
Phosphide und Phosphate des Cobalts–

*Kristallisation, Thermodynamik,
Strukturen und Farben*

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

*vorgelegt von
Diplom-Chemikerin Anette Schmidt*

Gießen, im Juli 2002

D-26

Dekan:	Prof. Dr. Jürgen Janek
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Robert Glaum
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Reginald Gruehn
Tag der mündlichen Prüfung:	26. Juli 2002



*Für meine Eltern
und Mirko*

1	Einleitung	1
2	Der chemische Transport	3
2.1	Allgemeine Grundlagen des chemischen Transports	3
2.2	Thermodynamische Grundlagen	5
2.3	Der Diffusionsansatz nach Schäfer	6
2.4	Definition der Löslichkeit des Bodenkörpers in der Gasphase	8
2.5	Berechnung der Gleichgewichtspartialdrücke/ Das Rechenprogramm CVTRANS.....	9
2.6	Auswertung der Rechenergebnisse	11
3	Dreikomponentensysteme	13
4	Ligandenfeldtheorie	15
5	Präparative Arbeitsweise	19
5.1	Die multifunktionelle Apparatur	19
5.2	Herstellen und Befüllen von Quarzglasampullen.....	20
5.3	Herstellen von Presslingen	21
5.4	Öfen und Temperaturregelung	21
5.5	Die Durchführung der Transportexperimente	23
5.6	Bestimmung der mittleren Transportrate	23
5.7	Die Transportwaage	24
5.7.1	Aufbau und Funktionsweise	25
5.7.2	Durchführung der Transportexperimente mit der Transportwaage	25
5.7.3	Auswertung der Waageprotokolle	26
5.7.4	Abweichungen des Transportverhaltens vom idealen Verlauf	27
6	Ausgangverbindungen	31
6.1	Käufliche Chemikalien.....	31
6.2	Darstellung von CoO.....	31
6.3	β -CoSO ₄	31
6.4	Darstellung der Cobaltphosphide.....	33
6.4.1	Dicobaltphosphid.....	33
6.4.2	Cobaltmonophosphid.....	33
6.4.3	Cobalttriphosphid	33
6.5	Nasschemische Darstellung der Phosphate	34
6.5.1	Co ₂ P ₄ O ₁₂	34
6.5.2	α -Co ₂ P ₂ O ₇	35
6.5.3	Co ₃ (PO ₄) ₂	35

6.5.4	$\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	36
6.5.5	$\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	36
6.5.6	$\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	36
6.5.7	$\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$	37
6.5.8	MCoP_2O_7 (M = Ca, Sr, Ba).....	37
6.5.9	$\text{CaCo}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	37
6.5.10	$\text{SrCo}_2(\text{PO}_4)_2$	38
6.5.11	LiCoPO_4	38
7	Untersuchungsmethoden	39
7.1	Remissionsspektroskopie (Reflexionsspektroskopie).....	39
7.2	Polarisationsspektren	40
7.3	Röntgenographische Untersuchung an Pulvern	41
7.3.1	Röntgenfluoreszenzanalyse	41
7.3.2	Die Guinier-Methode	42
7.4	Charakterisierung von Einkristallen	43
7.4.1	Intensitätsmessungen mit Vierkreisdiffraktometer und Flächendetektor	44
7.4.2	Kristallstrukturbestimmung und Verfeinerung.....	45
7.4.3	Absorptionskorrektur der gemessenen Intensitäten.....	47
8	Thermodynamische Daten	49
8.1	Phosphor enthaltende Gasteilchen	50
8.2	Cobaltiodide.....	50
8.3	Cobaltphosphide	51
8.4	Cobaltphosphate	55
8.4.1	Cobalttetrametaphosphat	55
8.4.2	Cobaltorthophosphat	57
8.4.3	Cobaltdiphosphat.....	58
8.4.4	Fehlerbetrachtung der abgeschätzten thermodynamischen Daten.....	60
9	Chemischer Transport der Cobaltphosphide CoP_3 und Co_2P mit Iod	65
9.1	Einleitung.....	65
9.2	CT von CoP_3	67
9.2.1	Bisheriger Kenntnisstand	67
9.2.2	Experimentelle Ergebnisse zur Verifizierung der Abscheidungsreihenfolge	68
9.2.3	Experimentelle Ergebnisse bei Variation der Transportmittelkonzentration.....	71
9.2.4	Modellrechnungen im System $\text{CoP}_3/\text{I}/\text{H}$	74
9.3	CT von Co_2P	80
9.3.1	Experimentelle Ergebnisse bei Variation der Transportmitteldichte.....	80
9.3.2	Experimentelle Ergebnisse bei Variation der mittleren Transporttemperatur	82

9.3.3	Ergebnisse der Modellrechnungen und Interpretation des Transportgeschehens	87
9.3.4	Diskussion	90
10	Untersuchungen im Dreistoffsystem Co/P/O.....	93
10.1	Einführung.....	93
10.2	Durchführung der Temperexperimente	93
10.3	Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchungen.....	96
11	Die Kristallstruktur der Silicophosphate $M_2Si(P_2O_7)_2$ ($M^{2+} = Mn - Cu$).....	101
11.1	Einführung.....	101
11.2	Darstellung der Silicophosphate	102
11.3	Röntgenographische Untersuchung der Silicophosphate.....	105
11.3.1	$Co_2Si(P_2O_7)_2$	105
11.3.2	$M_2Si(P_2O_7)_2$ mit $M = Mn, Fe, Ni, Cu$	110
11.3.3	Strukturbeschreibung und Diskussion	127
12	Die Farben von Cobalt(II)-phosphaten und $CoSO_4$.....	133
12.1	Überblick	133
12.2	Cobalt(II) - Ligandenfeldtheoretische Überlegungen.....	135
12.3	Elektronenspektren von Co^{2+} – Allgemeines	141
12.4	Das Bindungsmodell	146
12.5	Modellierung der Spektren	149
12.6	AOM-Parameter	149
12.7	Cobalt(II)-cyclotetrametaphosphat $Co_2P_4O_{12}$	152
12.7.1	Remissionsspektrum.....	152
12.7.2	Struktur und Modellrechnungen.....	154
12.8	Calcium-cobalt(II)-diphosphat $CaCoP_2O_7$	158
12.8.1	Remissionsspektrum.....	158
12.8.2	Struktur und Modellrechnungen.....	159
12.9	Calcium-cobalt(II)-diphosphat $CaCo_3(P_2O_7)_2$	161
12.9.1	Remissionsspektrum.....	161
12.9.2	Struktur und Modellrechnungen.....	162
12.10	Cobalt(II)-silicophosphat $Co_2Si(P_2O_7)_2$	164
12.10.1	Remissionsspektrum	164
12.10.2	Struktur und Modellrechnungen.....	165
12.11	β -Cobalt(II)-sulfat $CoSO_4$	167
12.11.1	Remissionsspektrum	167
12.11.2	Struktur und Modellrechnungen.....	168
12.12	Lithium-cobalt(II)-orthophosphat $LiCoPO_4$	170
12.12.1	Remissionsspektrum	170

