(\text{PO}_4)$ | 15503 | 17890 | 18553 | 18904 | 20000 | 20576 | [diese Arbeit] |
| | 15550 | 16000 | 18150 | 19000 | 20150 | 20600 | [19] |

10.5.3 Vergleich der farbgebenden Chromophore und allgemeine Überlegungen zur Bindungsstärke

Die Halogenid-phosphate $\text{Cr}_2\text{Br}(\text{PO}_4)$ und $\text{Cr}_2\text{I}(\text{PO}_4)$ sind strukturell eng verwandt und weisen jeweils die verzerrt oktaedrischen Einheiten $[\text{Cr}_1\text{O}_3\text{X}_3]$ und $[\text{Cr}_2\text{O}_5\text{X}_1]$ auf. Ungewöhnlich ist dabei, dass der Polyeder $[\text{Cr}_1\text{O}_3\text{X}_3]$ ein Halogenatom mit relativ kurzem Abstand $d(\text{Cr}-\text{O})$ auf einer Position in der äquatorialen Ebene enthält ($d(\text{Cr}-\text{Br}) = 2,587 \text{ \AA}$, $d(\text{Cr}-\text{I}) = 2,867 \text{ \AA}$). Weitere Halogenidliganden besetzen axiale Positionen mit Abständen im Bereich $2,587 \text{ \AA} \leq d(\text{Cr}-\text{Br}) \leq 3,158 \text{ \AA}$ für das Bromid-phosphat und $2,867 \text{ \AA} \leq d(\text{Cr}-\text{I}) \leq 3,327 \text{ \AA}$ für das Iodid-phosphat (vgl. Tabelle 10.9). Wie Chromophore mit $[4+2]$ -Koordination durch Sauerstoffatome tragen die axialen Halogenidliganden noch signifikant zur Valenzabsättigung des Cr^{2+} bei. Das belegt die Zusammenstellung der partiellen Valenzen in Tabelle 10.9.

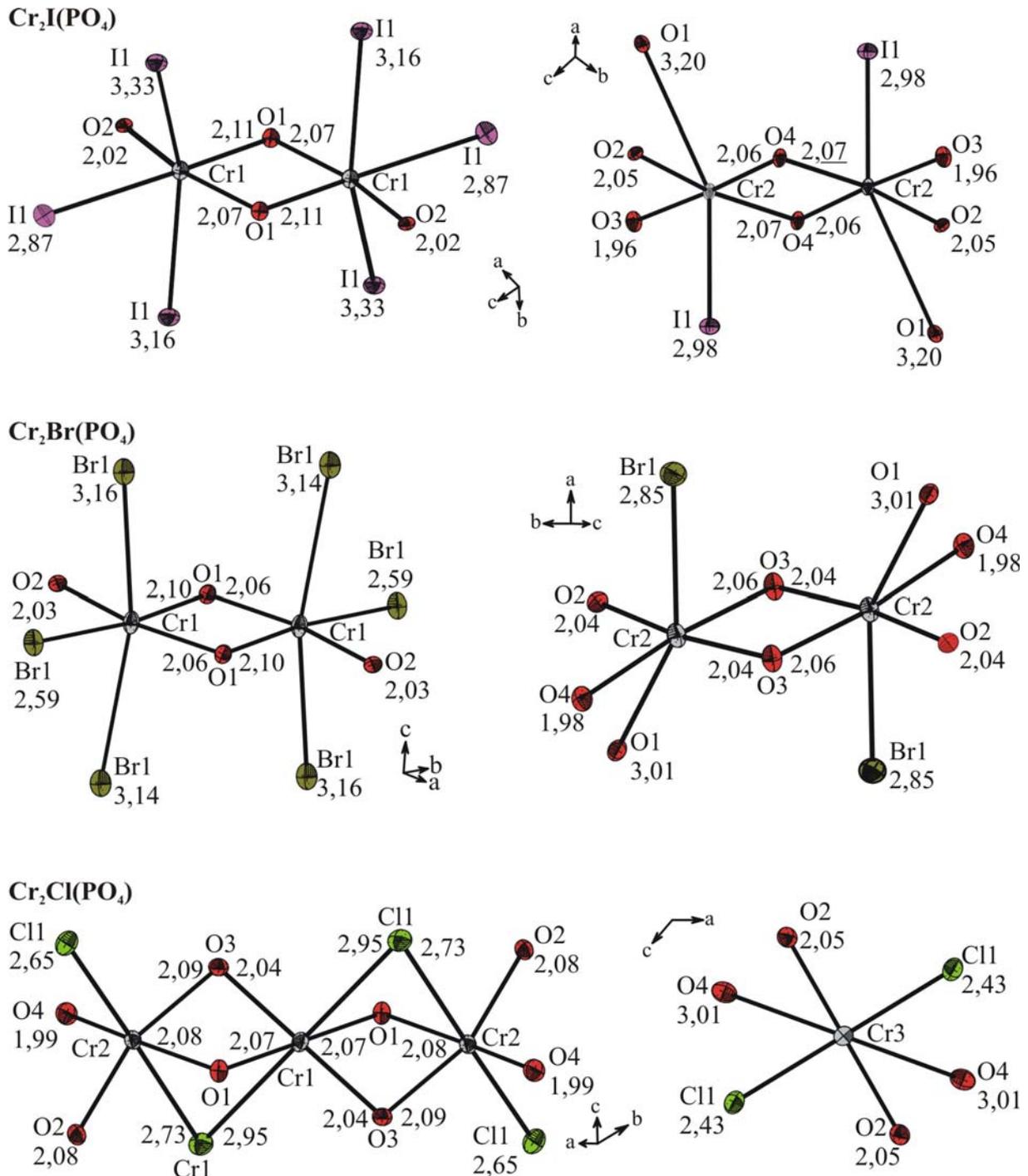


Abbildung 10.7 ORTEP-Darstellung der Chromophore in den Halogenidphosphaten Cr₂X(PO₄) (X = Cl, Br, I) [24]; Ellipsoide mit 99% Wahrscheinlichkeit.

Als Folge sind die äquatorialen Abstände $d(\text{Cr}-\text{O})$ im Mittel 0,05 Å länger als in den Verbindungen mit quadratisch-planar koordiniertem Chrom.

Die Struktur von Cr₂Cl(PO₄) wird aus drei Chromophoren mit jeweils sechs Liganden aufgebaut. Dabei sind zwei der Chromlagen mit einer [4+2]-Koordination versehen, wobei die axialen Liganden Chloridionen sind. Auf Grund der Ähnlichkeit dieser Chromophore sollte auch die durch sie verursachte Aufspaltung vergleichbar sein. Der dritte Chromophor

hingegen unterscheidet sich signifikant von den bisher bekannten Koordinationspolyedern des zweiwertigen Chroms mit Halogenid-Liganden. Statt vier kurzen Bindungen zu Sauerstoffatomen in der äquatorialen Ebene werden zwei dieser durch zwei Chloridionen mit relativ kurzen Abständen $d(\text{Cr-Cl})$ ($< 2,5\text{\AA}$) belegt. Mehr als ein Halogenatom in der äquatorialen Ebene einer [4+2]-Koordination wurde bisher bei keiner Cr^{2+} -Verbindung beobachtet, die gleichzeitig Sauerstoff-Liganden enthält. Zwei weitere Sauerstoffatome mit $d(\text{Cr-O}) = 3,01\text{\AA}$ sind dachförmig auf der gleichen Seite der Grundfläche angeordnet.

Die nach BRESE und O'KEEFFE [64] berechnete Valenzbeiträge in den hier betrachteten Verbindungen sind in ihrer Größenordnung vergleichbar mit jenen der halogenid-freien quarternären Verbindungen des quasi-binären Schnitts $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$. So sollten die in Kapitel 7 vorgestellten Modelle auch für die Chrom(II)-halogenidphosphate gültig sein. Das bedeutet, dass ohne ds-mixing selbst bei sehr schwachen Bindungen zwischen die axialen Liganden und Cr^{2+} kein Überkreuzen des $d(z^2)$ - mit dem $d(zy)$ -Orbital möglich ist. So muss bei AOM-Betrachtungen die Stärke der Bindungen Cr-X mit sinnvollen Werten festgelegt werden. SCHMIDT [19] hat bereits für die Borazite $\text{Cr}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ausführliche Modellrechnungen zur Festsetzung des $e_\sigma(\text{Cr-X})$ -Wertes durchgeführt [19]. Die ermittelten Werte liegen zwischen 600 cm^{-1} für Iodid und 400 cm^{-1} für Chlorid (beide in axialer Position im Chromophor). Dieser Wert entspricht 5-8% der Wechselwirkungsenergie $e_{\sigma,2,00}(\text{Cr-O})$ und liegt damit zwischen 80-85% der Wechselwirkungsenergie $e_\sigma(\text{Cr-O})$, die für ein Sauerstoffatom in gleichem Abstand nach der Proportionalität $e_\sigma(\text{Cr-O}) \sim d(\text{Cr-O})^{-5,0}$ abgeschätzt wurde [62]. Diese Werte sind vergleichsweise gering gewählt. Vergleicht man die partielle Valenz eines Sauerstoffatoms mit einem Abstand $d(\text{Cr-O}) \approx 3,1\text{\AA}$ mit jener eines Halogenids im gleichen Abstand, so ist die des Halogenids 4-5 mal so hoch. Es stellt sich somit die Frage, ob die von SCHMIDT angesetzte Wechselwirkungsenergie $e_\sigma(\text{Cr-O})$ für die axialen Halogenidliganden nicht zu niedrig gewählt wurde. Daher sollen im Rahmen von AOM-Rechnungen die Bindungsenergien der axialen Halogenid-Liganden einmal mit sehr geringen Werten und ein anderes Mal mit Werten entsprechend der partiellen Valenzen belegt werden (vgl. Abschnitt 10.5.4)

Die Chromophore in den Halogenidphosphaten enthalten im Unterschied zu den Boraziten neben auf axialer Position lokalisierten Halogenidliganden auch noch solche in äquatorialer Position. Diese tragen zu der Valenzsumme ca. 75-85% der Einzelvalenz eines Sauerstoffatoms in äquatorialer Position mit $d(\text{Cr-O}) = 2,0\text{\AA}$ bei. Daher werden bei den nachfolgenden Modellrechnungen die Energien $e_\sigma(\text{Cr-X}_{\text{äq}})$ mit 75-85% des Wertes angenommen, der für $e_\sigma(\text{Cr-O}_{\text{äq}})$ in gleichem Abstand gelten würde. Diese Vorgehensweise

erscheint zudem sinnvoll bei einem Vergleich der für die Komplexe $[\text{CrCl}_6]^{4-}$ und $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ beobachteten Ligandenfeldaufspaltungen. Die für den Chlorokomplex berichteten Werte von $\Delta([\text{CrCl}_6]^{4-}) \approx 12000 \text{ cm}^{-1}$ liegen nur geringfügig unter jenen für den Aquokomplex ($\Delta([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}) \approx 13000 \text{ cm}^{-1}$) [185].

Die Konfigurationswechselwirkung ds-mixing wurde bei SCHMIDT nicht berücksichtigt, da sowohl eine Verringerung von $e_\sigma(\text{Cr}-X)$ als auch das Einführen von ds-mixing eine Anhebung der Übergangsenergie $B_{1g} \rightarrow A_{1g}$ ($d(z^2)$ wird abgesenkt) bewirkt. In dieser Arbeit sollen jedoch auch Vergleichsrechnungen unter Berücksichtigung von ds-mixing durchgeführt werden (vgl. Kapitel 10.5.4).

Im Vergleich mit den Boraziten sind die äquatorialen Sauerstoffabstände $d(\text{Cr}-\text{O}_{\text{äq}})$ der Halogenid-phosphate im Mittel deutlich kürzer. Daraus resultieren größere Wechselwirkungsenergien $e_\sigma(\text{Cr}-\text{O})$ und somit eine Verschiebung der Übergänge zu höheren Wellenzahlen. Bei den Halogenidphosphaten liegt ein stärkeres Ligandenfeld vor. Die experimentellen Daten stimmen mit diesen Überlegungen überein (vgl. Tabelle 8.9).

Tabelle 10.9 Bindungslängen / Å und -stärken nach [64] für $\text{Cr}_2X(\text{PO}_4)$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [24].

| | Cr₂Br(PO₄) | | | | Cr₂I(PO₄) | | | |
|--|---|---------------------|----------|---------------------|--|---------------------|----------|---------------------|
| | d(Cr1-O) | $\nu(\text{Cr1-O})$ | d(Cr2-O) | $\nu(\text{Cr2-O})$ | d(Cr1-O) | $\nu(\text{Cr1-O})$ | d(Cr2-O) | $\nu(\text{Cr2-O})$ |
| O1 | 2,055 | 0,42 | 3,007 | 0,03 | 2,069 | 0,40 | 3,202 | 0,02 |
| | 2,096 | 0,37 | | | 2,105 | 0,36 | | |
| O2 | 2,027 | 0,45 | 2,043 | 0,43 | 2,020 | 0,46 | 2,046 | 0,43 |
| O3 | | | 2,041 | 0,43 | | | 2,063 | 0,41 |
| | | | 2,061 | 0,41 | | | 2,069 | 0,40 |
| O4 | | | 1,979 | 0,51 | | | 1,959 | 0,54 |
| X | 2,587 | 0,41 | 2,847 | 0,20 | 2,867 | 0,32 | 2,98 | 0,24 |
| | 3,139 | 0,09 | | | 3,159 | 0,15 | | |
| | 3,158 | 0,09 | | | 3,327 | 0,10 | | |
| $\sum \nu_{ij}$ | | 1,83 | | 2,01 | | 1,79 | | 2,04 |
| Cr₂Cl(PO₄) (aus eigenen Strukturdaten, vgl. Abschnitt 10.3) | | | | | | | | |
| | d(Cr1-O) | $\nu(\text{Cr1-O})$ | d(Cr2-O) | $\nu(\text{Cr2-O})$ | d(Cr3-O) | $\nu(\text{Cr3-O})$ | | |
| O1 | 2,066 | 0,40 | 2,076 | 0,39 | | | | |
| | 2,066 | 0,40 | | | | | | |
| O2 | | | 1,986 | 0,50 | 2,054 | 0,42 | | |
| | | | 2,076 | 0,39 | 2,054 | 0,42 | | |
| O3 | 2,043 | 0,43 | 2,088 | 0,38 | | | | |
| | 2,043 | 0,43 | | | | | | |
| O4 | | | | | 3,005 | 0,03 | | |
| | | | | | 3,005 | 0,03 | | |
| Cl | 2,952 | 0,1 | 2,649 | 0,22 | 2,425 | 0,40 | | |
| | 2,952 | 0,1 | 2,731 | 0,18 | 2,425 | 0,40 | | |
| $\sum \nu_{ij}$ | | 1,86 | | 2,06 | | 1,70 | | |

a) $\nu_{ij} = e^{-\frac{R_{ij}-d_{ij}}{b}}$ mit $b = 0,37$ und dem Bindungswalenz-Parameter $R_{\text{Cr-O}} = 1,73$, $R_{\text{Cr-Cl}} = 2,10$, $R_{\text{Cr-Br}} = 2,26$, $R_{\text{Cr-I}} = 2,45$.

10.5.4 Modellierungen der Spektren mit dem Programm CAMMAG

Die Berechnung der Elektronenübergänge für die Chrom(II)-halogenidphosphate erfolgt in Anlehnung an die bereits in Kapitel 7 durchgeführten Modellrechnungen zu den Strontiumchrom(II)-orthophosphaten. Zur Verringerung der Parameterzahl ist es sinnvoll [62], die π -Wechselwirkungsanteile isotrop mit $e_\pi = 0,25 \cdot e_\sigma$ festzulegen. Desweiteren werden die Racah-Parameter B und C sowie die Spinbahnkopplungskonstante mit Werten wie in den Abschnitten 7.5 und 8.9 belegt ($B = 664 \text{ cm}^{-1}$, $C = 2721 \text{ cm}^{-1}$ sowie $\zeta = 184 \text{ cm}^{-1}$). Die Energien $e_\sigma(\text{Cr-O})$ als Funktion von $d(\text{Cr-O})$ je Chromophor werden wiederum über die Proportionalität $e_\sigma(\text{Cr}^{\text{II}}-\text{O}) = e_{\sigma 2,00}(\text{Cr}^{\text{II}}-\text{O}) \cdot (d(\text{Cr}^{\text{II}}-\text{O})^{-5,0}/2,00^{-5})$ mit $e_{\sigma 2,00}(\text{Cr}^{\text{II}}-\text{O}) = 7500 \text{ cm}^{-1}$ festgelegt [62]. Als Bezugswert für die Wechselwirkungsenergie bei $d(\text{Cr-O}) = 2,00 \text{ \AA}$ wird $e_\sigma = 7500 \text{ cm}^{-1}$ angenommen. Dieser Wert hat sich bereits für $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$ und $\alpha\text{-Ba}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ als sinnvoll erwiesen. Die Energien für die Bindungen Cr-X_{ax} werden in einem ersten Rechendurchgang mit 80 % der für äquivalente Abstände $d(\text{Cr-O})$ über d^{-5} -Proportionalität berechneten Werte angenommen. Die äquatorialen Halogenidliganden werden je nach Abstand $d(\text{Cr-X})$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mit 0,8 Anteilen der über die Proportionalität $e_\sigma(\text{Cr}^{\text{II}}-\text{O}) = e_{\sigma 2,00}(\text{Cr}^{\text{II}}-\text{O}) \cdot (d(\text{Cr}^{\text{II}}-\text{O})^{-5,0}/2,00^{-5})$ mit $e_{\sigma 2,00}(\text{Cr}^{\text{II}}-\text{O}) = 7500 \text{ cm}^{-1}$ berechneten Energie gewichtet. In einem zweiten Rechendurchgang wird den axialen Halogenidliganden eine ihrer Valenz entsprechende Gewichtung zugeteilt (d.h.: $e_\sigma(X) = v_{ij}(\text{Cr-X})/v_{ij}(\text{Cr-O})$ mit $d(\text{Cr-O}) = 2,00 \text{ \AA}$). In einer dritten Rechnung wird für beide beschriebenen Modelle ds-mixing mit $e_{\text{ds}} = 0,25 \cdot e_\sigma(\text{Cr-O/X})$ einbezogen.

Die Berücksichtigung von ds-mixing Anteilen bei gleichzeitig sehr geringen Energiewerten für die axialen Liagenden (Rechendurchgang 3.1) führte zu einer so starken Anhebung der Übergangsenergien, dass der Wert $e_\sigma(\text{Cr-O})$ für $d(\text{Cr-O}) = 2,00 \text{ \AA}$ auf 7250 cm^{-1} herabgesetzt werden musste. Im Rechendurchgang 3.2 (Tabelle 10.10) ist dies für den Polyeder $[\text{CrO}_3\text{X}_3]$ nicht nötig. Zunächst werden die Ergebnisse der Rechnungen für die Verbindungen $\text{Cr}_2\text{Br}(\text{PO}_4)$ und $\text{Cr}_2\text{I}(\text{PO}_4)$ vergleichend gegenübergestellt. Die Eingabe-Files der drei Rechendurchgänge für den ersten Chromophor von $\text{Cr}_2\text{Br}(\text{PO}_4)$ sind beispielhaft in Anhang E aufgeführt. AOM-Parameter für die längsten Abstände $d(\text{Cr-O})$ und die Halogenidliganden befinden sich in Tabelle 10.10.

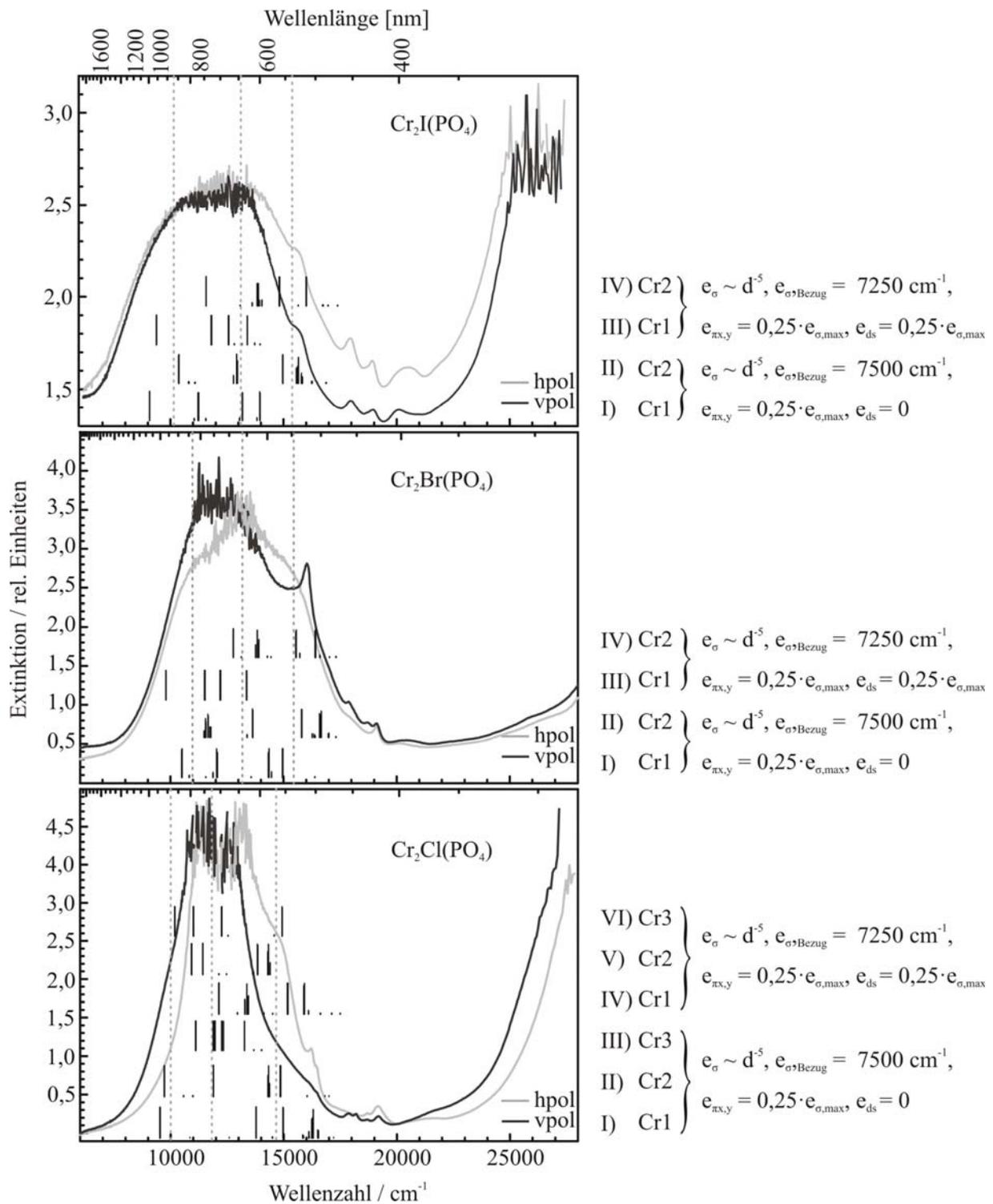


Abbildung 10.8 Einkristall-UV/vis-Spektren der Verbindungen Cr₂X(PO₄) (X = Cl, Br, I). Die schwarzen Linien repräsentieren die nach dem AO-Modell mit dem Programm CAMMAG berechneten Übergänge. Die AOM-Parameter entsprechen jenen der Rechendurchgänge 1 und 3.1, Tabelle 10.10.

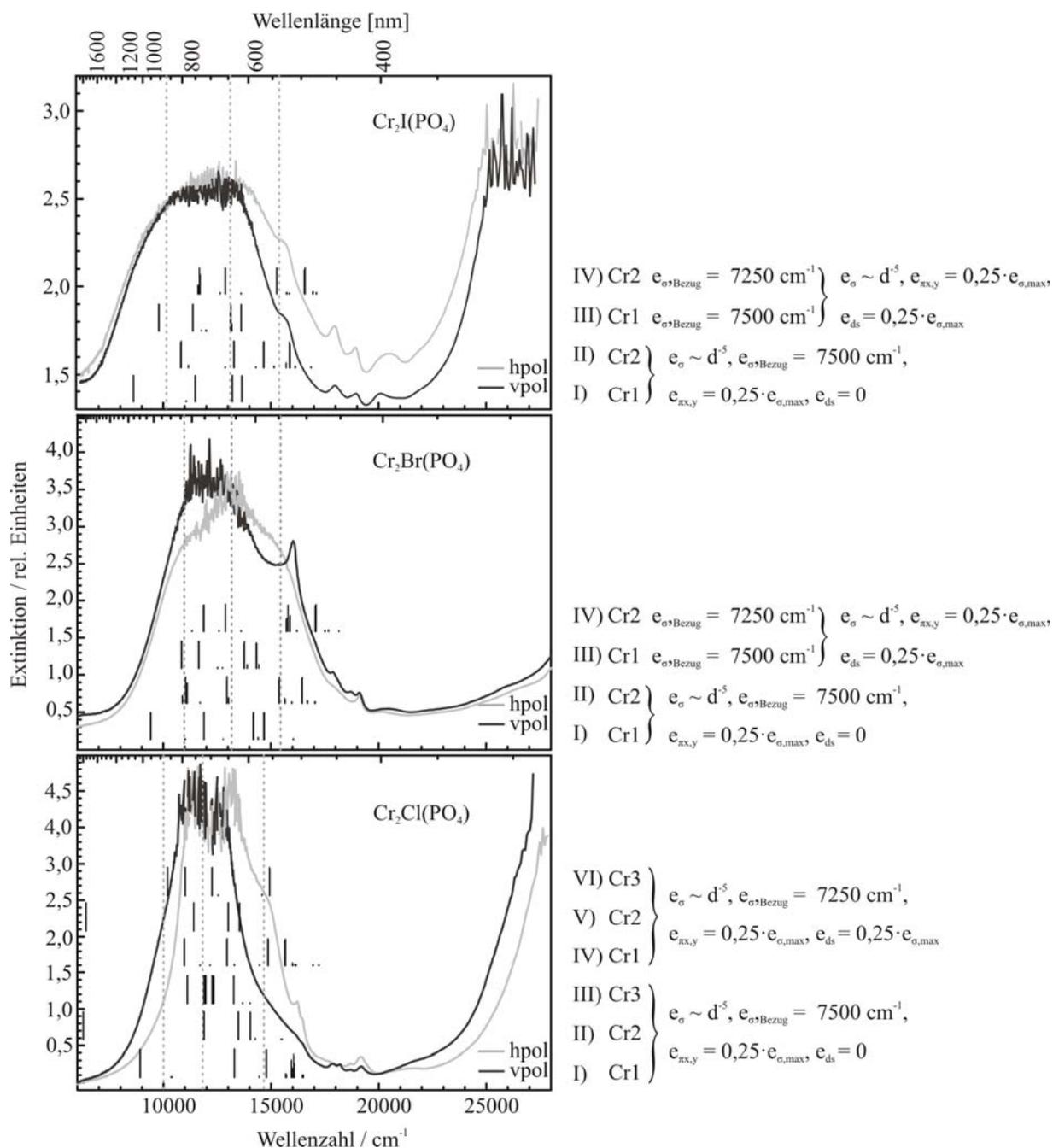


Abbildung 10.9 Einkristall-UV/vis-Spektren der Verbindungen Cr₂X(PO₄) (X = Cl, Br, I). Die schwarzen Linien repräsentieren die nach dem AO-Modell mit dem Programm CAMMAG berechneten Übergänge. Die AOM-Parameter entsprechen jenen der Rechendurchgänge 2 und 3.2, Tabelle 10.10.

Für beide gewählten Modelle der AOM-Betrachtungen lassen sich die Spektren hinreichend gut anpassen (vgl. Abbildung 10.8 und Abbildung 10.9). Wie nach den Modellrechnungen in Kapitel 7.4 zu erwarten war, ist der Einfluss einer Erniedrigung der Bindungsenergien der axialen Liganden auf den Übergang B_{1g} → A_{1g} am größten. Es bleibt jedoch jeweils der niedrigste Übergang, wenn die Konfigurationswechselwirkung ds-mixing nicht berücksichtigt wird. Bezieht man ds-mixing mit $e_{ds} = 0,25 \cdot e_{\sigma}(\text{Cr-O/X})$ ein, so findet bei niedrigen Bindungsanteilen für die axialen Liganden wie erwartet ein Überkreuzen des $d(z^2)$ mit dem

$d(xy)$ für beide Chromophore der Phosphate $\text{Cr}_2\text{X}(\text{PO}_4)$ ($X = \text{Br}, \text{I}$) statt. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da für Werte $e_\sigma(\text{Cr}-\text{O}_{\text{ax}}) < 1250 \text{ cm}^{-1}$ für die axialen Liganden (entspricht einem nach der d^5 -Proportionalität berechneten Wert für Abstände $d(\text{Cr}-\text{O}) = 2,8 \text{ \AA}$, vgl. Modellrechnung in Kapitel 7.4 [62]) unter gleichzeitigem Einfluss von ds -mixing ebenfalls ein Überkreuzen zu beobachten ist. Bei Festlegung vergleichsweise starker Bindungsanteile in Modell 2 hingegen wird kein Absinken des ${}^5\text{A}_{1g}$ - unter den ${}^5\text{B}_{2g}$ -Term (die Energie des $d(z^2)$ -Orbitals sinkt unter jene von $d(xy)$) festgestellt. Diese Beobachtung ist ebenfalls mit den Ergebnissen aus den Modellrechnungen konsistent, da die Wechselwirkungsenergien für die axialen Liganden oberhalb der Grenze von $e_\sigma(\text{Cr}-\text{O}_{\text{ax}}) = 1250 \text{ cm}^{-1}$ liegen (vgl. Tabelle 10.11). Für $\text{Cr}_2\text{Cl}(\text{PO}_4)$ wurden ebenfalls drei Rechendurchgänge mit äquivalenter Parametrisierung durchgeführt. Auch für das Chloridphosphat ist sowohl mit als auch ohne ds -mixing eine vergleichbar gute Anpassung zu erreichen. Im Unterschied zu den Chromophoren in $\text{Cr}_2\text{Br}(\text{PO}_4)$ und $\text{Cr}_2\text{I}(\text{PO}_4)$ ist auf Grund der relativ kurzen Abstände zu den axialen Chloridliganden in den Chromophoren $[\text{CrO}_4\text{Cl}_2]$ die Wirkung auf das $d(z^2)$ -Orbital vergleichsweise stark. Ein Überkreuzen ist daher für diese zwei Polyeder nicht zu beobachten. Anders ist die Situation für den dritten Chromophor $[\text{Cr}(\text{O}_2\text{Cl}_2)_{\text{eq}}\text{O}_{2,\text{ax}}]$. Auf Grund der sehr langen Abstände $d(\text{Cr}-\text{O}_{\text{ax}}) = 3,01 \text{ \AA}$ sinkt die Energie des $d(z^2)$ -Orbitals bereits ohne ds -mixing auf einen mit dem $d(xy)$ -Orbital vergleichbaren Wert ab. Unter Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung ist es sogar das energetisch günstigste Orbital ($E(d(z^2)) < E(d(xz, yz))$).

Tabelle 10.10 AOM-Parameter in cm^{-1} für den kürzesten Abstand $d_{\text{min}}(\text{Cr}-\text{O})$ und die Abstände $d(\text{Cr}-X_{\text{eq}})$ bzw. $\bar{d}(\text{Cr}-X_{\text{ax}})$ je Chromophor in $\text{Cr}_2\text{X}(\text{PO}_4)$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [24] mit und ohne ds -mixing.

| Rechendurchgang | $\text{Cr}_2\text{Cl}(\text{PO}_4)$ | | | $\text{Cr}_2\text{Br}(\text{PO}_4)$ | | $\text{Cr}_2\text{I}(\text{PO}_4)$ | | |
|-----------------|---|--------------------|--------------------|-------------------------------------|--------------------|------------------------------------|--------------------|--------------------|
| | Cr1 | Cr2 | Cr3 | Cr1 | Cr2 | Cr1 | Cr2 | |
| | $d_{\text{max}}(\text{Cr}-\text{O}) / \text{\AA}$ | 2,04 | 1,99 | 2,05 | 2,03 | 1,98 | 2,02 | 1,96 |
| 1 | $e_\sigma(\text{O})$ | 6793 ^{a)} | 7690 ^{a)} | 6629 ^{a)} | 7013 ^{a)} | 7926 ^{a)} | 7136 ^{a)} | 8297 ^{a)} |
| 1 | $e_\sigma(X_{\text{äq}})$ | - | - | 5303 | 5610 | - | 4995 | - |
| 1 | $\bar{e}_\sigma(X_{\text{ax}})$ | 863 | 1380 | - | 582 | 697 | 118 | 199 |
| 3.1 | $e_\sigma(\text{O})$ | 6567 ^{b)} | 7434 ^{b)} | 6408 ^{b)} | 6797 ^{b)} | 7624 ^{b)} | 6898 ^{b)} | 8021 ^{b)} |
| 3.1 | $e_\sigma(X_{\text{äq}})$ | - | - | 5126 | 5438 | - | 4829 | - |
| 3.1 | $\bar{e}_\sigma(X_{\text{ax}})$ | 834 | 1334 | - | 564 | 930 | 117 | 193 |
| 2 | $e_\sigma(\text{O})$ | 6793 ^{a)} | 7690 ^{a)} | 6629 ^{a)} | 7013 ^{a)} | 7926 ^{a)} | 7136 ^{a)} | 8297 ^{a)} |
| 2 | $e_\sigma(X_{\text{äq}})$ | - | - | 5303 | 5610 | - | 4995 | - |
| 2 | $\bar{e}_\sigma(X_{\text{ax}})$ | 1406 | 3187 | - | 1304 | 3289 | 1816 | 4132 |
| 3.2 | $e_\sigma(\text{O})$ | 6567 ^{b)} | 7434 ^{b)} | 6408 ^{b)} | 7013 ^{a)} | 7624 ^{b)} | 7136 ^{a)} | 8021 ^{b)} |
| 3.2 | $e_\sigma(X_{\text{äq}})$ | - | - | 5126 | 5610 | - | 4995 | - |
| 3.2 | $\bar{e}_\sigma(X_{\text{ax}})$ | 1359 | 3081 | - | 1304 | 3164 | 1816 | 3994 |

^{a)} Berechnet in Anlehnung an e_σ von $\text{Ba}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)$ und $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$ unter Berücksichtigung von $e_\sigma(\text{Cr}^{\text{II}}-\text{O}) = e_{\sigma 2,00}(\text{Cr}^{\text{II}}-\text{O}) \cdot (d(\text{Cr}^{\text{II}}-\text{O})^{-5,0}/2,00^{-5})$ mit $e_{\sigma 2,00}(\text{Cr}^{\text{II}}-\text{O}) = 7500 \text{ cm}^{-1}$ [62]

^{b)} Berechnet nach $e_\sigma(\text{Cr}-\text{O}) = 7250 \text{ cm}^{-1}$ für $d(\text{Cr}-\text{O}) = 2,00 \text{ \AA}$ unter Berücksichtigung von $e_\sigma \sim d^{-5}$ [62]

Tabelle 10.11 Beobachtete und berechnete Elektronenübergänge für $\text{Cr}_2\text{X}(\text{PO}_4)$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mit und ohne ds-mixing.

| Substanz | Chromoph. | Rechendurchgang 1; 3.1 / cm^{-1} | | | Rechendurchgang 2; 3.2 / cm^{-1} | | |
|---|---------------------------------|---|---|---|---|---|---|
| | | $\text{B}_{1g} \rightarrow \text{A}_{1g}$ | $\text{B}_{1g} \rightarrow \text{B}_{2g}$ | $\text{B}_{1g} \rightarrow \text{E}_{2g}$ | $\text{B}_{1g} \rightarrow \text{A}_{1g}$ | $\text{B}_{1g} \rightarrow \text{B}_{2g}$ | $\text{B}_{1g} \rightarrow \text{E}_{2g}$ |
| $\text{Cr}_2\text{Cl}(\text{PO}_4)$ | <i>Cr1</i> ohne e_{ds} | 9590 | 13830 | 15790 | 8980 | 13345 | 15475 |
| | mit e_{ds} | 12180 | 13410 | 15580 | 11030 | 13000 | 15300 |
| | <i>Cr2</i> ohne e_{ds} | 9780 | 11950 | 14630 | 6350 | 11940 | 13800 |
| | mit e_{ds} | 10990 | 11490 | 14170 | 6480 | 11470 | 13330 |
| | <i>Cr3</i> ohne e_{ds} | 12000 | 11165 | 12815 | 12000 | 11165 | 12815 |
| | mit e_{ds} | 14662 | 11060 | 10250 | 14662 | 11060 | 10250 |
| $\text{Cr}_2\text{Br}(\text{PO}_4)$ | <i>Cr1</i> ohne e_{ds} | 10330 | 12080 | 14670 | 9460 | 11930 | 14465 |
| | mit e_{ds} | 11550 | 9850 | 12815 | 10885 | 11700 | 20960 |
| | <i>Cr2</i> ohne e_{ds} | 11020 | 12900 | 16350 | 11080 | 12990 | 15940 |
| | mit e_{ds} | 13900 | 12770 | 16390 | 11900 | 12925 | 16470 |
| $\text{Cr}_2\text{I}(\text{PO}_4)$ | <i>Cr1</i> ohne e_{ds} | 9750 | 11900 | 14220 | 8050 | 11300 | 13495 |
| | mit e_{ds} | 13580 | 11020 | 16020 | 9424 | 11215 | 13480 |
| | <i>Cr2</i> ohne e_{ds} | 11020 | 13580 | 15950 | 10550 | 13335 | 15590 |
| | mit e_{ds} | 14490 | 12225 | 16050 | 11510 | 12875 | 16335 |
| Übergänge experimentell / cm^{-1} | | | | | | | |
| $\text{Cr}_2\text{Cl}(\text{PO}_4)$ | 10000 | 12800 | 14700 | | | | |
| $\text{Cr}_2\text{Br}(\text{PO}_4)$ | 11050 | 13200 | 15800 | | | | |
| $\text{Cr}_2\text{I}(\text{PO}_4)$ | 10400 | 12400 | 15300 | | | | |

$$^a) \left(\frac{2}{3}(E_g - B_{2g}) + B_{2g}\right) - \left(\frac{1}{2}(A_{1g} - B_{1g}) + B_{1g}\right)$$

10.5.5 Ergebnisse und Diskussion

Eine vollständige Interpretation der für $\text{Cr}_2\text{X}(\text{PO}_4)$ ($X = \text{Br}, \text{I}$) [24] beobachteten d-d-Elektronenübergänge kann wegen den in jeder Struktur auftretenden zwei unterschiedlichen Chromophoren $[\text{Cr1O}_3\text{X}_3]$ und $[\text{Cr2O}_5\text{X}_1]$ nicht gegeben werden. Ein qualitatives Verständnis der UV/vis-Spektren ist jedoch an Hand einiger einfacher Betrachtungen möglich. Vernachlässigt man zunächst die Verschiedenartigkeit von Halogen und Sauerstoff als Liganden um Cr^{2+} und betrachtet nur die partiellen Valenzen der einzelnen Liganden (vgl. Tabelle 9.6), so ergeben sich für die beiden Chromophore $[\text{Cr1O}_3\text{X}_3]$ und $[\text{Cr2O}_5\text{X}_1]$ vier stärkere und zwei schwächere Wechselwirkungen. Die axialen Liganden mit den kleineren Beiträgen zur Valenz des Cr^{2+} -Ions sind in den beiden Polyedern trans-ständig ($2X$ bei Cr1, X und O bei Cr2; vgl. Abbildung 10.7). Im einfachsten Fall sollte sich daraus für zwei symmetrieunabhängige Cr^{2+} -Ionen eine vergleichbare Aufspaltung der d-Orbitale ergeben. Diese entspräche für eine gestreckt-oktaedrische (4+2)-Koordination mit D_{4h} -Symmetrie drei Übergängen ($E(d(x^2-y^2)) > E(d(z^2)) > E(d(xy)) > E(d(xz), d(yz))$) oder $E(d(x^2-y^2)) > E(d(xy))$

$> E(d(z^2)) > E(d(xz), d(yz))$. Durch angulare Verzerrungen innerhalb der Koordinationspolyeder kann eine zusätzliche Aufspaltung des E_g -Terms resultieren. Berücksichtigt man die Unterschiede in Bindungsabständen und Bindungsstärken, sollten die Übergänge des $[\text{Cr}1\text{O}_3\text{X}_3]$ -Polyeders auf Grund seiner längeren Abstände $d(\text{Cr-O})$ und seiner drei Halogenliganden geringfügig zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben sein, als die des $[\text{Cr}2\text{O}_5\text{X}_1]$ -Polyeders. Daraus resultieren elektronische Übergänge in einem vergleichsweise breiten Spektralbereich. Ähnliche Effekte sind in den Spektren von $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ zu beobachten. Das Orthophosphat enthält sechs sehr unterschiedlich stark verzerrte Koordinationspolyeder. Die Struktur von $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ enthält hingegen nur zwei in ihrer geometrischen Gestalt sehr ähnliche Koordinationspolyeder um die Cr^{2+} -Ionen. Es resultieren Übergänge in einem vergleichsweise schmalen Spektralbereich. Ähnliches kann für die Verbindungen SrCrP_2O_7 , $\text{SrCr}_2(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ beobachtet werden.

Die Interpretation der UV/vis-Spektren der Chrom(II)-halogenidphosphate im Rahmen des AOM wirft zwei Probleme auf. Zum einen ist eine Festlegung von sinnvollen Energiewerten für die Wechselwirkungen der axialen und äquatorialen Halogenidliganden mit dem Zentralatom zu treffen. Zum anderen ist die Frage zu klären, ob und in welchem Umfang ds-mixing zu berücksichtigen ist. Durch beide Faktoren wird die Energie des $d(z^2)$ -Orbitals maßgeblich beeinflusst. Sie sind demnach entscheidend für die Termabfolge und somit die Interpretation der beobachteten Spektren. Für die $[\text{CrO}_4]$ -Gruppen in $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$ und $\alpha\text{-Ba}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ ergeben polarisations-spektroskopische Untersuchungen, dass das $d(z^2)$ -Orbital eindeutig dasjenige mit der geringsten Energie ist ($E(d(z^2)) < E(d(xz), d(yz)) < E(d(xy)) < E(d(x^2-y^2))$). Dies ist jedoch nur unter der Berücksichtigung von ds-mixing in der Größenordnung von $e_{ds} = 0,25 \cdot e_{\sigma}(\text{Cr-O})$ erklärbar. Aus diesem Grund wurden in Kapitel 10.5.4 sowohl Rechnungen mit als auch ohne ds-mixing durchgeführt. Auch die Stärke der Wechselwirkungen zu den axialen Halogenidliganden wurde stark variiert. Es gilt: je stärker die Wechselwirkung der axialen Liganden mit dem Zentralteilchen ist, je geringer also der Unterschied zwischen axialen und äquatorialen Liganden wird, umso weiter wird der Übergang $d(z^2) \rightarrow d(x^2-y^2)$ zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Im Grenzfall des regulären Oktaeders (O_h -Symmetrie) verschwindet die Energiedifferenz zwischen den beiden Orbitalen. Die Einführung von ds-mixing senkt wiederum die Energie des $d(z^2)$ -Orbitals ab. Somit sind diese beiden Einflüsse bei einer Erhöhung von e_{σ} für die der axialen Liganden gegenläufig. Die Rechnungen spiegeln diese Effekte wieder. Je geringer die Wechselwirkungen der axialen Liganden mit dem Zentralatom, desto geringer ist die Energie des $d(z^2)$ -Orbitals. Bei den Halogenid-phosphaten $\text{Cr}_2\text{Br}(\text{PO}_4)$ und $\text{Cr}_2\text{I}(\text{PO}_4)$ findet für die

vier Chromophore rechnerisch jedoch nur dann ein Überkreuzen des A_{2g} - mit dem B_{2g} -Term statt, wenn ds-mixing von $e_{ds} = 0,25 \cdot e_{\sigma}(\text{Cr-X})$ und geringe Bindungsanteile für die axialen Liganden vorausgesetzt werden. Der Einfluss der axialen Liganden ist in jedem Fall zu stark, um das $d(z^2)$ -Orbital energetisch unter die $d(xz, yz)$ -Orbitale abzusenken. Es bleiben demnach die zwei Möglichkeiten der Termabfolge $(E(d(x^2-y^2)) > E(d(z^2)) > E(d(xy)) > E(d(xz), d(yz)))$ oder $(E(d(x^2-y^2)) > E(d(xy)) > E(d(z^2)) > E(d(xz), d(yz)))$. Problematisch ist, dass alle in Kapitel 10.5.4 vorgestellten Rechenmodelle zu brauchbaren Anpassungen führen, die durch geringfügige Modifikationen der AOM-Parameter optimiert werden können. Um die Parametrisierung möglichst einfach zu halten, wurden die Werte für $e_{\sigma}(\text{Cr-O})$ von den gut charakterisierten Chromophoren $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_4]$ in $\text{Ba}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ und $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$ übernommen. Auf Optimierung wurde verzichtet. Die Wechselwirkungsenergien $e_{\sigma}(\text{Cr-O})$ konnten durch die Proportionalität $e_{\sigma}(\text{Cr-O}) \sim d(\text{Cr-O})^{-5}$ abgeleitet werden.

Es stellt sich demnach die Frage, welche Anpassung für die beiden Halogenide $\text{Cr}_2\text{X}(\text{PO}_4)$ ($X = \text{Br}, \text{I}$) die sinnvollste ist. Anhaltspunkte finden sich in der Lage der in den UV/vis-Spektren beobachteten Elektronenübergänge. Während die beiden bei höheren Energien liegenden Übergänge bei nahezu gleichen Energien erfolgen, ist in $\text{Cr}_2\text{Br}(\text{PO}_4)$ im Vergleich zu $\text{Cr}_2\text{I}(\text{PO}_4)$ der energetisch günstigste Übergang um ca. 650 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben (vgl. Tabelle 10.7). In Übereinstimmung mit den größeren partiellen Valenzen der axialen Iodidionen (Tabelle 10.9) im Vergleich zu den Bromidionen ergibt sich damit eine Rotverschiebung des Übergangs $d(z^2) \rightarrow d(x^2-y^2)$ für $\text{Cr}_2\text{I}(\text{PO}_4)$. Diese ist nur für den energetisch günstigsten Übergang deutlich zu beobachten. Die scheinbare Diskrepanz zwischen der hier angenommenen Ligandenfeldstärke von Br^- und I^- und der üblicherweise tabellierten Reihenfolge ist unproblematisch. Zum einen unterscheiden sich Br^- und I^- ohnehin nicht sonderlich in ihrer Ligandenfeldstärke und zum anderen beziehen sich die tabellierten Werte auf einen nicht näher genannten mittleren Abstand zwischen Zentralatom und Ligand. Vergleichsweise kurze oder lange Bindungsabstände in einem Koordinationspolyeder können somit durchaus zu einer Umkehr der Reihenfolge führen. Berücksichtigt man die experimentellen Daten, scheidet demnach jedes Modell aus, dessen Rechnung zu einem Überkreuzen des $d(z^2)$ - mit dem $d(xy)$ -Orbital führt. Damit fallen die Rechnungen nach Modell 3.1 aus den Betrachtungen heraus. Da ds-mixing schon häufiger für Cr^{2+} -Verbindungen beobachtet wurde, erscheint es nicht sinnvoll, dieses bei den Betrachtungen vollständig zu vernachlässigen. Die genaue Stärke der Konfigurationswechselwirkung kann jedoch ebensowenig angegeben werden wie Werte für die Wechselwirkungsenergien zwischen den axialen Liganden und dem Zentralatom. Es ist

jedoch sinnvoll, sich zur Festlegung der letzteren an den Bindungswerten zu orientieren. Somit kommen die Modelle 2 und 3.2 wahrscheinlich der Realität am nächsten. Die Wechselwirkungsenergien für die axialen Liganden sind in den Halogenidphosphaten hoch genug, um ein Überkreuzen von $E(d(z^2))$ mit $E(d(xy))$ - selbst bei relativ hohem ds -mixing- zu unterdrücken.

Die leichten Polarisierungseffekte in den Spektren von $\text{Cr}_2\text{Br}(\text{PO}_4)_2$ bei $\tilde{\nu}_3 = 15400 \text{ cm}^{-1}$ können durch die Anordnung der Chromophore der Lage Cr2 erklärt werden. Diese ordnen sich leicht verkippt zur kristallographischen a -Achse aus. Sie können dem Übergang $B_{1g} \rightarrow B_{2g}$ ($d(z^2) \rightarrow d(x^2-y^2)$) zugeordnet werden. Nach gruppentheoretischen Überlegungen ist dieser der einzige Übergang, der in z -Polarisationsrichtung nicht erlaubt ist (Richtung der molekularen z -Achse entspricht in etwa der a -Achse). Nach den AOM-Rechnungen stimmt die Energie des polarisierenden Übergangs in den Spektren mit jemer des berechneten Übergangs $B_{1g} \rightarrow B_{2g}$ überein. Auf Grund der Ähnlichkeiten der Strukturen ist eine äquivalente Erklärung für das Iodidphosphat wahrscheinlich. Der zur Aufnahme der UV/vis-Spektren genutzte Kristall ging jedoch verloren, so dass eine Indizierung der durchstrahlten Flächen nicht möglich war.

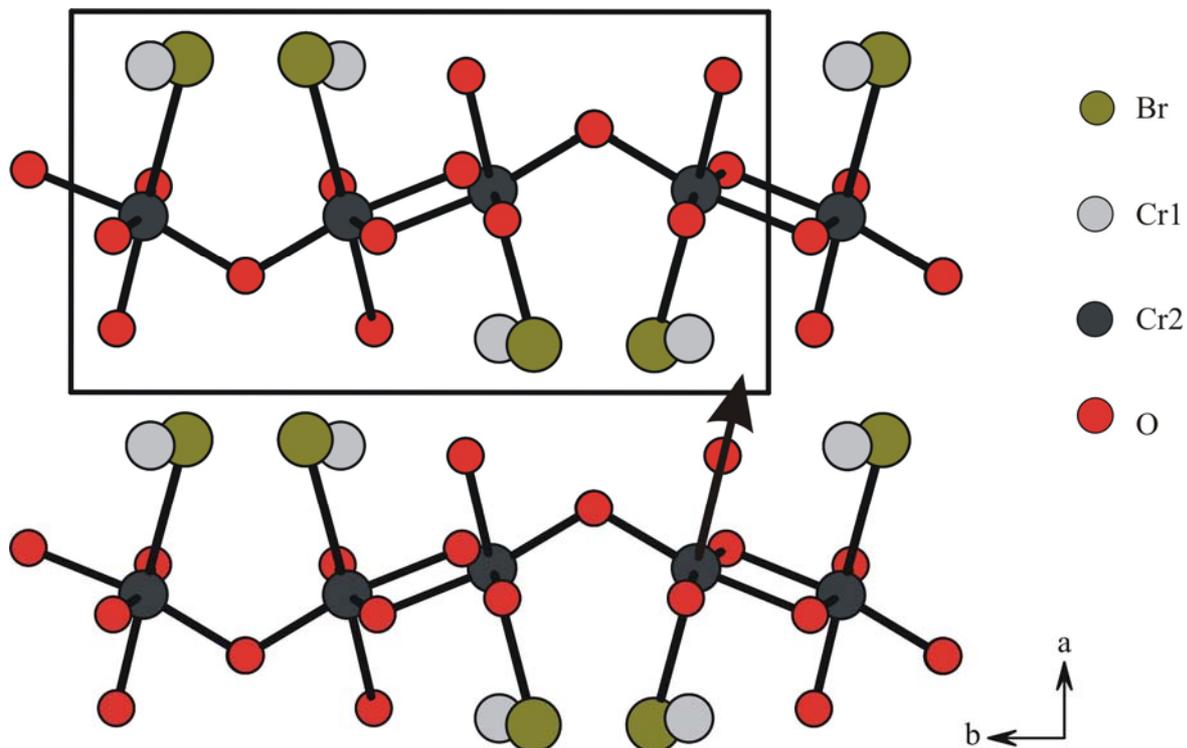


Abbildung 10.10 Schematische Abbildung der Kristallstruktur von $\text{Cr}_2\text{Br}(\text{PO}_4)_2$ zur Ausordnung der Polyeder $[\text{Cr}_2(\text{O}_4)_{\text{eq}}\text{O}_{\text{ax}}\text{Br}_{\text{ax}}]$ entlang $[001]$. Für ein Polyeder ist die molekulare z -Achse eingezeichnet.

Für $\text{Cr}_2\text{Cl}(\text{PO}_4)$ sollten auf Grund der Ähnlichkeit der Halogenide bezüglich ihres chemischen Verhaltens vergleichbare Voraussetzungen angenommen werden. Für die Chromophore $[\text{Cr}1\text{O}_4\text{Cl}_2]$ und $[\text{Cr}3\text{O}_{2,\text{äq}}\text{Cl}_2\text{O}_{2,\text{ax}}]$ ist eine Anpassung nach den Modellen 2 und 3.2 sehr gut möglich. Für den zweiten Chromophor liegt für beide Modelle der Übergang ${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{B}_{2g}$ fast außerhalb des durch die UV/vis-Messungen zugänglichen Wellenzahlbereichs. Die Aufspaltung der Terme für den dritten Chromophor weicht auf Grund der ungewöhnlichen Koordinationssphäre deutlich von denen der ersten beiden ab. Der Einfluss der axialen Sauerstoffliganden wird so gering, dass bereits ohne ds-mixing die Energie des $d(z^2)$ - mit dem $d(xy)$ -Orbital vergleichbar ist. Dadurch ist unter Berücksichtigung von ds-mixing der Übergang $\text{B}_{1g} \rightarrow \text{B}_{2g}$ jener mit der niedrigsten Energie. Nach gruppentheoretischen Überlegungen ist dieser der einzige Übergang, der in z -Polarisationsrichtung nicht erlaubt ist. Somit können die leichten Polarisierungseffekte in den Spektren bei $\tilde{\nu}_1 \approx 10000 \text{ cm}^{-1}$ erklärt werden, da die Cr3-Polyeder entlang $[100]$ (entspricht der Blickrichtung auf den Kristall bei Aufnahme der UV/vis-Spektren) alle so ausgeordnet sind, dass das durch die äquatorialen Liganden aufgespannte Planquadrat in etwa senkrecht zu dieser Ebene steht (siehe Abbildung 10.11). Die Polarisierungseffekte bei $\tilde{\nu}_3 \approx 14700 \text{ cm}^{-1}$ Bande können nicht geklärt werden. Für $\text{Cr}_2\text{Cl}(\text{PO}_4)$ kann keine eindeutige Termabfolge bestimmt werden, da für die $[\text{CrO}_4\text{Cl}_2]$ -Chromophoren kein Überkreuzen des $d(z^2)$ - mit dem $d(xy)$ -Orbital zu erwarten ist. Die elektronische Situation am Cr^{2+} im Chloridphosphat ist zu kompliziert, um eine eindeutige Interpretation zuzulassen.

Eine Zuordnung der spinverbotenen Elektronenübergänge ist für keines der Halogenidphosphate $\text{Cr}_2\text{X}(\text{PO}_4)$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) möglich. Zum einen liegt wie schon in Abschnitt 7.5 erläutert auch bei den Halogenidphosphaten auf Grund vergleichbarer Ligandenfeldaufspaltung der energetisch günstigste spinverbotene Übergang ${}^5\text{E}_g \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ außerhalb des experimentell zugänglichen Bereichs. Zum anderen liegen gemäß TANABE-SUGANO-Diagramm die Terme ${}^3\text{E}_g$, ${}^3\text{T}_{2g}$, ${}^3\text{A}_{1g}$ und ${}^3\text{A}_{2g}$ sehr dicht beieinander und verlaufen nahezu parallel zueinander. Wird auf Grund der tetragonalen Verzerrung der Cr^{2+} -Chromophore eine Aufspaltung der Übergänge ${}^3\text{E}_g$ und ${}^3\text{T}_{2g}$ in Folgeterme berücksichtigt, ist eine Zuordnung der beobachtbaren spinverbotenen Banden deutlich komplizierter.

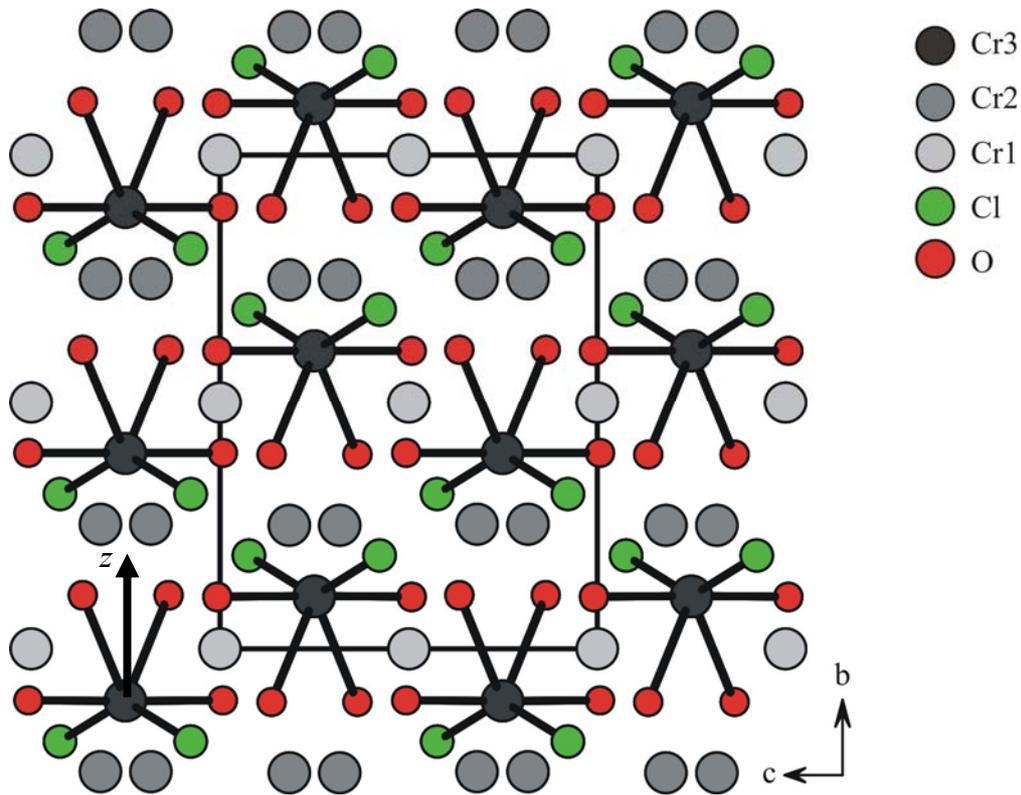


Abbildung 10.11 Schematische Abbildung der Kristallstruktur von $\text{Cr}_2\text{Cl}(\text{PO}_4)$ zur Ausordnung der Polyeder $[\text{Cr}_3(\text{O}_2\text{Cl}_2)_{\text{eq}}\text{O}_{2,\text{ax}}]$ entlang $[100]$. Für ein Polyeder ist die molekulare z -Achse eingezeichnet.

11 Zusammenfassung

Eine Durchsicht der Literatur zeigt, dass zwar mittlerweile einige Chrom(II)-oxoverbindungen synthetisiert werden konnten, bislang aber nur wenige experimentell gesicherte Ergebnisse zur Kristallchemie und dem physikalischen Verhalten von Cr^{2+} in einer Sauerstoffkoordination vorliegen. Die Ursache für die Schwierigkeiten zur Interpretation spektroskopischer und magnetischer Eigenschaften liegt häufig in der Komplexität, welche die Strukturen der untersuchten Chrom(II)-Verbindungen aufweisen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden daher Untersuchungen zur Synthese, Kristallchemie und Farbigkeit von polynären Orthophosphaten des zweiwertigen Chroms durchgeführt. Dabei lag das Hauptaugenmerk auf den Erdalkalichrom(II)-orthophosphaten.

Bei Experimenten zur Synthese von dunkelblauem Chrom(II)-orthophosphat durch Reduktion von CrPO_4 mit Cr bei 1200°C unter Zusatz von Iod als Mineralisator konnten türkisfarbene Kristalle einer zweiten Modifikation erhalten werden. Die Einkristallstrukturverfeinerungen von $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ in der Raumgruppe $P2_1/n$ belegen eine enge strukturelle Verwandtschaft zum Farringtonit $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ [90]. Eine Ableitung vom CrVO_4 -Strukturtyp ist ebenfalls möglich (vgl. Abbildung 11.1). Die deutlichen Farbunterschiede zwischen den beiden Modifikationen konnten auf die Komplexität der Struktur von $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ zurückgeführt werden und spiegeln sich in der extremen Bandenbreite im Einkristall-UV/vis-Spektrum von $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ wieder. Für $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ gelang eine Anpassung der Spektren durch Modellrechnungen mit dem Programm CAMMAG im Rahmen des *Angular Overlap Model*. Dabei gelang es, die zur Rechnung gebrauchten Parameter an Hand experimentell gut belegter Werte zu systematisieren.

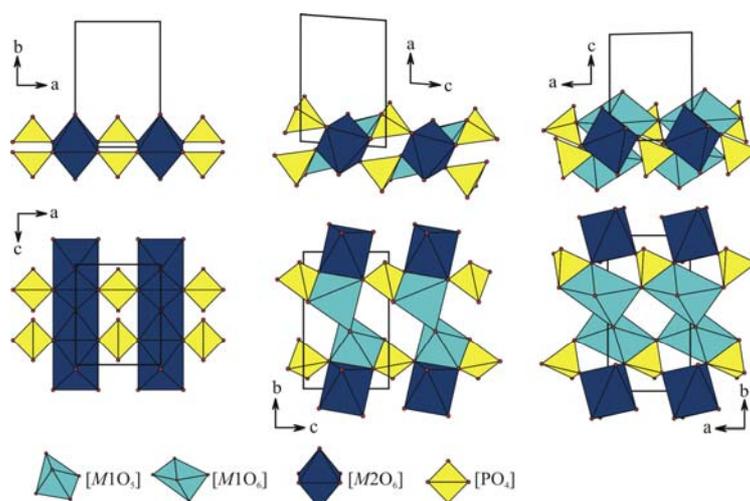


Abbildung 11.1 Projektionen auf die Kristallstrukturen von TiPO_4 (CrVO_4 -Typ) a), $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (Farringtonit) b) und $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ c).

Auf dem quasi-binären Schnitt $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ konnte die Koexistenz der vier Verbindungen $\text{SrCr}_2(\text{PO}_4)_2$, $\text{Sr}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Sr}_{9+x}\text{Cr}_{1,5-x}(\text{PO}_4)_7$ belegt werden. Die phasenreine Darstellung der jeweiligen Substanzen gelang durch Reduktion eines Reaktionsgemenges aus äquivalenten Mengen an CrPO_4 und $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ mit elementarem Chrom. Unter Zusatz von „ CrI_2 “ als Mineralisator konnten Kristalle ausreichender Qualität für Einkristallstrukturanalysen erhalten werden. Neben den Verbindungen auf dem quasi-binären Schnitt konnte durch Einkristallstrukturanalyse die Existenz der gemischvalenten Substanzen $\text{SrCr}^{\text{II}}_2\text{Cr}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Sr}_3\text{Cr}^{\text{II}}_3\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_6$ bewiesen werden.

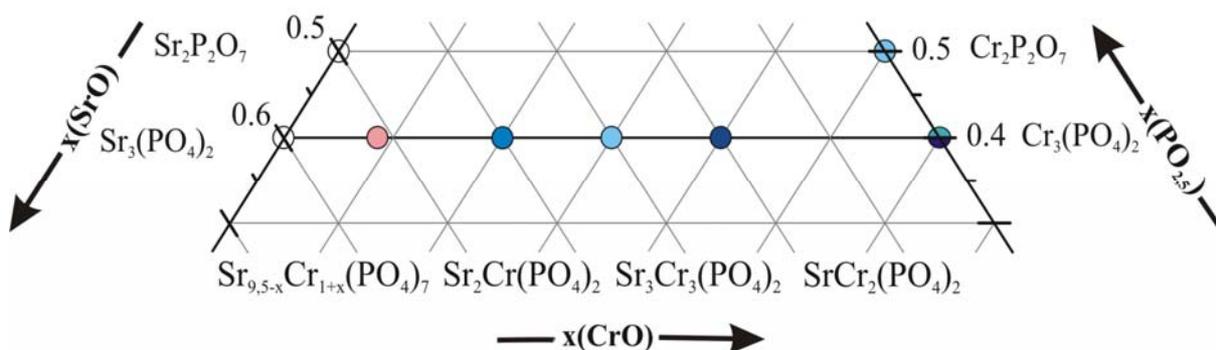


Abbildung 11.2 Ausschnitt aus dem Phasendreieck $\text{SrO}/\text{CrO}/\text{PO}_{2,5}$. Verbindungen auf dem quasi-binären Schnitt $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$.

Im Unterschied zur Vielfalt der polynären Orthophosphate des zweiwertigen Chroms auf den Schnitten $M_3(\text{PO}_4)_2\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$) konnte für die Bariumchrom(II)-orthophosphate nur eine Verbindung mit zwei Modifikationen synthetisiert und charakterisiert werden. Die Züchtung von Kristallen gelang bei der ersten Modifikation unter Mineralisatorzusatz („ CrI_2 “), bei der zweiten Modifikation über eine Schmelzkristallisation. Die Struktur der α -Phase ist isotyp zu einer analogen Kupferverbindung und ist auf Grund einer einzigen, quadratisch planar von Sauerstoffatomen umgebenen Lage um Cr^{2+} für spektroskopische Untersuchungen besonders interessant. Schon die rosa Farbe von $\alpha\text{-Ba}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ weist auf den eher ungewöhnlichen Bindungszustand um die Chrom(II)-ionen hin. $\beta\text{-Ba}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ ist wie die meisten Cr^{2+} -Verbindungen blau gefärbt. Im Gegensatz zur α -Phase enthält die Struktur nur Polyeder um Cr^{2+} mit $[4+n]$ -Koordination. So sind beim visuellen Vergleich der beiden Modifikationen die Farbunterschiede in direkten Zusammenhang mit ihren Strukturen zu setzen.

Für die Verbindung $\alpha\text{-Ba}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ konnte über polarisierte UV/vis-Einkristallspektren analog zum $\alpha\text{-CaCrSi}_4\text{O}_{10}$ [19, 20] der Übergang $B_{1g} \rightarrow E_g$ (18920 cm^{-1}) eindeutig zugeordnet werden. Beiden Verbindungen sind aus quadratisch-planar koordinierten Cr^{2+} -Ionen aufgebaut, die entlang einer Raumrichtung ausgeordnet sind (vgl. Abbildung 11.3). Damit sind auch die

verbleibenden Banden den Übergängen $B_{1g} \rightarrow A_{1g}$ (21000 cm^{-1}) und $B_{1g} \rightarrow B_{2g}$ (14070 cm^{-1}) zuzuordnen. Diese Ergebnisse sind aus verschiedenen Gründen von großer Bedeutung. Zum einen werden die gefundenen AOM-Parameter für Bindungen mit $d(\text{Cr-O}) = 2,00 \text{ \AA}$ bestätigt und können auf andere Chrom(II)-oxoverbindungen unter Berücksichtigung der d^5 -Proportionalität systematisch übertragen werden, was für $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ und die polynären Strontiumphosphate dieser Arbeit erfolgreich durchgeführt wurde [62]. Zum anderen wird die Anhebung des $d(z^2)$ -Orbitals durch ds-Mixing bestätigt und kann bei Abwesenheit von axialen Liganden quantitativ mit einem Wert von ca. 1975 cm^{-1} belegt werden. Außerdem werden die Bandenzuordnungen verschiedener Autoren für die quadratisch-planaren Verbindungen $M\text{BSi}_4\text{O}_{10}$, z.B. $\text{BaFeSi}_4\text{O}_{10}$ (Gillespit) und $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ („Ägyptisch Blau“) erneut bestätigt [20, 160].

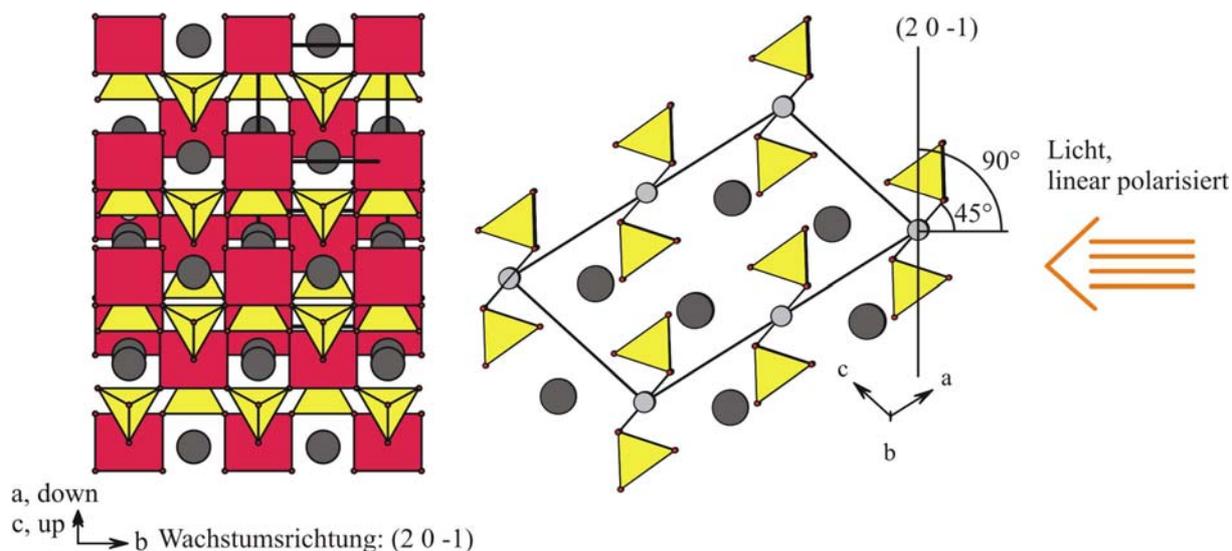


Abbildung 11.3 $\alpha\text{-Ba}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$. a) Schematische Abbildung der Kristallstruktur mit Blick auf die Ebene (20-1), Vorzugswachstumsrichtung der Kristalle. b) Blick entlang der b -Achse. Kennzeichnung der Ebene (20-1) und deren Lot durch schwarze Striche. Der orangefarbene Pfeil kennzeichnet die Einfallsrichtung des linear polarisierten Lichtes.

Die blauen Strontiumverbindungen $\text{SrCr}_2(\text{PO}_4)_2$, $\text{Sr}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ und $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ sowie $\beta\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ beinhalten jeweils zwei Chromophore mit unterschiedlichster Koordination zu Sauerstoff. In Anlehnung an die AOM-Parameter für $\text{Ba}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ konnten über die d^5 -Proportionalität systematisch Bindungsenergien für die unterschiedlichen Abstände $d(\text{Cr-O})$ berechnet und sinnvolle Anpassungen an die beobachteten Spektren erhalten werden [62]. Es konnte über Modellrechnungen gezeigt werden, dass erst ab einem durchschnittlichen Bindungsabstand $d(\text{Cr-O}_{\text{ax}}) > 2,8 \text{ \AA}$ das ds-mixing die Termabfolge insofern beeinflusst, dass ein Überkreuzen des $d(z^2)$ -Orbitals mit dem $d(xy)$ -Orbital stattfindet. Für die meisten Oxo-

Verbindungen liegt der mittlere axiale Bindungsabstand jedoch unterhalb dieses Werts, so dass die Termabfolge mit $E_g > A_{1g} > B_{2g}$ ($E(d(xz,yz)) < E(d(xy)) < E(d(z^2)) < E(dx^2-y^2)$) festgelegt werden kann.

Als nicht zu unterdrückende Nebenreaktion ist bei den Syntheseexperimenten für α - $\text{Ba}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ das Bariumchrom(II)-iodidphosphat $\text{Ba}_7\text{Cr}_3\text{I}_2(\text{PO}_4)_6$ entstanden. Die auch für Chrom(II)-Verbindungen ungewöhnliche braune Farbe der Kristalle wird durch das Einkristall-UV/vis-Spektrum bestätigt und kann auf eine Cr-Cr-Wechselwirkung innerhalb eines Strukturelements $[\text{Cr}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_6]^{12-}$ zurückgeführt werden. Offensichtlich sind die polynären Bariumiodidphosphate äußerst stabil, was durch die Existenz von zwei weiteren penternären Verbindungen bestätigt wird. Eine davon konnte als gemischtvalente Verbindung $\text{Ba}_7\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}\text{I}(\text{PO}_4)_6$ identifiziert werden.

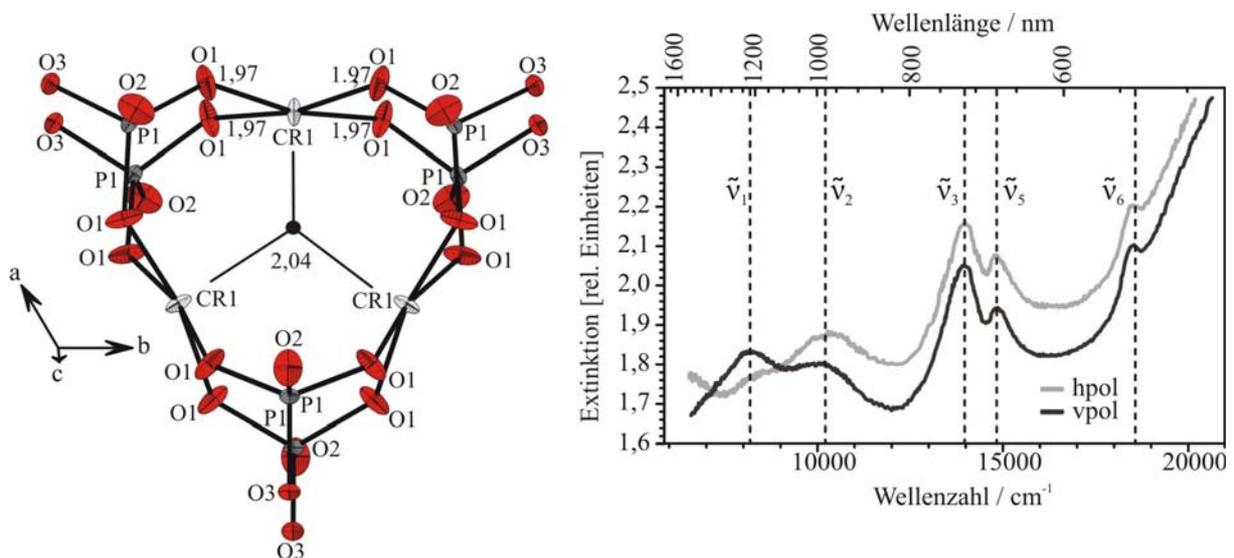


Abbildung 11.4 $\text{Ba}_7\text{Cr}_3\text{I}_2(\text{PO}_4)_6$. ORTEP-Darstellung des Strukturelements $[\text{Cr}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_6]^{12-}$. Ellipsoide mit 99% Wahrscheinlichkeit (a). Polarisierte Einkristall-UV/vis-Spektren.

Für die Chrom(II)-halogenidphosphate wurden ebenfalls die elektronischen Übergänge in Anlehnung an das *Angular Overlap Model* mit dem Programm CAMMAG berechnet. Eine eindeutige Zuordnung der Bandenlage für $\text{Cr}_2\text{Br}(\text{PO}_4)$ und $\text{Cr}_2\text{I}(\text{PO}_4)$ ist nur möglich, da beim Vergleich der Spektren die sich am stärksten ändernde Bandenlage diejenige bei den niedrigsten Wellenzahlen ist. Die anderen beiden Übergänge liegen in nahezu identischen Energiebereichen. Der am deutlichsten durch die Änderung der axialen Liganden beeinflusste Übergang ist der vom $d(z^2)$ - ins $d(x^2-y^2)$ -Orbital. Daher kann der Übergang bei den niedrigsten Wellenzahlen dem A_{1g} -Term zugeordnet werden. Damit sind die anderen beiden Elektronenübergänge ebenfalls eindeutig bestimmt. Interessant ist diese Zuordnung für die Gewichtung der AOM-Parameter der axialen Halogenidliganden. Diese scheinen einen relativ

hohen Einfluss auf die elektronischen Zustände am Cr^{2+} -Ion auszuüben. Daher erscheint eine Gewichtung entsprechend der Bindungswerten sinnvoll.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit weisen präparativ neue Wege zur Synthese von Chrom(II)-oxoverbindungen auf und beweisen die strukturelle Vielfalt sowie die außergewöhnliche Stabilität von Cr^{2+} in Phosphaten. Anhand der hier vorgestellten Untersuchungen der elektronischen Strukturen inklusive der Bestimmung der AOM-Parameter können durch Vergleich auch die Eigenschaften von Chrom(II)-oxoverbindungen besser verstanden werden.

12 Anhang A

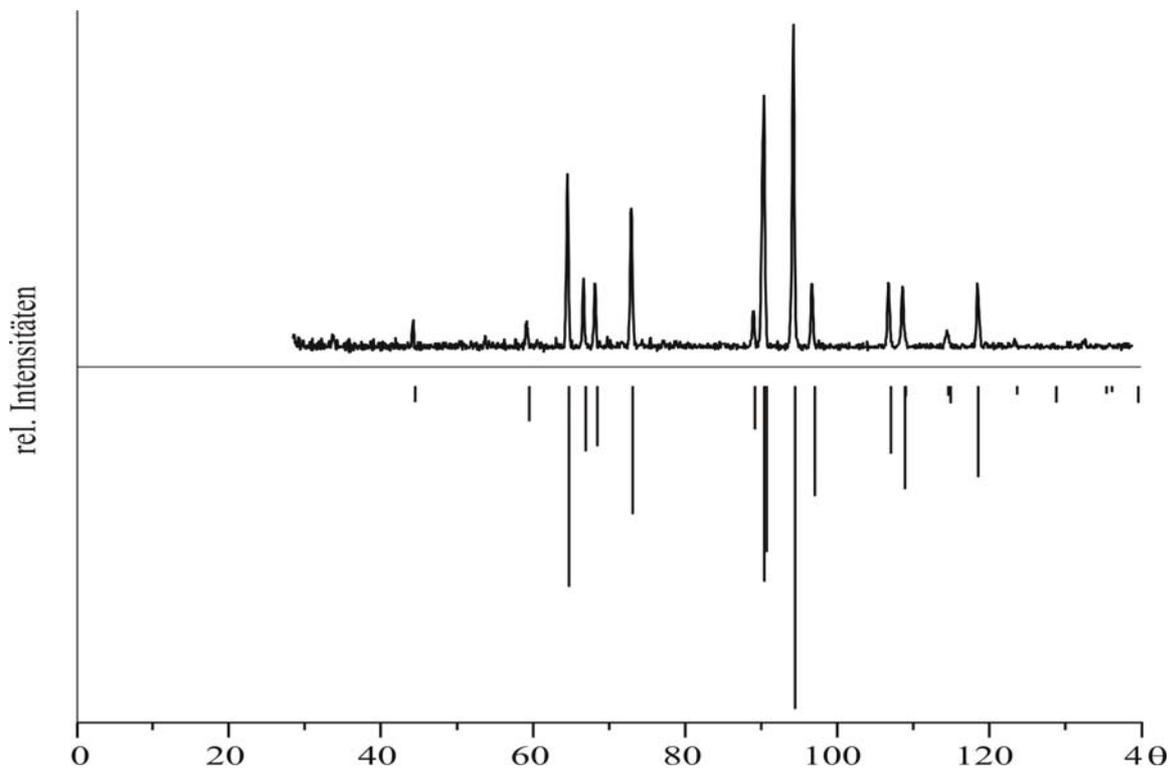


Abbildung 12.1 Guinieraufnahme (Cu-K α_1) und simuliertes Beugungsdiagramm für CrP [186].