12.12.2	Struktur und Modellrechnungen	171
12.13	Strontium-cobalt(II)-diphosphat SrCoP_2O_7	173
12.13.1	Remissionsspektrum	173
12.13.2	Struktur und Modellrechnungen	174
12.14	Barium-cobalt(II)-diphosphat BaCoP_2O_7	176
12.14.1	Remissionsspektrum von BaCoP_2O_7	176
12.14.2	Struktur und Modellrechnungen	177
12.15	Cobalt(II)-orthophosphat $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	179
12.15.1	Remissionsspektrum	179
12.15.2	Struktur und Modellrechnungen	180
12.16	α -Cobalt(II)-diphosphat $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$	182
12.16.1	Remissionsspektrum	182
12.16.2	Struktur und Modellrechnungen	183
12.17	Strontium-dicobalt(II)-orthophosphat $\text{SrCo}_2(\text{PO}_4)_2$	185
12.17.1	Remissionsspektrum	185
12.17.2	Struktur und Modellrechnungen	186
12.18	Diskussion der Ergebnisse und Ausblick	188
13	Zusammenfassung	195
14	Verzeichnisse.....	199
14.1	Literaturverzeichnis.....	199
14.2	Abbildungsverzeichnis	217
14.3	Tabellenverzeichnis.....	219
14.4	Verwendete Computerprogramme	221
15	Anhang	223
15.1	Eingabefiles für Cammag-Rechnungen.....	223
15.2	Messdaten der Remissionsspektren.....	227
15.2.1	$\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	227
15.2.2	CaCoP_2O_7	228
15.2.3	$\text{CaCo}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	229
15.2.4	$\text{CoSi}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	230
15.2.5	β - CoSO_4	231
15.2.6	LiCoPO_4	232
15.2.7	SrCoP_2O_7	233
15.2.8	BaCoP_2O_7	234
15.2.9	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	235
15.2.10	α - $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$	236
15.2.11	$\text{SrCo}_2(\text{PO}_4)_2$	237

15.3	Variationen der CAMMAG-Parameter	238
15.3.1	Cobalt(II)-cyclotetrametaphosphat $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	238
15.3.2	Calcium-cobalt(II)-diphosphat CaCoP_2O_7	240
15.3.3	Calcium-tricobalt(II)-diphosphat $\text{CaCo}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	242
15.3.4	Cobalt(II)-silicophosphat $\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	244
15.3.5	β -Cobalt(II)-sulfat CoSO_4	246
15.3.6	Lithium-cobalt(II)-orthophosphat LiCoPO_4	248
15.3.7	Strontium-cobalt(II)-diphosphat SrCoP_2O_7	250
15.3.8	Barium-cobalt(II)-diphosphat BaCoP_2O_7	252
15.3.9	Cobalt(II)-orthophosphat $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	254
15.3.10	α -Cobalt(II)-diphosphat $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$	256
15.3.11	Strontium-dicobalt(II)-orthophosphat $\text{SrCo}_2(\text{PO}_4)_2$	258
16	Dank	261

1 Einleitung

Ende des letzten Jahrhunderts stieg das wissenschaftliche Interesse an Übergangsmetallphosphaten im Bereich der Festkörperchemie und Materialwissenschaften (z.B. [1, 2, 3, 4]) sprunghaft an. So erwartet man von dieser Substanzklasse chemische, kristallchemische und physikalische Eigenschaften, die ihren Einsatz als Funktionsmaterialien vor allem in der Katalyse und im Korrosionsschutz vielversprechend erscheinen lassen.

Grundlage für diesen gezielten Einsatz sind sowohl systematische Untersuchungen zur Klärung der Gleichgewichtsphasen zwischen hochoxidierten Phosphaten und den reduzierten Metallsubstraten als auch eine detaillierte Beschreibung aller existierenden Phasen und Gleichgewichtsbeziehungen im System Metall/ Phosphor/ Sauerstoff, die zunächst aber nur von Eisen vorlagen [5]. Vor diesem Hintergrund erschien eine systematische Beschäftigung mit den Dreistoffsystemen Übergangsmetall/Phosphor/Sauerstoff besonders reizvoll. Inzwischen sind in unserer Arbeitsgruppe eine Vielzahl dieser Systeme untersucht und eine Menge neuer Phosphate mit ungewöhnlichen Eigenschaften entdeckt worden (vgl. Abschnitt 11.1).

Zu Beginn der Arbeit war eine theoretische Behandlung der koexistierenden Phasen im System Co/P/O aufgrund nicht vorhandener oder unzuverlässiger thermodynamischer Daten zunächst nicht möglich. Der anhand von Untersuchungen zum chemischen Transport von CoP mit Iod erhaltene Satz thermodynamischer Daten [6] bietet sich als Grundlage für weiterführende thermodynamische Betrachtungen im System Co/P/O an.

Zunächst ist dabei die Fragestellung interessant, inwieweit diese Daten zur Beschreibung der Gleichgewichtsbeziehungen im metallreicheren bzw. phosphorreicherem System übertragbar sind. Dazu wurden detaillierte Untersuchungen zum chemischen Transport der Cobaltphosphide Co_2P und CoP_3 mit Iod durchgeführt. Für beide Systeme wird ein grundsätzlich unterschiedliches Transportverhalten erwartet. Das Auftreten von $\text{CoI}_{2,1}$ und anderen Phosphiden als zusätzliche kondensierte Phasen, der zeitliche Verlauf des Transports (sequentielle Abscheidung mehrphasiger Bodenkörper), die Transportrate in Abhängigkeit von Temperatur und Transportmittelkonzentration, die Beteiligung relevanter Gasteilchen am Massetransport und Überlegungen, die zur Korrektur der thermodynamischen Daten der beteiligten Spezies führen, sind nur einige Aspekte dieser Untersuchungen. Mittels begleitender Modellrechnungen basierend auf dem *Diffusionsansatz* von SCHÄFER [7] soll versucht werden, ein tieferes Verständnis der homogenen und heterogenen Gleichgewichte im System $\text{Co}_2\text{P/I}$ bzw. $\text{CoP}_3\text{/I}$ zu erlangen.

Über die Annahme, dass die Bildung der relevanten ternären Spezies über eine „Feststoff-Säure-Base-Reaktion“ der binären Oxide CoO_s und $\text{P}_4\text{O}_{10,s}$ erfolgt, ist eine Ableitung der thermodynamischen Daten der ternären Verbindungen möglich. So ist erstmals eine Abschätzung thermodynamischer Daten von Cobaltphosphaten durchgeführt worden. Dennoch kann erst durch kritischen Vergleich mit einer breiten Basis an Experimenten zur Verifizierung der Gleichgewichtsbeziehungen im System Co/P/O ein in sich konsistenter Satz an thermodynamischen Daten erhalten werden.

Die Methode des chemischen Transports stellt jedoch nicht nur ein Hilfsmittel zur thermochemischen Charakterisierung von Feststoffen dar, sondern wird darüber hinaus sehr erfolgreich in der Präparation und Kristallisation phasenreiner Verbindungen eingesetzt. Oftmals lassen sich die interessierenden Verbindungen nur über eine Wanderung in der Gasphase herstellen, wie am Beispiel des metastabilen CoP_2 gezeigt werden konnte [6]. Auch der Zugang zu neuen, wohl kristallisierten Verbindungen ist mit chemischen Transportreaktionen möglich.