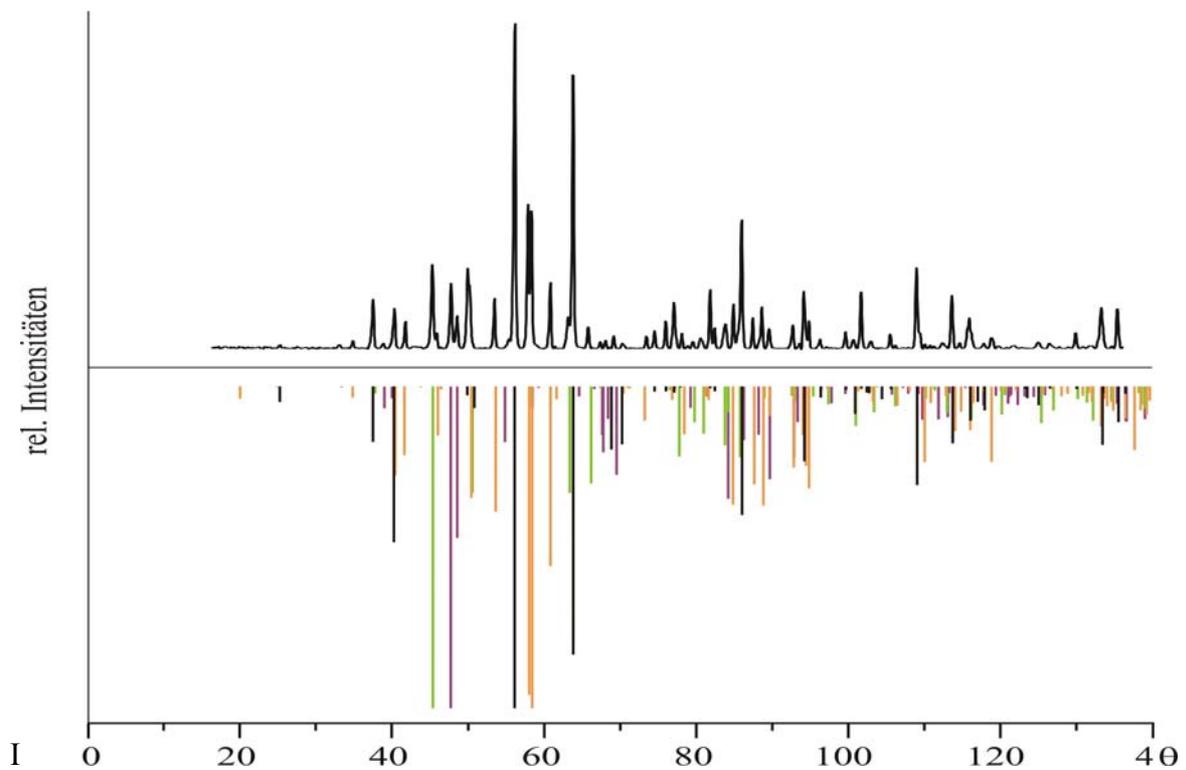


Abbildung 12.2 Guinieraufnahme (Cu-K α_1) zur Synthese von Ba₃(PO₄)₂. simulierte Beugungs-diagramme von Ba₂P₂O₇ (grün), Ba₅(PO₄)₃OH (orange), BaCO₃ (violett) und Ba₃(PO₄)₂ (schwarz).

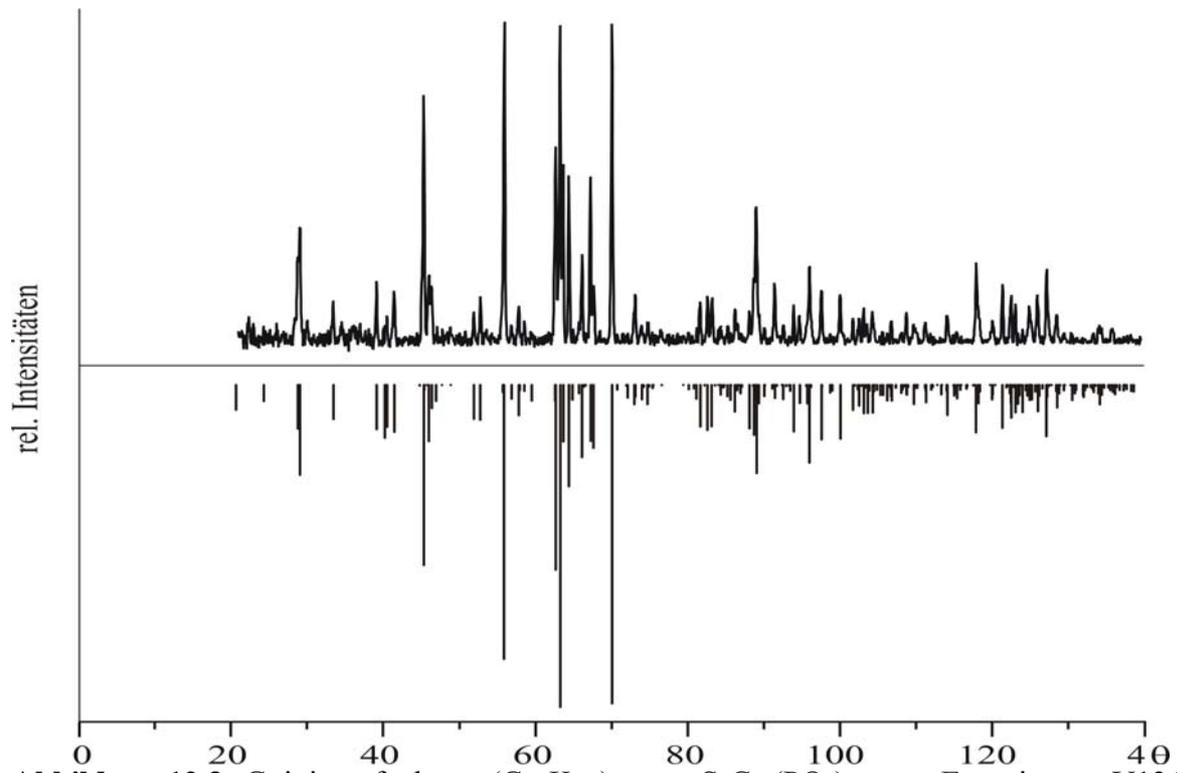


Abbildung 12.3 Guinieraufnahme ($\text{Cu-K}\alpha_1$) von $\text{SrCr}_2(\text{PO}_4)_2$ aus Experiment V136 b, Tabelle 6.2 oben, simuliertes Beugungsbild unten.

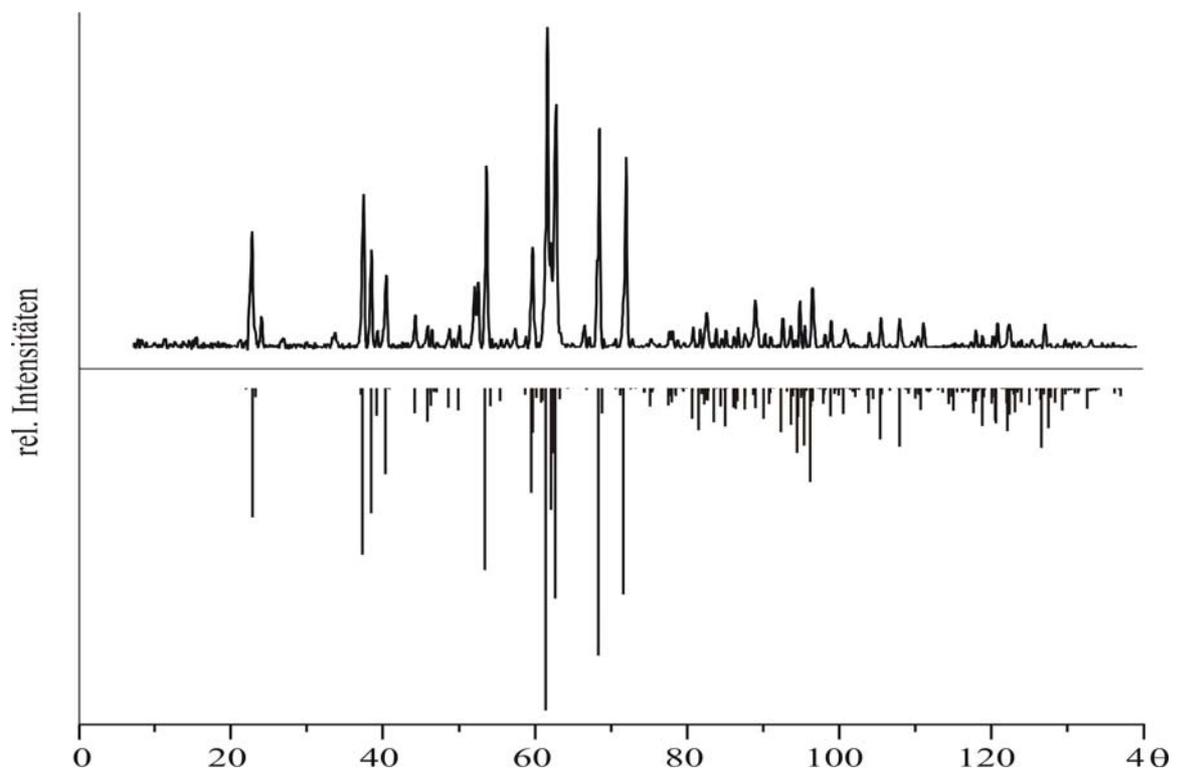


Abbildung 12.4 Guinieraufnahme ($\text{Cu-K}\alpha_1$) von $\text{Sr}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ aus Experiment V136 a, Tabelle 6.2 oben, simuliertes Beugungsbild unten.

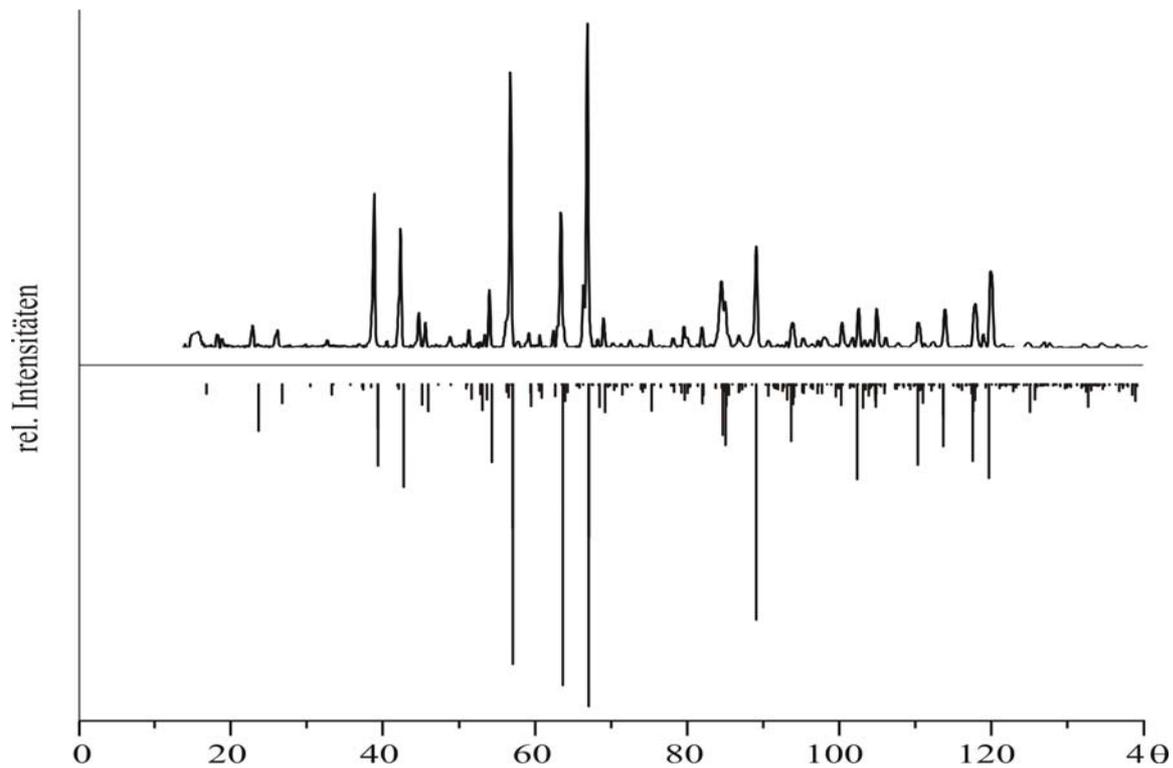


Abbildung 12.5 Guinieraufnahme ($\text{Cu-K}\alpha_1$) von $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ aus Experiment V177 b, Tabelle 6.2 oben, simuliertes Beugungsbild unten.

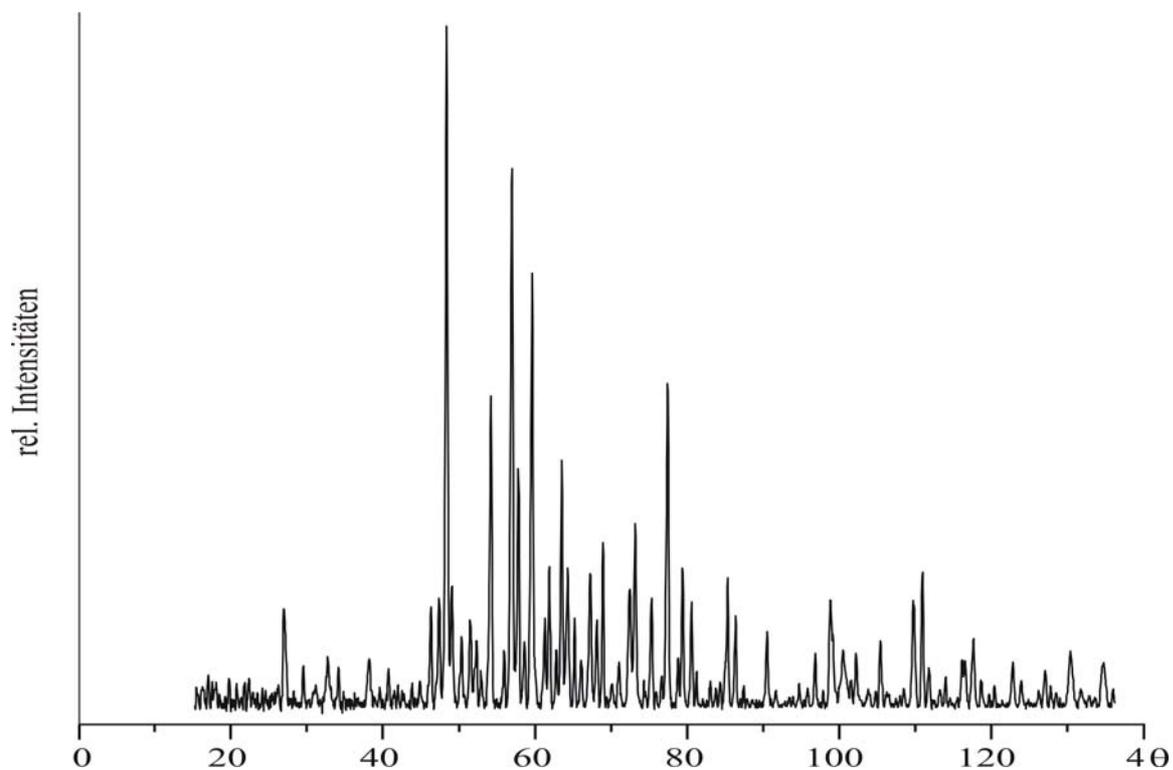


Abbildung 12.6 Guinieraufnahme ($\text{Cu-K}\alpha_1$) an Pulver von violetten Kristallen der Experimente aus Versuchsreihe 2 auf dem quasi-binären Schnitt $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ (vgl. Abschnitt 8.2). Elementanalyse: Ba : Cr : I : P = 3,2 : 1 : 2,1 : 2,2.

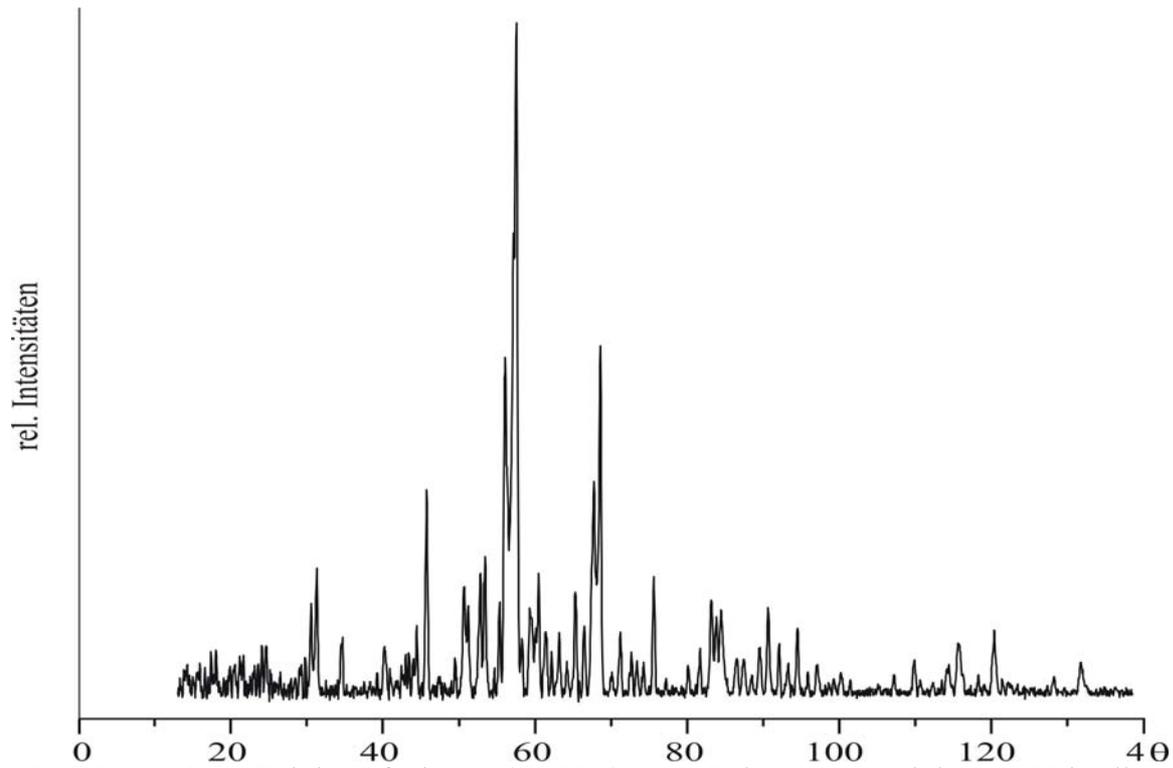


Abbildung 12.7 Guinieraufnahme ($\text{Cu-K}\alpha_1$) an Pulver von violetten Kristallen der Experimente aus Versuchsreihe 2 auf dem quasi-binären Schnitt $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ (vgl. Abschnitt 8.2). Elementanalyse: $\text{Ba:Cr:P} = 5,2 : 1,1 : 3,8$.

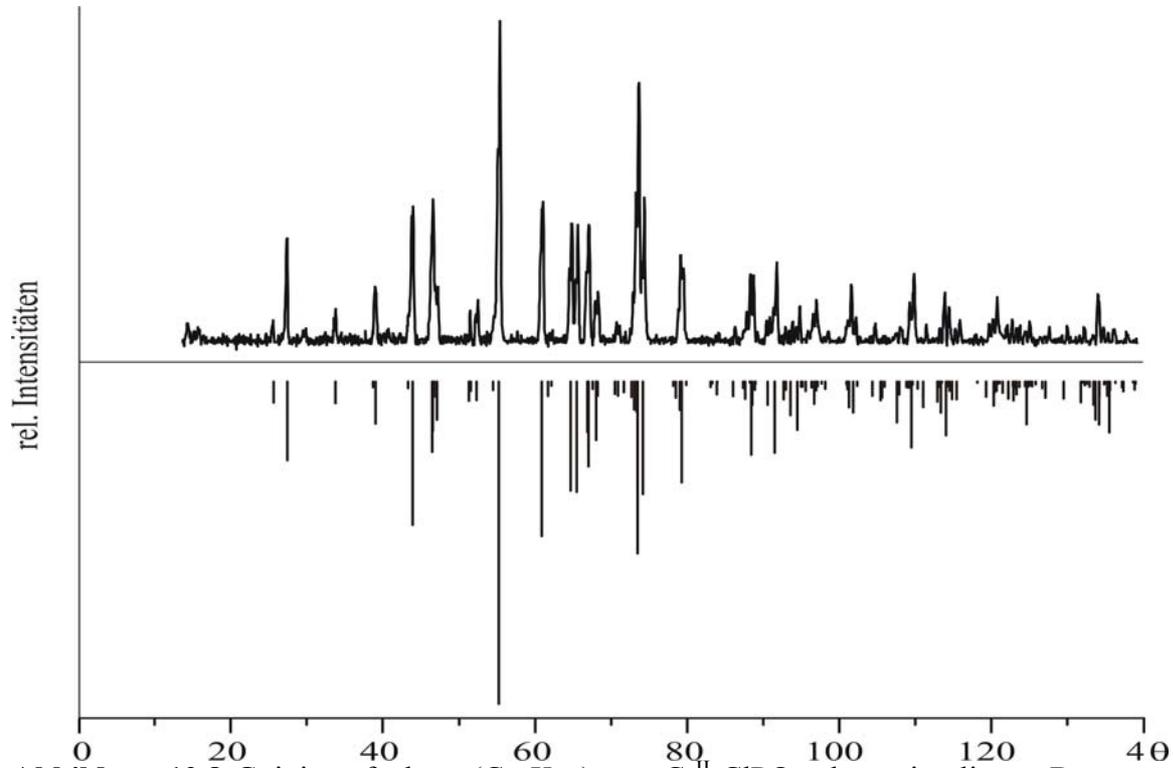


Abbildung 12.8 Guinieraufnahme ($\text{Cu-K}\alpha_1$) von $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{ClPO}_4$ oben, simuliertes Beugungsbild unten [19].

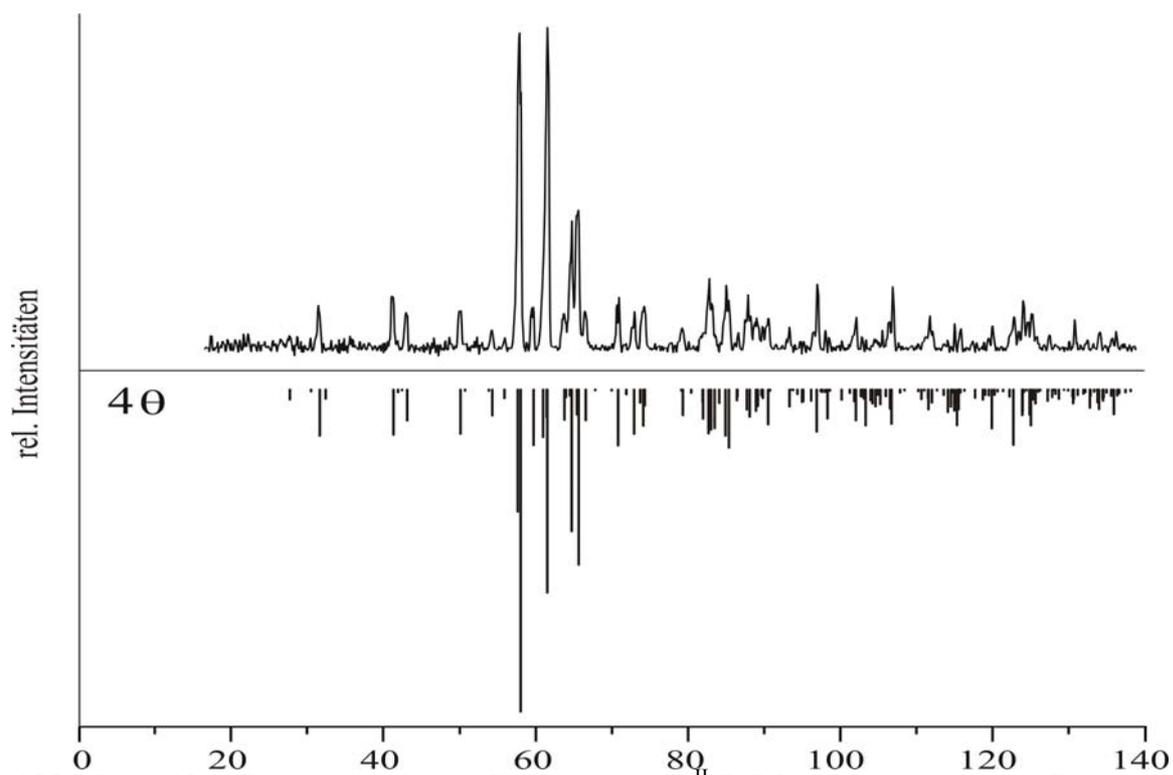


Abbildung 12.9 Guinieraufnahme ($\text{Cu-K}\alpha_1$) von $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{BrPO}_4$ oben, simuliertes Beugungsbild unten [24].

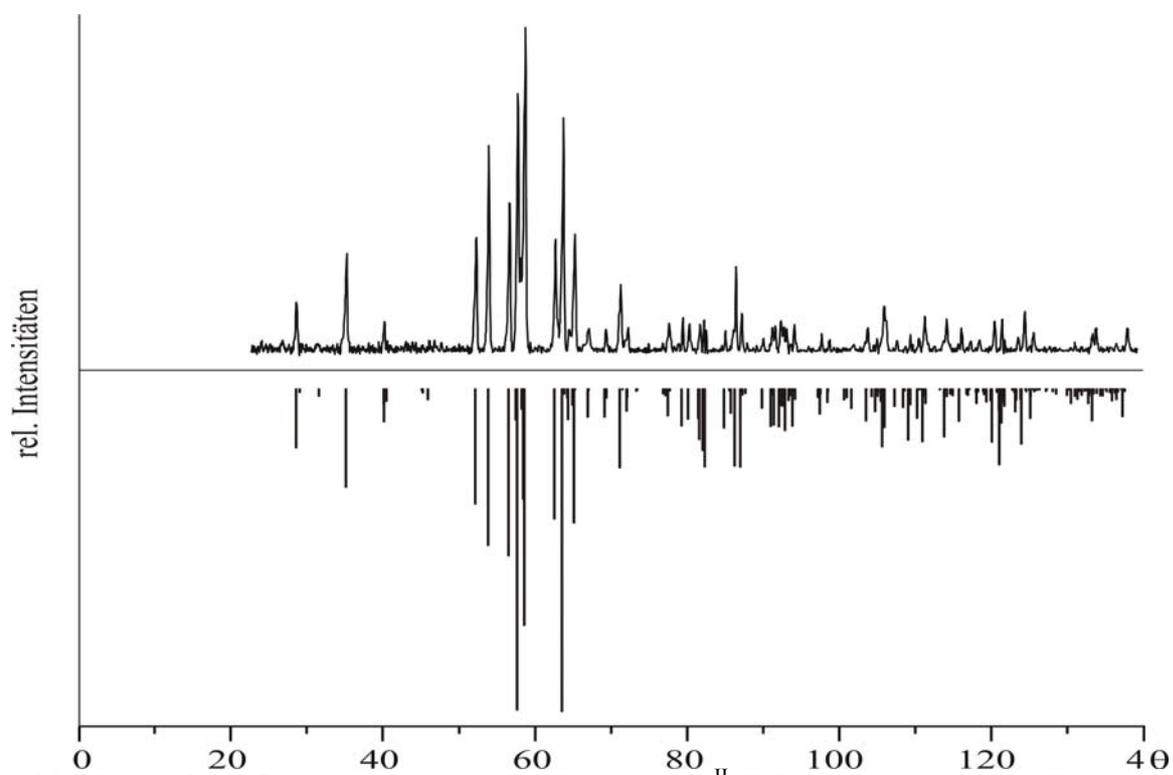


Abbildung 12.10 Guinieraufnahme ($\text{Cu-K}\alpha_1$) von $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{IPO}_4$ oben, simuliertes Beugungsbild unten [24].

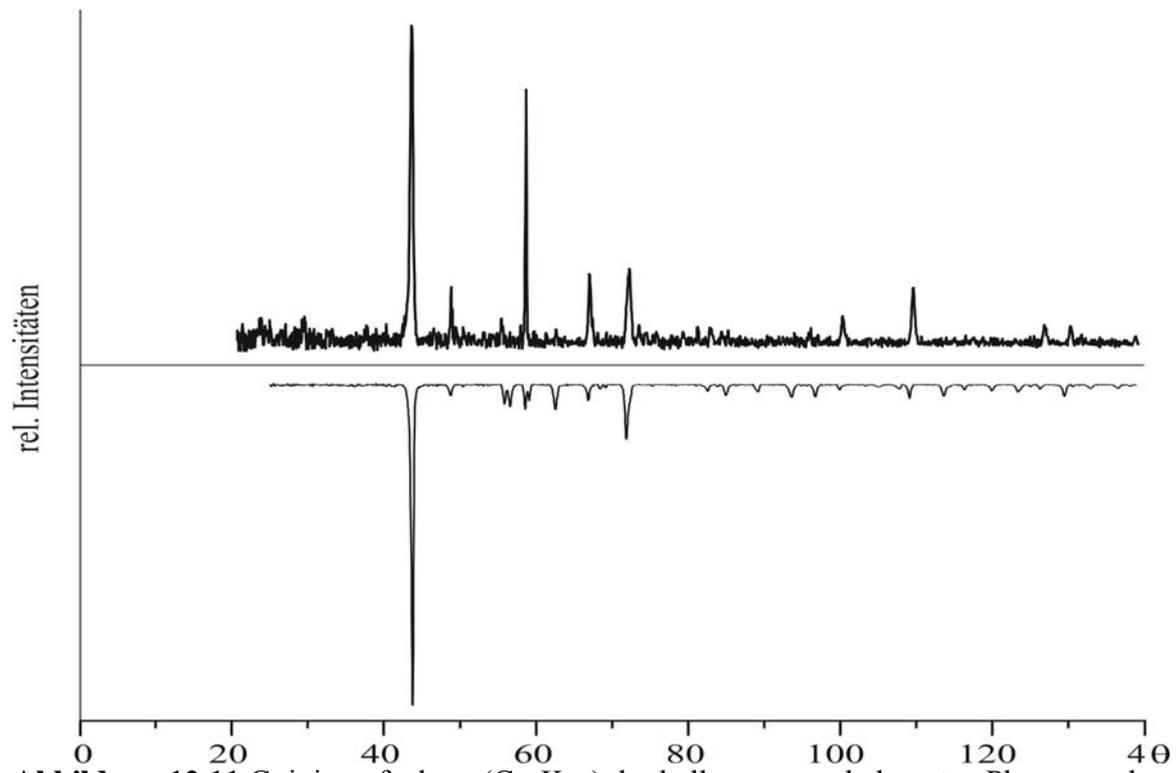


Abbildung 12.11 Guinieraufnahme (Cu-K α_1) der hellgrünen, unbekannt Phase aus den Experimenten zur Darstellung von „Cr^{II}₂FPO₄“. Oben: V197a, unten V194c in Tabelle 10.1.

13 Anhang B

13.1 Kristallstrukturdaten von $\text{Na}_3\text{Cr}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_4$

Kristalle mit ausgeprägtem Trichroismus (Polarisation von braun über grün zu türkisgrün) von $\text{Na}_3\text{Cr}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_4$ wurden bei Experimenten erhalten, deren Ziel es war, quarternärer Chrom(II)-orthophosphate der Erdalkalimetalle aus einer Natriumchlorid-Hilfsschmelze zu gewinnen. $\text{Na}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ kristallisiert in leicht zerbrechenden Plättchen, die außerdem parallel zur bevorzugten Wachstumsrichtung [100] in hauchdünne Lamellen aufspalten. Neben $\text{Na}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ entstanden auch grasgrüne Kristalle der zur NASICON-Familie gehörenden Verbindung $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, welches für seine gute Natriumionenleitfähigkeit bekannt ist [187, 188]. Eine einphasige Synthese der neuen Verbindung über eine Festkörperreaktion wurde zwar versucht, war jedoch unter den gewählten Bedingungen (stöchiometrische Einwaage von CrPO_4 , Na_3PO_4 , Verarbeitung einer homogenisierten Mischung zu einem Pressling, 900 °C isotherm im Laborlkammerofen) nicht erfolgreich. Neben Chrom(III)-orthophosphat entstand immer die Verbindung mit dem NASICON-Strukturtyp.

Die Datensammlungen zur Einkristallstrukturanalyse von $\text{Na}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ erfolgten an einem κ -CCD Diffraktometer (Fa. Enraf-Nonius). Die Datensammlung erfolgte im Winkelbereich von $1,95 \leq \theta \leq 36,34^\circ$ (6109, davon 2955 symmetrieunabhängige Reflexe).

Für $\text{Na}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ wurde auf Basis der systematischen Auslöschungen und der Intensitätsverteilung die monokline Raumgruppe $C2/c$ gefunden. Durch die Strukturlösung mittels Direkter Methoden mit dem Programm SHELXS [52] im Programmpaket WinGX [88] konnten die Metall- und Phosphorpositionen bestimmt werden. In der anschließenden Strukturverfeinerung mit SHELXL [36] wurden dann die Sauerstofflagen über sukzessive Δ -Fouriersynthesen lokalisiert. Da nach der Festlegung der Sauerstoffatome immer noch hohe Restelektronendichten von über $10 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ in der Nähe der Natriumlagen zu finden waren, wurden diese ebenfalls als Natriumatome mit in die Rechnung aufgenommen und zunächst frei verfeinert. Dieses Vorgehen liegt auf Grund der Existenz großer Hohlräume innerhalb der Struktur und einer damit verbundenen Natriumbeweglichkeit nahe. Die freie Verfeinerung der Natriumatome lieferte Besetzungsfaktoren, deren Summe $\text{s.o.f.}(\text{Na}1) + \dots + \text{s.o.f.}(\text{Na}n)$ nur unwesentlich von 1,5 nach unten abwich ($\Sigma = 1,47$). Da auf Grund der Zusammensetzung die tatsächliche Summe der Besetzungsfaktoren einen maximalen Wert von 1,5 besitzen kann, wurde daraufhin eine Gesamtbesetzung von 1,5 für alle vier frei verfeinerten Natriumlagen mittels SUMP-Restraint Befehl festgelegt. Dabei zeigte sich, dass das Verhältnis der

Besetzungsfaktoren der allgemeinen Lagen Na1 und Na4 s.o.f.(Na1)/ s.o.f.(Na4) = 68/50 % entspricht und somit eine tendenzielle Überbesetzung widerspiegelt. Dahingegen entspricht das Verhältnis der Besetzungsfaktoren auf den speziellen Lagen Na2 und Na3 mit s.o.f.(Na2)/s.o.f.(Na3) = 50/15 einer Unterbesetzung. (siehe Tabelle 13.2).

Tabelle 13.1 Kristallographische Daten der Verbindung $\text{Na}_3\text{Cr}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_4$; Angaben zur Datensammlung sowie zur Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstrukturen.

| I. Kristallographische Daten | | III. Verfeinerung | |
|--|---|---|--------------|
| Formel | $\text{Na}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ | benutzte Programme | SHELXL-97 |
| Kristallsystem | monoklin | | [52], WinGX |
| Raumgruppe | $C2/c$ [15] | | [88] |
| Gitterparameter | $a = 19,920(4) \text{ \AA}$ | Parameter | 120 |
| (aus Einkristalldaten) | $b = 6,3400(1) \text{ \AA}$ | Gütefaktoren $R(F)^{\text{a)}$ | 0,12 |
| | $c = 10,450(2) \text{ \AA}$ | $wR(F^2)^{\text{b)}$ | 0,31 |
| | $\beta = 91,52(3)^\circ$ | Wichtungsschema | $A = 0,2000$ |
| Z; μ | 12 | | $B = 0$ |
| V | $1319,3(5) \text{ \AA}^3$ | Goof | 0.997 |
| Dichte _{rön} | $3,045 \text{ g / cm}^3$ | Twin | -1 0 0 0 1 0 |
| Farbe | grün | | 0 0 1 2 |
| Kristallgröße | $0,5 \cdot 0,5 \cdot 0,01$ | BASF | 0,18719 |
| Molgewicht | $604,61 \text{ g/mol}$ | Restelektronendichte / $e^-/\text{\AA}^3$ | max = 3,954 |
| F(000) | 1172 | | min = -2,196 |
| II. Datensammlung | | | |
| Wellenlänge Mo-K α , $0,71073 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator, κ -CCD Diffraktometer (Nonius) | | | |
| Temperatur [K] | 273(2) | | |
| Meßbereich $2\theta / ^\circ$ | $1,95 < \theta < 36,34$ | | |
| Absorptionskorrektur | „multi-scans“ | | |
| Anzahl der Reflexe | | | |
| gemessen | 6109 [$R_{\text{int}} = 0,15$] | | |
| unabhängig | 2955 | | |
| $h_{\text{min}} / h_{\text{max}}$ | -21 / 32 | | |
| $k_{\text{min}} / k_{\text{max}}$ | -9 / 7 | | |
| $l_{\text{min}} / l_{\text{max}}$ | -17 / 16 | | |

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

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

Es war ohne weiteres möglich, das Strukturmodell mit noch weit mehr Natriumpositionen zu verfeinern, was jedoch nicht zu einem signifikant besseren Ergebnis führte. Die bevorzugte Besetzung der allgemeinen Lagen bei der Verfeinerung ist strukturell begründet. Die auf diesen Lagen positionierten Natriumatome sind zwischen den durch die Chrom- und Phosphatpolyeder gebildeten Netzwerkebenen lokalisiert und damit freier beweglich.

In der nachfolgenden anisotropen Verfeinerung wurden physikalisch nicht sinnvolle Auslenkungsparameter für die Natriumkationen beobachtet. Diese sind offenbar das Resultat einer weitgreifenden Fehlordnung der Kationen Na^+ in der Kristallstruktur.

Nach Berücksichtigung einer racemischen Verzwilligung konnte die Struktur mit anisotropen Auslenkungsparametern bis zu einem Restwert $R(F) = 11,90\%$ verfeinert werden (Tabelle 13.1). Grund für diese schlechten Gütefaktoren sind schlecht gewachsene Kristalle, die leicht spaltbar sind und zudem eine relativ hohe Natriumionenfehlordnung aufweisen. Eine genaue Festsetzung der Natriumpositionen ist demnach nicht möglich. Röntgenografische Untersuchungen bei tieferen Temperaturen sollten daher bessere Ergebnisse liefern. Darauf wurde jedoch verzichtet, da das gefundene Strukturmodell die Kristallstruktur sicherlich ausreichend genau wiedergibt. Lageparameter und ausgewählte interatomare Abstände sowie Bindungslängen werden in Tabelle 13.2 und Tabelle 13.3 wiedergegeben.

Tabelle 13.2 $\text{Na}_3\text{Cr}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_4$. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter.

| Atom | Position | x | y | z | s.o.f. | $U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]^{\text{a)}$ |
|------|----------|------------|------------|------------|--------|---|
| Na1 | 8f | -0,0837(4) | 0,648(1) | 0,4936(9) | 0,497 | 0,0076(7) |
| Na2 | 4e | 0 | -0,102(2) | 1/4 | 0,492 | 0,0076(7) |
| Na3 | 4e | 0 | -0,552(5) | 1/4 | 0,163 | 0,0076(7) |
| Na4 | 8f | -0,0803(3) | 0,6452(10) | 0,5298(5) | 0,675 | 0,0076(7) |
| Cr1 | 4c | 1/4 | 1/4 | 0 | 1/2 | 0,0143(4) |
| Cr2 | 8f | 0,16128(8) | 0,0081(3) | 0,2470(2) | 1 | 0,0166(3) |
| P1 | 8f | 0,2968(1) | 0,0068(5) | 0,2545(3) | 1 | 0,0150(4) |
| P2 | 8f | 0,0916(1) | 0,8402(4) | 0,4924(3) | 1 | 0,0155(4) |
| O1 | 8f | 0,1609(4) | 0,316(1) | 0,2768(7) | 1 | 0,016(1) |
| O2 | 8f | 0,1601(5) | -0,300(1) | 0,2155(8) | 1 | 0,021(1) |
| O3 | 8f | 0,2430(4) | 0,042(1) | 0,1401(8) | 1 | 0,017(2) |
| O4 | 8f | 0,2440(4) | 0,032(1) | -0,1374(8) | 1 | 0,018(1) |
| O5 | 8f | 0,3452(3) | 0,196(1) | 0,0041(9) | 1 | 0,018(1) |
| O6 | 8f | 0,0926(5) | 0,019(2) | 0,1158(8) | 1 | 0,023(2) |
| O7 | 8f | 0,0967(5) | -0,000(1) | 0,3786(9) | 1 | 0,023(2) |
| O8 | 8f | 0,0303(4) | 0,708(1) | 0,475(1) | 1 | 0,030(2) |

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

Beschreibung der Kristallstruktur

$\text{Na}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$. Es handelt sich um eine Schichtstruktur, in welcher alternierend Schichten von Natriumionen und kovalente Netzwerke $[\text{Cr}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_3]_\infty$ aufeinander folgen. Letzteres wird aus zwei kristallographisch voneinander unabhängigen Lagen von Cr^{3+} -Kationen aufgebaut, die beide oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben sind. Die Oktaeder $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{O}_6]$ sind über Einheiten $[\text{PO}_4]$ der Lage P1 zu Strängen verbunden (vgl. Abbildung 13.1a), ORTEP-Plots). Diese werden wiederum über Oktaeder $[\text{Cr}^{\text{III}}_1\text{O}_6]$ und Tetraeder $[\text{P}_2\text{O}_4]$ zu parallel zur bc -Ebene verlaufenden Schichten verknüpft. Das quasi-zweidimensionale kovalente Netzwerk aus Oktaedern $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$ und Phosphatgruppen findet sich in der Struktur von $\alpha\text{-Cr}^{\text{III}}\text{PO}_4$ wieder (vgl. Abbildung 13.2). In der Struktur des Chrom(III)-orthophosphats sind die Oktaeder $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{O}_6]$ mit jeweils einem weiteren über eine gemeinsame Kante verknüpft. Diese Kantenverknüpfung ist offensichtlich der Schwachpunkt in der Struktur und bricht bei $\text{Na}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ in die Schichtstruktur auf (vgl. Abbildung 13.3).

Die Natriumionen sind zwischen den leicht gewellten Schichten lokalisiert und halten diese zusammen. Sie sind jedoch stark fehlgeordnet und lassen sich in ihrer Position nicht eindeutig bestimmen. Zusätzlich Kanäle im kovalenten Netzwerk $[\text{Cr}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_3]_\infty$ parallel zur a -Achse lassen eine gute Natriumionenleitfähigkeit vermuten. Außerdem hat die Schichtstruktur leichte Spaltbarkeit der Kristalle parallel zur bc -Ebene zur Folge. $\text{Na}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ ist sicherlich für weitere Untersuchungen, vor allem in Bezug auf eine Natriumionenleitfähigkeit, sehr interessant. Weiterhin wäre der Versuch, Natrium durch Lithium zu ersetzen, von großem Interesse.

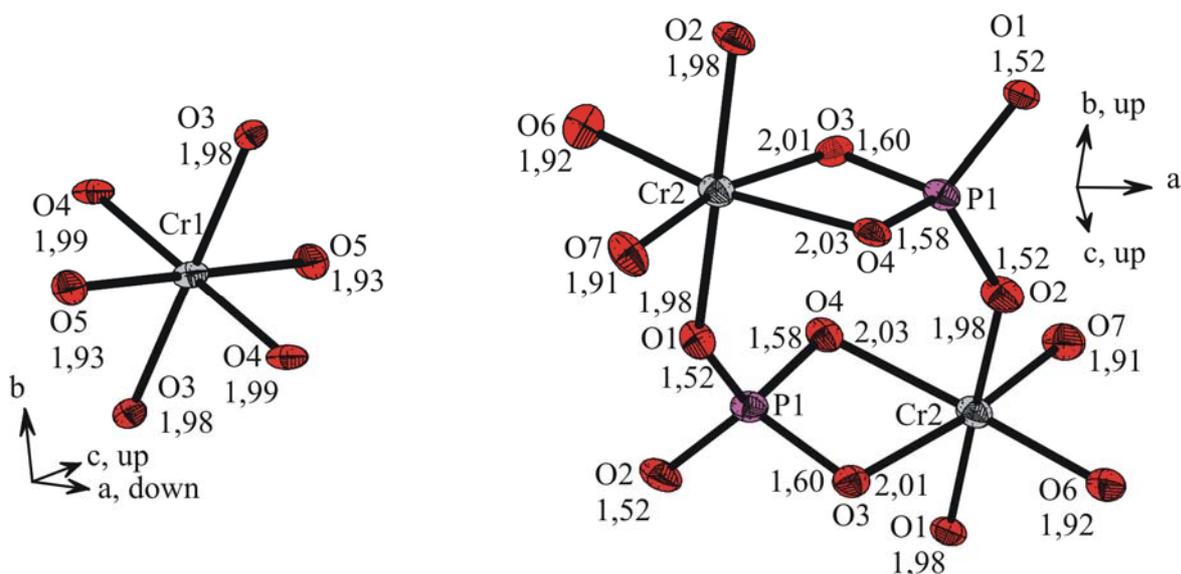


Abbildung 13.1 ORTEP-Darstellungen a) des $[\text{Cr}^{\text{III}}_1\text{O}_6]$ -Oktaeders und b) Verknüpfung der $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{O}_6]$ -Oktaeder über $[\text{PO}_4]$ -Einheiten. Ellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 97%.

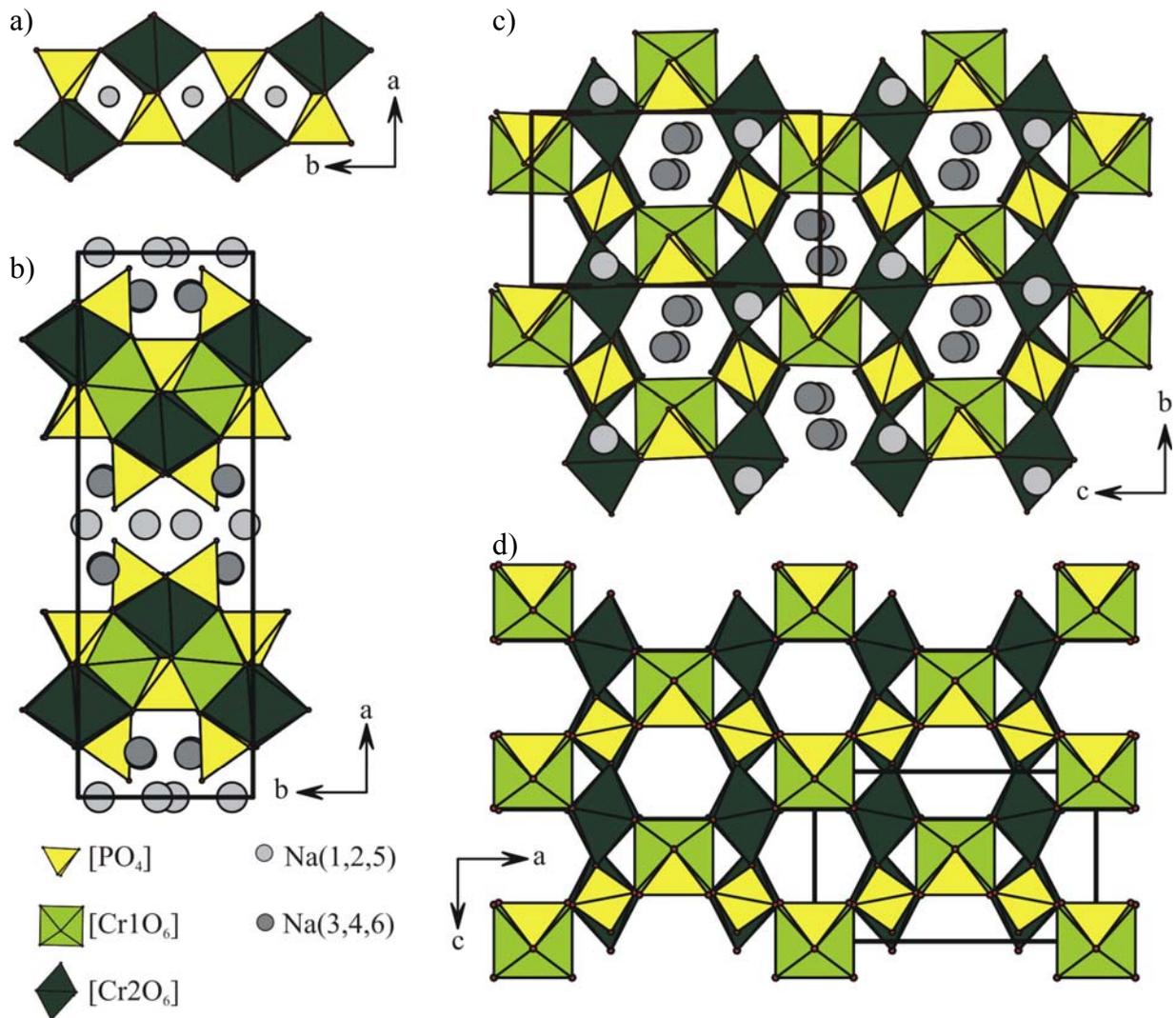


Abbildung 13.2 $\text{Na}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$. a) Verknüpfung der Oktaeder $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{O}_6]$ über Tetraeder $[\text{PO}_4]$; Projektionen auf die Kristallstruktur entlang der kristallographischen b) c -Achse; c) a -Achse. d) Projektion der Kristallstruktur von $\alpha\text{-Cr}^{\text{III}}\text{PO}_4$ entlang der b -Achse.

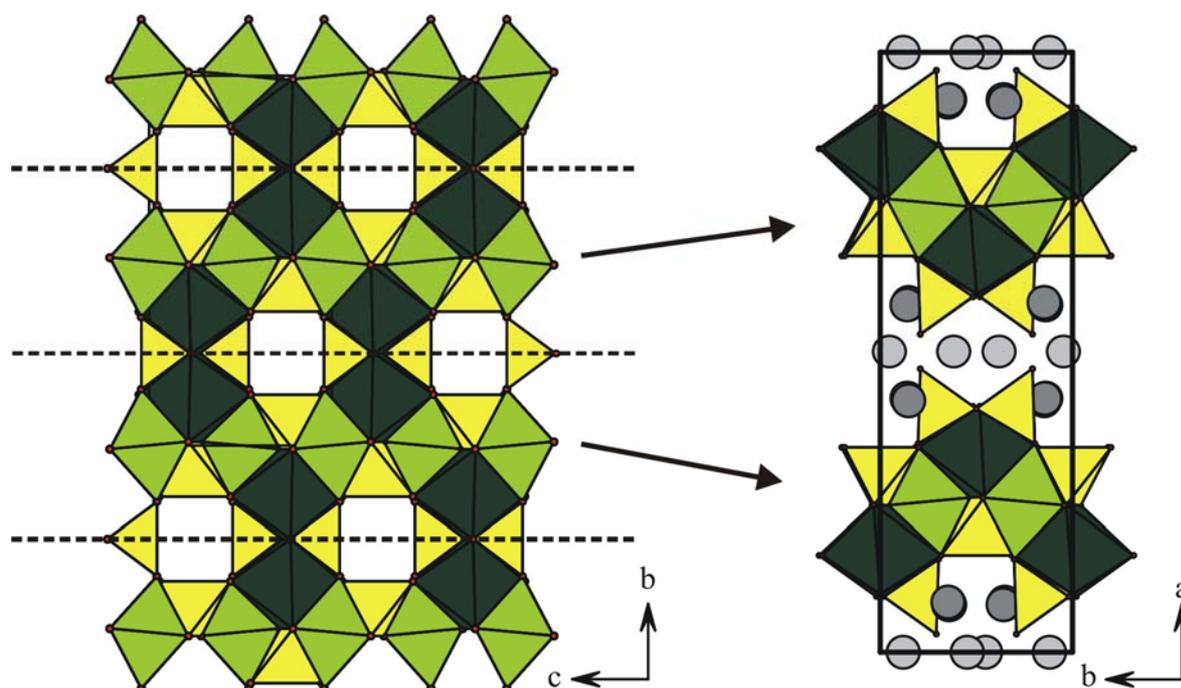


Abbildung 13.3 a) Projektion auf die Kristallstruktur von $\alpha\text{-Cr}^{\text{III}}\text{PO}_4$ entlang der a -Achse. Schwarze Striche kennzeichnen Schwachstellen im Netzwerk aus Polyedern $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$ und $[\text{PO}_4]$. b) Projektion auf die Kristallstruktur von $\text{Na}_3\text{Cr}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_4$ entlang der c -Achse.

Tabelle 13.3 $\text{Na}_3\text{Cr}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_4$. Interatomare Abstände der $[\text{NaO}_x]$ -Polyeder, $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$ -Oktaeder und $[\text{PO}_4]$.

| $\text{Na}_3\text{Cr}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_4$ | | | | | |
|--|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|
| $[\text{Na1O}_7]$ | | $[\text{Na2O}_6]$ | | $[\text{Na3O}_2]$ | |
| Na-O8 | 2,31(1) | Na-O7 | 2,40(1) | Na-O8 ^{viii} | 2,93(2) |
| Na-O8 ⁱ | 2,51(1) | Na-O7 ^{vii} | 2,40(1) | Na-O8 ^{ix} | 2,93(2) |
| Na-O6 ⁱⁱ | 2,62(1) | Na-O6 | 2,47(1) | | |
| Na-O5 ⁱⁱⁱ | 2,60(1) | Na-O6 ^{vii} | 2,47(1) | | |
| Na-O7 ⁱ | 2,61(1) | Na-O8 ^{viii} | 2,69(1) | | |
| Na-O2 ⁱⁱ | 2,65(1) | Na-O8 ^{ix} | 2,69(1) | | |
| Na-O1 ⁱ | 2,89(1) | | | | |
| $[\text{Na4O}_6]$ | | $[\text{Cr1O}_6]$ | | $[\text{Cr2O}_6]$ | |
| Na-O8 | 2,32(1) | Cr-O5 | 1,926(7) | Cr-O6 | 1,913(9) |
| Na-O8 ⁱ | 2,45(1) | Cr-O5 ^{xi} | 1,926(7) | Cr-O7 | 1,909(9) |
| Na-O7 ⁱ | 2,47(1) | Cr-O3 | 1,974(8) | Cr-O1 | 1,978(8) |
| Na-O1 ⁱ | 2,62(1) | Cr-O3 ^{xi} | 1,974(8) | Cr-O2 | 1,986(8) |
| Na-O5 ⁱⁱⁱ | 2,636(9) | Cr-O4 ^{xi} | 1,991(9) | Cr-O4 ^{xii} | 2,033(9) |
| Na-O6 ⁱⁱ | 2,82(1) | Cr-O4 | 1,991(9) | Cr-O3 | 2,011(9) |
| $[\text{P1O}_4]$ | | $[\text{P2O}_4]$ | | | |
| P-O2 ^{xiii} | 1,519(9) | P-O8 | 1,486(9) | | |
| P-O1 ^{xiv} | 1,514(8) | P-O5 ^{xiii} | 1,553(7) | | |
| P-O4 ^{xii} | 1,585(9) | P-O7 ^{vi} | 1,567(9) | | |
| P-O3 | 1,600(8) | P-O6 ^{xv} | 1,567(9) | | |

13.2 Kristallstrukturdaten von $\text{Sr}_2\text{Cr}^{\text{III}}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$

Bei Experimenten zur Synthese von „ $\text{Sr}_3\text{Cr}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ “ ist das gemischte Phosphat-diphosphat $\text{Sr}_2\text{Cr}^{\text{III}}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ entstanden. Geeignete Einkristalle wurden unter dem Polarisationsmikroskop ausgesucht und am κ -CCD (CAD-4, Fa. Enraf-Nonius) vermessen. Es wurde der Winkelbereich von $2,13^\circ < \theta < 34,98^\circ$ für $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ (3684 davon 2722 symmetrieunabhängige Reflexe) aufgenommen und nach der Strukturlösung eine Absorptionskorrektur an Hand von „multi-scans“ vorgenommen.

Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm SHELXS-97 [52] im Programmpaket WinGX [88]. Über Direkte Methoden konnten so Startpunktlagen für die Strontium-, Chrom- und Phosphoratome ermittelt werden. Nach Lokalisierung der Sauerstoffatome aus sukzessiven Δ -Fourier-Synthesen wurde die Struktur schließlich unter Berücksichtigung anisotroper Auslenkungsparameter mit SHELXL-97 [52] verfeinert. Für das so gefundene Strukturmodell konnte ein R(F)-Wert von 3% erreicht werden. Die maximale Restelektronendichte betrug $0,98 [\text{e}^-/\text{\AA}^3]$ und befand sich in der Nähe eines Strontiumatoms. Weitere Einzelheiten zu den kristallographischen Daten, den Messungen und den Strukturverfeinerungen sind in Tabelle 13.4 zusammengestellt. Lageparameter und anisotrope Auslenkungsparameter für die Substanz geben Tabelle 13.5 und Tabelle 15.6 (siehe Anhang C) wieder.

Die Bestimmung der Gitterkonstanten wurde anhand eines Pulverdiffraktogramms (vgl. Abbildung 13.4) der Verbindung durchgeführt, welches wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, ausgelesen und korrigiert wurde. Zur Indizierung der Reflexe wurde zunächst anhand von Einkristalldaten mit dem Programm Lazy Pulverix unter WinGX [88] ein Strichdiagramm simuliert und anschließend die Daten zur Gitterkonstantenbestimmung mit dem Programm SOS2 [46] übernommen. Für $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ wurden so die Gitterkonstanten $a = 6,3934(5) \text{\AA}$, $b = 6,9261(6) \text{\AA}$, $c = 19,304(2) \text{\AA}$, $\beta = 98,991(9)^\circ$ und $V = 844,3(1) \text{\AA}^3$ errechnet.

Im Anhang B sind die Ergebnisse der Indizierung tabellarisch aufgelistet (vgl. Anhang B Tabelle 13.6). Eine vollständige Indizierung aller Reflexe war nicht möglich, da sich einige überlagerten, sehr breit waren oder kaum vom Untergrundrauschen zu differenzieren waren. Der stärkste nicht beobachtete aber berechnete Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 19 (Intensität normiert auf 1000). Das simulierte Diffraktogramm enthielt im Bereich von 0 bis 130 in 4θ insgesamt 353 mögliche Reflexe, hiervon wurden 73 zur Gitterkonstantenbestimmung verwendet.

Tabelle 13.4 Kristallographische Daten der Verbindung $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$. Angaben zur Datensammlung sowie zur Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstrukturen.

| I. Kristallographische Daten | | III. Verfeinerung | |
|---|---|--|--------------|
| Formel | $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ | benutzte Programme | SHELXL-97 |
| Kristallsystem | monoklin | | [52], WinGX |
| Raumgruppe | $P2_1/c$ | | [88] |
| Gitterparameter | $a = 6,3934(5)$ | Parameter | 155 |
| (aus Einkristall- untersuchungen) | $b = 6,9261(6)$ | Gütefaktoren $R(F)^{a)}$ | 0,031 |
| | $c = 19,304(2)$ | $wR(F^2)^{b)}$ | 0,07 |
| | $\beta = 98.991(9)$ | Wichtungsschema | A = 0,0106 |
| Z; μ | 4; 14,42 mm^{-1} | | B = 0,7226 |
| V | 844,3(1) | Goof | 1,014 |
| Dichte _{rön} | 3,89 g/cm^3 | Restelektronendichte / $\text{e}^-/\text{\AA}^3$ | max = 0,98 |
| Farbe | gelbgrün | | min = -0,976 |
| Kristallmorphologie | prismatisch | | |
| Kristallgröße | 0,1; 0,1; 0,1 | | |
| Molgewicht | 496,15 g/mol | | |
| F(000) | 932,0 | | |
| II. Datensammlung | | | |
| Wellenlänge Mo-K α , 0,71073 \AA , Graphit-Monochromator, κ -CCD Diffraktometer (Nonius) | | | |
| Temperatur [K] | 273(2) | | |
| Meßbereich θ | $2,13 < \theta < 34,98$ | | |
| Absorptionskorrektur | “multi-scans” | | |
| Anzahl der Reflexe | | | |
| gemessen | 3684 | | |
| unabhängig | 2722 | | |
| h_{\min} / h_{\max} | -10 / 10 | | |
| k_{\min} / k_{\max} | -11 / 9 | | |
| l_{\min} / l_{\max} | -31 / 23 | | |

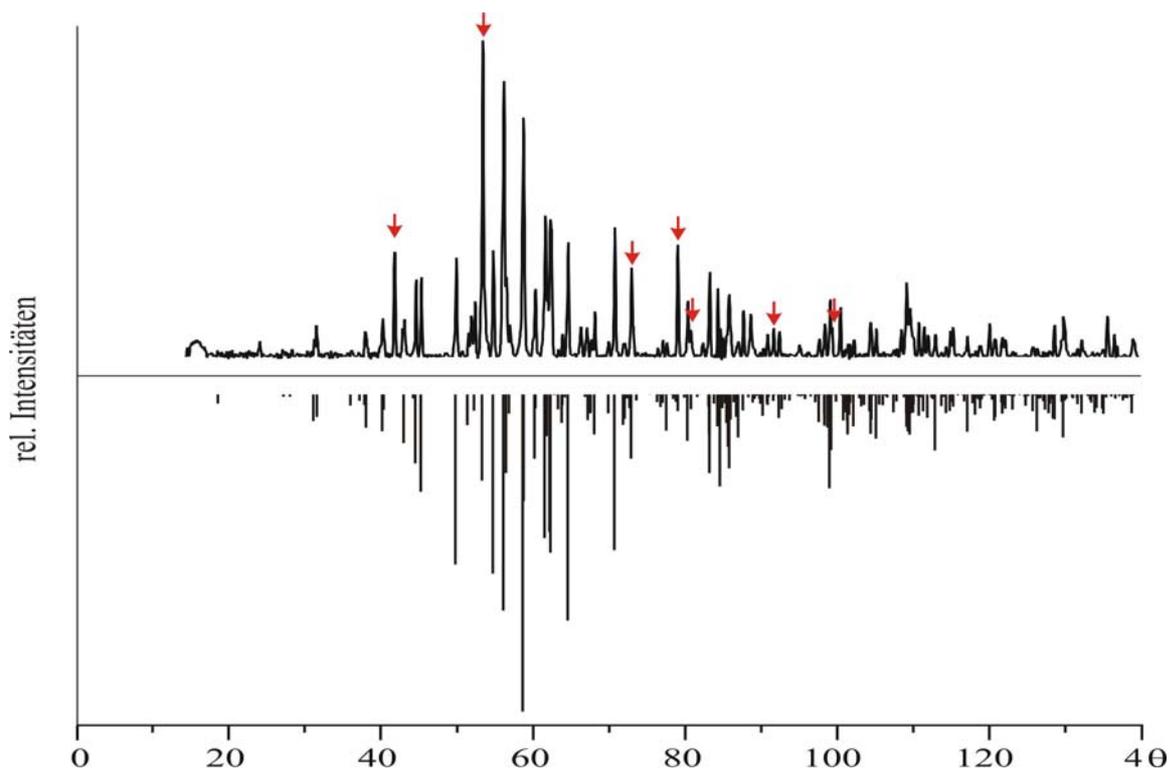
^{a)} $R(F) = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$, $F^2 > 2\sigma(F^2)$,

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

Tabelle 13.5 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$.

| Atom | Position | x | y | z | $U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]^{\text{a)}}$ |
|------|----------|------------|------------|------------|--|
| Sr1 | 4e | 0,32760(4) | 0,46162(5) | 0,46162(5) | 0,01291(8) |
| Sr2 | 4e | 0,30218(5) | 0,11670(5) | 0,11670(5) | 0,01406(8) |
| Cr1 | 4e | 0,04696(7) | 0,62643(8) | 0,62643(8) | 0,0078(1) |
| P1 | 4e | 0,4337(1) | 0,1377(1) | 0,1377(1) | 0,0077(1) |
| P2 | 4e | -0,1761(1) | 0,3002(1) | 0,3002(1) | 0,0086(1) |
| P3 | 4e | 0,1780(1) | 0,9555(1) | 0,9555(1) | 0,0080(1) |
| O1 | 4e | 0,6750(3) | 0,4805(4) | 0,4805(4) | 0,0116(5) |
| O2 | 4e | 0,3091(3) | 0,1325(3) | 0,1325(3) | 0,0119(5) |
| O3 | 4e | 0,5313(3) | -0,1874(3) | -0,1874(3) | 0,0117(4) |
| O4 | 4e | 0,3037(3) | 0,6537(4) | 0,6537(4) | 0,0154(5) |
| O5 | 4e | -0,2722(3) | -0,3309(3) | -0,3309(3) | 0,0105(4) |
| O6 | 4e | 0,0123(3) | 0,5067(4) | 0,5067(4) | 0,0119(5) |
| O7 | 4e | 0,6421(3) | 0,0512(4) | 0,0512(4) | 0,0116(4) |
| O8 | 4e | -0,0945(3) | 0,2330(3) | 0,2330(3) | 0,0107(4) |
| O9 | 4e | 0,3188(3) | 0,8052(4) | 0,8052(4) | 0,0126(5) |
| O10 | 4e | 0,0101(3) | 0,3770(3) | 0,3770(3) | 0,0111(4) |
| O11 | 4e | 0,0744(3) | 0,8837(3) | 0,8837(3) | 0,0100(4) |

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

**Abbildung 13.4** Guinieraufnahme zur Synthese von $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ oben, simuliertes Beugungsdiagramm von $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ unten. Rote Pfeile markieren die Positionen der Quarzreflexe.

Strukturbeschreibung:

$\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P21/c$ und enthält formal $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und CrPO_4 . Strukturell ist die Substanz jedoch weder mit einer bekannten Modifikation von Chrom(III)-phosphat noch mit der Kristallstruktur des Strontiumdiphosphats verwandt. Die Struktur enthält eine Lage mit Cr^{3+} -Ionen, welche nahezu ideal oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben sind. Die Abstände liegen zwischen $1,93 \text{ \AA} \leq d(\text{Cr}^{\text{III}}-\text{O}_6) \leq 2,06 \text{ \AA}$ (vgl. Abbildung 13.5, Tabelle 13.6). Ein Chromoktaeder wird chelatartig von einer Diphosphatgruppe umschlossen und ist über dieselbe Diphosphateneinheit mit einem weiteren Polyeder $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$ verbunden. Dieses Verknüpfungsmuster führt zu Einheiten $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{P}_2\text{O}_{20}]$ (vgl. Abbildung 13.5 und Abbildung 13.6). Diese werden in der bc -Ebene über Orthophosphatgruppen mit vier weiteren Einheiten zu einem zweidimensionalen Netzwerk verbunden werden (vgl. Abbildung 13.6 a)). Entlang $[100]$ wiederum dient die Diphosphatgruppe zur dreidimensionalen Verknüpfung der Einheiten $[\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_{20}]$ (vgl. Abbildung 13.6 B)).

Die Struktur beinhaltet zwei kristallographisch voneinander unabhängige Strontiumlagen, welche sich in Hohlräumen entlang $[010]$ in der Netzwerkstruktur befinden (vgl. Abbildung 13.6 B)). Die Sr1 Lage ist von jeweils neun, die Sr2 Lage von zehn Sauerstoffatomen umgeben mit Abständen zwischen $2,41 \text{ \AA} \leq d(\text{Sr}1/2-\text{O}_x) \leq 3,20$ (Tabelle 13.6).

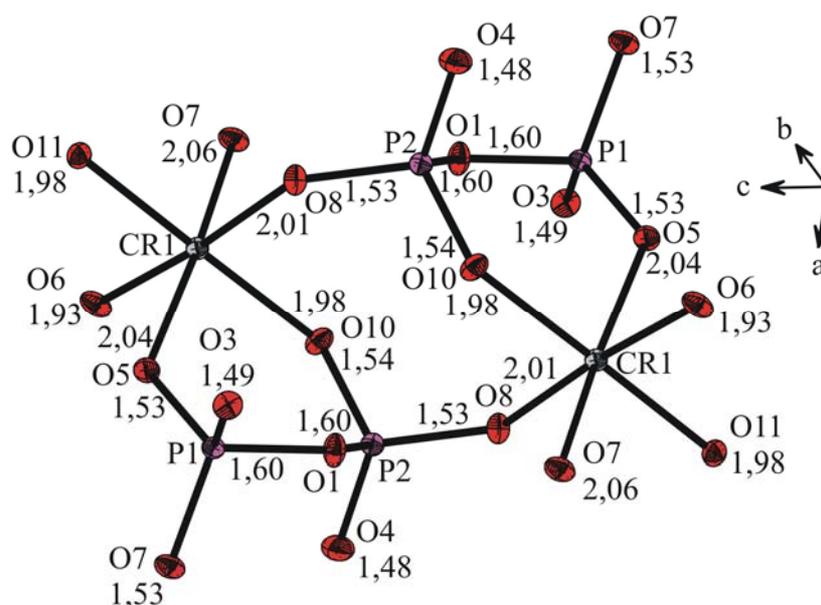


Abbildung 13.5 $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$. ORTEP-Darstellung der Koordinationspolyeder $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$ und deren Verknüpfung durch Diphosphateneinheiten. Ellipsoide mit 99% Wahrscheinlichkeit.

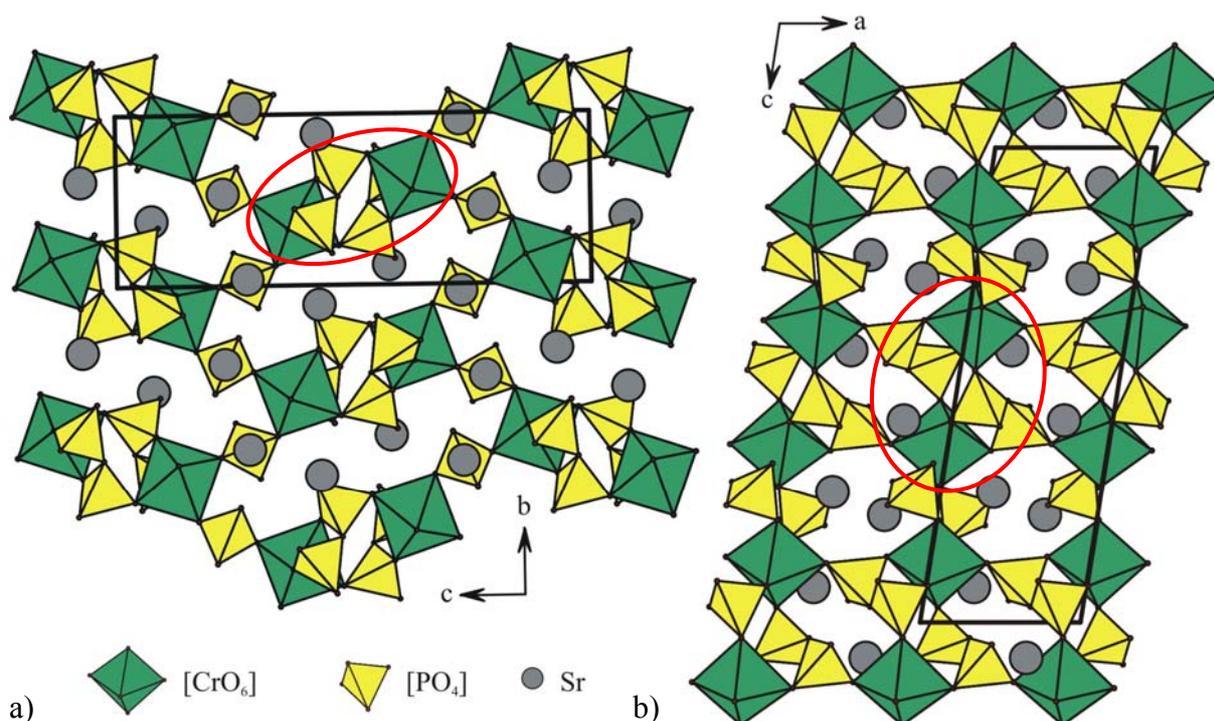


Abbildung 13.6 $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$. Projektionen auf die Kristallstruktur von entlang a) der a -Achse und b) der b -Achse. Die roten Kreise kennzeichnen die Einheiten $[\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_{20}]$.

Tabelle 13.6 $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$. Interatomare Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$) in den Polyedern $[\text{CrO}_6]$ und $[\text{PO}_4]$. Standarabweichungen in Klammern.

| | | | | | |
|--------------------------|----------|--------------------------|----------|--------------------------|----------|
| $[\text{CrO}_6]$ | | $[\text{SrO}_9]$ | | $[\text{SrO}_8]$ | |
| Cr-O6 | 1,932(2) | Sr-O9 | 2,418(2) | Sr-O3 | 2,455(2) |
| Cr-O11 | 1,979(2) | Sr-O9 ⁱ | 2,494(2) | Sr-O2 | 2,504(2) |
| Cr-O10 | 1,980(2) | Sr-O6 | 2,499(2) | Sr-O3 | 2,578(2) |
| Cr-O8 ^{viii} | 2,006(2) | Sr-O5 | 2,633(2) | Sr-O4 ⁱ | 2,587(2) |
| Cr-O5 ^{vii} | 2,040(2) | Sr-O2 | 2,679(2) | Sr-O10 | 2,594(2) |
| Cr-O7 ⁱⁱⁱ | 2,061(2) | Sr-O2 ⁱⁱⁱ | 2,703(2) | Sr-O11 ^v | 2,651(2) |
| | | Sr-O11 ^{iv} | 2,708(2) | Sr-O8 ^{vi} | 2,946(2) |
| | | Sr-O7 ⁱⁱⁱ | 2,948(2) | Sr-O7 ⁱⁱⁱ | 3,202(2) |
| | | Sr-O4 | 2,967(2) | | |
| $[\text{P}_3\text{O}_4]$ | | $[\text{P}_1\text{O}_4]$ | | $[\text{P}_2\text{O}_4]$ | |
| P-O9 | 1,505(2) | P-O3 ⁱⁱⁱ | 1,492(2) | P-O4 ^{iv} | 1,484(2) |
| P-O2 ^{vii} | 1,527(2) | P-O7 | 1,530(2) | P-O8 | 1,534(2) |
| P-O6 ⁱⁱ | 1,540(2) | P-O5 ⁱⁱ | 1,534(2) | P-O10 | 1,538(2) |
| P-O11 | 1,576(2) | P-O1 ⁱ | 1,603(2) | P-O1 ^x | 1,604(2) |

Brückenwinkel $\angle(\text{P1-O1-P2}) = 130,7(4)^\circ$

⁽ⁱ⁾1-x, -0.5+y; ⁽ⁱⁱ⁾-x, 0.5+y, 0.5-z; ⁽ⁱⁱⁱ⁾1-x, ^(iv)-x, -0.5+y, 0.5-z; ^(v)x, -1+y, z; ^(vi)-x, -y, 1-z; ^(vii)x, 1+y, z; ^(viii)-1+x, y, z.