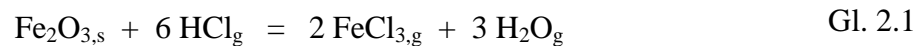
So konnte das bis jetzt noch unbekanntes Silicophosphat $\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ über einen „Kurzwegtransport“ kristallisiert werden. Dabei sollte auch überprüft werden, ob in Analogie zu $\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ die Synthese von anderen Übergangsmetall-Silicophosphaten $\text{M}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ mit $\text{M} = \text{Mn-Cu}$ gelingt. Silicophosphate stellen eine Verbindungsklasse dar, in deren Netzwerk Silicat- und Metallsauerstoffpolyeder durch Phosphatgruppen verknüpft sind. Röntgenographische Methoden bieten die Möglichkeit zur genauen Charakterisierung und Verfeinerung der Kristallstruktur dieser Klasse von quaternären Verbindungen.

Die schon seit Jahren verwendeten Betrachtungen im Rahmen der *Ligandenfeldtheorie* [8] zur Interpretation der auf d–d-Elektronenübergängen beruhenden Farben von Verbindungen der Übergangsmetalle erwiesen sich trotz ihrer prinzipiellen Stärke, nämlich der Beschreibung des Ligandeneinflusses auf die Elektronenzustände des Zentralteilchens mit nur einem einzigen Parameter ($10Dq$ oder Δ), bei dem Versuch, eine detaillierte Korrelation zwischen Energiezuständen und experimentell genau bestimmter Koordinationsgeometrie herzustellen, als große Schwäche. Unterschiedliche Bindungsabstände zu den Liganden und der Einfluss einer weiteren Koordinationssphäre können mit der *Ligandenfeldtheorie* nicht beschrieben werden. Die Ende des letzten Jahrhunderts entwickelten Erweiterungen der klassischen Betrachtungsweise mündeten im *Angular Overlap Model* (AOM [9, 10, 11]), einem allgemein anwendbaren und vergleichsweise einfachen Modell zur Parametrisierung beobachteter Spektren mit chemisch plausiblen Größen auf der Basis genau bekannter Koordinationsgeometrien. Aufgrund der Vielzahl von strukturell charakterisierten und im Rahmen dieser Arbeit behandelten Cobalt(II)-phosphaten erschien eine systematische Untersuchung der d–d-Elektronenübergänge der $[\text{CoO}_n]$ -Chromophore ($n = 4, 5, 6$) vielversprechend. In Abhängigkeit von der ersten und zweiten Koordinationssphäre („*second sphere ligand field effect*“ [12]) sowie den axialen und angularen Verzerrungen verschiedenster $[\text{CoO}_n]$ -Chromophore werden die Remissionsspektren vorgestellt und mit Hilfe von CAMMAG-Simulationen [13, 14] auf Grundlage des „*Angular Overlap Model*“ (AOM) interpretiert. Über die Vielzahl der behandelten Spektren soll versucht werden, eine für $[\text{CoO}_n]$ -Komplexe charakteristische, auf $d(\text{Co-O}) = 2,00 \text{ \AA}$ normierte Wechselwirkungsenergie e_σ zur Vorhersage möglicher d-Elektronenenergien anderer Cobalt(II)-oxoverbindungen abzuleiten.

2 Der chemische Transport

2.1 Allgemeine Grundlagen des chemischen Transports

Das Prinzip des chemischen Transport ist schon Mitte des 19. Jahrhunderts entdeckt worden. So berichtete bereits BUNSEN [15] über die Wanderung von Fe_2O_3 im HCl -Strom (vgl. Gl. 2.1):

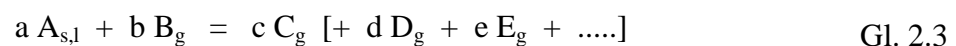


Seither ist der chemische Transport intensiv untersucht worden und fand schon früh in chemisch-technischen Verfahren seine Anwendung, so z.B. bei der Reinigung von Nickel nach dem MOND-Verfahren [16] oder von Titan und Zirkonium nach VAN ARKEL und DE BOER [17]. Hierbei werden flüchtige Metalliodide an einem Glühdraht zersetzt und das freiwerdende Iod kann mit noch zu reinigendem Metall erneut zu Metalliodiden reagieren (vgl. Gl. 2.2).



Mit Hilfe des chemischen Transports ist man heute in der Lage metastabile Modifikationen darzustellen oder auch innerhalb angemessener Zeit sehr saubere, kristalline Proben oder Einkristalle zu erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse und andere physikalische Untersuchungsmethoden geeignet sind. Darüber hinaus ist es möglich, mit Hilfe chemischer Transportexperimente die Phasenverhältnisse komplizierter Mehrstoffsysteme zu untersuchen und Abschätzungen thermodynamischer Daten vorzunehmen.

Chemische Transportreaktionen zeichnen sich aus durch die Wanderung einer kondensierten Phase A über die Gasphase durch Diffusion oder Strömung (Konvektion) unter dem Einfluss eines bei Transportbedingungen gasförmigen „Transportmittels“ B (vgl. Gl. 2.3). Dabei kommt es zu einer charakteristischen Gleichgewichtseinstellung zwischen der gasförmigen Komponente und einer (oder mehrerer) kondensierten Phasen unter Bildung ausschließlich gasförmiger Reaktionsprodukte.



a, b, c: Stöchiometrikoeffizienten; A, B, C: Reaktanten; s, l, g: fest, flüssig, gasförmig

Hierbei kann man sich das Volumen der Transportampulle in zwei Subräume (Quellen- und Senkenraum) getrennt vorstellen. In jedem Subraum stellen sich für die dort herrschende Temperatur die zugehörigen Gleichgewichtspartialdrücke ein¹. Die daraus resultierende Partialdruckdifferenz zwischen den Subräumen verursacht die Wanderung des Bodenkörpers im Temperaturgradienten von der Quelle in die Senke. Für die Abscheidung des Bodenkörpers im Senkenraum ist die (annähernde) Reversibilität dieses heterogenen Reaktionsgleichgewichtes (Gl. 2.3) von Bedeutung. D.h. $\Delta_R G_T$ ist gleich null, wenn die Gasphase mit dem Bodenkörper unter den Bedingungen des chemischen Transports im Gleichgewicht steht. Grundsätzlich kann man eine chemische Transportreaktion aufgrund der gedanklichen Trennung des Reaktionsvolumens in zwei Subräume in folgende Teilschritte zerlegen:

- Gleichgewichtseinstellung im Quellenraum. Gasphase und Bodenkörper befinden sich im thermodynamischen Gleichgewicht.
- Diffusion von C_g (und D_g , ...) zur Senkenseite aufgrund der Partialdruckdifferenzen zwischen Quelle und Senke.
- Gleichgewichtseinstellung im Senkenraum. Abscheidung des Bodenkörpers.
- Rückdiffusion von B_g in den Quellenraum.

Nach SCHÄFER [7] ist besonders für spätere thermodynamische Betrachtungen die Vereinbarung zweckmäßig, den Ausgangsbodenkörper immer auf die linke Seite der Reaktionsgleichungen zu schreiben. Gleichzeitig wird die höhere Temperatur immer mit T_2 bezeichnet, die niedrigere mit T_1 .

Die Richtung des Transports ist vom Vorzeichen der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ der Reaktion (Gl. 2.3) abhängig. Eine Wanderung des Ausgangsbodenkörpers $A_{s,1}$ von heiß nach kalt ($T_2 \rightarrow T_1$) wird als endotherme Transportreaktion („endothermer“ Transport) bezeichnet. In diesem Fall sind die Partialdrücke von C_g und D_g bei der höheren Temperatur T_2 größer als bei T_1 , während der Partialdruck des Transportmittels B_g bei T_2 kleiner ist als bei T_1 . Umgekehrt erfolgt eine Wanderung von kalt nach heiß ($T_1 \rightarrow T_2$) aufgrund exothermer Transportreaktionen. In gleicher Weise kehren sich die Verhältnisse für die Partialdrücke der Gasteilchen um.

Um die zur Durchführung eines chemischen Transports nötige Gasbewegung zu erreichen, kann man ein offenes System wählen („Strömungsmethode“) oder, wie im Rahmen dieser Arbeit, ein geschlossenes System in einen Temperaturgradienten bringen. Je nach Gesamtdruck erfolgt die Gasbewegung über unterschiedliche Mechanismen. Während bei sehr

¹ aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes (Gl. 2.3).

kleinen Gesamtdrücken ($\Sigma p < 10^{-3}$ atm) Molekularströmung und Strömung durch Molzahländerungen vorherrscht, wird beim Übergang zu höheren Gesamtdrücken (10^{-3} atm $\leq p < 3$ atm) die Gasbewegung in einer geschlossenen Ampulle im wesentlichen durch Diffusion bestimmt, die bei konstantem Konzentrationsgefälle mit zunehmendem Druck wieder abnimmt. Das Druckintervall, in dem die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend ist, hängt letztendlich jedoch von den Versuchsbedingungen ab (vgl. Kapitel 9). Bei noch höheren Gesamtdrücken ($p > 3$ atm) wird die Diffusion schließlich von der thermischen Konvektion überlagert, wodurch die Transportleistung erheblich gesteigert werden kann. Zu diesem Zweck werden z. B. Ampullen mit einem vergleichsweise großen Durchmesser schräg und mit dem heißeren Ende nach unten in ein Temperaturgefälle gelegt.

2.2 Thermodynamische Grundlagen

Grundlegende Gleichungen der Thermodynamik dienen zur Abschätzung der Lage des Gleichgewichtes einer heterogenen Transportreaktion. Für die freie Standardenthalpie einer bestimmten Reaktion bei gegebener Temperatur gilt:

$$\Delta_{\text{R}}G_{\text{T}} = \Delta_{\text{R}}G_{\text{T}}^{\circ} + RT \ln K_{\text{p(T)}} \quad \text{Gl. 2.4}$$

Chemische Transportreaktionen laufen in der Nähe des chemischen Gleichgewichtes zwischen Bodenkörper und Gasphase ab. Unter der Voraussetzung der nahezu gegebenen Reversibilität¹ setzt man $\Delta_{\text{R}}G_{\text{T}} = 0$. Damit ergibt sich für Gl. 2.5:

$$K_{\text{p(T)}} = e^{-\frac{\Delta_{\text{R}}G_{\text{T}}^{\circ}}{RT}} \quad \text{Gl. 2.5}$$

Liegt $\ln K_{\text{p}}$ und damit $\Delta_{\text{R}}G_{\text{T}}^{\circ}$ nahe bei Null, darf man für einfache Systeme eine hohe Transportleistung erwarten [7]. Weiterhin erhält man für die freie Standardreaktionsenthalpie nach GIBBS-HELMHOLTZ:

$$\Delta_{\text{R}}G_{\text{T}}^{\circ} = \Delta_{\text{R}}H_{\text{T}}^{\circ} - T \cdot \Delta_{\text{R}}S_{\text{T}}^{\circ} \quad \text{Gl. 2.6}$$

Durch Einsetzen der GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung in Gl. 2.4 erhält man für die Gleichgewichtskonstante:

¹ Ohne diese Vereinfachung müsste man mit den Methoden der irreversiblen Thermodynamik arbeiten.

$$K_p(T) = e^{-R H^{\circ}_T / RT + R S^{\circ}_T / R} \quad \text{Gl. 2.7}$$

Um eine Aussage über die Lage des Reaktionsgleichgewichtes machen zu können¹, müssen die in Tabellenwerken (z.B. [18, 19]) aufgeführten Standardbildungsenthalpien und -entropien (Bezugstemperatur 298 K) durch Anwendung der KIRCHHOFF'SCHEN SÄTZE auf die entsprechende Reaktionstemperatur umgerechnet werden:

$${}_R H^{\circ}_T = {}_R H^{\circ}_{298} + \int_{298}^T (T) dT \quad \text{Gl. 2.8}$$

$$S^{\circ}_T = S^{\circ}_{298} + \int_{298}^T \frac{1}{T} dT \quad \text{Gl. 2.9}$$

Die temperaturabhängige Molwärme C_p berechnet sich nach Gl. 2.10 mit Hilfe der tabellierten empirischen Koeffizienten A, B, C und D²:

$$C_p(T) = A + B \cdot 10^{-3} \cdot T + C \cdot 10^5 \cdot T^{-2} + D \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad \text{Gl. 2.10}$$

2.3 Der Diffusionsansatz nach Schäfer

Die Betrachtungen von SCHÄFER [7] zur Berechnung der Transportrate bei diffusionskontrollierten Reaktionen gehen davon aus, dass die Diffusion entlang der Rohrachse stattfindet. Die Ableitung des Stofftransports durch Diffusion wurde für das ideale Versuchsmodell durchgeführt, in dem die beiden Reaktionsräume durch eine wohldefinierte Diffusionsstrecke, die auf konstanter Temperatur gehalten wird, voneinander getrennt sind. Lässt sich ein chemischer Transport durch eine Reaktionsgleichung hinreichend genau beschreiben, können die Transportraten nach dem Diffusionsansatz über die Partialdruckdifferenzen bestimmt werden:

¹ Mit der Näherung $\Delta_R G^{\circ}_T \approx \Delta_R H^{\circ}_{298} - T \cdot \Delta_R S^{\circ}_{298}$ lassen sich bereits gewisse Einschränkungen bezüglich der Versuchsbedingungen (Temperatur etc.) machen. Diese nur in erster Näherung gültige Betrachtung lässt sich dann durch Umrechnung der thermodynamischen Daten auf die jeweilige Temperatur verfeinern.