14 Anhang C

Tabelle 14.1 β -Cr₃(PO₄)₂. Indizierung einer Guinier-Aufnahme mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten.

| h | k | l | $4\theta_{\text{calc}}$ | $4\theta_{\text{obs}}$ | $\Delta(4\theta)$ | I_{calc} | I_{obs} |
|----------|----------|----------|---|--|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| 0 | 1 | 1 | 33,089 | 33,129 | 0,05 | 289 | 330 |
| 1 | 1 | 0 | 40,348 | 40,416 | 0,1 | 552 | 490 |
| 1 | 0 | -1 | 44,541 | 44,508 | 0,05 | 87 | 115 |
| 1 | 0 | 1 | 45,628 | 45,683 | 0,09 | 373 | 340 |
| 0 | 2 | 1 | 46,413 | 46,440 | 0,05 | 117 | 115 |
| 1 | 1 | 1 | 49,375 | 49,309 | 0,12 | 61 | 150 |
| 1 | 2 | 0 | 51,909 | 51,929 | 0,04 | 64 | 40 |
| 0 | 1 | 2 | 58,169 | 58,217 | 0,1 | 1000 | 1000 |
| 1 | 2 | 1 | 59,293 | 59,314 | 0,04 | 347 | 475 |
| 0 | 3 | 1 | 62,867 | 62,882 | 0,03 | 35 | 89 |
| 1 | 3 | 0 | 67,122 | 67,160 | 0,09 | 721 | 688 |
| 1 | 1 | -2 | 67,934 | 67,958 | 0,06 | 104 | 158 |
| 1 | 1 | 2 | 69,412 | 69,334 | 0,19 | 240 | 150 |
| 2 | 0 | 0 | 72,338 | 72,356 | 0,05 | 476 | 425 |
| 1 | 3 | 1 | 73,118 | 73,065 | 0,14 | 74 | 144 |
| 2 | 1 | 0 | 74,858 | 74,841 | 0,05 | 343 | 318 |
| 1 | 2 | -2 | 75,657 | 75,649 | 0,02 | 203 | 473 |
| 1 | 2 | 2 | 77,006 | 77,046 | 0,11 | 94 | 52 |
| 2 | 1 | -1 | 79,380 | 79,411 | 0,09 | 22 | 28 |
| 2 | 2 | 0 | 82,019 | 82,065 | 0,13 | 19 | 16 |
| 1 | 4 | 0 | 84,348 | 84,351 | 0,01 | 57 | 23 |
| 0 | 1 | 3 | 85,767 | 85,719 | 0,14 | 348 | 131 |
| 1 | 3 | -2 | 87,228 | 87,276 | 0,15 | 56 | 399 |
| 1 | 4 | -1 | 88,763 | 88,794 | 0,09 | 19 | 46 |
| 2 | 3 | 0 | 92,937 | 92,969 | 0,1 | 88 | 39 |
| 1 | 1 | 3 | 94,453 | 94,457 | 0,01 | 50 | 119 |
| 0 | 4 | 2 | 94,880 | 94,866 | 0,04 | 73 | 50 |
| 2 | 1 | 2 | 95,261 | 95,296 | 0,11 | 131 | 67 |
| 2 | 3 | 1 | 97,874 | 97,893 | 0,06 | 172 | 216 |
| 0 | 5 | 1 | 100,038 | 99,991 | 0,15 | 156 | 307 |
| 1 | 5 | 0 | 102,989 | 102,959 | 0,1 | 164 | 245 |
| 2 | 4 | 0 | 106,751 | 106,747 | 0,01 | 12 | 148 |
| 1 | 3 | 3 | 109,976 | 109,937 | 0,14 | 44 | 21 |
| 2 | 1 | -3 | 113,138 | 113,126 | 0,04 | 100 | 52 |
| 0 | 0 | 4 | 113,501 | 113,466 | 0,13 | 41 | 61 |
| 0 | 1 | 4 | 115,297 | 115,316 | 0,07 | 74 | 65 |
| 2 | 1 | 3 | 116,110 | 116,116 | 0,03 | 60 | 92 |
| 3 | 2 | 0 | 118,179 | 118,147 | 0,12 | 71 | 39 |
| 0 | 6 | 1 | 120,308 | 120,358 | 0,19 | 87 | 61 |
| 0 | 2 | 4 | 120,580 | 120,608 | 0,1 | 51 | 73 |
| 1 | 1 | -4 | 120,765 | 120,798 | 0,13 | 75 | 99 |

| | | | | | | | |
|---|---|----|---------|---------|------|-----|-----|
| 1 | 4 | -3 | 120,993 | 121,038 | 0,17 | 202 | 132 |
| 1 | 1 | 4 | 122,673 | 122,679 | 0,02 | 120 | 259 |
| 2 | 5 | -1 | 126,069 | 126,071 | 0,01 | 50 | 197 |
| 3 | 1 | -2 | 126,360 | 126,321 | 0,15 | 90 | 80 |
| 2 | 5 | 1 | 127,003 | 126,962 | 0,16 | 114 | 86 |
| 0 | 5 | 3 | 130,750 | 130,715 | 0,14 | 62 | 144 |
| 3 | 2 | -2 | 131,379 | 131,406 | 0,11 | 58 | 36 |
| 3 | 2 | 2 | 134,109 | 134,119 | 0,04 | 98 | 28 |
| 2 | 1 | -4 | 138,175 | 138,145 | 0,12 | 63 | 49 |

Alle Reflexe mit $I_{\text{ber.}} > 15$ ($I_{\text{max}} = 1000$) wurden beobachtet und indiziert.

abelle 14.2 SrCr₂(PO₄)₂. Indizierung einer Guinier-Aufnahme mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten.

| h | k | l | $4\theta_{\text{calc}}$ | $4\theta_{\text{obs}}$ | $\Delta(4\theta)$ | I_{calc} | I_{obs} |
|----------|----------|----------|---|--|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| 1 | 1 | 0 | 20,559 | 20,565 | 0 | 91 | 60 |
| 2 | 0 | 0 | 24,192 | 24,117 | 0,07 | 59 | 37 |
| 1 | 1 | -1 | 28,637 | 28,549 | 0,09 | 158 | 276 |
| 1 | 1 | 1 | 28,936 | 28,809 | 0,14 | 325 | 319 |
| 0 | 2 | 0 | 33,330 | 33,243 | 0,11 | 124 | 123 |
| 0 | 2 | 1 | 38,994 | 38,959 | 0,05 | 160 | 135 |
| 3 | 1 | 0 | 40,049 | 39,968 | 0,12 | 191 | 180 |
| 0 | 0 | 2 | 40,347 | 40,268 | 0,12 | 152 | 141 |
| 2 | 2 | 0 | 41,286 | 41,198 | 0,14 | 170 | 100 |
| 1 | 1 | -2 | 45,188 | 45,148 | 0,07 | 652 | 642 |
| 2 | 2 | -1 | 45,823 | 45,768 | 0,09 | 204 | 131 |
| 2 | 2 | 1 | 46,203 | 46,148 | 0,09 | 85 | 58 |
| 2 | 0 | -2 | 46,802 | 46,698 | 0,18 | 68 | 38 |
| 1 | 3 | 0 | 51,699 | 51,611 | 0,17 | 124 | 84 |
| 0 | 2 | 2 | 52,558 | 52,502 | 0,11 | 127 | 50 |
| 1 | 3 | 1 | 55,673 | 55,596 | 0,16 | 794 | 669 |
| 3 | 1 | -2 | 56,681 | 56,617 | 0,13 | 51 | 98 |
| 3 | 1 | 2 | 57,612 | 57,589 | 0,05 | 110 | 114 |
| 2 | 2 | 2 | 58,346 | 58,350 | 0,01 | 23 | 22 |
| 4 | 2 | 0 | 59,271 | 59,262 | 0,02 | 58 | 87 |
| 4 | 2 | -1 | 62,448 | 62,388 | 0,14 | 669 | 444 |
| 4 | 0 | -2 | 63,045 | 62,979 | 0,15 | 663 | 685 |
| 5 | 1 | 0 | 63,416 | 63,360 | 0,13 | 205 | 81 |
| 4 | 0 | 2 | 64,171 | 64,121 | 0,12 | 367 | 334 |
| 1 | 1 | 3 | 64,668 | 64,633 | 0,08 | 54 | 31 |
| 3 | 3 | -1 | 65,472 | 65,485 | 0,03 | 31 | 41 |
| 3 | 3 | 1 | 65,882 | 65,826 | 0,13 | 186 | 431 |
| 5 | 1 | 1 | 67,022 | 66,968 | 0,13 | 203 | 173 |
| 0 | 4 | 0 | 67,393 | 67,390 | 0,01 | 228 | 169 |
| 0 | 2 | 3 | 69,837 | 69,766 | 0,18 | 1000 | 1000 |
| 0 | 4 | 1 | 70,498 | 70,488 | 0,03 | 18 | 17 |
| 2 | 4 | 0 | 71,850 | 71,802 | 0,12 | 47 | 41 |
| 6 | 0 | 0 | 73,705 | 73,678 | 0,07 | 53 | 57 |
| 3 | 3 | -2 | 74,475 | 74,441 | 0,09 | 70 | 90 |
| 5 | 1 | -2 | 75,136 | 75,123 | 0,04 | 12 | 26 |
| 6 | 2 | 0 | 81,392 | 81,357 | 0,1 | 151 | 123 |
| 5 | 3 | -1 | 82,296 | 82,260 | 0,1 | 163 | 81 |
| 2 | 4 | -2 | 82,865 | 82,893 | 0,08 | 149 | 93 |
| 4 | 4 | 0 | 83,994 | 83,998 | 0,01 | 22 | 67 |
| 2 | 0 | -4 | 85,385 | 85,364 | 0,06 | 22 | 55 |
| 1 | 5 | 0 | 85,903 | 85,897 | 0,02 | 97 | 157 |
| 2 | 0 | 4 | 86,257 | 86,258 | 0 | 20 | 64 |

| | | | | | | | |
|---|---|----|---------|---------|------|-----|-----|
| 4 | 4 | -1 | 86,372 | 86,369 | 0,01 | 4 | 49 |
| 4 | 2 | 3 | 86,683 | 86,640 | 0,13 | 31 | 29 |
| 4 | 4 | 1 | 86,804 | 86,811 | 0,02 | 8 | 25 |
| 3 | 3 | -3 | 87,821 | 87,785 | 0,11 | 158 | 128 |
| 1 | 5 | -1 | 88,399 | 88,378 | 0,06 | 181 | 48 |
| 3 | 3 | 3 | 88,780 | 88,770 | 0,03 | 319 | 178 |
| 0 | 2 | 4 | 89,105 | 89,062 | 0,13 | 67 | 57 |
| 5 | 3 | -2 | 89,754 | 89,785 | 0,1 | 41 | 35 |
| 7 | 1 | 1 | 91,158 | 91,102 | 0,18 | 48 | 76 |
| 2 | 2 | -4 | 92,264 | 92,298 | 0,11 | 33 | 61 |
| 3 | 5 | 0 | 93,131 | 93,153 | 0,07 | 22 | 26 |
| 4 | 4 | -2 | 93,620 | 93,656 | 0,11 | 169 | 153 |
| 4 | 4 | 2 | 94,431 | 94,410 | 0,07 | 66 | 72 |
| 3 | 5 | -1 | 95,377 | 95,345 | 0,1 | 68 | 43 |
| 4 | 0 | -4 | 95,714 | 95,707 | 0,02 | 173 | 176 |
| 4 | 0 | 4 | 97,305 | 97,316 | 0,04 | 197 | 181 |
| 8 | 0 | 0 | 99,703 | 99,700 | 0,01 | 195 | 123 |
| 5 | 3 | -3 | 101,374 | 101,371 | 0,01 | 91 | 85 |
| 3 | 5 | -2 | 102,177 | 102,216 | 0,13 | 76 | 43 |
| 5 | 3 | 3 | 102,805 | 102,820 | 0,05 | 103 | 78 |
| 7 | 3 | -1 | 103,302 | 103,313 | 0,04 | 102 | 54 |
| 7 | 3 | 1 | 103,963 | 103,978 | 0,05 | 101 | 110 |
| 0 | 6 | 1 | 105,307 | 105,326 | 0,07 | 29 | 45 |
| 1 | 1 | -5 | 105,952 | 105,971 | 0,07 | 39 | 35 |
| 5 | 5 | 0 | 106,444 | 106,474 | 0,11 | 58 | 105 |
| 8 | 2 | -1 | 107,683 | 107,672 | 0,04 | 30 | 82 |
| 8 | 2 | 1 | 108,417 | 108,438 | 0,08 | 36 | 57 |
| 6 | 4 | 2 | 110,926 | 110,956 | 0,11 | 64 | 114 |
| 3 | 1 | 5 | 113,092 | 113,092 | 0 | 50 | 73 |
| 8 | 2 | -2 | 113,732 | 113,777 | 0,16 | 35 | 87 |
| 2 | 6 | -2 | 114,671 | 114,684 | 0,05 | 33 | 52 |
| 1 | 3 | -5 | 117,584 | 117,607 | 0,08 | 97 | 197 |
| 5 | 3 | 4 | 118,023 | 118,000 | 0,09 | 25 | 66 |
| 4 | 2 | -5 | 121,023 | 121,035 | 0,04 | 110 | 91 |
| 8 | 2 | 3 | 125,617 | 125,675 | 0,22 | 96 | 111 |
| 0 | 0 | 6 | 126,785 | 126,805 | 0,08 | 186 | 119 |

Alle Reflexe mit $I_{\text{ber.}} > 17$ ($I_{\text{max}} = 1000$) wurden beobachtet und indiziert.

Tabelle 14.3 $\text{Sr}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$. Indizierung einer Guinier-Aufnahme mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten.

| h | k | l | $4\theta_{\text{calc}}$ | $4\theta_{\text{obs}}$ | $\Delta(4\theta)$ | I_{calc} | I_{obs} |
|----------|----------|----------|---|--|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| 2 | 0 | 0 | 21,936 | 22,118 | 0,15 | 5 | 10 |
| 0 | 0 | 2 | 22,772 | 22,709 | 0,05 | 396 | 198 |
| 1 | 1 | -1 | 37,233 | 37,192 | 0,06 | 505 | 491 |
| 2 | 0 | 2 | 38,345 | 38,292 | 0,08 | 385 | 318 |
| 4 | 0 | -2 | 39,121 | 39,102 | 0,03 | 87 | 50 |
| 4 | 0 | 0 | 44,076 | 44,051 | 0,04 | 77 | 117 |
| 0 | 0 | 4 | 45,773 | 45,740 | 0,06 | 105 | 189 |
| 1 | 1 | 2 | 46,213 | 46,250 | 0,06 | 55 | 100 |
| 3 | 1 | 0 | 48,522 | 48,509 | 0,02 | 61 | 80 |
| 3 | 1 | -3 | 49,862 | 49,888 | 0,05 | 68 | 80 |
| 3 | 1 | 1 | 53,335 | 53,306 | 0,06 | 556 | 586 |
| 1 | 1 | 3 | 54,053 | 54,075 | 0,04 | 55 | 73 |
| 3 | 1 | -4 | 55,370 | 55,344 | 0,05 | 41 | 50 |
| 6 | 0 | -2 | 59,436 | 59,470 | 0,07 | 327 | 412 |
| 3 | 1 | 2 | 60,069 | 60,079 | 0,02 | 30 | 20 |
| 5 | 1 | -3 | 61,360 | 61,398 | 0,08 | 1000 | 1000 |
| 2 | 0 | -6 | 62,001 | 62,027 | 0,06 | 378 | 422 |
| 5 | 1 | -1 | 62,349 | 62,357 | 0,02 | 188 | 180 |
| 3 | 1 | -5 | 62,619 | 62,666 | 0,11 | 648 | 503 |
| 1 | 1 | 4 | 63,145 | 63,126 | 0,05 | 34 | 40 |
| 3 | 1 | 3 | 68,215 | 68,239 | 0,06 | 818 | 882 |
| 0 | 2 | 0 | 71,586 | 71,624 | 0,1 | 623 | 640 |
| 2 | 2 | -1 | 74,366 | 74,409 | 0,11 | 13 | 38 |
| 2 | 2 | 0 | 75,091 | 75,048 | 0,11 | 13 | 36 |
| 0 | 2 | 2 | 75,357 | 75,427 | 0,19 | 13 | 25 |
| 3 | 1 | 4 | 77,404 | 77,414 | 0,03 | 54 | 85 |
| 2 | 2 | -3 | 78,415 | 78,382 | 0,09 | 16 | 33 |
| 6 | 0 | 2 | 80,476 | 80,498 | 0,06 | 94 | 75 |
| 8 | 0 | -2 | 81,402 | 81,426 | 0,07 | 132 | 232 |
| 4 | 2 | -2 | 82,224 | 82,274 | 0,14 | 51 | 88 |
| 4 | 2 | -1 | 82,704 | 82,693 | 0,03 | 10 | 23 |
| 4 | 2 | -3 | 83,451 | 83,482 | 0,09 | 104 | 89 |
| 1 | 1 | -7 | 84,914 | 84,928 | 0,04 | 117 | 113 |
| 6 | 0 | -8 | 86,072 | 86,076 | 0,01 | 61 | 123 |
| 5 | 1 | 3 | 86,454 | 86,415 | 0,12 | 40 | 54 |
| 3 | 1 | 5 | 87,397 | 87,423 | 0,08 | 67 | 53 |
| 2 | 2 | -5 | 88,933 | 88,909 | 0,07 | 61 | 60 |
| 8 | 0 | 0 | 89,898 | 89,877 | 0,07 | 97 | 214 |
| 4 | 2 | -5 | 90,719 | 90,765 | 0,14 | 30 | 44 |
| 7 | 1 | 1 | 92,194 | 92,151 | 0,13 | 136 | 80 |
| 0 | 2 | 5 | 93,035 | 93,039 | 0,01 | 11 | 23 |
| 0 | 0 | 8 | 93,512 | 93,468 | 0,14 | 112 | 100 |

| | | | | | | | |
|----|---|----|---------|---------|------|-----|-----|
| 2 | 2 | 4 | 94,452 | 94,436 | 0,05 | 88 | 320 |
| 1 | 1 | 7 | 94,863 | 94,855 | 0,03 | 30 | 43 |
| 6 | 2 | -4 | 95,383 | 95,363 | 0,06 | 23 | 124 |
| 2 | 2 | -6 | 96,129 | 96,171 | 0,14 | 288 | 225 |
| 9 | 1 | -5 | 97,863 | 97,817 | 0,15 | 48 | 50 |
| 6 | 0 | 4 | 98,650 | 98,654 | 0,01 | 86 | 110 |
| 7 | 1 | 2 | 99,214 | 99,253 | 0,13 | 18 | 23 |
| 4 | 0 | 6 | 99,714 | 99,751 | 0,12 | 23 | 35 |
| 10 | 0 | -4 | 100,447 | 100,449 | 0,01 | 80 | 79 |
| 10 | 0 | -6 | 102,050 | 102,035 | 0,05 | 28 | 16 |
| 9 | 1 | -7 | 103,703 | 103,719 | 0,06 | 24 | 19 |
| 7 | 1 | -9 | 105,342 | 105,325 | 0,06 | 159 | 196 |
| 1 | 1 | -9 | 107,814 | 107,817 | 0,01 | 153 | 80 |
| 8 | 2 | 0 | 117,487 | 117,474 | 0,05 | 48 | 50 |
| 0 | 2 | 8 | 120,496 | 120,482 | 0,05 | 108 | 125 |
| 5 | 3 | -2 | 121,975 | 121,947 | 0,11 | 46 | 86 |
| 12 | 0 | -5 | 122,346 | 122,365 | 0,07 | 81 | 194 |
| 3 | 3 | 3 | 126,480 | 126,459 | 0,08 | 181 | 120 |
| 5 | 1 | 7 | 127,250 | 127,246 | 0,02 | 60 | 51 |

Alle Reflexe mit $I_{\text{ber.}} > 25$ ($I_{\text{max}} = 1000$) wurden beobachtet und indiziert.

Tabelle 14.4 Sr₂Cr(PO₄). Indizierung einer Guinieraufnahme mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten.

| h | k | l | $4\theta_{\text{calc}}$ | $4\theta_{\text{obs}}$ | $\Delta(4\theta)$ | I_{calc} | I_{obs} |
|----------|----------|----------|---|--|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| 1 | 0 | 2 | 23,429 | 23,530 | 0,09 | 145 | 41 |
| 1 | 1 | 1 | 26,574 | 26,539 | 0,03 | 60 | 26 |
| 2 | 0 | 0 | 33,092 | 33,188 | 0,12 | 33 | 54 |
| 1 | 0 | 4 | 37,210 | 37,248 | 0,05 | 18 | 18 |
| 2 | 1 | 1 | 39,160 | 39,199 | 0,06 | 254 | 263 |
| 1 | 2 | 1 | 42,554 | 42,579 | 0,04 | 319 | 205 |
| 1 | 2 | 2 | 44,970 | 44,959 | 0,02 | 64 | 24 |
| 0 | 2 | 3 | 45,785 | 45,760 | 0,04 | 30 | 45 |
| 2 | 2 | 0 | 50,783 | 50,801 | 0,03 | 15 | 34 |
| 2 | 2 | 1 | 51,478 | 51,471 | 0,01 | 46 | 30 |
| 3 | 1 | 1 | 54,149 | 54,142 | 0,01 | 243 | 128 |
| 2 | 1 | 5 | 56,881 | 56,854 | 0,06 | 869 | 805 |
| 1 | 2 | 5 | 59,321 | 59,315 | 0,01 | 69 | 49 |
| 1 | 3 | 1 | 60,725 | 60,706 | 0,04 | 43 | 31 |
| 1 | 3 | 2 | 62,483 | 62,447 | 0,08 | 38 | 25 |
| 2 | 1 | 6 | 63,468 | 63,457 | 0,02 | 551 | 554 |
| 1 | 1 | 7 | 64,117 | 64,058 | 0,14 | 26 | 21 |
| 2 | 3 | 0 | 66,891 | 66,850 | 0,1 | 1000 | 1000 |
| 3 | 1 | 5 | 68,304 | 68,251 | 0,13 | 72 | 37 |
| 4 | 0 | 2 | 69,047 | 69,051 | 0,01 | 56 | 44 |
| 1 | 0 | 8 | 69,426 | 69,432 | 0,01 | 10 | 15 |
| 4 | 1 | 1 | 70,239 | 70,202 | 0,09 | 19 | 15 |
| 3 | 0 | 6 | 71,310 | 71,253 | 0,15 | 33 | 23 |
| 2 | 3 | 4 | 75,160 | 75,116 | 0,12 | 55 | 40 |
| 0 | 4 | 2 | 79,516 | 79,481 | 0,1 | 33 | 19 |
| 1 | 2 | 8 | 79,861 | 79,901 | 0,11 | 28 | 16 |
| 4 | 2 | 3 | 81,844 | 81,813 | 0,09 | 47 | 60 |
| 0 | 0 | 10 | 84,865 | 84,857 | 0,02 | 187 | 263 |
| 1 | 0 | 10 | 86,608 | 86,599 | 0,03 | 25 | 28 |
| 4 | 2 | 5 | 88,927 | 88,931 | 0,01 | 486 | 407 |
| 5 | 1 | 3 | 90,530 | 90,493 | 0,11 | 37 | 18 |
| 4 | 1 | 7 | 92,386 | 92,406 | 0,06 | 22 | 17 |
| 3 | 3 | 6 | 93,000 | 93,037 | 0,12 | 49 | 9 |
| 4 | 2 | 6 | 93,547 | 93,587 | 0,13 | 127 | 92 |
| 5 | 2 | 1 | 93,782 | 93,808 | 0,08 | 62 | 74 |
| 1 | 4 | 6 | 95,156 | 95,130 | 0,08 | 29 | 37 |
| 4 | 3 | 4 | 96,131 | 96,181 | 0,16 | 11 | 19 |
| 3 | 4 | 3 | 97,020 | 97,022 | 0,01 | 29 | 13 |
| 1 | 1 | 11 | 97,565 | 97,573 | 0,03 | 29 | 15 |
| 5 | 0 | 6 | 99,382 | 99,356 | 0,09 | 39 | 10 |
| 1 | 5 | 2 | 101,276 | 101,309 | 0,11 | 12 | 12 |
| 2 | 1 | 11 | 102,214 | 102,240 | 0,09 | 190 | 152 |

| | | | | | | | |
|---|---|----|---------|---------|------|-----|-----|
| 0 | 0 | 12 | 102,954 | 103,001 | 0,16 | 74 | 49 |
| 1 | 2 | 11 | 103,728 | 103,742 | 0,05 | 36 | 22 |
| 4 | 2 | 8 | 104,597 | 104,594 | 0,01 | 52 | 81 |
| 4 | 4 | 2 | 105,812 | 105,846 | 0,12 | 28 | 24 |
| 2 | 3 | 10 | 110,153 | 110,173 | 0,07 | 146 | 102 |
| 2 | 1 | 12 | 110,831 | 110,844 | 0,05 | 47 | 25 |
| 3 | 5 | 1 | 111,990 | 111,996 | 0,02 | 20 | 15 |
| 2 | 5 | 5 | 113,518 | 113,519 | 0 | 97 | 110 |

Alle Reflexe mit $I_{\text{ber.}} > 15$ ($I_{\text{max}} = 1000$) wurden beobachtet und indiziert.

Tabelle 14.5 $\text{Sr}_{9+x}\text{Cr}_{1,5-x}(\text{PO}_4)_7$. Indizierung einer Guinieraufnahme mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten.

| h | k | l | $4\theta_{\text{calc}}$ | $4\theta_{\text{obs}}$ | $\Delta(4\theta)$ | I_{calc} | I_{obs} |
|----------|----------|----------|---|--|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| 1 | 0 | 1 | 21,31 | 21,215 | 0,08 | 8 | 20 |
| 0 | 1 | 2 | 26,393 | 26,277 | 0,12 | 92 | 100 |
| 1 | 1 | 0 | 33,552 | 33,529 | 0,03 | 203 | 270 |
| 1 | 0 | 4 | 40,915 | 40,894 | 0,03 | 20 | 15 |
| 2 | 0 | 2 | 42,807 | 42,815 | 0,01 | 53 | 20 |
| 0 | 1 | 5 | 49,146 | 49,145 | 0,00 | 224 | 170 |
| 2 | 1 | 1 | 52,3 | 52,257 | 0,08 | 61 | 70 |
| 2 | 1 | 2 | 54,535 | 54,645 | 0,02 | 306 | 245 |
| 3 | 0 | 0 | 58,54 | 58,497 | 0,09 | 91 | 110 |
| 2 | 0 | 5 | 59,805 | 59,831 | 0,06 | 1000 | 1000 |
| 2 | 1 | 4 | 63,181 | 63,208 | 0,06 | 44 | 60 |
| 1 | 1 | 6 | 64,128 | 64,18 | 0,12 | 9 | 40 |
| 1 | 0 | 7 | 66,536 | 66,594 | 0,14 | 45 | 10 |
| 2 | 2 | 0 | 67,85 | 67,856 | 0,01 | 689 | 325 |
| 4 | 0 | 1 | 79,298 | 79,3 | 0,01 | 14 | 20 |
| 3 | 0 | 6 | 80,658 | 80,639 | 0,05 | 115 | 133 |
| 0 | 0 | 9 | 82,375 | 82,298 | 0,22 | 58 | 48 |
| 4 | 0 | 4 | 87,205 | 87,201 | 0,01 | 140 | 155 |
| 2 | 2 | 6 | 87,927 | 87,92 | 0,02 | 60 | 70 |
| 1 | 1 | 9 | 89,534 | 89,536 | 0,01 | 6 | 15 |
| 4 | 1 | 0 | 90,81 | 90,843 | 0,1 | 5 | 15 |
| 4 | 0 | 5 | 91,682 | 91,691 | 0,03 | 276 | 140 |
| 1 | 0 | 10 | 94,266 | 94,274 | 0,03 | 60 | 120 |
| 4 | 1 | 3 | 95,155 | 95,171 | 0,05 | 32 | 55 |
| 2 | 0 | 10 | 100,753 | 100,761 | 0,03 | 285 | 250 |
| 5 | 0 | 2 | 101,438 | 101,439 | 0 | 79 | 115 |
| 3 | 0 | 9 | 102,657 | 102,634 | 0,08 | 39 | 50 |
| 3 | 3 | 3 | 107,76 | 107,72 | 0,14 | 20 | 15 |
| 3 | 2 | 7 | 108,992 | 109,013 | 0,08 | 12 | 25 |
| 5 | 1 | 1 | 112,279 | 112,295 | 0,06 | 10 | 12 |
| 2 | 1 | 11 | 115,851 | 115,813 | 0,14 | 30 | 15 |
| 4 | 2 | 5 | 116,474 | 116,469 | 0,02 | 65 | 105 |
| 6 | 0 | 0 | 121,411 | 121,415 | 0,01 | 53 | 35 |
| 4 | 3 | 1 | 123,664 | 123,628 | 0,14 | 12 | 10 |
| 4 | 0 | 10 | 124,255 | 124,223 | 0,12 | 83 | 45 |
| 6 | 0 | 3 | 124,993 | 125,007 | 0,05 | 5 | 15 |
| 4 | 1 | 9 | 125,918 | 125,89 | 0,11 | 8 | 10 |
| 5 | 0 | 8 | 126,536 | 126,545 | 0,03 | 40 | 40 |
| 3 | 0 | 12 | 128,762 | 128,746 | 0,06 | 10 | 10 |
| 4 | 3 | 4 | 129,543 | 129,569 | 0,1 | 49 | 35 |
| 5 | 2 | 3 | 130,426 | 130,422 | 0,02 | 40 | 35 |
| 5 | 2 | 6 | 140,641 | 140,663 | 0,09 | 54 | 30 |
| 4 | 4 | 0 | 142,787 | 142,731 | 0,23 | 71 | 30 |

Alle Reflexe mit $I_{\text{ber.}} > 12$ ($I_{\text{max}} = 1000$) wurden beobachtet und indiziert.

Tabelle 14.6 $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$. Indizierung einer Guinieraufnahme mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten.

| h | k | l | $4\theta_{\text{calc}}$ | $4\theta_{\text{obs}}$ | $\Delta(4\theta)$ | I_{calc} | I_{obs} |
|----------|----------|----------|---|--|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| 1 | 0 | -2 | 31,120 | 31,076 | 0,05 | 84,2 | 54 |
| 0 | 1 | 2 | 31,603 | 31,489 | 0,14 | 71,1 | 112 |
| 1 | 0 | 2 | 36,010 | 35,927 | 0,11 | 35,3 | 23 |
| 0 | 1 | 3 | 37,869 | 37,808 | 0,09 | 33,4 | 87 |
| 1 | 1 | 1 | 40,176 | 40,101 | 0,11 | 116,0 | 130 |
| 1 | 0 | -4 | 43,022 | 42,957 | 0,1 | 153,3 | 135 |
| 1 | 1 | -3 | 44,550 | 44,506 | 0,07 | 217,1 | 258 |
| 0 | 1 | 4 | 45,249 | 45,169 | 0,13 | 306,6 | 259 |
| 1 | 1 | 3 | 49,841 | 49,763 | 0,14 | 537,3 | 331 |
| 0 | 2 | 0 | 51,405 | 51,381 | 0,05 | 96,7 | 87 |
| 0 | 1 | 5 | 53,323 | 53,280 | 0,08 | 271,5 | 53 |
| 0 | 2 | 2 | 54,753 | 54,696 | 0,11 | 565,8 | 386 |
| 0 | 0 | 6 | 56,107 | 56,103 | 0,01 | 682,1 | 1000 |
| 1 | 1 | 4 | 56,481 | 56,444 | 0,08 | 125,3 | 288 |
| 1 | 1 | -5 | 56,879 | 56,906 | 0,06 | 60,5 | 117 |
| 0 | 2 | 3 | 58,690 | 58,694 | 0,01 | 1000 | 800 |
| 1 | 2 | 1 | 60,244 | 60,230 | 0,03 | 202,5 | 230 |
| 2 | 1 | -1 | 61,560 | 61,626 | 0,15 | 454,3 | 476 |
| 2 | 1 | 0 | 62,206 | 62,218 | 0,03 | 435,1 | 489 |
| 1 | 2 | -3 | 63,322 | 63,283 | 0,09 | 46,9 | 17 |
| 0 | 2 | 4 | 63,829 | 63,835 | 0,01 | 89,4 | 82 |
| 2 | 1 | -3 | 64,581 | 64,517 | 0,15 | 713,4 | 356 |
| 1 | 2 | 3 | 67,248 | 67,247 | 0 | 81,0 | 106 |
| 2 | 1 | 2 | 67,624 | 67,629 | 0,01 | 57,3 | 63 |
| 2 | 1 | -4 | 68,076 | 68,131 | 0,13 | 126,0 | 142 |
| 0 | 2 | 5 | 69,937 | 69,957 | 0,05 | 59,4 | 52 |
| 0 | 1 | 7 | 70,757 | 70,759 | 0,01 | 492,2 | 469 |
| 1 | 1 | 6 | 71,899 | 71,933 | 0,09 | 96,0 | 50 |
| 2 | 0 | 4 | 72,950 | 72,977 | 0,07 | 202,0 | 324 |
| 1 | 0 | -8 | 76,371 | 76,367 | 0,01 | 24,5 | 32 |
| 2 | 2 | 0 | 77,105 | 77,089 | 0,04 | 26,8 | 61 |
| 2 | 1 | 4 | 77,592 | 77,600 | 0,02 | 114,0 | 52 |
| 2 | 2 | -3 | 79,086 | 79,084 | 0,01 | 52,8 | 378 |
| 1 | 1 | 7 | 80,359 | 80,398 | 0,11 | 146,3 | 203 |
| 1 | 3 | 0 | 83,230 | 83,244 | 0,04 | 123,6 | 260 |
| 1 | 3 | 1 | 84,319 | 84,307 | 0,03 | 20,9 | 239 |
| 2 | 1 | -7 | 84,631 | 84,688 | 0,17 | 289,4 | 77 |
| 3 | 0 | -2 | 84,941 | 84,978 | 0,11 | 43,3 | 70 |
| 1 | 2 | -7 | 85,732 | 85,740 | 0,02 | 146,9 | 78 |
| 3 | 0 | 0 | 85,858 | 85,830 | 0,08 | 232,7 | 226 |
| 0 | 3 | 4 | 87,035 | 87,023 | 0,04 | 135,4 | 55 |
| 2 | 0 | -8 | 87,662 | 87,694 | 0,1 | 50,5 | 169 |

| | | | | | | | |
|---|---|-----|---------|---------|------|-------|-----|
| 1 | 3 | -4 | 89,899 | 89,908 | 0,03 | 14,4 | 16 |
| 2 | 2 | 4 | 90,313 | 90,329 | 0,05 | 67,6 | 30 |
| 2 | 2 | -6 | 90,904 | 90,920 | 0,05 | 33,0 | 77 |
| 0 | 2 | 8 | 92,394 | 92,402 | 0,03 | 15,8 | 92 |
| 1 | 0 | -10 | 95,141 | 95,076 | 0,21 | 41,2 | 37 |
| 2 | 3 | 0 | 97,650 | 97,710 | 0,19 | 87,0 | 64 |
| 1 | 1 | 9 | 98,399 | 98,420 | 0,07 | 62,3 | 119 |
| 2 | 3 | 1 | 99,077 | 99,101 | 0,08 | 181,2 | 208 |
| 0 | 2 | 9 | 100,908 | 100,923 | 0,05 | 82,0 | 22 |
| 1 | 2 | -9 | 101,209 | 101,163 | 0,16 | 56,4 | 29 |
| 3 | 2 | 0 | 101,418 | 101,433 | 0,05 | 84,1 | 40 |
| 2 | 3 | -4 | 101,784 | 101,763 | 0,07 | 26,6 | 45 |
| 2 | 2 | 6 | 102,256 | 102,234 | 0,08 | 100,4 | 61 |
| 3 | 1 | -7 | 104,498 | 104,446 | 0,18 | 124,2 | 125 |
| 2 | 3 | -5 | 105,172 | 105,206 | 0,12 | 139,3 | 87 |
| 1 | 1 | -11 | 108,466 | 108,507 | 0,14 | 92,6 | 82 |
| 2 | 2 | 7 | 109,241 | 109,228 | 0,05 | 102,2 | 230 |
| 3 | 2 | 3 | 109,638 | 109,608 | 0,11 | 126,5 | 176 |
| 1 | 4 | -2 | 110,836 | 110,858 | 0,08 | 67,3 | 109 |
| 1 | 3 | -8 | 111,418 | 111,428 | 0,03 | 53,4 | 98 |
| 3 | 0 | 6 | 111,991 | 112,018 | 0,1 | 73,6 | 73 |
| 0 | 4 | 4 | 112,989 | 112,958 | 0,11 | 176,5 | 82 |
| 3 | 2 | -7 | 114,902 | 114,938 | 0,13 | 52,3 | 94 |
| 3 | 1 | 6 | 115,377 | 115,357 | 0,07 | 13,6 | 95 |
| 4 | 0 | -4 | 117,205 | 117,167 | 0,14 | 117,4 | 67 |
| 3 | 3 | 0 | 118,728 | 118,776 | 0,18 | 16,3 | 41 |
| 3 | 3 | -4 | 120,749 | 120,735 | 0,06 | 82,7 | 65 |
| 0 | 4 | 6 | 121,747 | 121,714 | 0,12 | 25,3 | 70 |
| 4 | 1 | 1 | 122,160 | 122,134 | 0,1 | 34,8 | 62 |
| 4 | 2 | -1 | 128,553 | 128,567 | 0,05 | 75,7 | 112 |
| 2 | 4 | -6 | 132,257 | 132,242 | 0,06 | 60,6 | 54 |

Alle Reflexe mit $I_{\text{ber.}} > 19$ ($I_{\text{max}} = 1000$) wurden beobachtet und indiziert.

Tabelle 14.7 α -Ba₂Cr(PO₄)₂. Indizierung einer Guinieraufnahme mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten.

| h | k | l | $4\theta_{\text{calc}}$ | $4\theta_{\text{obs}}$ | $\Delta(4\theta)$ | I_{calc} | I_{obs} |
|----------|----------|----------|---|--|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| 0 | 0 | 1 | 26,615 | 26,570 | 0,05 | 64 | 32 |
| 2 | 0 | 0 | 30,179 | 30,166 | 0,01 | 246 | 139 |
| 1 | 1 | 0 | 37,404 | 37,396 | 0,01 | 504 | 423 |
| 1 | 1 | -1 | 43,686 | 43,725 | 0,06 | 770 | 625 |
| 2 | 0 | 1 | 45,277 | 45,314 | 0,06 | 285 | 278 |
| 0 | 0 | 2 | 53,598 | 53,608 | 0,02 | 240 | 115 |
| 2 | 0 | -2 | 54,366 | 54,371 | 0,01 | 623 | 328 |
| 3 | 1 | 0 | 57,138 | 57,104 | 0,07 | 1000 | 1000 |
| 4 | 0 | -1 | 59,852 | 59,906 | 0,12 | 188 | 88 |
| 4 | 0 | 0 | 60,897 | 60,880 | 0,04 | 53 | 34 |
| 1 | 1 | -2 | 62,368 | 62,366 | 0 | 105 | 37 |
| 1 | 1 | 2 | 69,011 | 68,990 | 0,05 | 479 | 506 |
| 0 | 2 | 0 | 69,172 | 69,170 | 0 | 358 | 322 |
| 3 | 1 | -2 | 70,232 | 70,224 | 0,02 | 244 | 150 |
| 4 | 0 | 1 | 73,012 | 73,032 | 0,05 | 175 | 88 |
| 2 | 2 | 0 | 75,854 | 75,900 | 0,12 | 47 | 64 |
| 0 | 0 | 3 | 81,365 | 81,392 | 0,08 | 109 | 40 |
| 5 | 1 | -1 | 82,338 | 82,334 | 0,01 | 26 | 20 |
| 2 | 2 | 1 | 83,467 | 83,446 | 0,06 | 198 | 164 |
| 5 | 1 | 0 | 84,482 | 84,448 | 0,10 | 24 | 13 |
| 1 | 1 | -3 | 86,376 | 86,391 | 0,04 | 92 | 46 |
| 3 | 1 | 2 | 87,282 | 87,312 | 0,09 | 105 | 43 |
| 4 | 0 | -3 | 88,758 | 88,764 | 0,02 | 21 | 56 |
| 5 | 1 | -2 | 89,284 | 89,274 | 0,03 | 339 | 120 |
| 3 | 1 | -3 | 89,967 | 89,955 | 0,04 | 114 | 32 |
| 4 | 0 | 2 | 92,454 | 92,427 | 0,08 | 89 | 54 |
| 4 | 2 | -1 | 92,748 | 92,748 | 0 | 271 | 189 |
| 1 | 1 | 3 | 94,007 | 93,979 | 0,09 | 42 | 17 |
| 6 | 0 | -2 | 94,844 | 94,899 | 0,18 | 65 | 110 |
| 5 | 1 | 1 | 95,219 | 95,249 | 0,1 | 176 | 89 |
| 2 | 0 | -4 | 106,437 | 106,428 | 0,03 | 28 | 63 |
| 6 | 0 | -3 | 107,758 | 107,777 | 0,07 | 28 | 11 |
| 0 | 2 | 3 | 108,872 | 108,877 | 0,02 | 66 | 99 |
| 7 | 1 | -1 | 111,665 | 111,684 | 0,07 | 139 | 69 |
| 1 | 1 | -4 | 113,402 | 113,401 | 0 | 38 | 10 |
| 3 | 1 | -4 | 114,234 | 114,250 | 0,06 | 76 | 19 |
| 4 | 2 | 2 | 117,995 | 117,994 | 0 | 151 | 106 |
| 2 | 0 | 4 | 123,539 | 123,532 | 0,03 | 10 | 65 |
| 8 | 0 | -2 | 124,362 | 124,330 | 0,12 | 51 | 43 |
| 6 | 2 | -3 | 131,242 | 131,210 | 0,13 | 82 | 19 |

Alle Reflexe mit $I_{\text{ber.}} > 19$ ($I_{\text{max}} = 1000$) wurden beobachtet und indiziert.