² Der Temperaturbereich, für die diese Koeffizienten jeweils Gültigkeit besitzen, geht auch aus den zitierten Tabellenwerken hervor.

$$\frac{n(A)}{t} = \frac{a}{c} \cdot \frac{q \cdot D}{s \cdot R \cdot \bar{T}} \quad \text{g)} \quad \text{Gl. 2.11}$$

$n(A)$: Menge des transportierten Bodenkörpers / [mol] bzw. [mmol], t : Versuchsdauer / [s], a, c : Stöchiometriekoeffizienten, q : Querschnitt der Diffusionsstrecke / [cm²], D : Diffusionskoeffizient / [cm²/s], s : Länge der Diffusionsstrecke / [cm], R : allgemeine Gaskonstante (82 cm³·atm·K⁻¹), \bar{T} : mittlere Temperatur $\frac{1}{2}(T_1 + T_2)$ / [K], $\Delta p(C_g)$: Partialdruckdifferenz von C_g in beiden Reaktionsräumen / [atm]

Mit Hilfe einer semi-empirischen Gleichung wird die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten berücksichtigt:

$$D = D_0 \cdot \frac{\sum p_0 \cdot \bar{T}^{1,8}}{\sum p \cdot \bar{T}_0^{1,8}} \quad \text{Gl. 2.12}$$

p : Druck, D_0 : Diffusionskoeffizient für $\sum p_0 = 1$ atm und $T_0 = 273$ K, D : Diffusionskoeffizient unter experimentellen Bedingungen ($\sum p, T$)

Durch Kombination der Gleichungen Gl. 2.11 und Gl. 2.12 erhält man:

$$\frac{n(A)}{t} = \frac{a}{c} \cdot \frac{\Delta p(C_g) \cdot \bar{T}^{0,8} \cdot q}{\sum p \cdot s} \cdot 1,8 \cdot 10^{-4} \quad \text{Gl. 2.13}$$

$n(A)/t$: Transport von A_g [mmol/h], $\sum p$: Summe aller Partialdrücke [atm]

Der Faktor $1,8 \cdot 10^{-4}$ enthält die Umrechnungsfaktoren der verschiedenen Dimensionen, T_0 und p_0 sowie einen mittleren Diffusionskoeffizient von $0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, der als Durchschnittswert verwendet wird. Damit ist die Transportrate den Partialdruckdifferenzen direkt proportional. Hier wird der Diffusionskoeffizient D_0 (auf Kosten der Genauigkeit) mit einem Durchschnittswert von $0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ für wasserstofffreie Systeme angenommen. Da Wasserstoff einen erheblich größeren Diffusionskoeffizienten besitzt, müsste bei Systemen, in denen Wasserstoff eine bedeutende Rolle spielt, mit individuellen Werten für D_0 gerechnet werden. Entsprechendes gilt für Systeme mit besonders großen Gasteilchen, für die kleinere Diffusionskoeffizienten zu berücksichtigen sind [20].

Der Diffusionsansatz von Schäfer greift nur bei bestimmten Voraussetzungen. So können erhebliche Abweichungen zwischen experimentell gefundenen und berechneten Transportraten auftreten, wenn die Diffusion z.B. von einem konvektionsbedingten Teilchenfluss überlagert wird. Daher sollten bei der experimentellen Durchführung bestimmte Randbedingungen eingehalten werden, auf die im speziellen Teil noch näher eingegangen wird (vgl. Kapitel 9).

2.4 Definition der Löslichkeit des Bodenkörpers in der Gasphase

Kann ein Transportsystem durch ein einziges heterogenes Gleichgewicht beschrieben werden und kommt es während dieser Reaktion zu keiner Änderung der Anzahl der Gasmoleküle, so kann dieses System durch einen einfachen Diffusionsansatz hinreichend genau beschrieben werden [7]. Häufig ist für den chemischen Transport eines Bodenkörpers über die Gasphase mehr als eine chemische Reaktion maßgebend. Um den Transport solch komplizierter Systeme beschreiben zu können, wurde 1973 von SCHÄFER das Konzept der „Löslichkeit des Bodenkörpers in der Gasphase“ entwickelt [21]. Es findet Anwendung, wenn mehrere Gleichgewichte nebeneinander für den Transport des Bodenkörpers verantwortlich sind, oder wenn während des Transports eine Molzahländerung der Gasphase auftritt. Die Löslichkeit wird definiert als:

$$\text{Löslichkeit} = \frac{\text{Bodenkörpermenge } A}{\text{Lösungsmittelmenge } L} = \frac{\sum n(A)}{\sum n(L)} \quad \text{Gl. 2.14}$$

n = Teilchenzahl

Betrachtet man ein einfaches System, das aus dem Bodenkörper $A_{f,fl}$, dem Transportmittel $X_{2,g}$ sowie den weiteren gasförmigen Molekülen A , AX , A_2X , und X aufgebaut ist, so berechnet sich für die Löslichkeit des Bodenkörpers:

$$\text{Löslichkeit} = \frac{n(A) + n(A_2X)}{n(A_2X) + n(X)} = \frac{n(A) + n(A_2X) + 2n(A_2X)}{n(A_2X) + n(A_2X) + 2n(X_2) + n(X)} \quad \text{Gl. 2.15}$$

Da alle Teilchen sich auf gleicher Temperatur sowie im gleichen Gasvolumen befinden, können die Molzahlen n durch die Partialdrücke p_i ersetzt werden:

$$= \frac{p(A) + p(A_2X)}{p(A_2X) + p(X)} = \frac{p(A) + p(A_2X) + 2p(A_2X)}{p(A_2X) + p(A_2X) + 2p(X_2) + p(X)} \quad \text{Gl. 2.16}$$

Man unterscheidet zwischen einem reversibel und einem irreversibel¹ gelösten Anteil des Bodenkörpers in der Gasphase. Von Bedeutung für die Berechnung der Transportraten ist nur der reversibel gelöste Anteil, da der irreversible Anteil bei der Differenzbildung zwischen den Löslichkeiten von Quellen- und Senkenraum verschwindet (vgl. Gl. 2.17):

¹ Irreversibel heißt, es werden Gasteilchen gebildet, die zu keiner Rückreaktion befähigt sind.

$$G(T) = A + B \cdot 10^3 \cdot T + C \cdot 10^5 \cdot T^2 + D \cdot 10^6 \cdot T^3 \quad \text{Gl. 2.17}$$

$$\lambda(A)_{T_2} = p(A)_{T_2} / \sum p(L)_{T_2} \quad \text{Gl. 2.18}$$

$$\lambda(A)_{T_1} = p(A)_{T_1} / \sum p(L)_{T_1} \quad \text{Gl. 2.19}$$

$$\sum p(L)_\phi = 0,5 \cdot (\sum p(L)_{T_2} + \sum p(L)_{T_1}) \quad \text{Gl. 2.20}$$

$\lambda(A)_{T_2}$: Löslichkeit von A bei T_2 (entsprechend für T_1), $p(L)$: Summe der Partialdrücke der Lösungsmittelatome, $\sum p(L)_\phi$: gemittelte Summe der Partialdrücke aller Lösungsmittelatome aus Quellen und Senkenraum

Durch Zusammenfassen der Gleichungen Gl. 2.17 bis Gl. 2.20 erhält man nun Gl. 2.21:

$$\Delta p(A) = \Delta \lambda(A) \cdot \sum p(L)_\phi \quad \text{Gl. 2.21}$$

Die Transportrate (mol/h) berechnet sich mit Gl. 2.22:

$$\frac{n(A)}{t} = \frac{\Delta \lambda(A) \cdot \sum p(L)_\phi \cdot \bar{T}^{0,8} \cdot q}{\sum p \cdot s} \cdot 1,8 \cdot 10^{-4} \quad \text{Gl. 2.22}$$

Die Umrechnung der Transportrate in mg/h gelingt durch Multiplikation von Gl. 2.22 mit dem Formelgewicht von A:

$$\frac{m(A)}{t} = \frac{n(A)}{t} \cdot FM(A) \quad \text{Gl. 2.23}$$

2.5 Berechnung der Gleichgewichtspartialdrücke/ Das Rechenprogramm CVTRANS

Für mehrphasige Systeme, deren Transportverhalten nicht mehr durch eine Reaktionsgleichung beschrieben werden kann und bei kompliziert zusammengesetzter Gasphase bereitet die thermodynamische Berechnung von Gleichgewichtspartialdrücken mittels bekannter $\log K_p/T$ -Funktionen Schwierigkeiten.