Tabelle 14.8 β -Ba₂Cr(PO₄)₂. Indizierung einer Guinieraufnahme mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten.

| h | k | l | $4\theta_{\text{calc}}$ | $4\theta_{\text{obs}}$ | $\Delta(4\theta)$ | I_{calc} | I_{obs} |
|----------|----------|----------|---|--|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| 0 | 2 | -3 | 30,000 | 29,829 | 0,08 | 19 | 23 |
| 0 | 3 | -2 | 30,546 | 30,493 | 0,06 | 13 | 36 |
| 1 | 0 | 0 | 32,958 | 32,907 | 0,06 | 10 | 17 |
| 0 | 3 | -3 | 34,392 | 34,315 | 0,10 | 11 | 50 |
| 1 | 0 | -1 | 34,659 | 34,637 | 0,03 | 345 | 457 |
| 1 | 0 | 1 | 34,899 | 34,969 | 0,09 | 70 | 76 |
| 1 | -1 | -1 | 37,909 | 37,875 | 0,05 | 8 | 12 |
| 1 | -1 | 2 | 38,281 | 38,297 | 0,02 | 13 | 13 |
| 1 | 2 | -1 | 38,977 | 39,021 | 0,06 | 25 | 25 |
| 1 | -2 | 0 | 39,697 | 39,704 | 0,01 | 79 | 87 |
| 1 | -2 | 2 | 39,962 | 39,885 | 0,12 | 102 | 145 |
| 1 | 2 | 0 | 40,614 | 40,639 | 0,04 | 71 | 57 |
| 0 | 4 | -3 | 41,677 | 41,624 | 0,08 | 72 | 76 |
| 1 | -2 | -1 | 44,027 | 44,045 | 0,03 | 22 | 54 |
| 0 | 0 | 4 | 44,389 | 44,387 | 0,00 | 274 | 196 |
| 1 | 2 | -3 | 44,769 | 44,818 | 0,08 | 38 | 33 |
| 0 | 4 | 0 | 45,801 | 45,823 | 0,04 | 83 | 98 |
| 1 | 0 | 3 | 47,215 | 47,229 | 0,02 | 126 | 113 |
| 1 | 3 | 0 | 48,285 | 48,303 | 0,03 | 12 | 21 |
| 0 | 2 | 3 | 48,690 | 48,705 | 0,03 | 37 | 48 |
| 0 | 2 | -5 | 48,872 | 48,886 | 0,03 | 33 | 48 |
| 1 | -2 | -2 | 50,532 | 50,562 | 0,06 | 402 | 397 |
| 1 | -2 | 4 | 51,164 | 51,185 | 0,04 | 541 | 786 |
| 1 | 2 | 2 | 51,595 | 51,606 | 0,02 | 566 | 527 |
| 0 | 4 | -5 | 52,412 | 52,379 | 0,06 | 464 | 462 |
| 1 | 4 | -3 | 53,824 | 53,814 | 0,02 | 229 | 332 |
| 1 | -4 | 0 | 56,023 | 56,072 | 0,10 | 740 | 684 |
| 1 | -4 | 4 | 56,486 | 56,493 | 0,02 | 644 | 582 |
| 1 | 4 | -4 | 57,206 | 57,235 | 0,06 | 676 | 922 |
| 0 | 2 | 4 | 59,203 | 59,231 | 0,06 | 263 | 322 |
| 0 | 4 | 2 | 60,020 | 60,054 | 0,07 | 259 | 282 |
| 0 | 4 | -6 | 60,318 | 60,314 | 0,01 | 248 | 245 |
| 0 | 6 | -2 | 61,542 | 61,588 | 0,10 | 169 | 243 |
| 1 | 5 | -4 | 63,294 | 63,332 | 0,09 | 23 | 17 |
| 1 | 0 | -5 | 64,717 | 64,775 | 0,14 | 676 | 502 |
| 1 | 0 | 5 | 65,383 | 65,427 | 0,10 | 406 | 388 |
| 2 | 0 | 0 | 66,623 | 66,649 | 0,06 | 1000 | 1000 |
| 1 | -4 | -2 | 68,164 | 68,212 | 0,12 | 26 | 21 |
| 1 | 2 | 4 | 68,664 | 68,703 | 0,10 | 25 | 12 |
| 0 | 4 | 3 | 68,939 | 68,964 | 0,06 | 31 | 11 |
| 1 | -6 | 2 | 69,502 | 69,515 | 0,03 | 72 | 68 |
| 1 | -6 | 4 | 69,726 | 69,765 | 0,10 | 170 | 57 |

| | | | | | | | |
|---|----|----|---------|---------|------|-----|-----|
| 2 | 1 | 1 | 69,920 | 69,945 | 0,06 | 6 | 16 |
| 1 | 1 | -6 | 70,624 | 70,617 | 0,02 | 5 | 16 |
| 1 | 6 | -2 | 70,895 | 70,917 | 0,06 | 114 | 91 |
| 1 | -1 | 6 | 71,094 | 71,137 | 0,11 | 11 | 45 |
| 2 | -2 | -1 | 72,672 | 72,690 | 0,04 | 39 | 43 |
| 2 | 2 | -3 | 73,551 | 73,581 | 0,08 | 60 | 93 |
| 0 | 1 | -7 | 73,684 | 73,721 | 0,10 | 8 | 17 |
| 0 | 7 | -1 | 76,351 | 76,364 | 0,03 | 14 | 28 |
| 1 | 4 | -7 | 77,266 | 77,295 | 0,08 | 49 | 48 |
| 1 | -2 | 7 | 78,253 | 78,275 | 0,06 | 55 | 56 |
| 1 | 2 | 5 | 78,460 | 78,485 | 0,07 | 132 | 81 |
| 1 | 7 | -3 | 79,580 | 79,566 | 0,04 | 21 | 17 |
| 2 | 4 | -1 | 80,053 | 80,076 | 0,06 | 79 | 47 |
| 2 | 0 | -4 | 80,345 | 80,367 | 0,06 | 118 | 32 |
| 2 | 0 | 4 | 81,229 | 81,257 | 0,08 | 172 | 136 |
| 0 | 8 | -4 | 81,508 | 81,557 | 0,14 | 36 | 56 |
| 2 | -2 | -3 | 82,577 | 82,577 | 0,00 | 85 | 20 |
| 0 | 6 | 2 | 82,982 | 82,998 | 0,04 | 157 | 52 |
| 0 | 6 | -8 | 83,405 | 83,418 | 0,04 | 113 | 82 |
| 2 | -4 | -1 | 84,536 | 84,578 | 0,12 | 138 | 107 |
| 1 | -4 | -4 | 85,120 | 85,118 | 0,01 | 61 | 37 |
| 2 | -4 | 5 | 85,339 | 85,378 | 0,12 | 49 | 40 |
| 1 | 4 | -8 | 86,165 | 86,168 | 0,01 | 52 | 121 |
| 1 | 4 | 4 | 86,465 | 86,507 | 0,13 | 39 | 41 |
| 1 | 3 | 5 | 86,838 | 86,807 | 0,09 | 5 | 13 |
| 1 | -2 | -6 | 87,779 | 87,767 | 0,04 | 58 | 18 |
| 1 | -8 | 5 | 88,646 | 88,627 | 0,06 | 142 | 150 |
| 1 | -2 | 8 | 88,687 | 88,727 | 0,12 | 111 | 93 |
| 1 | 2 | 6 | 88,847 | 88,827 | 0,06 | 107 | 84 |
| 0 | 4 | -9 | 89,314 | 89,306 | 0,02 | 89 | 40 |
| 1 | 8 | -3 | 89,922 | 89,896 | 0,08 | 57 | 59 |
| 1 | -8 | 2 | 90,593 | 90,596 | 0,01 | 72 | 212 |
| 2 | -4 | 6 | 90,813 | 90,826 | 0,04 | 113 | 101 |
| 2 | -6 | 4 | 91,120 | 91,165 | 0,14 | 107 | 97 |
| 2 | 4 | -6 | 91,372 | 91,375 | 0,01 | 86 | 74 |
| 0 | 6 | -9 | 91,878 | 91,885 | 0,02 | 30 | 159 |
| 2 | 4 | 2 | 91,962 | 91,975 | 0,04 | 185 | 208 |
| 1 | 8 | -6 | 92,160 | 92,185 | 0,08 | 111 | 106 |
| 0 | 2 | -9 | 93,084 | 93,064 | 0,07 | 196 | 316 |
| 1 | -8 | 7 | 94,767 | 94,762 | 0,02 | 25 | 21 |
| 1 | -6 | -3 | 97,042 | 97,019 | 0,08 | 125 | 70 |
| 2 | -2 | -5 | 97,370 | 97,379 | 0,03 | 9 | 22 |
| 1 | -6 | 9 | 98,061 | 98,048 | 0,04 | 102 | 37 |
| 1 | 6 | -9 | 98,457 | 98,477 | 0,07 | 126 | 98 |
| 3 | 0 | -1 | 102,396 | 102,410 | 0,05 | 68 | 51 |

| | | | | | | | |
|---|----|----|---------|---------|------|-----|-----|
| 3 | -2 | 1 | 103,609 | 103,637 | 0,10 | 15 | 21 |
| 0 | 10 | -4 | 103,820 | 103,837 | 0,06 | 23 | 31 |
| 2 | -6 | 8 | 108,317 | 108,316 | 0,00 | 44 | 60 |
| 0 | 10 | -2 | 109,005 | 108,994 | 0,04 | 80 | 87 |
| 2 | -8 | 1 | 111,490 | 111,437 | 0,19 | 39 | 10 |
| 3 | -4 | 0 | 111,924 | 111,896 | 0,10 | 80 | 59 |
| 1 | 10 | -7 | 112,436 | 112,414 | 0,08 | 27 | 36 |
| 3 | -4 | 4 | 112,532 | 112,534 | 0,01 | 114 | 107 |
| 1 | -8 | 10 | 113,247 | 113,222 | 0,09 | 43 | 11 |
| 2 | -4 | 9 | 113,692 | 113,680 | 0,04 | 73 | 115 |
| 3 | 4 | -4 | 113,764 | 113,790 | 0,09 | 61 | 113 |
| 3 | 4 | 0 | 114,187 | 114,178 | 0,03 | 84 | 103 |
| 2 | 4 | 5 | 114,538 | 114,488 | 0,19 | 20 | 29 |
| 3 | 1 | -5 | 115,284 | 115,245 | 0,15 | 10 | 23 |
| 2 | -2 | -7 | 115,726 | 115,703 | 0,08 | 77 | 25 |
| 2 | -8 | 0 | 115,798 | 115,793 | 0,02 | 30 | 21 |
| 2 | 2 | -9 | 116,475 | 116,471 | 0,02 | 84 | 24 |
| 1 | -4 | 11 | 117,195 | 117,188 | 0,03 | 47 | 68 |
| 3 | 0 | -5 | 117,437 | 117,437 | 0,00 | 191 | 125 |
| 2 | 8 | -8 | 118,428 | 118,394 | 0,13 | 16 | 15 |
| 3 | 0 | 5 | 118,690 | 118,632 | 0,22 | 40 | 29 |

Alle Reflexe mit $I_{\text{ber.}} > 25$ ($I_{\text{max}} = 1000$) wurden beobachtet und indiziert.

Tabelle 14.9 Ba₇Cr₃I₂(PO₄)₆. Indizierung einer Guinieraufnahme mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten.

| h | k | l | $4\theta_{\text{calc}}$ | $4\theta_{\text{obs}}$ | $\Delta(4\theta)$ | I_{calc} | I_{obs} |
|----------|----------|----------|---|--|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| 1 | 0 | 1 | 22,643 | 22,566 | 0,07 | 47,0 | 19,2 |
| 1 | 0 | 2 | 30,320 | 30,228 | 0,10 | 45,9 | 24,9 |
| 2 | 0 | 0 | 39,009 | 38,888 | 0,17 | 102,8 | 131,6 |
| 1 | 0 | 3 | 40,021 | 39,990 | 0,04 | 19,4 | 8,1 |
| 2 | 0 | 1 | 40,727 | 40,672 | 0,08 | 899,5 | 768,1 |
| 2 | 0 | 2 | 45,512 | 45,466 | 0,07 | 23,0 | 64,5 |
| 0 | 0 | 4 | 46,677 | 46,680 | 0,00 | 1000 | 736,9 |
| 2 | 0 | 3 | 52,573 | 52,580 | 0,02 | 755,6 | 538,6 |
| 2 | 1 | 1 | 53,120 | 53,061 | 0,11 | 86,3 | 56,3 |
| 2 | 1 | 2 | 56,926 | 56,886 | 0,08 | 153,7 | 55,4 |
| 1 | 1 | 4 | 57,876 | 57,819 | 0,12 | 572,1 | 419,5 |
| 2 | 0 | 4 | 61,188 | 61,113 | 0,16 | 84,9 | 46,7 |
| 2 | 1 | 3 | 62,799 | 62,760 | 0,08 | 43,1 | 19,9 |
| 3 | 0 | 2 | 63,483 | 63,443 | 0,09 | 899,6 | 1000 |
| 2 | 2 | 0 | 68,243 | 68,205 | 0,09 | 7405,9 | 239,3 |
| 2 | 0 | 5 | 70,870 | 70,808 | 0,16 | 143,7 | 182,3 |
| 2 | 2 | 2 | 72,316 | 72,305 | 0,02 | 186,4 | 81,9 |
| 2 | 0 | 6 | 81,332 | 81,274 | 0,16 | 265,9 | 146,7 |
| 4 | 0 | 2 | 82,817 | 82,762 | 0,15 | 341,6 | 326,2 |
| 3 | 1 | 4 | 85,945 | 85,911 | 0,09 | 117,4 | 46,7 |
| 4 | 0 | 3 | 87,155 | 87,109 | 0,13 | 71,6 | 53,4 |
| 3 | 2 | 2 | 90,022 | 90,007 | 0,03 | 82,7 | 46,0 |
| 4 | 1 | 1 | 92,165 | 92,131 | 0,09 | 54,2 | 34,0 |
| 4 | 0 | 4 | 92,954 | 92,946 | 0,01 | 208,6 | 145,0 |
| 0 | 0 | 8 | 95,445 | 95,453 | 0,02 | 199,8 | 76,9 |
| 2 | 1 | 7 | 99,067 | 99,048 | 0,06 | 102,5 | 22,9 |
| 3 | 2 | 4 | 99,578 | 99,531 | 0,14 | 99,1 | 21,9 |
| 4 | 0 | 6 | 108,200 | 108,237 | 0,14 | 113,6 | 46,4 |
| 4 | 2 | 2 | 109,400 | 109,456 | 0,22 | 204,0 | 162,8 |
| 4 | 2 | 3 | 112,951 | 112,934 | 0,04 | 157,2 | 108,8 |
| 4 | 2 | 4 | 117,800 | 117,744 | 0,21 | 182,7 | 97,4 |
| 2 | 2 | 8 | 119,925 | 119,973 | 0,19 | 422,8 | 143,0 |
| 6 | 0 | 0 | 122,165 | 122,193 | 0,13 | 113,3 | 87,6 |
| 4 | 2 | 5 | 123,870 | 123,908 | 0,16 | 107,7 | 48,4 |
| 6 | 0 | 2 | 124,826 | 124,836 | 0,06 | 94,7 | 53,8 |
| 4 | 2 | 6 | 131,060 | 131,094 | 0,16 | 191,3 | 80,3 |

Alle Reflexe mit $I_{\text{ber.}} > 30$ ($I_{\text{max}} = 1000$) wurden beobachtet und indiziert.

Tabelle 14.10 Ba₇Cr₂I(PO₄)₆. Indizierung einer Guinieraufnahme mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten.

| h | k | l | $4\theta_{\text{calc}}$ | $4\theta_{\text{obs}}$ | $\Delta(4\theta)$ | I_{calc} | I_{obs} |
|----------|----------|----------|---|--|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| 0 | 2 | 0 | 29,838 | 29,787 | 0,06 | 47 | 52 |
| 1 | 2 | -2 | 37,247 | 37,277 | 0,04 | 30 | 90 |
| 0 | 0 | 4 | 37,512 | überlagert | | 30 | |
| 1 | 2 | 2 | 39,898 | 39,840 | 0,09 | 144 | 162 |
| 1 | 1 | -4 | 40,938 | 40,891 | 0,07 | 29 | 38 |
| 2 | 1 | 2 | 41,894 | 41,912 | 0,03 | 89 | 85 |
| 2 | 2 | 0 | 43,267 | 43,213 | 0,09 | 81 | 89 |
| 1 | 1 | 4 | 45,682 | 45,625 | 0,10 | 280 | ^{a)} 461 |
| 3 | 0 | -2 | 47,440 | 47,416 | 0,04 | 80 | 72 |
| 0 | 3 | 2 | 48,750 | 48,687 | 0,11 | 94 | 111 |
| 3 | 1 | 0 | 49,284 | 49,277 | 0,01 | 203 | 170 |
| 1 | 3 | -2 | 50,219 | 50,248 | 0,05 | 10 | ^{a)} 118 |
| 2 | 0 | 4 | 53,028 | 53,009 | 0,04 | 191 | 255 |
| 2 | 2 | -4 | 53,832 | 53,809 | 0,05 | 1000 | 1000 |
| 1 | 0 | -6 | 56,072 | 56,109 | 0,08 | 82 | 102 |
| 3 | 2 | -2 | 56,276 | 56,259 | 0,03 | 39 | 54 |
| 3 | 1 | -4 | 57,033 | 56,990 | 0,09 | 12 | 51 |
| 0 | 1 | 6 | 58,628 | 58,600 | 0,06 | 96 | 61 |
| 1 | 3 | -4 | 59,212 | 59,190 | 0,05 | 139 | 44 |
| 0 | 4 | 0 | 60,197 | 60,200 | 0,01 | 343 | 338 |
| 3 | 2 | 2 | 61,614 | 61,649 | 0,08 | 122 | 84 |
| 1 | 3 | 4 | 62,664 | 62,659 | 0,01 | 116 | 63 |
| 1 | 4 | -2 | 64,332 | 64,309 | 0,05 | 73 | 81 |
| 3 | 3 | 0 | 65,400 | 65,408 | 0,02 | 279 | 192 |
| 1 | 4 | 2 | 65,958 | 65,918 | 0,09 | 72 | 130 |
| 4 | 0 | -4 | 67,707 | 67,697 | 0,02 | 60 | 48 |
| 1 | 2 | 6 | 68,614 | 68,607 | 0,02 | 148 | 150 |
| 4 | 2 | 0 | 69,957 | 69,976 | 0,05 | 51 | 33 |
| 1 | 1 | -8 | 76,558 | 76,581 | 0,06 | 34 | 43 |
| 1 | 5 | 0 | 77,454 | 77,420 | 0,09 | 15 | 111 |
| 3 | 4 | -2 | 77,324 | überlagert | | 58 | |
| 5 | 1 | 0 | 80,717 | 80,696 | 0,06 | 10 | 29 |
| 3 | 4 | 2 | 81,464 | 81,485 | 0,06 | 90 | 64 |
| 0 | 2 | 8 | 82,189 | 82,234 | 0,13 | 91 | 99 |
| 1 | 4 | -6 | 83,197 | 83,243 | 0,13 | 90 | 136 |
| 2 | 3 | 6 | 83,701 | 83,682 | 0,06 | 50 | ^{a)} 140 |
| 5 | 2 | -2 | 84,105 | 84,082 | 0,07 | 92 | 104 |
| 4 | 2 | 4 | 85,276 | 85,290 | 0,04 | 204 | 112 |
| 3 | 2 | 6 | 86,286 | 86,258 | 0,08 | 28 | ^{a)} 122 |
| 1 | 4 | 6 | 87,079 | 87,117 | 0,11 | 95 | 62 |
| 1 | 5 | 4 | 88,001 | 87,996 | 0,02 | 117 | 183 |
| 2 | 0 | 8 | 87,973 | | | 84 | |

| | | | | | | | |
|---|---|-----|---------|---------|------|-----|-----|
| 1 | 3 | -8 | 88,289 | 88,285 | 0,01 | 84 | 114 |
| 4 | 4 | 0 | 88,232 | | | 48 | |
| 4 | 0 | -8 | 90,901 | 90,871 | 0,09 | 126 | 62 |
| 1 | 0 | -10 | 94,683 | 94,664 | 0,06 | 41 | 32 |
| 6 | 0 | 0 | 95,954 | 95,981 | 0,09 | 84 | 61 |
| 2 | 6 | 0 | 97,417 | 97,418 | 0,00 | 17 | 27 |
| 1 | 2 | -10 | 99,831 | 99,803 | 0,09 | 57 | 23 |
| 1 | 0 | 10 | 100,501 | 100,521 | 0,07 | 10 | 29 |
| 6 | 2 | -4 | 102,138 | 102,127 | 0,04 | 43 | 49 |
| 2 | 6 | -4 | 103,075 | 103,085 | 0,03 | 117 | 76 |
| 3 | 2 | -10 | 105,016 | 105,040 | 0,08 | 47 | 38 |
| 2 | 4 | 8 | 108,364 | 108,351 | 0,04 | 47 | 35 |
| 4 | 4 | -8 | 110,961 | 110,974 | 0,05 | 53 | 39 |
| 5 | 5 | -4 | 113,981 | 113,995 | 0,05 | 50 | 34 |
| 2 | 0 | -12 | 115,907 | 115,899 | 0,03 | 31 | 52 |
| 6 | 2 | -8 | 118,043 | 118,052 | 0,03 | 51 | 23 |

^{a)}Substanzreflexe mit Reflexen von Ba₂P₂O₇ überlagert.

Alle Reflexe mit I_{ber.} > 27 (I_{max} = 1000) wurden beobachtet und indiziert.

Tabelle 14.11 Ba₅Cr₅(PO₄)₈. Indizierung einer Guinieraufnahme mit beobachteten und berechneten 4θ-Werten.

| h | k | l | 4θ_{calc} | 4θ_{obs} | Δ(4θ) | I_{calc} | I_{obs} |
|----------|----------|----------|--------------------------|-------------------------|--------------|-------------------------|------------------------|
| 1 | 0 | -1 | 29,530 | 29,446 | 0,09 | 393 | 350 |
| 1 | 1 | 1 | 30,762 | 30,649 | 0,13 | 38 | 33 |
| 1 | -1 | 0 | 37,225 | 37,131 | 0,13 | 43 | 29 |
| 0 | 0 | 2 | 38,627 | 38,534 | 0,13 | 59 | 53 |
| 1 | 2 | 0 | 40,800 | 40,804 | 0,01 | 21 | 21 |
| 1 | -1 | 1 | 42,236 | 42,165 | 0,11 | 59 | 39 |
| 1 | 0 | 2 | 44,766 | 44,735 | 0,05 | 117 | 130 |
| 1 | 1 | 2 | 45,355 | 45,421 | 0,11 | 252 | 214 |
| 1 | 1 | -2 | 46,195 | 46,176 | 0,03 | 107 | 48 |
| 2 | 0 | 1 | 49,016 | 48,957 | 0,11 | 127 | 186 |
| 2 | 2 | 1 | 52,333 | 52,269 | 0,12 | 553 | 385 |
| 1 | -1 | 2 | 54,292 | 54,322 | 0,06 | 254 | 128 |
| 1 | 2 | 2 | 55,758 | 55,720 | 0,08 | 338 | 235 |
| 2 | 1 | 2 | 56,578 | 56,575 | 0,01 | 1000 | 1000 |
| 2 | 1 | -2 | 57,228 | 57,219 | 0,02 | 781 | 681 |
| 0 | 0 | 3 | 58,293 | 58,325 | 0,07 | 47 | 30 |
| 2 | 0 | 2 | 59,634 | 59,682 | 0,1 | 148 | 157 |
| 1 | -2 | -1 | 60,218 | 60,194 | 0,05 | 892 | 593 |
| 1 | -2 | 1 | 60,918 | 60,878 | 0,09 | 527 | 462 |
| 0 | 1 | 3 | 61,984 | 62,023 | 0,09 | 420 | 282 |
| 1 | 0 | 3 | 62,640 | 62,666 | 0,06 | 224 | 309 |
| 0 | 1 | -3 | 62,979 | 62,928 | 0,12 | 437 | 389 |
| 2 | 2 | -2 | 63,353 | 63,309 | 0,1 | 163 | 286 |

| | | | | | | | |
|---|----|----|---------|---------|------|-----|-----|
| 1 | 3 | 1 | 63,926 | 63,932 | 0,01 | 539 | 429 |
| 3 | 2 | 0 | 64,644 | 64,685 | 0,1 | 391 | 234 |
| 3 | 1 | -1 | 65,558 | 65,639 | 0,19 | 96 | 41 |
| 2 | 3 | -1 | 67,434 | 67,466 | 0,08 | 65 | 74 |
| 3 | 0 | 0 | 67,986 | 68,018 | 0,08 | 446 | 224 |
| 1 | -1 | -3 | 69,138 | 69,203 | 0,16 | 101 | 64 |
| 3 | 0 | 1 | 70,841 | 70,858 | 0,04 | 84 | 87 |
| 2 | 1 | -3 | 72,422 | 72,473 | 0,13 | 20 | 49 |
| 3 | 1 | -2 | 74,136 | 74,158 | 0,06 | 67 | 65 |
| 2 | -2 | 0 | 75,480 | 75,491 | 0,03 | 33 | 45 |
| 3 | 3 | -1 | 77,177 | 77,124 | 0,14 | 62 | 57 |
| 1 | 4 | 0 | 83,438 | 83,474 | 0,1 | 68 | 57 |
| 2 | -2 | 2 | 85,998 | 86,026 | 0,08 | 230 | 143 |
| 4 | 2 | -1 | 86,803 | 86,846 | 0,13 | 114 | 142 |
| 3 | 2 | 3 | 87,461 | 87,456 | 0,01 | 96 | 51 |
| 1 | 2 | 4 | 88,215 | 88,196 | 0,06 | 43 | 48 |
| 2 | 1 | 4 | 89,026 | 89,006 | 0,06 | 74 | 52 |
| 3 | -1 | -2 | 89,302 | 89,266 | 0,11 | 37 | 43 |
| 0 | 4 | 0 | 90,224 | 90,236 | 0,04 | 135 | 30 |
| 3 | 0 | -3 | 90,692 | 90,696 | 0,01 | 146 | 42 |
| 0 | 4 | -1 | 92,953 | 93,004 | 0,16 | 126 | 64 |
| 4 | 1 | 2 | 93,937 | 93,964 | 0,08 | 180 | 149 |
| 3 | 3 | 3 | 94,679 | 94,723 | 0,14 | 197 | 65 |
| 2 | -3 | -1 | 97,818 | 97,808 | 0,03 | 52 | 28 |
| 3 | -2 | 1 | 98,867 | 98,877 | 0,03 | 79 | 58 |
| 1 | 1 | 5 | 101,991 | 101,990 | 0 | 248 | 70 |
| 4 | 1 | 3 | 104,437 | 104,414 | 0,08 | 30 | 61 |
| 4 | 4 | -2 | 109,289 | 109,248 | 0,15 | 125 | 50 |
| 2 | 5 | 2 | 111,261 | 111,230 | 0,11 | 49 | 40 |
| 5 | 2 | -2 | 114,358 | 114,336 | 0,08 | 104 | 79 |
| 4 | 5 | 1 | 116,755 | 116,785 | 0,11 | 76 | 40 |
| 2 | -4 | 0 | 118,618 | 118,605 | 0,05 | 60 | 56 |
| 0 | 5 | 2 | 121,131 | 121,111 | 0,08 | 137 | 76 |
| 3 | -3 | -2 | 122,923 | 122,940 | 0,06 | 55 | 70 |
| 5 | 0 | 2 | 124,108 | 124,082 | 0,1 | 65 | 38 |

Alle Reflexe mit $I_{\text{ber.}} > 25$ ($I_{\text{max}} = 1000$) wurden beobachtet und indiziert.

Tabelle 14.12 Ba₃Cr₆(PO₄)₈. Indizierung einer Guinieraufnahme mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten.

| h | k | l | $4\theta_{\text{calc}}$ | $4\theta_{\text{obs}}$ | $\Delta(4\theta)$ | I_{calc} | I_{obs} |
|----------|----------|----------|---|--|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| 0 | 1 | 1 | 22,010 | 22,081 | 0,06 | 91,1 | 68,5 |
| 1 | 1 | 0 | 27,238 | 27,287 | 0,05 | 75,2 | 53,8 |
| 1 | 1 | -1 | 27,918 | 27,967 | 0,05 | 59,0 | 438,0 |
| 1 | 0 | -2 | 28,617 | 28,606 | 0,01 | 62,2 | 40,7 |
| 0 | 1 | 2 | 31,206 | 31,315 | 0,13 | 68,7 | 59,1 |
| 1 | 1 | -2 | 33,827 | 33,854 | 0,03 | 141,5 | 107,8 |
| 0 | 2 | 1 | 38,215 | 38,242 | 0,04 | 425,3 | 343,7 |
| 1 | 1 | 2 | 40,633 | 40,672 | 0,06 | 64,1 | 35,3 |
| 0 | 1 | 3 | 42,383 | 42,402 | 0,03 | 363,5 | 328,6 |
| 1 | 1 | -3 | 42,908 | 42,912 | 0,01 | 368,8 | 323,9 |
| 0 | 0 | 4 | 51,280 | 51,293 | 0,03 | 116,9 | 127,9 |
| 2 | 2 | -1 | 54,037 | 54,005 | 0,06 | 331,0 | 196,4 |
| 2 | 2 | 0 | 54,870 | 54,895 | 0,05 | 72,8 | 37,6 |
| 0 | 3 | 1 | 55,808 | 55,826 | 0,04 | 122,9 | 95,4 |
| 2 | 1 | 2 | 56,554 | 56,626 | 0,15 | 36,4 | 17,2 |
| 2 | 2 | 1 | 58,639 | 58,617 | 0,05 | 99,1 | 99,1 |
| 1 | 2 | 3 | 60,104 | 60,108 | 0,01 | 1000 | 1000 |
| 1 | 3 | -2 | 61,621 | 61,590 | 0,07 | 67,9 | 51,7 |
| 3 | 1 | -1 | 62,944 | 62,941 | 0,01 | 480,1 | 477,2 |
| 3 | 1 | 0 | 64,692 | 64,683 | 0,02 | 80,0 | 50,1 |
| 0 | 1 | 5 | 66,996 | 67,055 | 0,14 | 38,3 | 39,3 |
| 2 | 1 | -5 | 70,275 | 70,279 | 0,01 | 66,9 | 30,2 |
| 3 | 0 | -4 | 70,732 | 70,719 | 0,03 | 62,3 | 33,6 |
| 2 | 3 | -3 | 73,853 | 73,833 | 0,05 | 165,6 | 114,2 |
| 2 | 3 | 2 | 76,967 | 77,038 | 0,19 | 30,9 | 28,3 |
| 0 | 4 | 2 | 77,547 | 77,599 | 0,14 | 77,9 | 46,4 |
| 1 | 4 | 2 | 82,078 | 82,057 | 0,06 | 82,4 | 50,1 |
| 4 | 1 | -2 | 83,344 | 83,329 | 0,04 | 24,0 | 43,0 |
| 1 | 3 | -5 | 83,880 | 83,880 | 0 | 18,4 | 25,6 |
| 2 | 4 | 0 | 84,415 | 84,391 | 0,07 | 60,7 | 33,0 |
| 0 | 3 | 5 | 85,212 | 85,202 | 0,03 | 140,5 | 164,8 |
| 3 | 3 | 1 | 86,799 | 86,765 | 0,1 | 69,8 | 42,3 |
| 3 | 2 | -5 | 87,002 | 87,056 | 0,16 | 39,2 | 35,3 |
| 1 | 4 | -4 | 89,717 | 89,691 | 0,08 | 89,4 | 54,1 |
| 0 | 1 | 7 | 93,340 | 93,289 | 0,16 | 58,7 | 42,3 |

Alle Reflexe mit $I_{\text{ber.}} > 23$ ($I_{\text{max}} = 1000$) wurden beobachtet und indiziert.

Tabelle 14.13 $\text{Cr}_6\text{I}_2\text{F}(\text{PO}_4)_3$. Indizierung einer Guinier-Aufnahme mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten.

| h | k | l | $4\theta_{\text{calc}}$ | $4\theta_{\text{obs}}$ | $\Delta(4\theta)$ | I_{calc} | I_{obs} |
|----------|----------|----------|---|--|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| 1 | 1 | 1 | 29,485 | 29,426 | 0,07 | 56,2 | 58,11 |
| 1 | 1 | 2 | 34,314 | 34,296 | 0,02 | 52,1 | 34,3 |
| 2 | 0 | 0 | 39,329 | 39,338 | 0,01 | 19,4 | 28,6 |
| 0 | 0 | 4 | 40,483 | 40,478 | 0,01 | 89,5 | 125,2 |
| 1 | 1 | 3 | 41,154 | 41,108 | 0,07 | 37,2 | 30,1 |
| 2 | 1 | 1 | 45,162 | 45,180 | 0,03 | 15,6 | 35,0 |
| 0 | 1 | 5 | 54,498 | 54,495 | 0,01 | 9 | 11,5 |
| 2 | 2 | 0 | 55,802 | 55,766 | 0,07 | 1000 | 1000 |
| 2 | 2 | 1 | 56,740 | 56,697 | 0,09 | 161,9 | 309,5 |
| 1 | 1 | 5 | 58,042 | 58,007 | 0,07 | 612,2 | 631,6 |
| 0 | 0 | 6 | 61,132 | 61,150 | 0,04 | 43,9 | 64,5 |
| 1 | 3 | 1 | 63,308 | 63,262 | 0,11 | 114,9 | 130,9 |
| 3 | 1 | 1 | 63,481 | 63,472 | 0,02 | 65,5 | 75,2 |
| 2 | 2 | 3 | 63,790 | 63,752 | 0,09 | 30,3 | 34,3 |
| 2 | 0 | 5 | 64,617 | 64,583 | 0,08 | 7,1 | 7,8 |
| 3 | 1 | 2 | 65,961 | 65,974 | 0,03 | 43 | 34,3 |
| 2 | 2 | 4 | 69,429 | 69,428 | 0 | 100,9 | 104,4 |
| 1 | 3 | 3 | 69,759 | 69,748 | 0,03 | 39,3 | 43,7 |
| 3 | 1 | 3 | 69,919 | 69,898 | 0,05 | 42,7 | 44,1 |
| 1 | 2 | 6 | 75,901 | 75,895 | 0,02 | 12,2 | 19,2 |
| 1 | 1 | 7 | 77,147 | 77,126 | 0,06 | 60 | 61,5 |
| 0 | 4 | 0 | 79,595 | 79,650 | 0,15 | 110,7 | 186,9 |
| 4 | 0 | 1 | 80,567 | 80,561 | 0,02 | 57,2 | 67,8 |
| 1 | 3 | 5 | 81,319 | 81,332 | 0,04 | 140,5 | 262,1 |
| 0 | 0 | 8 | 82,303 | 82,293 | 0,03 | 8 | 10,4 |
| 2 | 2 | 6 | 83,716 | 83,695 | 0,06 | 95 | 70,3 |
| 4 | 0 | 3 | 85,895 | 85,898 | 0,01 | 28,5 | 19,9 |
| 3 | 2 | 5 | 88,819 | 88,792 | 0,08 | 31,4 | 22,4 |
| 0 | 3 | 7 | 94,228 | 94,211 | 0,06 | 12,4 | 17,9 |
| 2 | 3 | 6 | 95,495 | 95,483 | 0,04 | 4,9 | 11,5 |
| 3 | 2 | 6 | 95,572 | 95,553 | 0,06 | 6 | 11,6 |
| 2 | 2 | 8 | 100,904 | 100,902 | 0 | 28,6 | 15,5 |
| 0 | 4 | 6 | 101,995 | 102,014 | 0,07 | 46,7 | 35,0 |
| 0 | 0 | 10 | 104,239 | 104,268 | 0,1 | 68,5 | 154,75 |
| 3 | 3 | 6 | 106,332 | 106,332 | 0 | 51,4 | 44,4 |
| 1 | 3 | 9 | 114,299 | 114,288 | 0,04 | 37,6 | 48,7 |
| 4 | 4 | 0 | 115,309 | 115,311 | 0,01 | 71,2 | 43,2 |
| 2 | 2 | 10 | 120,295 | 120,292 | 0,01 | 87,3 | 47,0 |
| 6 | 2 | 1 | 131,172 | 131,198 | 0,1 | 49,5 | 21,5 |
| 0 | 2 | 12 | 134,556 | 134,576 | 0,08 | 36,9 | 40,7 |

Alle Reflexe mit $I_{\text{ber.}} > 18$ ($I_{\text{max}} = 1000$) wurden beobachtet und indiziert.

15 Anhang D**Tabelle 15.1** SrCr₂(PO₄)₂. Anisotrope Auslenkungsparameter in Å².

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| Sr1 | 0,0105(4) | 0,0077(4) | 0,0134(5) | 0,0 | -0,0016(0) | 0,0 |
| Sr2 | 0,0104(3) | 0,0137(5) | 0,0110(4) | 0,0 | -0,0001(0) | 0,0 |
| Cr1 | 0,0088(6) | 0,0092(7) | 0,0100(6) | 0,0009(2) | -0,0011(2) | -0,0006(2) |
| Cr2 | 0,0107(7) | 0,0105(7) | 0,0101(7) | -0,0024(2) | -0,0031(3) | 0,0027(3) |
| P1 | 0,0089(2) | 0,0086(3) | 0,0081(2) | 0,0006(8) | -0,0010(8) | 0,0006(9) |
| P2 | 0,0075(2) | 0,0070(2) | 0,0088(2) | -0,0005(8) | -0,0011(9) | -0,0001(9) |
| O1 | 0,0184(8) | 0,0081(7) | 0,0136(7) | 0,0017(6) | -0,0001(6) | 0,0009(6) |
| O2 | 0,0117(7) | 0,0143(8) | 0,0086(7) | 0,0006(6) | -0,0013(6) | -0,0013(6) |
| O3 | 0,0092(7) | 0,0101(7) | 0,0134(7) | -0,0026(6) | -0,0009(6) | 0,0011(6) |
| O4 | 0,0095(7) | 0,0130(8) | 0,0131(7) | 0,0026(6) | -0,0018(6) | 0,0004(6) |
| O5 | 0,0130(7) | 0,0081(7) | 0,0115(7) | 0,0027(5) | 0,0009(6) | 0,0005(6) |
| O6 | 0,0134(7) | 0,0112(7) | 0,0102(7) | -0,0001(6) | 0,0009(6) | -0,0024(6) |
| O7 | 0,0153(8) | 0,0192(9) | 0,0089(7) | -0,0029(6) | -0,0048(6) | 0,0053(7) |
| O8 | 0,0094(7) | 0,0130(8) | 0,0159(8) | -0,0024(6) | -0,0039(6) | -0,0014(6) |

Tabelle 15.2 Sr₃Cr₃(PO₄)₄. Anisotrope Auslenkungsparameter in Å².

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|------------|------------|------------|----------------|
| Sr1 | 0,0095(8) | 0,0196(2) | 0,0081(8) | 0,0 | 0,00386(1) | 0,0 |
| Sr2 | 0,0099(3) | 0,0107(5) | 0,00948(4) | 0,00129(9) | 0,0052(0) | 0,00015(9) |
| Cr1 | 0,0076(2) | 0,0114(2) | 0,0091(2) | -0,0005(6) | 0,0043(7) | -0,0016(5) |
| Cr2 | 0,0175(3) | 0,0064(3) | 0,0116(3) | 0,0003(2) | 0,0096(3) | 0,0014(2) |
| P1 | 0,0089(3) | 0,0079(3) | 0,0090(3) | -0,0001(3) | 0,0044(3) | -0,0004(2) |
| P2 | 0,0068(3) | 0,0072(3) | 0,0069(3) | 0,0001(2) | 0,0034(3) | 0,0003(2) |
| O1 | 0,012(0) | 0,016(1) | 0,014(2) | -0,0020(9) | 0,0018(8) | -0,0045(8) |
| O2 | 0,0087(8) | 0,0064(9) | 0,010(0) | -0,0008(7) | 0,0045(7) | 0,0003(7) |
| O3 | 0,0105(9) | 0,0094(9) | 0,014(1) | -0,0017(8) | 0,0052(8) | 0,0018(7) |
| O4 | 0,0076(9) | 0,019(1) | 0,010(0) | -0,0014(8) | 0,0041(8) | -0,0018(7) |
| O5 | 0,016(1) | 0,014(1) | 0,009(1) | -0,0011(8) | 0,0063(8) | 0,0011(8) |
| O6 | 0,013(1) | 0,020(1) | 0,013(1) | -0,0007(8) | 0,0090(9) | 0,0040(8) |
| O7 | 0,017(1) | 0,0071(9) | 0,0135(10) | 0,0015(8) | 0,0102(8) | 0,0016(8) |
| O8 | 0,024(2) | 0,020(2) | 0,017(2) | 0,007(1) | 0,0073(9) | -0,004(1) |

Tabelle 15.3 $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$. Anisotrope Auslenkungsparameter in \AA^2 .