Die Berechnung der Gleichgewichtspartialdrücke wurde in der vorliegenden Arbeit mit einer modifizierten Version des Programms *EPCBN* („equilibril pressure calculation by

BENGT NOLÄNG“ [22, 23]), dem Programm CVTRANS [24, 25], durchgeführt. Basierend auf der Methode der Minimierung der freien Enthalpie führt das Programm CVTRANS zunächst eine isotherm-isochores Gleichgewichtsiteration für die Temperatur des Quellenraumes (T_Q) unter Extrapolation auf das Gesamtvolumen der Modellampulle. Durch Variation der Zusammensetzung von Gas- und kondensierter Phase und unter Berücksichtigung gewisser Randbedingungen (Phasenregel, Elementbilanz) sowie der thermodynamischen Daten aller beteiligter Stoffe wird diejenige Zusammensetzung errechnet, bei der die freie Enthalpie des Systems minimal wird, d. h. das System nähert sich dem Gleichgewichtszustand an. Die Iteration stoppt, wenn die relative Abweichung der berechneten Stoffmengen zweier aufeinanderfolgender Zyklen unterhalb einer festlegbaren Toleranzgrenze liegt. Im nächsten Schritt wird die rechnerische Verknüpfung des Quellen- und Senkenraumes im Sinne des *kooperativen Transportmodells* [26, 27] hergestellt. Die Zusammensetzung der Gleichgewichtsgasphase wird als Startwert der isotherm-isobaren Iteration für die Senktemperatur benutzt. Sie wird ebenfalls abgebrochen, wenn die Abweichungen der Ergebnisse zweier aufeinanderfolgender Zyklen unterhalb der Toleranzschwelle liegt. Aus dieser, für die Temperatur des Senkenraumes (T_S) übersättigten Gasphase scheiden sich dann bis zur Erreichung des thermodynamischen Gleichgewichts eine kondensierte Phasen ab. Nach und nach wird so der Bodenkörper aus der Quelle in die Senke „verschoben“. Solange diejenige Phase, die bei T_S abgeschieden wird, auch auf der Quellenseite aufgelöst wird, bleibt die Zusammensetzung der Gasphase konstant (*stationärer Zustand*).¹ Wenn sich die Zusammensetzung der Gasphase kontinuierlich ändert, wird dies als *nichtstationärer Transport* bezeichnet. Werden z.B. mehrere Bodenkörper nacheinander transportiert, d.h. bei T_Q wird Phase A_2B aufgelöst, während bei T_S Phase AB auskondensiert, so reichert sich die Gasphase während dieses nichtstationären Vorganges solange mit A-haltigen Molekülen an, bis die Aktivität von A schließlich genügend groß wird, um eine Abscheidung der A-ärmeren Phase zu verhindern und A_2B kondensiert aus.

Während der Rechnung im stationären Zustand wird automatisch die Transportrate für die wandernde kondensierte Phase berechnet. Dazu benutzt das Programm CVTRANS eine modifizierte Transportgleichung nach SCHÄFER (vgl. Gl. 2.13). Aus dem idealen Gasgesetz folgt:

¹ Beim chemischen Transport von metastabilem Cobaltdiphosphid (vgl. Abschnitt 9.2.2) gehen auf der Quellenseite die beiden Nachbarphasen CoP und CoP_3 im Verhältnis 1:1 in die Gasphase über, während CoP_2 bei T_S abgeschieden wird. Auch hierbei spricht man von einem stationären Transport, da die Zusammensetzung der Gasphase konstant bleibt.

$$\frac{1}{p_{\text{ges}}} = \frac{1}{N_{\text{ges}}} \quad \text{Gl. 2.24}$$

Mit der Stoffmengenbilanz $N_{\text{ges}} = N_Q + N_S$, erhält man folgende Näherung für die Mittelwertbildung¹:

$$\frac{1}{p_{\text{ges}}} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{N_Q} + \frac{1}{N_S} \right) \quad \text{Gl. 2.25}$$

Durch Einsetzen in Gleichung Gl. 2.13 ergibt sich die folgende modifizierte Transportgleichung:

$$\dot{m}(\text{BK}) = \frac{n_Q - n_S}{2} \left(\frac{1}{N_Q} + \frac{1}{N_S} \right) \cdot \frac{q \cdot D_o \cdot \bar{T}^{0,8}}{s} \cdot M(\text{BK}) \cdot 1,8 \cdot 10^{-3} \quad \text{Gl. 2.26}$$

$\dot{m}(\text{BK})$: Transportrate des transportierten Bodenkörpers; n_Q, n_S : Molzahl eines Elementes, das in BK enthalten ist, in der Gasphase von Q und S; N_Q, N_S : Gesamtstoffmenge in der Quellen- bzw. Senkengasphase.

Neben der gegenüber den Vorgängern EBCBN [22, 23] und TRAGMIN [28, 29] gesteigerten Benutzerfreundlichkeit enthält CVTRANS einige Zusatzroutinen, mit denen der Iterationsalgorithmus zur Minimierung von G erheblich verbessert und stabilisiert werden konnte.

2.6 Auswertung der Rechenergebnisse

Die Güte des verwendeten Transportmodells lässt sich durch Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den theoretisch berechneten Daten überprüfen. Als Maß für die Übereinstimmung der berechneten mit den experimentell ermittelten Transportraten dient der Q-Wert (Gl. 2.27), wobei eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Experiment und Modellrechnungen bei $0,2 \leq Q \leq 5$ erreicht ist.

$$Q = \frac{\dot{m}_{\text{exp}}}{\dot{m}_{\text{ber}}} \quad \text{Gl. 2.27}$$

¹ Diese Näherung ist akzeptabel, da Mittelwertbildung und Löslichkeitsmodell exakt das gleiche Ergebnis liefern.

Die Berechnungen mit CVTANS tragen zur genauen Charakterisierung des Transportgeschehens bei und ermöglichen es, die maßgebliche Transportgleichung im System zu finden. Das Programm speichert die Zusammensetzung des Bodenkörpers und der Gasphase auf der Quellen- und Senkenseite während eines stationären Zustandes. Die Stoffmengenbilanz der in der Rechnung berücksichtigten Phasen wird nach Elementen geordnet in der Ausgabedatei aufgelistet. So können transportwirksame Teilchen anhand ihrer relativ großen positiven Stoffmengenbilanz ermittelt werden, während das effektive Transportmittel immer eine negative Stoffmengenbilanz aufweist, da dessen Partialdruck in der Senkengasphase (Wiederfreisetzung des Transportmittels) immer größer ist, als in der Quellengasphase (Reaktion des Transportmittels mit dem Bodenkörper unter Bildung gasförmiger Produkte).

Meist beeinflussen weitere homogene und heterogene Gleichgewichte den Massefluss. CVTRANS bietet deshalb im Menü *Kirchhoff* die Möglichkeit für denkbare Reaktionsgleichungen Gleichgewichtskonstanten, Reaktionsenthalpien und freie Reaktionsenthalpien sowie Reaktionsentropien in Abhängigkeit von der Temperatur zu berechnen. Aus diesen Daten ist die Bedeutung der Reaktion für das Transportgeschehen zu ermessen. So ist nach SCHÄFER [21] die Transportrate in einem System dann am größten, wenn das für das System verantwortliche Gleichgewicht nicht zu stark auf einer Seite liegt ($\lg K_p = 0 \pm 3$; $\Delta_R G^\circ_T \approx 0 \pm 20 \text{ kcal/mol}$).

In Systemen mit mehreren kondensierten Phasen ist von besonderem Interesse, welchen Einfluss das Auftreten oder das Verschwinden eines Bodenkörpers auf den Partialdruckverlauf der Gasteilchen hat. Im Menü *Grafix* können die Partialdrücke relevanter Gasteilchen in Abhängigkeit von Temperatur, Stoffmenge und abgeschiedenem Bodenkörper graphisch dargestellt werden. Die Gasphase über einem Bodenkörper weist eine enge Korrelation zwischen der kondensierten Phase und dem Sättigungsdampfdruck bzw. Koexistenzdruck einer oder mehrerer gasförmiger Komponenten auf. Verschwindet eine der festen Phasen, ändert sich der Partialdruck des durch den Bodenkörper festgelegten Gasteilchens. So lassen sich über diese graphische Darstellung anhand charakteristischer Partialdruckänderungen im Temperaturbereich des Phasenwechsels wichtige heterogene Gleichgewichte erkennen.

3 Dreikomponentensysteme

Eine Anwendung chemischer Transportexperimente stellt die Untersuchung von Phasenverhältnissen in Mehrkomponentensystemen dar. Beim Auftreten mehrerer kondensierter Phasen erleichtern Transportexperimente die Identifizierung der Bodenkörper aufgrund der räumlichen Trennung von Quelle und Senke. Durch die unterschiedlichen Temperaturen können sich aber die Phasenverhältnisse ändern. Im Rahmen dieser Arbeit wurden isotherme Temperexperimente mit Einsatz eines Mineralisators (Iod) durchgeführt. Durch die Zugabe des Mineralisators wird eine schnelle reversible Gleichgewichtseinstellung zwischen Gasphase und Bodenkörper erreicht. Die auftretenden Bodenkörper befinden sich im thermodynamischen Gleichgewicht und alle Substanzen im Reaktionsraum besitzen das gleiche chemische Potential.

Die grundlegenden Theorien zu den Phasenverhältnissen lieferte J. W. GIBBS, der in seiner Ableitung bei den vorgegebenen Parametern Druck und Temperatur eine allgemeine Beziehung zwischen der Varianz F , der Anzahl der Komponenten C und der Anzahl der Phasen P eines im Gleichgewicht befindlichen Systems herstellte und als Ergebnis die sog. *Gibbs'sche Phasenregel* definierte, die in Gl. 3.1 wiedergegeben ist.¹

$$F = C - P + 2 \quad \text{Gl. 3.1}$$

F : Varianz (Anzahl d. Freiheitsgrade), C : Anzahl der Komponenten, P : Anzahl der Phasen

Für die graphische Darstellung von Phasendiagrammen ternärer Systeme eignen sich die geometrischen Bedingungen in einem gleichseitigen Dreieck. Jede der drei Achsen stellt dabei den entgegen dem Uhrzeigersinn aufgetragenen Molenbruch einer Eckphase A, B und C dar. Das Koordinatentripel jedes Punktes im Dreieck addiert sich zu eins und gibt den Anteil der jeweiligen Eckphase an, so dass jedem Punkt im Dreieck direkt eine Zusammensetzung zugeordnet werden kann. Die Zusammensetzung einer ternären Phase $A_aB_bC_c$ kann so mit Hilfe der Molenbrüche $X(A)$, $X(B)$ und $X(C)$ (vgl. Gl. 3.2 – Gl. 3.4) dargestellt werden.

$$X(A) = \frac{n(A)}{n(A) + n(B) + n(C)} = \frac{n(A)}{i} \quad \text{Gl. 3.2}$$

¹ vgl. einschlägige Lehrbücher der physikalischen Chemie, z.B. P.W. Atkins: „Physikalische Chemie“, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim

$$X(B) = \frac{n(B)}{n(A) + n(B) + n(C)} = \frac{n(B)}{i} \quad \text{Gl. 3.3}$$

$$X(C) = \frac{n(C)}{n(A) + n(B) + n(C)} = \frac{n(C)}{i} \quad \text{Gl. 3.4}$$

$n(A)$, $n(B)$, $n(C)$, n_i : Stoffmengen [mol], $X(A)$, $X(B)$, $X(C)$: Molenbrüche

Geraden im Phasendreieck, die zwei Phasen miteinander verbinden, stellen quasi-binäre Systeme dar. Jede thermodynamisch stabile Komponente stellt einen ausgezeichneten Punkt im Phasendiagramm dar, indem nur noch Druck und Temperatur voneinander unabhängig variiert werden können.

Diese Bedingungen sind dann erfüllt, wenn die Verbindungen im Phasendreieck unabhängig von der Gasphase betrachtet werden können. Eine Schwierigkeit bei der Untersuchung von Systemen Metall/Phosphor/Sauerstoff stellt die teilweise nicht vernachlässigbare Löslichkeit von Komponenten in der Gasphase dar. Bei Experimenten unter den im Rahmen dieser Arbeit gewählten Reaktionsbedingungen befinden sich Phosphor und andere leicht flüchtige Stoffe größtenteils in der Gasphase und verursachen so einen nennenswerten Anstieg des Drucks. Hier gelangt ein nicht unerheblicher und quantitativ unbekannter Anteil der eingesetzten Bodenkörpermenge in die Gasphase. Eine exakte Korrelation zwischen Einwaage und angenommenem Punkt im Phasendiagramm besteht nicht mehr. Im Hinblick auf die einfachere und übersichtlichere Darstellung der experimentellen Ergebnisse, wurde diese Ungenauigkeit hingenommen. Mögliche Probleme bei der Ableitung der Phasenverhältnisse werden in den konkreten Fällen ausführlich diskutiert.

4 Ligandenfeldtheorie

Das Ligandenfeld der 3d-Übergangsmetallionen in den in dieser Arbeit behandelten Verbindungen wird durch fünf oder sechs Sauerstoffionen gebildet. Zum Teil befindet sich dabei das Metallion innerhalb einer Verbindung in kristallographisch unterschiedlichen Positionen oder sogar in unterschiedlicher Koordination.