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
| Sr1 | 0,0158(3) | 0,0169(3) | 0,0061(2) | -0,0004(2) | -0,0001(2) |
| Sr2 | 0,0162(3) | 0,0207(3) | 0,0119(3) | -0,0029(3) | -0,0012(2) |
| Sr3 | 0,0191(3) | 0,0157(3) | 0,0068(2) | -0,0035(3) | -0,0009(2) |
| Cr1 | 0,0134(5) | 0,0121(5) | 0,0014(4) | -0,0019(4) | 0,0003(3) |
| Cr2 | 0,0224(8) | 0,0174(8) | 0,0157(7) | 0,0042(7) | 0,0031(7) |
| P1 | 0,0166(8) | 0,0177(9) | 0,0128(8) | 0,0000(7) | 0,0009(7) |
| P2 | 0,0108(7) | 0,0071(6) | 0,0054(6) | -0,0004(6) | -0,0011(5) |
| P3 | 0,0130(7) | 0,0090(7) | 0,0044(6) | -0,0019(6) | 0,0009(6) |
| O1 | 0,023(3) | 0,018(3) | 0,035(3) | 0,000(2) | -0,009(2) |
| O2 | 0,035(3) | 0,065(4) | 0,010(2) | 0,017(3) | -0,001(2) |
| O3 | 0,015(2) | 0,014(2) | 0,013(2) | -0,0003(2) | 0,001(2) |
| O4 | 0,025(3) | 0,018(3) | 0,026(3) | 0,006(2) | 0,005(2) |
| O5 | 0,033(3) | 0,037(3) | 0,012(2) | -0,008(3) | -0,003(2) |
| O6 | 0,020(3) | 0,029(3) | 0,020(2) | 0,003(2) | -0,002(2) |
| O7 | 0,022(2) | 0,018(2) | 0,019(2) | -0,002(2) | -0,005(2) |
| O8 | 0,025(3) | 0,022(3) | 0,023(3) | 0,001(2) | -0,004(2) |
| O9 | 0,016(2) | 0,018(2) | 0,014(2) | -0,004(2) | 0,004(2) |
| O10 | 0,014(2) | 0,013(2) | 0,018(2) | -0,0002(2) | 0,0018(2) |
| O11 | 0,017(2) | 0,029(3) | 0,013(2) | 0,007(2) | -0,003(2) |
| O12 | 0,016(2) | 0,017(2) | 0,022(2) | 0,001(2) | -0,004(2) |

Tabelle 15.4 $\text{SrCr}_3(\text{PO}_4)_3$. Anisotrope Auslenkungsparameter in \AA^2 .

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| Sr1 | 0,0074(1) | 0,0227(2) | 0,0125(1) | 0,00000 | -0,0013(1) | 0,00000 |
| Cr1 | 0,0062(1) | 0,0204(2) | 0,0079(2) | -0,0008(1) | -0,0001(1) | -0,0000(1) |
| Cr2 | 0,0077(2) | 0,0148(3) | 0,0088(2) | 0,00000 | 0,0000(1) | 0,00000 |
| P1 | 0,0087(4) | 0,0130(5) | 0,0106(4) | 0,00000 | -0,0004(3) | 0,00000 |
| P2 | 0,0062(2) | 0,0165(4) | 0,0081(2) | 0,0003(2) | 0,0005(2) | -0,0005(2) |
| O1 | 0,0075(7) | 0,024(1) | 0,0089(8) | -0,0034(8) | -0,0003(6) | -0,0013(7) |
| O2 | 0,0100(8) | 0,016(1) | 0,0093(8) | 0,0010(7) | -0,0014(6) | -0,0005(7) |
| O3 | 0,0135(8) | 0,017(1) | 0,0178(9) | -0,0040(8) | -0,0003(7) | 0,0024(8) |
| O4 | 0,0079(7) | 0,024(1) | 0,0135(9) | -0,0003(8) | 0,0003(7) | -0,0023(7) |
| O5 | 0,0097(8) | 0,021(1) | 0,0080(8) | 0,0000(7) | 0,0019(6) | -0,0007(7) |
| O6 | 0,0189(9) | 0,021(1) | 0,0140(9) | 0,0037(9) | -0,0012(7) | -0,0038(9) |

Tabelle 15.5 $\text{Sr}_3\text{Cr}_5(\text{PO}_4)_6$. Anisotrope Auslenkungsparameter in \AA^2 .

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|
| Sr1 | 0,0354(5) | 0,0296(5) | 0,0268(4) | 0,0162(3) | 0,0120(3) | 0,0203(4) |
| Sr2 | 0,0507(9) | 0,0281(7) | 0,0137(5) | 0,0075(4) | 0,0095(5) | 0,0057(6) |
| Cr1 | 0,0261(7) | 0,0186(6) | 0,0173(6) | 0,0041(5) | 0,0004(5) | 0,0120(5) |
| Cr2 | 0,0231(7) | 0,0243(7) | 0,0173(6) | 0,0091(5) | 0,0044(5) | 0,0115(6) |
| Cr3 | 0,021(1) | 0,045(1) | 0,0189(9) | 0,0210(9) | 0,0099(8) | 0,0201(9) |
| P1 | 0,025(1) | 0,019(1) | 0,0153(9) | 0,0067(8) | -0,0017(8) | 0,0049(8) |
| P2 | 0,019(1) | 0,017(1) | 0,020(1) | 0,0080(8) | 0,0041(8) | 0,0080(8) |
| P3 | 0,023(1) | 0,033(1) | 0,0135(9) | 0,0118(8) | 0,0074(8) | 0,018(1) |
| O1 | 0,027(3) | 0,027(3) | 0,023(3) | 0,011(2) | 0,004(2) | 0,013(2) |
| O2 | 0,017(2) | 0,025(3) | 0,026(3) | 0,013(2) | 0,003(2) | 0,009(2) |
| O3 | 0,044(4) | 0,034(4) | 0,025(3) | 0,015(2) | 0,002(3) | 0,017(3) |
| O4 | 0,027(3) | 0,054(4) | 0,017(2) | 0,024(3) | 0,008(2) | 0,017(3) |
| O5 | 0,025(3) | 0,052(5) | 0,030(3) | 0,010(3) | 0,007(3) | 0,011(3) |
| O6 | 0,035(4) | 0,044(4) | 0,060(4) | 0,041(3) | 0,022(3) | 0,025(3) |
| O7 | 0,033(4) | 0,031(4) | 0,079(6) | -0,021(4) | -0,010(4) | 0,016(3) |
| O8 | 0,055(4) | 0,037(3) | 0,011(2) | 0,009(2) | 0,005(2) | 0,031(3) |
| O9 | 0,020(3) | 0,045(4) | 0,026(3) | 0,022(3) | 0,004(2) | 0,013(3) |
| O10 | 0,018(3) | 0,079(6) | 0,076(5) | 0,062(5) | 0,013(3) | 0,022(3) |
| O11 | 0,032(4) | 0,082(6) | 0,102(7) | 0,077(5) | 0,049(4) | 0,042(4) |
| O12 | 0,27(1) | 0,038(5) | 0,017(4) | 0,003(3) | 0,000(6) | -0,068(8) |

Tabelle 15.6 $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$. Anisotrope Auslenkungsparameter in \AA^3 .

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| Sr1 | 0,0083(2) | 0,0114(7) | 0,0194(6) | -0,0036(2) | 0,0038(1) | -0,0002(1) |
| Sr2 | 0,0119(3) | 0,0177(8) | 0,0115(4) | -0,0038(2) | -0,0008(1) | 0,0038(3) |
| Cr1 | 0,0069(9) | 0,0091(3) | 0,0076(2) | 0,0003(8) | 0,0012(6) | -0,0003(9) |
| P1 | 0,0063(3) | 0,0086(4) | 0,0084(3) | -0,0005(3) | 0,0010(3) | -0,0002(3) |
| P2 | 0,0079(3) | 0,0097(4) | 0,0084(3) | 0,0008(3) | 0,0010(3) | -0,0004(3) |
| P3 | 0,0065(3) | 0,0092(4) | 0,0084(3) | 0,0011(3) | 0,0010(3) | 0,0003(3) |
| O1 | 0,0112(9) | 0,014(3) | 0,009(1) | 0,0039(9) | 0,0034(8) | 0,0054(9) |
| O2 | 0,0120(9) | 0,013(3) | 0,010(1) | -0,0007(9) | 0,0020(8) | -0,0040(9) |
| O3 | 0,012(1) | 0,010(2) | 0,012(1) | -0,0012(9) | 0,0031(8) | 0,0004(9) |
| O4 | 0,0146(1) | 0,017(4) | 0,014(1) | 0,0023(9) | 0,0007(9) | 0,005(1) |
| O5 | 0,0071(9) | 0,014(3) | 0,010(1) | 0,0010(9) | 0,0020(8) | 0,0000(9) |
| O6 | 0,0091(9) | 0,016(3) | 0,009(1) | -0,0052(9) | 0,0009(8) | -0,0002(9) |
| O7 | 0,0063(9) | 0,015(3) | 0,013(1) | 0,0011(9) | 0,0010(8) | 0,0002(9) |
| O8 | 0,012(1) | 0,010(2) | 0,008(1) | 0,0013(8) | 0,0017(8) | 0,0025(9) |
| O9 | 0,0101(9) | 0,010(2) | 0,018(1) | 0,0006(9) | 0,0051(8) | 0,0013(9) |
| O10 | 0,0097(9) | 0,010(2) | 0,014(1) | 0,0030(9) | 0,0048(8) | 0,0009(9) |
| O11 | 0,0098(9) | 0,011(2) | 0,009(1) | 0,0011(8) | 0,0027(8) | 0,0000(9) |

Tabelle 15.7 $\alpha\text{-Ba}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$. Anisotrope Auslenkungsparameter in \AA^3 .

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|-------------|-----------|------------|
| Ba1 | 0,0116(2) | 0,0096(2) | 0,0141(2) | 0,0 | 0,0031(1) | 0,0 |
| Cr1 | 0,0105(6) | 0,0055(6) | 0,0161(7) | 0,0 | 0,0015(4) | 0,0 |
| P1 | 0,0103(6) | 0,0075(6) | 0,0124(7) | 0,0 | 0,0024(5) | 0,0 |
| O1 | 0,012(1) | 0,010(1) | 0,018(2) | 0,0 | 0,000(1) | 0,0 |
| O2 | 0,013(1) | 0,005(1) | 0,019(1) | -0,0020(10) | 0,002(1) | -0,0010(9) |
| O3 | 0,012(1) | 0,028(2) | 0,018(2) | 0,0 | 0,006(1) | 0,0 |

Tabelle 15.8 β -Ba₂Cr(PO₄)₂. Anisotrope Auslenkungsparameter in Å³.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
| Ba1 | 0,0249(6) | 0,0136(5) | 0,0088(5) | 0,0048(4) | -0,0030(4) | -0,0015(4) |
| Ba2 | 0,0237(6) | 0,0119(5) | 0,0088(4) | 0,0043(4) | -0,0015(4) | -0,0005(4) |
| Ba3 | 0,0253(6) | 0,0140(5) | 0,0088(5) | 0,0042(4) | -0,0020(4) | -0,0031(4) |
| Ba4 | 0,0241(6) | 0,0128(5) | 0,0100(5) | 0,0050(4) | -0,0010(4) | -0,0001(4) |
| Ba5 | 0,0286(6) | 0,0114(5) | 0,0115(5) | 0,0052(4) | -0,0010(4) | 0,0007(4) |
| Ba6 | 0,0287(6) | 0,0109(5) | 0,0103(5) | 0,0027(4) | -0,0030(4) | 0,0015(4) |
| Ba7 | 0,0244(6) | 0,0156(5) | 0,0104(5) | 0,0061(4) | -0,0029(4) | 0,0002(4) |
| Ba8 | 0,0267(6) | 0,0152(5) | 0,0100(5) | 0,0063(4) | -0,0016(4) | 0,0013(4) |
| Cr1 | 0,0246(6) | 0,0085(5) | 0,0083(5) | 0,0030(4) | -0,0029(4) | -0,0019(4) |
| Cr2 | 0,0224(6) | 0,0163(5) | 0,0080(5) | 0,0044(4) | -0,0001(4) | 0,0023(4) |
| Cr3 | 0,020(1) | 0,013(1) | 0,009(1) | 0,003(1) | -0,002(1) | -0,001(1) |
| Cr4 | 0,022(1) | 0,017(1) | 0,008(1) | 0,006(1) | -0,000(1) | 0,001(1) |
| P1 | 0,018(2) | 0,008(2) | 0,009(2) | 0,001(1) | -0,001(1) | -0,001(1) |
| P2 | 0,016(2) | 0,012(2) | 0,007(2) | 0,002(1) | -0,002(1) | 0,000(1) |
| P3 | 0,015(2) | 0,013(2) | 0,010(2) | 0,006(1) | -0,000(1) | 0,001(1) |
| P4 | 0,021(2) | 0,008(2) | 0,009(2) | 0,003(1) | -0,000(1) | 0,000(1) |
| P5 | 0,021(2) | 0,011(2) | 0,007(2) | 0,004(1) | -0,002(1) | 0,000(1) |
| P6 | 0,018(2) | 0,011(2) | 0,006(2) | 0,001(1) | -0,000(1) | -0,000(1) |
| P7 | 0,025(2) | 0,009(2) | 0,006(2) | 0,003(1) | -0,000(1) | -0,000(1) |
| P8 | 0,020(2) | 0,012(2) | 0,006(2) | 0,002(1) | -0,000(1) | -0,000(1) |
| O1 | 0,026(8) | 0,024(8) | 0,020(8) | 0,009(7) | 0,003(6) | -0,001(6) |
| O2 | 0,027(8) | 0,025(8) | 0,021(7) | 0,016(7) | -0,006(6) | 0,002(6) |
| O3 | 0,025(7) | 0,014(6) | 0,018(7) | 0,010(6) | -0,000(5) | 0,000(5) |
| O4 | 0,023(8) | 0,04(1) | 0,008(6) | 0,013(7) | 0,002(5) | -0,003(7) |
| O5 | 0,031(8) | 0,014(7) | 0,007(6) | 0,004(5) | -0,011(5) | -0,005(5) |
| O6 | 0,021(7) | 0,010(6) | 0,014(5) | 0,000(5) | 0,001(5) | -0,000(5) |
| O7 | 0,039(9) | 0,019(7) | 0,005(6) | 0,006(5) | 0,001(5) | 0,009(6) |
| O8 | 0,016(7) | 0,021(7) | 0,018(7) | 0,008(6) | -0,004(5) | -0,002(5) |
| O9 | 0,021(7) | 0,013(6) | 0,011(6) | 0,007(5) | -0,001(5) | -0,000(5) |
| O10 | 0,030(8) | 0,011(6) | 0,021(7) | 0,012(6) | -0,003(6) | -0,002(5) |
| O11 | 0,031(9) | 0,023(8) | 0,011(7) | 0,002(6) | 0,001(6) | 0,005(6) |
| O12 | 0,032(8) | 0,011(6) | 0,004(5) | 0,002(5) | -0,000(5) | -0,001(5) |
| O13 | 0,025(8) | 0,034(6) | 0,018(7) | 0,020(7) | 0,008(6) | 0,014(7) |

| | | | | | | |
|-----|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|
| O14 | 0,05(1) | 0,018(8) | 0,017(8) | 0,005(6) | 0,003(7) | -0,002(8) |
| O15 | 0,025(8) | 0,020(8) | 0,018(7) | 0,006(6) | 0,005(6) | 0,005(6) |
| O16 | 0,040(9) | 0,016(7) | 0,014(7) | 0,011(6) | 0,013(6) | 0,011(6) |
| O17 | 0,040(9) | 0,011(6) | 0,010(6) | 0,007(5) | -0,005(6) | -0,005(6) |
| O18 | 0,031(8) | 0,024(8) | 0,005(6) | 0,003(5) | -0,002(5) | -0,005(6) |
| O19 | 0,027(8) | 0,033(9) | 0,021(8) | 0,017(7) | -0,002(6) | -0,002(7) |
| O20 | 0,028(8) | 0,03(1) | 0,034(9) | 0,026(8) | 0,010(7) | 0,021(7) |
| O21 | 0,023(7) | 0,027(8) | 0,005(6) | 0,004(5) | -0,005(5) | -0,001(6) |
| O22 | 0,028(8) | 0,016(7) | 0,012(6) | 0,008(5) | -0,007(5) | 0,000(5) |
| O23 | 0,012(6) | 0,036(9) | 0,027(8) | 0,020(7) | 0,002(5) | 0,003(6) |
| O24 | 0,022(7) | 0,022(8) | 0,024(8) | 0,015(7) | -0,002(6) | 0,001(6) |
| O25 | 0,026(8) | 0,011(6) | 0,019(7) | 0,005(6) | -0,002(6) | -0,000(5) |
| O26 | 0,05(1) | 0,022(8) | 0,016(7) | 0,017(7) | -0,001(7) | 0,004(7) |
| O27 | 0,025(8) | 0,018(7) | 0,019(7) | 0,003(6) | -0,004(6) | -0,000(6) |
| O28 | 0,019(7) | 0,025(8) | 0,015(6) | 0,012(6) | -0,001(5) | 0,006(6) |
| O29 | 0,019(7) | 0,019(7) | 0,020(7) | 0,004(6) | -0,001(6) | -0,001(6) |
| O30 | 0,014(7) | 0,015(7) | 0,026(8) | 0,002(6) | -0,005(6) | -0,004(6) |
| O31 | 0,05(1) | 0,03(1) | 0,017(8) | 0,016(7) | 0,014(7) | 0,015(8) |
| O32 | 0,041(9) | 0,011(6) | 0,021(7) | 0,011(6) | -0,018(7) | -0,004(6) |

Tabelle 15.9 Ba₇Cr₃I₂(PO₄)₆. Anisotrope Auslenkungsparameter in Å³.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|----------------|
| Ba1 | 0,0119(3) | 0,0119(3) | 0,0256(4) | 0,0039(2) | 0 | 0 |
| Ba2 | 0,0137(3) | 0,0250(4) | 0,0106(3) | 0,0124(2) | -0,0015(1) | - 0,0032(2) |
| Ba3 | 0,0224(4) | 0,0224(4) | 0,0096(5) | 0,0112(2) | 0 | 0 |
| I1 | 0,0371(4) | 0,0371(4) | 0,0296(6) | 0,0185(2) | 0 | 0 |
| Cr1 | 0,0208(8) | 0,0085(5) | 0,0107(7) | 0,0104(4) | 0 | 0 |
| P1 | 0,0096(6) | 0,0060(7) | 0,0092(8) | 0,0030(4) | 0,0003(3) | 0,006(6) |
| O1 | 0,011(2) | 0,008(2) | 0,027(3) | 0,003(1) | -0,001(1) | -0,003(2) |
| O2 | 0,036(2) | 0,009(2) | 0,017(2) | 0,011(2) | 0,004(2) | -0,000(1) |
| O3 | 0,026(2) | 0,026(2) | 0,007(2) | 0,007(3) | 0,001(1) | -0,001(1) |

Tabelle 15.10 Ba₇Cr^{II}Cr^{III}I(PO₄)₆. Anisotrope Auslenkungsparameter in Å³.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} |
|------|------------|------------|------------|-------------|------------|
| I1 | 0,0287(6) | 0,0089(3) | 0,0308(10) | -0,0009(6) | 0,0104(7) |
| I2 | 0,034(1) | 0,0092(3) | 0,0465(18) | -0,0009(9) | 0,018(1) |
| Ba1 | 0,00935(8) | 0,01165(7) | 0,00799(6) | -0,00020(5) | 0,00135(5) |
| Ba2 | 0,01373(8) | 0,00752(6) | 0,01017(7) | 0,00000(5) | 0,00322(5) |
| Ba3 | 0,00978(7) | 0,01156(7) | 0,00753(6) | 0,00054(5) | 0,00090(5) |
| Ba4 | 0,01147(7) | 0,00789(6) | 0,01014(6) | 0,00013(5) | 0,00344(5) |
| Ba5 | 0,01029(7) | 0,01153(7) | 0,00751(6) | -0,00044(5) | 0,00139(5) |
| Ba6 | 0,00917(7) | 0,01564(7) | 0,00789(6) | -0,00051(5) | 0,00060(5) |
| Ba7 | 0,0183(4) | 0,0100(2) | 0,0188(3) | -0,0010(2) | 0,0069(3) |
| Ba8 | 0,048(4) | 0,0136(9) | 0,036(3) | -0,005(1) | 0,029(3) |
| Cr1 | 0,0071(2) | 0,0067(2) | 0,0060(2) | -0,0001(1) | 0,0009(1) |
| Cr2 | 0,0093(2) | 0,0081(2) | 0,0090(2) | 0,0015(1) | 0,0032(2) |
| P1 | 0,0083(3) | 0,0077(3) | 0,0068(3) | 0,0000(2) | 0,0010(2) |
| P2 | 0,0087(3) | 0,0081(3) | 0,0067(3) | -0,0004(2) | 0,0012(2) |
| P3 | 0,0083(3) | 0,0077(3) | 0,0073(3) | -0,0001(2) | 0,0015(2) |
| P4 | 0,0075(3) | 0,0094(3) | 0,0080(3) | 0,0000(2) | 0,0009(2) |
| P5 | 0,0080(3) | 0,0074(3) | 0,0072(3) | 0,0000(2) | 0,0014(2) |
| P6 | 0,0084(3) | 0,0080(3) | 0,0073(3) | 0,0002(2) | 0,0011(2) |
| O1 | 0,013(1) | 0,0125(9) | 0,017(1) | 0,0023(8) | 0,0042(8) |
| O2 | 0,0098(9) | 0,0130(9) | 0,0097(8) | -0,0028(7) | 0,0022(7) |
| O3 | 0,018(1) | 0,0112(9) | 0,0114(9) | -0,0022(7) | -0,0051(8) |
| O4 | 0,0128(9) | 0,0093(8) | 0,0087(8) | -0,0005(6) | -0,0017(7) |
| O5 | 0,0088(9) | 0,0089(8) | 0,0100(8) | 0,0019(6) | 0,0009(7) |
| O6 | 0,017(1) | 0,0143(9) | 0,0084(8) | 0,0005(7) | 0,0036(7) |
| O7 | 0,017(1) | 0,019(1) | 0,0078(8) | -0,0004(7) | 0,0031(7) |
| O8 | 0,019(1) | 0,0099(9) | 0,021(1) | -0,0020(8) | 0,0080(9) |
| O9 | 0,015(1) | 0,0099(9) | 0,017(1) | 0,0019(7) | 0,0027(8) |
| O10 | 0,017(1) | 0,0140(9) | 0,0072(8) | -0,0016(7) | 0,0027(7) |
| O11 | 0,014(1) | 0,0143(9) | 0,0080(8) | -0,0009(7) | 0,0029(7) |
| O12 | 0,019(1) | 0,0114(9) | 0,018(1) | 0,0011(8) | 0,0038(9) |
| O13 | 0,0087(9) | 0,0107(8) | 0,0100(8) | 0,0011(6) | 0,0007(7) |
| O14 | 0,011(1) | 0,0110(8) | 0,0100(9) | -0,0009(7) | 0,0028(7) |
| O15 | 0,016(1) | 0,0110(9) | 0,016(1) | -0,0033(7) | 0,0021(8) |
| O16 | 0,012(1) | 0,0140(9) | 0,017(1) | 0,0007(8) | 0,0030(8) |
| O17 | 0,009(1) | 0,021(1) | 0,0117(9) | 0,0034(8) | 0,0023(7) |
| O18 | 0,0089(9) | 0,0137(9) | 0,0095(8) | 0,0000(7) | 0,0017(7) |

| | | | | | |
|-----|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
| O19 | 0,0091(9) | 0,0110(8) | 0,0089(8) | -0,0015(6) | 0,0016(7) |
| O20 | 0,0101(9) | 0,0104(8) | 0,0084(8) | 0,0013(6) | 0,0020(7) |
| O21 | 0,013(1) | 0,026(1) | 0,0078(8) | 0,0010(8) | 0,0031(7) |
| O22 | 0,015(1) | 0,025(1) | 0,0095(9) | 0,0004(8) | 0,0045(8) |
| O23 | 0,016(1) | 0,0116(9) | 0,018(1) | -0,0005(8) | 0,0005(8) |
| O24 | 0,016(1) | 0,0125(9) | 0,022(1) | -0,0019(8) | -0,0018(9) |

Tabelle 15.11 Ba₅Cr^{II}Cr^{III}₄(PO₄)₈. Anisotrope Auslenkungparameter in Å³.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|
| Ba1 | 0,0134(6) | 0,0171(6) | 0,0260(8) | -0,0067(5) | -0,0035(6) | 0,0016(6) |
| Ba2 | 0,0134(5) | 0,0145(5) | 0,0293(7) | -0,0038(4) | -0,0020(4) | 0,0030(4) |
| Ba3 | 0,0149(5) | 0,0150(5) | 0,0307(7) | -0,0048(4) | -0,0039(4) | 0,0042(4) |
| Cr4 | 0,009(1) | 0,010(1) | 0,021(2) | -0,0030(9) | -0,003(1) | 0,003(1) |
| Cr5 | 0,007(2) | 0,015(2) | 0,022(2) | -0,001(1) | -0,004(2) | -0,001(2) |
| Cr6 | 0,009(1) | 0,011(1) | 0,021(2) | -0,0028(9) | -0,002(1) | 0,000(1) |
| P7 | 0,008(2) | 0,011(2) | 0,024(2) | -0,001(2) | -0,003(2) | 0,000(2) |
| P8 | 0,008(2) | 0,013(2) | 0,020(2) | -0,002(2) | -0,004(2) | 0,003(2) |
| P9 | 0,009(2) | 0,010(2) | 0,025(3) | -0,003(2) | -0,004(2) | 0,003(2) |
| P10 | 0,009(2) | 0,011(2) | 0,025(2) | -0,004(2) | -0,005(2) | 0,004(2) |
| O1 | 0,013(5) | 0,012(5) | 0,029(7) | -0,003(4) | -0,008(5) | -0,003(5) |
| O2 | 0,014(6) | 0,021(6) | 0,04(1) | -0,008(5) | -0,001(6) | -0,005(6) |
| O3 | 0,012(6) | 0,018(6) | 0,031(8) | -0,006(5) | -0,016(5) | 0,007(5) |
| O4 | 0,012(5) | 0,016(5) | 0,035(8) | -0,004(5) | 0,007(5) | -0,005(5) |
| O5 | 0,020(6) | 0,017(6) | 0,029(8) | -0,005(5) | -0,002(6) | 0,002(5) |
| O6 | 0,014(6) | 0,022(6) | 0,028(8) | -0,007(5) | -0,008(5) | -0,005(5) |
| O7 | 0,011(5) | 0,011(5) | 0,033(8) | -0,001(4) | -0,020(5) | 0,007(5) |
| O8 | 0,013(6) | 0,025(6) | 0,028(8) | -0,007(5) | -0,005(5) | -0,005(5) |
| O9 | 0,012(5) | 0,020(6) | 0,029(8) | -0,005(5) | 0,007(5) | 0,001(5) |
| O10 | 0,018(6) | 0,009(5) | 0,030(8) | -0,002(5) | 0,001(5) | 0,001(5) |
| O11 | 0,012(5) | 0,020(6) | 0,023(7) | -0,003(5) | -0,002(5) | -0,003(5) |
| O12 | 0,009(5) | 0,014(5) | 0,025(7) | -0,003(4) | -0,007(5) | 0,009(5) |
| O13 | 0,018(6) | 0,023(6) | 0,020(7) | -0,010(5) | -0,005(5) | 0,003(5) |
| O14 | 0,035(8) | 0,019(6) | 0,029(8) | -0,019(6) | 0,003(6) | 0,001(5) |
| O15 | 0,014(6) | 0,014(5) | 0,024(7) | 0,002(5) | 0,003(5) | 0,003(5) |
| O16 | 0,014(6) | 0,015(5) | 0,031(8) | -0,006(5) | 0,001(5) | 0,000(5) |

Tabelle 15.12 Ba₃Cr^{III}₆(PO₄)₈. Anisotrope Auslenkungsparameter in Å³.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|------------|------------|------------|-------------|-------------|------------|
| Ba1 | 0,00815(7) | 0,01210(7) | 0,01871(8) | 0,00005(5) | -0,00009(5) | 0,0043(5) |
| Ba2 | 0,00723(9) | 0,0183(1) | 0,0302(1) | -0,00209(7) | -0,00199(8) | 0,0135(9) |
| Cr1 | 0,0050(1) | 0,0055(2) | 0,0065(1) | -0,00026(1) | 0,0015(1) | 0,0000(1) |
| Cr2 | 0,0051(2) | 0,0061(2) | 0,0062(1) | 0,00019(1) | 0,0010(1) | -0,0004(1) |
| Cr3 | 0,0050(1) | 0,0055(2) | 0,0062(1) | -0,00004(1) | 0,0014(1) | 0,0001(1) |
| P1 | 0,0057(2) | 0,0055(2) | 0,0063(2) | 0,0001(2) | 0,0018(2) | 0,0002(2) |
| P2 | 0,0055(2) | 0,0066(2) | 0,0077(2) | 0,0000(2) | 0,0018(2) | 0,0010(2) |
| P3 | 0,0059(2) | 0,0060(2) | 0,0062(2) | 0,0006(2) | 0,0013(2) | 0,0006(2) |
| P4 | 0,0057(2) | 0,0068(2) | 0,0071(2) | -0,0002(2) | 0,0021(2) | -0,0003(2) |
| O1 | 0,0092(7) | 0,0129(8) | 0,0087(7) | 0,0013(6) | 0,0010(6) | 0,0003(6) |
| O2 | 0,0092(7) | 0,0115(8) | 0,0119(7) | -0,0036(6) | 0,0040(6) | -0,0010(6) |
| O3 | 0,0086(7) | 0,0090(7) | 0,0127(7) | 0,0000(6) | 0,0040(6) | 0,0045(6) |
| O4 | 0,0065(6) | 0,0080(7) | 0,0083(7) | -0,0004(5) | 0,0029(5) | -0,0019(5) |
| O5 | 0,0089(7) | 0,0137(8) | 0,0120(7) | 0,0004(6) | 0,0053(6) | 0,0012(6) |
| O6 | 0,0070(7) | 0,0118(8) | 0,0070(7) | 0,0000(6) | -0,0003(5) | 0,0013(6) |
| O7 | 0,0080(7) | 0,0073(7) | 0,0089(7) | -0,0012(5) | 0,0023(5) | 0,0019(5) |
| O8 | 0,0086(7) | 0,0090(7) | 0,0092(7) | 0,0004(6) | 0,0027(6) | -0,0028(6) |
| O9 | 0,0092(7) | 0,0085(7) | 0,0075(7) | 0,0016(6) | 0,0015(5) | -0,0016(5) |
| O10 | 0,0074(7) | 0,0107(7) | 0,0073(7) | 0,0004(5) | 0,0024(5) | -0,0007(5) |
| O11 | 0,0069(6) | 0,0079(7) | 0,0086(7) | -0,0020(5) | 0,0034(5) | -0,0021(5) |
| O12 | 0,0093(7) | 0,0095(7) | 0,0091(7) | -0,0002(6) | 0,0039(6) | 0,0010(6) |
| O13 | 0,0111(7) | 0,0076(7) | 0,0077(7) | 0,0021(6) | 0,0023(6) | 0,0000(5) |
| O14 | 0,0096(7) | 0,0098(7) | 0,0081(7) | 0,0033(6) | 0,0025(6) | 0,0031(5) |
| O15 | 0,0069(7) | 0,0102(8) | 0,0123(7) | -0,0023(5) | 0,0035(6) | -0,0011(6) |
| O16 | 0,0067(7) | 0,0103(7) | 0,0117(7) | 0,0015(6) | 0,0015(6) | 0,0044(6) |

Tabelle 15.13 Cr^{II}₂Cl(PO₄). Anisotrope Auslenkungsparameter in Å³.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|------------|
| Cr1 | 0,0117(4) | 0,0149(4) | 0,0135(4) | 0,0015(3) | 0,0078(4) | 0,0026(3) |
| Cr2 | 0,0146(3) | 0,0108(3) | 0,0137(3) | 0,0009(2) | 0,0091(3) | 0,0012(2) |
| Cr3 | 0,0134(5) | 0,0277(6) | 0,0149(5) | 0 | 0,0084(4) | 0 |
| Cl1 | 0,0143(5) | 0,0235(5) | 0,0199(5) | -0,0025(4) | 0,0104(4) | -0,0014(4) |
| P1 | 0,0123(5) | 0,0106(4) | 0,0124(5) | -0,0006(3) | 0,0081(4) | -0,0002(3) |
| O1 | 0,0137(1) | 0,0135(1) | 0,0175(1) | 0,0031(1) | 0,0108(1) | 0,0017(1) |
| O2 | 0,0170(2) | 0,0148(1) | 0,0165(1) | 0,0004(1) | 0,0115(1) | 0,0030(1) |
| O3 | 0,0132(1) | 0,0147(1) | 0,0143(1) | -0,0024(1) | 0,0080(1) | -0,0008(1) |
| O4 | 0,0236(2) | 0,0150(1) | 0,0174(2) | 0,0021(1) | 0,0133(1) | 0,0013(1) |

Tabelle 15.14 Cr^{II}₆Fl₂(PO₄)₃. Anisotrope Auslenkungsparameter in Å³.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|------------|------------|-----------|------------|-------------|-------------|
| Cr1 | 0,0049(2) | 0,0039(2) | 0,0092(2) | -0,0004(1) | 0,0004(1) | -0,0006(1) |
| Cr2 | 0,0146(2) | 0,0134(2) | 0,0057(2) | 0,0061(2) | 0,0013(2) | -0,0003(2) |
| Cr3 | 0,0127(2) | 0,0134(2) | 0,0047(2) | -0,0073(2) | 0,0004(2) | -0,0006(1) |
| Fl | 0,0163(1) | 0,0150(1) | 0,0145(1) | 0,00285(7) | -0,00143(6) | -0,00118(6) |
| F5 | 0,0266(16) | 0,0301(16) | 0,009(1) | 0,0020(12) | 0,0069(11) | -0,007(1) |
| P1 | 0,0050(3) | 0,0046(3) | 0,0047(3) | 0,0003(2) | 0,0001(2) | -0,0004(2) |
| P2 | 0,0067(4) | 0,0055(4) | 0,0036(4) | 0 | 0,0000(3) | 0 |
| O1 | 0,0130(9) | 0,0090(9) | 0,0058(8) | 0,0009(7) | -0,0006(7) | 0,0014(7) |
| O2 | 0,0088(8) | 0,0088(8) | 0,0070(8) | -0,0053(7) | 0,0006(7) | -0,0014(6) |
| O3 | 0,0098(9) | 0,0111(9) | 0,0059(8) | -0,0053(7) | -0,0004(6) | -0,0012(6) |
| O4 | 0,0084(8) | 0,0090(8) | 0,0068(8) | 0,0035(7) | 0,0004(6) | 0,0012(6) |
| O5 | 0,0094(9) | 0,0084(9) | 0,0111(9) | 0,0036(7) | 0,0008(7) | -0,0030(7) |
| O6 | 0,0113(8) | 0,0119(9) | 0,0062(8) | -0,0037(7) | 0,0009(7) | 0,0002(7) |

Tabelle 15.15 $\text{Na}_3\text{Cr}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_4$. Anisotrope Auslenkungsparameter in \AA^3 .

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|
| Cr1 | 0,0148(9) | 0,0082(9) | 0,0203(9) | -0,0010(7) | 0,0032(9) | 0,0004(9) |
| Cr2 | 0,0167(7) | 0,0110(7) | 0,0225(7) | -0,0004(7) | 0,0033(8) | 0,0003(5) |
| P1 | 0,017(1) | 0,009(1) | 0,018(1) | 0,001(1) | 0,002(1) | 0,0001(8) |
| P2 | 0,015(1) | 0,010(1) | 0,021(1) | 0,0001(8) | 0,003(1) | 0,001(1) |
| O1 | 0,018(4) | 0,012(3) | 0,020(3) | 0,002(3) | 0,005(3) | 0,005(3) |
| O2 | 0,024(4) | 0,010(3) | 0,031(4) | 0,002(3) | 0,009(3) | 0,000(3) |
| O3 | 0,020(4) | 0,010(3) | 0,024(4) | -0,002(3) | -0,004(3) | 0,001(3) |
| O4 | 0,017(4) | 0,012(3) | 0,025(4) | 0,000(3) | 0,003(3) | 0,004(3) |
| O5 | 0,012(3) | 0,014(3) | 0,029(4) | 0,002(2) | -0,001(3) | 0,003(3) |
| O6 | 0,020(4) | 0,024(4) | 0,027(4) | -0,002(3) | -0,001(3) | 0,007(3) |
| O7 | 0,020(4) | 0,020(4) | 0,032(5) | 0,005(3) | 0,012(3) | 0,006(3) |
| O8 | 0,015(3) | 0,016(4) | 0,061(7) | 0,001(3) | 0,000(4) | -0,002(4) |

16 Anhang E

Anhang E 1: Beispiel für ein Eingabefile des Programms Setup für eine CAMMAG-Rechnung des Modells zur sukzessiven Verlängerung der axialen Cr-O Bindungsabstände.

| Eingabefile | Kommentare |
|--|--|
| TITL Modell: Oktaeder mit D4h Symmetrie. | Titelzeile |
| CELL 1.0000, 1.0000, 1.0000, 90.,90.,90. | Gitterkonstanten |
| CONF 2 4 | Elektronenkonfiguration 3d ⁴ |
| BASE 5D 3H 3G 3F2 3F1 3D 3P2 3P1 1I 1G2 1G1 1F 1D2 1D1 1S2 1S1 | Kompletter Basissatz für 3d ⁴ |
| Cr 0.00000 0.00000 0.00000 | 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. |
| O1a 2.01000 0.00000 0.00000 | |
| O1b -2.01000 0.00000 0.00000 | |
| O1c 0.00000 2.01000 0.00000 | |
| O1d 0.00000 -2.01000 0.00000 | |
| O2a 0.00000 0.00000 2.01000 | |
| O2b 0.00000 0.00000 -2.01000 | |
| MULT 1 | |
| XREF 6 1 2 | Festlegung des molekularen Koordinatensystems: Die z-Achse zeigt von Atom 1 (Cr) in Richtung Atom 6 (O2b). Die y-Achse liegt senkrecht zur Ebene die durch die Atome 6, 1 und 2 aufgespannt wird. Die x-Achse steht senkrecht auf y und z. |
| LGND 1 2 1 6 LGND 2 3 1 6 LGND 3 4 1 6 LGND 4 5 1 6 LGND 5 6 1 2 LGND 6 7 1 2 | Festlegung der Liganden mit ihrem jeweiligen Koordinatensystem. Atom 2 (O1a) 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 6 (O2b), während die x-Achse (Richtung von $e_{\pi,x}$) senkrecht auf y und z steht. |
| End | Ende des Eingabefiles |

Anhang E 2: Beispiel für ein Eingabefile des Programms Run für eine CAMMAG-Rechnung des Modells zur sukzessiven Verlängerung der axialen Cr-O Bindungsabstände.

| Eingabefile | Kommentare |
|--|--|
| TITL Modell: Oktaeder mit D4h Symmetrie. | Titelzeile |
| CALC 2 | Berechnet Eigenwerte und magnetische Suszeptibilitäten. „CALC 3“ liefert g-Werte. |
| LATT 1 | Monoklines Kristallsystem |
| B 637 | Racah-Parameter B und C [cm ⁻¹] |
| C 2675 | |
| ZETA 184 | Spin-Bahn Kopplungskonstante [cm ⁻¹] |
| LIST 1 1 0 0 1 1 1 1 0 0 0 1 1 | Bestimmt den Umfang des Ausgabefiles |
| K 0.80 | Stevens-Orbital-Reductionsparameter |
| ESIG 1 7250 | e _σ , e _{π,x} , e _{π,y} und eds für die Liganden 1 bis 6. In diesen Rechnungen wird nur e _σ von Ligand 5 und 6 nach der Proportionalität von e _σ (Cr-O) zu d(Cr-O1) ⁻⁵ 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 1 | |
| EPIY 1 1 | |
| EDS 1 1 | |
| ESIG 2 1 | |
| EPIX 2 1 | |
| EPIY 2 1 | |
| EDS 2 1 | |
| ESIG 3 1 | |
| EPIX 3 1 | |
| EPIY 3 1 | |
| EDS 3 1 | |
| ESIG 4 1 | |
| EPIX 4 1 | |
| EPIY 4 1 | |
| EDS 4 1 | |
| ESIG 5 1 | |
| EPIX 5 1 | |
| EPIY 5 1 | |
| EDS 5 1 | |
| ESIG 6 1 | |
| EPIX 6 1 | |
| EPIY 6 1 | |
| EDS 6 1 | |

| | |
|---|--|
| LINK 9 8 0.25 | Parameter 9, $e_{\pi,x}(1)$, ergibt sich aus Parameter 8, $e_{\sigma}(1)$ durch Multiplikation mit 0,25 entsprechend der Beziehung $e_{\pi,x} = e_{\pi,y} = 1/4e_{\sigma,x}$. 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 $e_{\pi,x}$ und $e_{\pi,y}$) ergeben. Ansonsten müssen die σ - und π -Wechselwirkungen gemäß der Beziehung $e_{\sigma}(M-O) \sim d(M-O)^{-5}$ mit steigender Bindungslänge reduziert werden. Zur Berücksichtigung von anisotropen π -Wechselwirkung werden bei dreifach koordiniertem Sauerstoffatomen die $e_{\pi,x}$ -Werte und bei vierfach koordiniertem Sauerstoff auch die $e_{\pi,y}$ -Werte reduziert. |
| LINK 10 8 0.25 | |
| LINK 12 8 0.0 | |
| LINK 13 8 1.0 | |
| LINK 14 8 0.25 | |
| LINK 15 8 0.25 | |
| LINK 17 8 0.0 | |
| LINK 18 8 1.0 | |
| LINK 19 8 0.25 | |
| LINK 20 8 0.25 | |
| LINK 22 8 0.0 | |
| LINK 23 8 1.0 | |
| LINK 24 8 0.25 | |
| LINK 25 8 0.25 | |
| LINK 27 8 0.0 | |
| LINK 28 8 0.336 | |
| LINK 29 8 0.084 | |
| LINK 30 8 0.084 | |
| LINK 32 8 0.0 | |
| LINK 33 8 0.336 | |
| LINK 34 8 0.084 | |
| LINK 35 8 0.084 | |
| LINK 37 8 0.0 | |
| TEMP 500 450 400 350 300 250 200 150 100 80 60 | Temperaturen, für die magnetische Suszeptibilitäten berechnet werden. |
| End | Ende des Eingabefiles |

Anhang E 3: Eingabefile des Programms Run für eine CAMMAG-Rechnung zur Bestimmung der Elektronenübergänge im $\text{Cr}_2\text{Br}(\text{PO}_4)$. Rechendurchgang 1.

Eingabefile**Kommentare**

TITL Modell: Oktaeder mit D_{4h}
Symmetrie.

CALC 2

LATT 1

B 637

C 2675

ZETA 184

LIST 1 1 0 0 1 1 1 1 0 0 0 1 1

K 0.80

ESIG 1 7013.2

EPIX 1 1

EPIY 1 1

EDS 1 1

ESIG 2 1

EPIX 2 1

EPIY 2 1

EDS 2 1

ESIG 3 1

EPIX 3 1

EPIY 3 1

EDS 3 1

ESIG 4 1

EPIX 4 1

EPIY 4 1

EDS 4 1

ESIG 5 1

EPIX 5 1

EPIY 5 1

EDS 5 1

ESIG 6 1

EPIX 6 1

EPIY 6 1

EDS 6 1

e_σ , $e_{\pi,x}$, $e_{\pi,y}$ und e_{ds} für die Liganden 1 bis 6. In diesen Rechnungen werden die Sauerstoffatome nach der Proportionalität von $e_\sigma(\text{Cr-O})$ zu $d(\text{Cr-O}_{2,00})^{-5}$ mit $d(\text{Cr-O}_{2,00}) = 2,00 \text{ \AA}$ variiert. Dabei wird $e_\sigma(\text{Cr-O}_{2,00})$ mit 7500 cm^{-1} festgelegt. Alle weiteren Wechselwirkungsparameter e_σ , $e_{\pi,x}$ und $e_{\pi,y}$ sind mit $e_{\sigma,\text{max}}$ durch die Befehlszeilen „LINK“ verknüpft.

| | |
|--|---|
| LINK 9 8 0.25 | Parameter 9, $e_{\pi,x}(1)$, ergibt sich aus Parameter 8, $e_{\sigma}(1)$ durch Multiplikation mit 0,25 entsprechend der Beziehung $e_{\pi,x} = e_{\pi,y} = 1/4 e_{\sigma,x}$. Ansonsten werden die σ - und π -Wechselwirkungen gemäß der Beziehung $e_{\sigma}(\text{Cr-O}) \sim d(\text{Cr-O})^{-5}$ mit steigender Bindungslänge reduziert. Bei der Festlegung der Parameter für die Halogenidliganden wird zwischen auf axialen (X_{ax}) und äquatorialen ($X_{äq}$) Positionen lokalisierten Atomen unterschieden. Da den äquatorialen Liganden eine deutlich größere Gewichtung zukommt, wird unter Berücksichtigung der Bindungswalenzen diesen ein Anteil von $0,8 \cdot e_{\sigma,\text{äq}}(\text{Cr-O})$ zugesprochen. Die axialen Liganden werden in diesem ersten Rechendurchgang durch einen 0,8 Anteil der durch die Beziehung $e_{\sigma}(\text{Cr-X}) \sim d(\text{Cr-O})^{-5}$ gewonnenen Werte festgelegt. Es erfolgt so eine sehr geringe Gewichtung der Liganden X_{ax} in Anlehnung an die Arbeiten von A. SCHMIDT [19]. ds-Mixing Anteile werden erst in einer weiteren Rechnung berücksichtigt (vgl. Rechendurchgang 3.1, Tabelle E4). |
| LINK 10 8 0.25 | |
| LINK 12 8 0.0 | |
| LINK 13 8 0.934 | |
| LINK 14 8 0.233 | |
| LINK 15 8 0.233 | |
| LINK 17 8 0.0 | |
| LINK 18 8 0.846 | |
| LINK 19 8 0.211 | |
| LINK 20 8 0.211 | |
| LINK 22 8 0.0 | |
| LINK 23 8 0.8 | |
| LINK 24 8 0.2 | |
| LINK 25 8 0.2 | |
| LINK 27 8 0.0 | |
| LINK 28 8 0.084 | |
| LINK 29 8 0.021 | |
| LINK 30 8 0.021 | |
| LINK 32 8 0.0 | |
| LINK 33 8 0.082 | |
| LINK 34 8 0.02 | |
| LINK 35 8 0.02 | |
| LINK 37 8 0.0 | |
| TEMP 500 450 400 350 300 250 200 150 100 80 60 | |

End

Ende des Eingabefiles

Anhang E 5: Eingabefile des Programms Run für eine CAMMAG-Rechnung zur Bestimmung der Elektronenübergänge im $\text{Cr}_2\text{Br}(\text{PO}_4)$. Rechendurchgang 3.1.

Eingabefile**Kommentare**

TITL Modell: Oktaeder mit D4h
Symmetrie.

CALC 2

LATT 1

B 637

C 2675

ZETA 184

LIST 1 1 0 0 1 1 1 1 0 0 0 1 1

K 0.80

ESIG 1 6797

EPIX 1 1

EPIY 1 1

EDS 1 1

ESIG 2 1

EPIX 2 1

EPIY 2 1

EDS 2 1

ESIG 3 1

EPIX 3 1

EPIY 3 1

EDS 3 1

ESIG 4 1

EPIX 4 1

EPIY 4 1

EDS 4 1

ESIG 5 1

EPIX 5 1

EPIY 5 1

EDS 5 1

ESIG 6 1

EPIX 6 1

EPIY 6 1

EDS 6 1

e_σ , $e_{\pi,x}$, $e_{\pi,y}$ und e_{ds} für die Liganden 1 bis 6. In diesen Rechnungen werden die Sauerstoffatome nach der Proportionalität von $e_\sigma(\text{Cr-O})$ zu $d(\text{Cr-O}_{2,00})^{-5}$ mit $d(\text{Cr-O}_{2,00}) = 2,00 \text{ \AA}$ variiert. Dabei wird $e_\sigma(\text{Cr-O}_{2,00})$ mit 7250 cm^{-1} festgelegt. Alle weiteren Wechselwirkungsparameter e_σ , $e_{\pi,x}$ und $e_{\pi,y}$ sind mit $e_{\sigma,\text{max}}$ durch die Befehlszeilen „LINK“ verknüpft.

| | |
|-----------------|--|
| LINK 9 8 0.25 | Parameter 9, $e_{\pi,x}(1)$, ergibt sich aus Parameter 8, $e_{\sigma}(1)$ durch Multiplikation mit 0,25 entsprechend der Beziehung $e_{\pi,x} = e_{\pi,y} = 1/4e_{\sigma,x}$. Ansonsten werden die σ - und π -Wechselwirkungen gemäß der Beziehung $e_{\sigma}(\text{Cr-O}) \sim d(\text{Cr-O})^{-5}$ mit steigender Bindungslänge reduziert. Bei der Festlegung der Parameter für die Halogenidliganden wird zwischen auf axialen (X_{ax}) und äquatorialen (X_{eq}) Positionen lokalisierten Atomen unterschieden. Da den äquatorialen Liganden eine deutlich größere Gewichtung zukommt, wird unter Berücksichtigung der Bindungswalzen diesen ein Anteil von $0,8 \cdot e_{\sigma,\mu\alpha\xi}(\text{Cr-O})$ zugesprochen. Die axialen Liganden werden wie in Rechendurchgang 1 durch einen 0,8 Anteil der durch die Beziehung $e_{\sigma}(\text{Cr-X}) \sim d(\text{Cr-O})^{-5}$ gewonnenen Werte festgelegt. Es erfolgt so eine sehr geringe Gewichtung der Liganden X_{ax} in Anlehnung an die Arbeiten von A. SCHMIDT [19]. ds-Mixing Anteile werden hier mit $0,25 \cdot e_{\sigma}(\text{Cr-O/X})$. |
| LINK 10 8 0.25 | |
| LINK 12 8 0.25 | |
| LINK 13 8 0.934 | |
| LINK 14 8 0.233 | |
| LINK 15 8 0.233 | |
| LINK 17 8 0.233 | |
| LINK 18 8 0.846 | |
| LINK 19 8 0.211 | |
| LINK 20 8 0.211 | |
| LINK 22 8 0.211 | |
| LINK 23 8 0.80 | |
| LINK 24 8 0.2 | |
| LINK 25 8 0.2 | |
| LINK 27 8 0.2 | |
| LINK 28 8 0.084 | |
| LINK 29 8 0.021 | |
| LINK 30 8 0.021 | |
| LINK 32 8 0.021 | |
| LINK 33 8 0.082 | |
| LINK 34 8 0.02 | |
| LINK 35 8 0.02 | |
| LINK 37 8 0.02 | |

TEMP 500 450 400 350 300 250 200 150 100 80 60

End

Ende des Eingabefiles

Anhang E 5: Eingabefile des Programms Run für eine CAMMAG-Rechnung zur Bestimmung der Elektronenübergänge im $\text{Cr}_2\text{Br}(\text{PO}_4)$. Rechendurchgang 2.

Eingabefile**Kommentare**

TITL Modell: Oktaeder mit D4h
Symmetrie.
CALC 2

LATT 1

B 637
C 2675
ZETA 184

LIST 1 1 0 0 1 1 1 1 0 0 0 1 1

K 0.80

ESIG 1 7013.2

EPIX 1 1

EPIY 1 1

EDS 1 1

ESIG 2 1

EPIX 2 1

EPIY 2 1

EDS 2 1

ESIG 3 1

EPIX 3 1

EPIY 3 1

EDS 3 1

ESIG 4 1

EPIX 4 1

EPIY 4 1

EDS 4 1

ESIG 5 1

EPIX 5 1

EPIY 5 1

EDS 5 1

ESIG 6 1

EPIX 6 1

EPIY 6 1

EDS 6 1

e_σ , $e_{\pi,x}$, $e_{\pi,y}$ und e_{ds} für die Liganden 1 bis 6. In diesen Rechnungen werden die Sauerstoffatome nach der Proportionalität von $e_\sigma(\text{Cr-O})$ zu $d(\text{Cr-O}_{2,00})^{-5}$ mit $d(\text{Cr-O}_{2,00}) = 2,00 \text{ \AA}$ variiert. Dabei wird $e_\sigma(\text{Cr-O}_{2,00})$ mit 7250 cm^{-1} festgelegt. Alle weiteren Wechselwirkungsparameter e_σ , $e_{\pi,x}$ und $e_{\pi,y}$ sind mit $e_{\sigma,\text{max}}$ durch die Befehlszeilen „LINK“ verknüpft.

| | |
|--|--|
| LINK 9 8 0.25 | Parameter 9, $e_{\pi,x}(1)$, ergibt sich aus Parameter 8, $e_{\sigma}(1)$ durch Multiplikation mit 0,25 entsprechend der Beziehung $e_{\pi,x} = e_{\pi,y} = 1/4 e_{\sigma,x}$. Ansonsten werden die σ - und π -Wechselwirkungen gemäß der Beziehung $e_{\pi}(\text{Cr-O}) \sim d(\text{Cr-O})^{-5}$ mit steigender Bindungslänge reduziert. Bei der Festlegung der Parameter für die Halogenidliganden wird zwischen auf axialen (X_{ax}) und äquatorialen (X_{eq}) Positionen lokalisierten Atomen unterschieden. Da den äquatorialen Liganden eine deutlich größere Gewichtung zukommt, wird unter Berücksichtigung der Bindungsvalezen diesen ein Anteil von $0,8 \cdot e_{\sigma_{\text{äquä}}(\text{Cr-O})}$ zugesprochen. Die axialen Liganden werden hier durch die Beziehung $e_{\sigma}(\text{Cr-X}) = v_{ij}(d(\text{Cr-X})/v_{ij}(d(\text{Cr-O}_{2,00})))$ festgelegt. Es erfolgt so eine starke Gewichtung der Liganden X_{ax} . ds-Mixing Anteile erst in einer weiteren Rechnung berücksichtigt (vgl. Rechendurchgang 3.2, Tabelle E6). |
| LINK 10 8 0.25 | |
| LINK 12 8 0.0 | |
| LINK 13 8 0.934 | |
| LINK 14 8 0.233 | |
| LINK 15 8 0.233 | |
| LINK 17 8 0.0 | |
| LINK 18 8 0.846 | |
| LINK 19 8 0.211 | |
| LINK 20 8 0.211 | |
| LINK 22 8 0.0 | |
| LINK 23 8 0.8 | |
| LINK 24 8 0.2 | |
| LINK 25 8 0.2 | |
| LINK 27 8 0.0 | |
| LINK 28 8 0.186 | |
| LINK 29 8 0.047 | |
| LINK 30 8 0.047 | |
| LINK 32 8 0.0 | |
| LINK 33 8 0.186 | |
| LINK 34 8 0.047 | |
| LINK 35 8 0.047 | |
| LINK 37 8 0.0 | |
| TEMP 500 450 400 350 300 250 200 150 100 80 60 | |

End

Ende des Eingabefiles

Anhang E 6: Eingabefile des Programms Run für eine CAMMAG-Rechnung zur Bestimmung der Elektronenübergänge im $\text{Cr}_2\text{Br}(\text{PO}_4)$. Rechendurchgang 3.2.

Eingabefile**Kommentare**

TITL Modell: Oktaeder mit D4h
Symmetrie.
CALC 2

LATT 1

B 637
C 2675
ZETA 184

LIST 1 1 0 0 1 1 1 1 0 0 0 1 1

K 0.80

ESIG 1 7013.2

EPIX 1 1

EPIY 1 1

EDS 1 1

ESIG 2 1

EPIX 2 1

EPIY 2 1

EDS 2 1

ESIG 3 1

EPIX 3 1

EPIY 3 1

EDS 3 1

ESIG 4 1

EPIX 4 1

EPIY 4 1

EDS 4 1

ESIG 5 1

EPIX 5 1

EPIY 5 1

EDS 5 1

ESIG 6 1

EPIX 6 1

EPIY 6 1

EDS 6 1

e_σ , $e_{\pi,x}$, $e_{\pi,y}$ und e_{ds} für die Liganden 1 bis 6. In diesen Rechnungen werden die Sauerstoffatome nach der Proportionalität von $e_\sigma(\text{Cr-O})$ zu $d(\text{Cr-O}_{2,00})^{-5}$ mit $d(\text{Cr-O}_{2,00}) = 2,00 \text{ \AA}$ variiert. Dabei wird $e_\sigma(\text{Cr-O}_{2,00})$ mit 7500 cm^{-1} festgelegt. Alle weiteren Wechselwirkungsparameter e_σ , $e_{\pi,x}$ und $e_{\pi,y}$ sind mit $e_{\sigma,\text{max}}$ durch die Befehlszeilen „LINK“ verknüpft.

| | |
|--|--|
| LINK 9 8 0.25 | Parameter 9, $e_{\pi,x}(1)$, ergibt sich aus Parameter 8, $e_{\sigma}(1)$ durch Multiplikation mit 0,25 entsprechend der Beziehung $e_{\pi,x} = e_{\pi,y} = 1/4 e_{\sigma,x}$. Ansonsten werden die σ - und π -Wechselwirkungen gemäß der Beziehung $e_{\sigma}(\text{Cr-O}) \sim d(\text{Cr-O})^{-5}$ mit steigender Bindungslänge reduziert. Bei der Festlegung der Parameter für die Halogenidliganden wird zwischen auf axialen (X_{ax}) und äquatorialen (X_{eq}) Positionen lokalisierten Atomen unterschieden. Da den äquatorialen Liganden eine deutlich größere Gewichtung zukommt, wird unter Berücksichtigung der Bindungsvalezen diesen ein Anteil von $0,8 \cdot e_{\sigma_{\text{äqu}}(\text{Cr-O})}$ zugesprochen. Die axialen Liganden werden hier wie in Rechendurchgang 2 (Tabelle E5) durch die Beziehung $e_{\sigma}(\text{Cr-X}) = v_{ij}(d(\text{Cr-X})/v_{ij}(d(\text{Cr-O}_{2,00})))$ festgelegt. Es erfolgt so eine starke Gewichtung der Liganden X_{ax} . ds-Mixing Anteile werden hier mit $0,25 \cdot e_{\sigma}(\text{Cr-O/X})$. |
| LINK 10 8 0.25 | |
| LINK 12 8 0.25 | |
| LINK 13 8 0.934 | |
| LINK 14 8 0.233 | |
| LINK 15 8 0.233 | |
| LINK 17 8 0.233 | |
| LINK 18 8 0.846 | |
| LINK 19 8 0.211 | |
| LINK 20 8 0.211 | |
| LINK 22 8 0.211 | |
| LINK 23 8 0.80 | |
| LINK 24 8 0.2 | |
| LINK 25 8 0.2 | |
| LINK 27 8 0.2 | |
| LINK 28 8 0.186 | |
| LINK 29 8 0.047 | |
| LINK 30 8 0.047 | |
| LINK 32 8 0.047 | |
| LINK 33 8 0.186 | |
| LINK 34 8 0.047 | |
| LINK 35 8 0.047 | |
| LINK 37 8 0.047 | |
| TEMP 500 450 400 350 300 250 200 150 100 80 60 | |

 End

 Ende des Eingabefiles

17 Literaturverzeichnis

- [1] R. Glaum, *Habilitationsschrift*, Universität Gießen, **1999**. URL: <http://bibd.uni-giessen.de/ghm/1999/uni/h990001.htm>.
- [2] A. Durif, *Crystal Chemistry of Condensed Phosphates*, Plenum Press, New York, **1995**.
- [3] S. E. Haggerty, F. R. Boyd, P. M. Bell, L. W. Finger, W. B. Bryan, *Proceedings of the Apollo 11 Lunar Science Conference*, **1970**, Vol. 1, 513.
- [4] T. E. Bunch, I. H. Fuchs, *Am. Mineral.* **1969**, 54, 1509.
- [5] K. Keil, R. Brett, *Meteoritics* **1973**, 8, 48.
- [6] R. G. Burns, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1974**, 39, 857.
- [7] V. S. Stubican, C. Greskovich, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1975**, 39, 875.
- [8] K. Ikeda, K. Yagi, *Contrib. Mineral. Petrol.* **1977**, 61, 91.
- [9] H. D. Schreiber, *Am. Mineral.* **1977**, 62, 522.
- [10] H. D. Schreiber, *Contrib. Mineral. Petrol.* **1978**, 66, 341.
- [11] K. Ikeda, K. Yagi, *Contrib. Mineral. Petrol.* **1978**, 66, 343.
- [12] K. Ikeda, K. Yagi, *Contrib. Mineral. Petrol.* **1982**, 81, 113.
- [13] A. Moberg, *J. Praktische Chem.* **1848**, 48, 114.
- [14] H. Lux, E. Proeschel, *Z. anorg. Chem.* **1948**, 257, 73.
- [15] H. Lux, G. Illmann, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 2364.
- [16] A. Paul, *Phys. and Chem. of Glasses 15* **1974**, Nr.4, 91.
- [17] A. Schmidt, *Diplomarbeit*, Universität Gießen, **1995**.
- [18] A. Schmidt, R. Glaum, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **1997**, 623, 1672.
- [19] A. Schmidt, *Dissertation*, Justus Liebig Universität Gießen, **1998**.
- [20] R. Miletich, D. R. Allan, R. J. Angel, *Am. Mineral.* **1997**, 82, 697.
- [21] K. Maaß, R. Glaum, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1663.
- [22] R. Glaum, N. Stüßer, *Experimental Reports*, Berlin Neutron Scattering Center, Hahn-Meitner Institut Berlin, **1996**, 93.

- [23] K. Maaß, R. Glaum, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2081.
- [24] A. Schmidt, R. Glaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1762.
- [25] H. L. Belsky, G. R. Rossman, C. T. Prewitt, T. Gasparik, *Am. Mineral.* **1984**, 69, 771.
- [26] A. Schmidt, R. Glaum, J. Beck, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4883.
- [27] A. Schmidt, R. Glaum, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4883.
- [28] M. Yoshida, K. Yvon, F. Kubel, H. Schmid, *Acta Cryst. B* **1992**, 48, 30.
- [29] R. J. Nelmes, F. R. Thornley, *J. Phys. C* **1991**, 7, 3855.
- [30] S. Y. Mao, F. Kubel, H. Schmid, K. Yvon, *Acta Cryst. B* **1991**, 47, 692.
- [31] S. Y. Mao, F. Kubel, H. Schmid, K. Yvon, *Ferroelectrics* **1992**, 132, 239.
- [32] T. Dross, *Dissertation*, Rheinische Friedrich Wilhelms Universität Bonn, **2004**.
- [33] H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1962**.
- [34] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, **1993**.
- [35] R. Gruehn and R. Glaum, *Angw. Chemie* **2000**, 112, 706.
- [36] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**.
- [37] H. Saalfeld, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallph., Kristallchem.*, **1964**, 120, 342.
- [38] B. Manoun, L. Popovic, D. de Waal, S. M. C. Verryn, *Powder Diffraction* **2003**, 18, 122.
- [39] P. A. Henning, E. Adolfsson, J. Grins, *Z. Kristallogr.* **2000**, 215(4), 226.
- [40] Origin6, 1G, OriginLab Corporation, **1991-2000**.
- [41] ICSD-Datenbank: RETRIEVE Version 2,01. Gemlin-Institut, FIZ Karlsruhe, **1997**.
- [42] ICSD-Datenbank: Find-It Version 1,2,1 Gemlin-Institut, FIZ Karlsruhe, **2003**.
- [43] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parté: „*Lazy-Pulverix – A Computer Programm for Calculating X-Ray and Neutrodiffractions Powder Patterns*“, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 10, 73-74.
- [44] R. Hübenthal: „*Programm Gina*“, Justus-Liebig-Universität Gießen, **1991**.

- [45] PDF-2, JCPDS-ICDD-International Centre for Diffraction Data, **2001**.
- [46] G. Meyer, J. Soose: „*SOS-Programmpaket zur Auswertung von Guinier-Aufnahmen*“, Staatsexamensarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen, **1980**.
- [47] P. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **1966**, 2, 89.
- [48] A. Boultif, D. Louer, *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, 37, 724.
- [49] P. E. Werner, *Z. Kristallogr.* **1964**, 163, 375.
- [50] W. Massa, „*Kristallstrukturbestimmung*“, 5. Auflage, Teubner Verlag, **2007**.
- [51] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **1990**, A46, 467.
- [52] G.M Sheldrick, *SHELX-97-A Programm for crystal structure refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [53] A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr.* **1986**, A24, 351.
- [54] W. Herrendorf, „*Programm zur Optimierung der Kristallgestalt für die numerische Absorptionskorrektur anhand geeigneter Ψ -abgetasteter Reflexe*“, Dissertation, Universität Karlsruhe, **1993**.
- [55] R. H. Blessing, *Acta Crystallogr.* **1995**, A51, 33.
- [56] G. M. Sheldrick, *XPREP 6.12, SHELXTL*, Bruker-AXS, Madison, Wisconsin, USA.
- [57] A. C. Patterson, *Z. Kristallogr.* **1935**, A90, 517.
- [58] D. Harker, J. S. Kasper, *Acta Cryst.* **1948**, 1, 76.
- [59] D. Sayre, *Acta Cryst.* **1952**, 5, 50.
- [60] J. Karlé, H. Hauptmann, *Acta Cryst.* **1952**, 10, 267.
- [61] „EDAX-Analysensystem“, Fa. Philips, **1986**.
- [62] B. N. Figgis, M. A. Hitchman, „*Ligand Field Theory and Its Applications*“, WILEY-VCH New York, **2000**.
- [63] B. N. Figgis, *Introduction to Ligand Fields*, 2. Auflage, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, **1967**.
- [64] N. E. Brese, M. O’Keeffe, *Acta Cryst.* **1991**, B47, 192.
- [65] M. G. Clark, R. G. Burns, *J. Chem. Soc.* **1967**, A, 1034.
- [66] J. W. Tracy, N. W. Gregory, E. C. Lingafelter, J. D. Dunitz, H.-C. Mez, R. E. Rundle, C. Scheringer, H. L. Yakel Jr., M. K. Wilkinson, *Acta Cryst.* **1961**, 14, 927.

- [67] W. A. Runciman, R. W. G. Syme, *Phil. Mag.* **1963**, 8, 605.
- [68] A. Monnier, G. Berset, H. Schmid, K. Yvon, *Acta Crystallogr.* **1987**, C43, 1243.
- [69] R. J. Nelmes, F. R. Thornley, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1974**, 7, 3855.
- [70] M. Yoshida, K. Yvon, F. Kubel, H. Schmid, *Acta Crystallogr.* **1992**, B48, 30.
- [71] I.-P. Lorenz, *Werkheft Gruppentheorie und Molekülsymmetrie*, Attempto Verlag Tübingen **1992**.
- [72] C. K. Jørgensen, R. Pappalardo, H. H. Schmidtke, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 1422.
- [73] D. E. Richardson, *J. Chem. Ed.* **1993**, 70, 372.
- [74] E. Larsen, G. N. LaMar, *J. Chem. Ed.* **1974**, 51, 633.
- [75] D. A. Cruse, J. E. Davies, J. H. Harding, M. Gerloch, D. J. Mackey, R. F. McMeeking, „CAMMAG, a FORTRAN programm“, Cambridge, **1980**.
- [76] M. Gerloch, „*Magnetism and Ligand Field Theory*“, Cam. Univ. Press, **1983**.
- [77] M. Riley, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 268, 55.
- [78] S. Minomura, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **1961**, 35, 903.
- [79] M. Bermejo, L. Pueyo, *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 854.
- [80] R. Glaum, M. A. Hitchman, *Aust. J. Chem.* **1996**, 49, 1221.
- [81] E. Krausz, *Aust. J. Chem.* **1993**, 46, 1041.
- [82] E. Krausz, *AOS news* **1998**, 12, 21.
- [83] M. Gerk, Dissertation, Universität Gießen, **1996**.
- [84] J. B. Goodenough, „*Magnetism and the Chemical Bond*“, Interscience Publ., New York, **1963**.
- [85] P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 4884.
- [86] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter „*Anorganische Chemie*“, de Gruyter Verlag, **1995**.
- [87] J. Graham, *J. Phys. and Chem. Solids* **1960**, 17, 18.
- [88] L. J. Farrugia, „WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography“, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 837.

- [89] 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**.
- [90] A. G. Nord, P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.* **1968**, 22, 1466.
- [91] K. Brandt, *Arkiv foer Kemi, Mineralogi och Geologi* **1943**, A, 17, 1.
- [92] B. C. Fraser, P. J. Broen, *Physical Review*, Section A **1962**, 125, 1283.
- [93] M. J. Isasi, R. Saez-Puche, M. L. Veiga, C. Pico, A. Jerez, *Mater. Research Bul.* **1988**, 23, 595.
- [94] R. Glaum, M. Reehuis, N. Streusser, U. Kaiser, F. Reinauer, *J. Solid State Chem.* **1996**, 126, 15.
- [95] R. Glaum, R. Gruehn, *Z. Kristallogr.* **1992**, 198, 41.
- [96] M. Mathew, L. W. Schroeder, W. E. Brown, *Acta Cryst.* **1977**, B33, 1325.
- [97] B. Dickens, L. W. Schroeder, W. E. Brown, *J. Solid State Chem.* **1974**, 10, 232.
- [98] P. Roux, D. Louer, G. Bonel, *C. R. Acad. Sci.* **1978**, 286, 549.
- [99] J. S. Stephens, C. Calvo, *Canad. J. Chem.* **1969**, 47, 2215.
- [100] M. Gerck, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität Gießen, **1996**.
- [101] E. Kostiner, J. R. Rea, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 2876.
- [102] J. B. Anderson, E. Kostiner, M. C. Miller, J. R. Rea, *J. Solid State Chem.* **1975**, 14, 372.
- [103] C. Calvo, R. Faggiani, *Canad. J. Chem.* **1975**, 53, 1516.
- [104] G. L. Shoemaker, J. B. Anderson, *Acta Cryst.* **1977**, 2969.
- [105] J. B. Forsyth, C. Wilkinson, S. Paster, H. Effenberger, *J. Phys. Cond. Mater.* **1990**, 2, 1609.
- [106] C. Calvo, *J. Phys. Chem. Solids* **1963**, 24, 141.
- [107] C. Calvo, *Canad. J. Chem.* **1965**, 43, 436.
- [108] J. S. Stephens, C. Calvo, *Canad. J. Chem.* **1967**, 45, 2303.
- [109] P. B. Moore, *Am. Mineral.* **1972**, 57, 24.
- [110] C. Calvo, *Am. Mineral.* **1986**, 53, 742.

- [111] K. Hanke, *Beiträge zur Mineralogie und Petrographie* **1965**, 11, 535.
- [112] W. L. Bragg, *Z. Krist.* **1930**, 74, 237.
- [113] G. B. Brown, J. West, *Z. Krist.* **1927**, 66, 154.
- [114] H. O'Daniel, L. Tscheischwili, *Z. Krist.* **1941**, 103, 178.
- [115] L. Pauling, *Sommerfeld-Festschrift, Leipzig: S. Hirzel*, **1928**.
- [116] N. W. Alcock, C. F. Putnik, S. L. Holt, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 3175.
- [117] C. Bellitto, H. Brunner, H. U. Güdel, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2750.
- [118] R. Glaum, *Z. Kristallogr.* **1992**, 205, 69.
- [119] R. Glaum, *Z. anorg. allg. Chem.* **1992**, 616, 46.
- [120] B. I. Lazoryak, V. A. Morozov, A. A. Belik, S. S. Khasanov, V. Sh. Shekhtman, *J. Solid State Chem.* **1996**, 122, 15.
- [121] M. Mathew, L. W. Schroeder, B. Dickens, W. E. Brown, *Acta Cryst. B* **1977**, 33, 1325.
- [122] R. Gopal, C. Calvo, *Nature (London), Physical Science* **1972**, 237, 30.
- [123] C. Calvo, R. Gopal, *Am. Mineral.* **1975**, 60, 120.
- [124] A.L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, 36, 7.
- [125] R. Hundt, KPLLOT Version 9.0, Universität Bonn **2005**.
- [126] J. B. Anderson, E. Kostiner, F. A. Ruzala, *J. Solid State Chem.* **1998**, 39, 29.
- [127] H. Effenberger, *J. Solid State Chem.* **1999**, 142, 6.
- [128] B. Dickens, L. W. Schroeder, W. E. Brown, *J. Solid State Chem.* **1974**, 10, 232.
- [129] B. I. Lazoryak, V. A. Morozov, A. A. Belik, S. Yu. Stefanovich, V. V. Grebenev, I. A. Leonidov, E. B. Mitberg, S. A. Davydov, I. O. Lebedev, G. van Tendeloo, *J. Solid State Chem.* **1996**, 122, 15.
- [130] B. I. Lazoryak, V. A. Morozov, A. A. Belik, S. S. Khasanov, V. Sh. Shekhtman, *J. Solid State Sci.* **2004**, 6, 185.
- [131] R. A. Benhamou, A. Bessiere, G. Wallez, B. Viana, M. Elaatmani, M. Daoud, A. Zegzouti, *J. Solid State Chem.* **2009**, 182(8), 2319.
- [132] I. V. Zatovsky, N. Yu. Strutynska, V. M. Baumer, O. V. Shishkin, N. S. Slobodyanik, *Acta Cryst. E* **2007**, 63(10), i180.

- [133] V. A. Morozov, A. A. Belik, S. Yu. Stefanovich, V. V. Grebenev, O. I. Lebedev, G. van Tendeloo, B. I. Lazoryak, *J. Solid State Chem.* **2002**, *165*, 278.
- [134] J. S. O. Evans, J. Huang, A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **2001**, *157*, 155.
- [135] A. A. Belik, V. A. Morozov, S. S. Khasanov, B. I. Lazoryak, *Kristallografiya* **1997**, *42(5)*, 818.
- [136] A. A. Belik, V. A. Morozov, R. N. Kotov, S. S. Khasanov, B. I. Lazoryak, *Kristallografiya* **2000**, *45(N)*, 432.
- [137] A. A. Belik, V.A. Morozov, S. V. Grechkin, S. S. Khasanov, B. I. Lazoryak, *Kristallografiya* **2000**, *45(5)*, 798.
- [138] A. A. Belik, S. V. Grechkin, L. O. Dimitrienko, V.A. Morozov, S. S. Khasanov, B. I. Lazoryak, *Kristallografiya* **2000**, *45(6)*, 976.
- [139] A. A. Belik, O. V. Yanov, B. I. Lazoryak, *Mater. Research Bul.* **2001**, *36*, 1863.
- [140] A. A. Belik, V.A. Morozov, S. S. Khasanov, B. I. Lazoryak, *Mater. Research Bul.* **1998**, *33(7)*, 987.
- [141] A. A. Belik, A. P. Malakho, P. S. Salamakha, B. I. Lazoryak, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 161.
- [142] A. A. Belik, A. P. Malakho, B. I. Lazoryak, *J. Solid State Chem.* **2002**, *163*, 121.
- [143] A. A. Belik, B. I. Lazoryak, K. V. Pokholok, T. P. Terekhina, *J. Solid State Chem.* **2001**, *162*, 113.
- [144] A. A. Belik, F. Izumi, T. Ikeda, V.A. Morozov, R. A. Dilanian, S. Torii, E. M. Kopnin, O. I. Lebedev, G. van Tendeloo, B. I. Lazoryak, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4464.
- [145] R. E. Newham, Y. M. de Haan, *Am. Mineral.* **1962**, *117*, 235.
- [146] R. Glaum, R. Gruehn, M. Moeller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *543*, 111.
- [147] J. P. Attfield, P. D. Battle, A. K. Cheetham, *J. Solid State Chem.* **1985**, *57*, 357.
- [148] M. Bagieu-Beucher, J. C. Guitel, *Acta Cryst. B* **1977**, *33*, 2529.
- [149] N. Kinomura, N. Matsui, N. Kumada, F. Muto, *J. Solid State Chem.* **1989**, *79*, 232.
- [150] M. B. Korzenski, J. W. Kolis, G.-J. Long, *J. Solid State Chem.* **1999**, *147*, 390.
- [151] M. Gruss, R. Glaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1377.
- [152] J. P. Fackler, D. G. Holah, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 954.
- [153] H. G. von Schnering, B.-H. Brand, *Z. anorg. allg. Chem.* **1973**, *402*, 159.

- [154] D. Oelkrug, *Structure and Bonding* **1971**, 9, 1.
- [155] I. B. Bersuker, *Zh. Strukt. Khim.* **1961**, 2, 30.
- [156] I. B. Bersuker, *Zh. Strukt. Khim.* **1962**, 3, 64 und *Opt. Spektroskopiya* **1961**, 11, 319.
- [157] M. Riley, *CAMMAG for PC. V 4.0*, Univ. of Queensland, St. Lucia (Australia) **1997**.
- [158] L. J. Farrugia, „WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography“, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 837.
- [159] K. M. S. Etheredge, S.-J. Hwu, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1474.
- [160] M. Gerloch, E. C. Constable, *Transition Metal Chemistry*, VCH Verlag, Weinheim, **1994**.
- [161] A. B. P. Lever, *Inorganic spectroscopy*, Elsevier Verlag Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 2. Auflage, **1968**.
- [162] R.G. Wheeler G. F. Koster J. O. Dimmock und H. Stats. *Properties of 32 Point Group*. MIT, Cambridge, **1963**.
- [163] F. Albert Cotton. *Chemical Applications of Group Theory*. Bd. 3. John Wiley & Sons, **1990**.
- [164] I.-P. Lorenz, Ausgabe 12 von Werkhefte der Universität Tübingen; *Attempo Verlag*, **1992**.
- [165] M. A. Hitchman, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, 33 L167.
- [166] M. A. Atanasov, M. A. Hitchman, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3973.
- [167] H. L. Belsky, *Am. Mineral.* **1997**, 82, 697.
- [168] A. A. Belghiti, A. Elmarzouki, A. Boukhari, A. M. Holt, *Acta Cryst. C* **1995**, 51, 1478.
- [169] K. H. Jack, R. Maitland, *Phys. Rev.* **1957**, 118, 950.
- [170] H. L. Yakel, M. K. Wilkinson, *Acta Cryst.* **1961**, 14, 927.
- [171] J. W. Tracy, N. W. Gregory, E. C. Lingafelter, *Acta Cryst.* **1962**, 15, 672.
- [172] J. W. Tracy, N. W. Gregory, J. M. Stewart, E. C. Lingafelter *Acta Cryst.* **1962**, 15, 460.
- [173] F. Besrest, S. Jaulmes, *Acta Cryst.* **1973**, 29, 1560.
- [174] L. Guen, N. H. Dung, R. Eholie, J. Flahaut, *Annales de Chimie* **1975**, 11.

- [175] W. A. Dollase, F. Seiffert, H. St. C. O'Neill, *Phys. Chem. Minerals* **1994**, 21, 104.
- [176] A. G. Nord, T. Stefanidis, *Chem. Scripta* **1980**, 15, 180.
- [177] J. B. Anderson, J. R. Rea, E. Kostiner, *Acta Cryst.* **1976**, B32, 2427.
- [178] M. Greenblatt, E. Banks, B. Post, *Acta Cryst.* **1967**, 23, 166.
- [179] J. R. Rea, E. Kostiner, *Acta Cryst.* **1972**, B28, 2505.
- [180] J. R. Rea, E. Kostiner, *Acta Cryst.* **1972**, B28, 3461.
- [181] J. R. Rea, E. Kostiner, *Acta Cryst.* **1976**, B32, 1944.
- [182] J. R. Rea, E. Kostiner, *Acta Cryst.* **1972**, B28, 2525.
- [183] J. R. Rea, E. Kostiner, *Acta Cryst.* **1974**, B30, 2901.
- [184] L. Waldrop, *Z. Kristallogr.* **1969**, 130, 1.
- [185] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam **1984**.
- [186] N. Schoenberg, *Acta Chem. Scand.* **1954**, 8, 226.
- [187] L. O. Hagman, P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.* **1968**, 22, 1822.
- [188] G. Lucazeau, M. Barj, J. L. Soubeyroux, A. J. Dianoux, C. Delmas, C., *Solid State Ionics* **1986**, 1819, 959.