Theorien über den Einfluss von Symmetrie und Stärke eines (elektrostatischen) Kristallfeldes auf die elektronische Struktur freier Ionen (*Kristallfeldtheorie*), wendete VAN VLECK 1935 erstmals auf chemische Probleme in kristallinen Festkörpern an [30]. 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 Feldes erfährt. Die Verfeinerung bindungstheoretischer Modelle, ebenso wie die Entwicklung der physikalisch-analytischen Methoden (UV-, IR-, NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Röntgenkristallographie), eröffneten in den darauf folgenden Jahren zuvor ungeahnte Möglichkeiten für die Entwicklung der Koordinationschemie. Eine Weiterentwicklung und Verfeinerung der *Kristallfeldtheorie* stellt die *Ligandenfeldtheorie* dar [8]. Sie geht von einer nicht näher spezifizierten Störung der Energieniveaus des Zentralteilchens durch die Liganden aus, was für die Parametrisierung praktisch ist, weil man mit „effektiven“ Störungsparametern (z.B. e_{σ} , $e_{\pi,x}$, $e_{\pi,y}$) arbeiten kann, ohne die genaue Natur der Wechselwirkung (ionisch, kovalent oder sogar beides) definieren zu müssen.

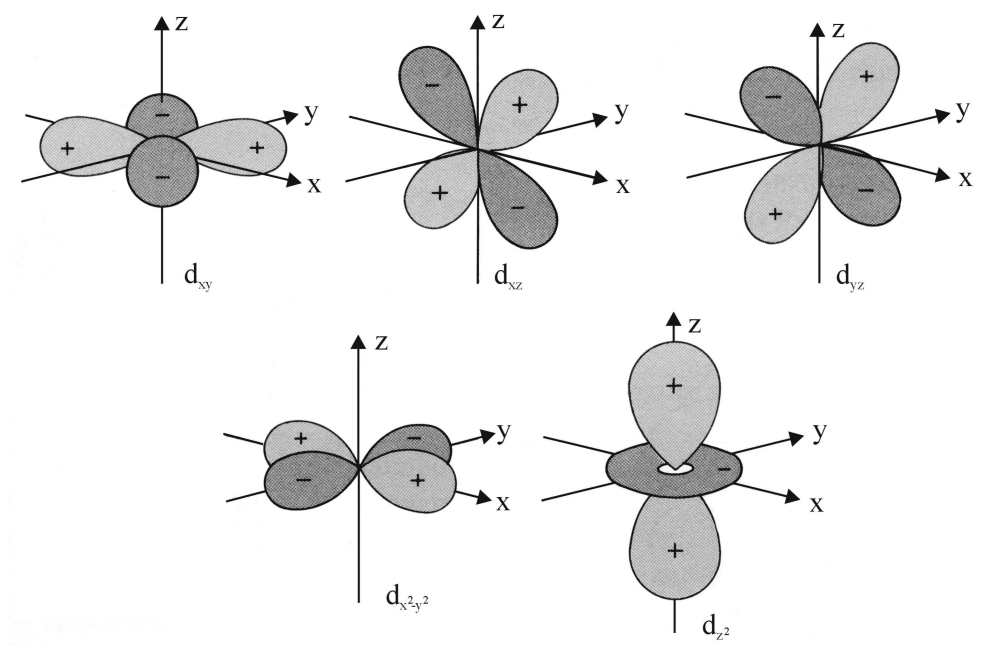


Abb. 4-1 Polardiagramme der Winkelfunktion ψ für die d-Orbitale aus [31].

Diese Darstellung entspricht der Gestalt und räumlichen Orientierung der 3d-Orbitale.

Zum besseren Verständnis sollen zunächst folgende theoretischen Grundlagen anhand kristallfeldtheoretischer Betrachtungen erläutert werden.

Die d-Orbitale von „freien“ 3d-Übergangsmetallionen sind fünffach entartet. Durch Auftragen der Orbitalfunktionen unter Gl. (4.1) in ein Polardiagramm erhält man die Gestalt der Orbitale (vgl. Abb. 4-1) für $|r| = \text{const.}$

$$\begin{aligned}
 d_{z^2} &= (1/\sqrt{2592})^2 (e^{-r/a_0})^2 A \sqrt{1/3} (3\cos^2\vartheta - 1) \\
 d_{x^2-y^2} &= (1/\sqrt{2592})^2 (e^{-r/a_0})^2 A \sin^2\vartheta \cos 2\varphi \\
 d_{xy} &= (1/\sqrt{2592})^2 (e^{-r/a_0})^2 A \sin^2\vartheta \sin 2\varphi \\
 d_{yz} &= (1/\sqrt{2592})^2 (e^{-r/a_0})^2 A \sin^2\vartheta \sin\varphi \\
 d_{xz} &= (1/\sqrt{2592})^2 (e^{-r/a_0})^2 A \sin^2\vartheta \cos\varphi
 \end{aligned}
 \tag{Gl. 4.1}$$

$\rho = \frac{2}{3} \cdot Z \cdot r / a_0$; $A = (Z/a_0)^{3/2} \cdot 1/\sqrt{\pi}$; (Z = Kernladungszahl, a_0 = Bohrscher Radius, r = Abstand vom Kern)

An ein freies Ion werden nun Ligandenladungen gleichen Vorzeichens herangeführt, wobei die Gesamtladung der Liganden gleichmäßig auf einer Kugeloberfläche um das betrachtete Ion herum angeordnet sein soll. Durch die Annäherung der Ligandenladungen an das Zentralion, werden dessen d-Orbitale aufgrund elektrostatischer Abstoßung energetisch angehoben. Erst wenn die Gesamtladung der Liganden nicht mehr sphärisch, d.h. auf einer Kugeloberfläche um das Zentralion herum verteilt ist, wird die Entartung der 3d-Orbitale partiell aufgehoben und der Energiezustand des ursprünglich „freien“ Ions verändert.

So spaltet z.B. ein ideal oktaedrisches Ligandenfeld die Orbitale richtungsabhängig in zwei Gruppen auf. Da die Annäherung der Liganden entlang der Achsen erfolgt, werden xy -, xz - und yz -Orbitale zwischen den Achsen nur wenig beeinflusst (t_{2g} -Orbitalsatz), während die z^2 - und x^2-y^2 -Orbitale dagegen sehr stark destabilisiert werden (e_g -Orbitalsatz) (Bezeichnung nach [32, 33]).¹ Bei abnehmender Symmetrie des Komplexes wird auch die Entartung der t_{2g} - und e_g -Orbitalsätze aufgehoben. Abb. 4-2 verdeutlicht die energetische

¹ Näheres zur Bezeichnungsart der Symmetrierassen von Orbitalgruppen ist der angegebenen Literatur zu entnehmen.

Lage der 3d-Orbitale im a) tetraedrischen, b) kugelsymmetrischen und c) regulär oktaedrischen Kristallfeld. Weiterhin dargestellt ist die Aufspaltung der Energieniveaus beim Übergang von oktaedrischer (O_h) zu tetragonaler Symmetrie (D_{4h}), wenn eine Streckung (d) bzw. eine Stauchung (e) entlang der z-Achse erfolgt. Zu diesen beiden Fällen ist zu bemerken, dass die Aufspaltung der e_g -Orbitale, beschrieben durch E_I , etwa um ein Vierfaches größer ist als die der t_{2g} -Orbitale, beschrieben durch E_{II} .

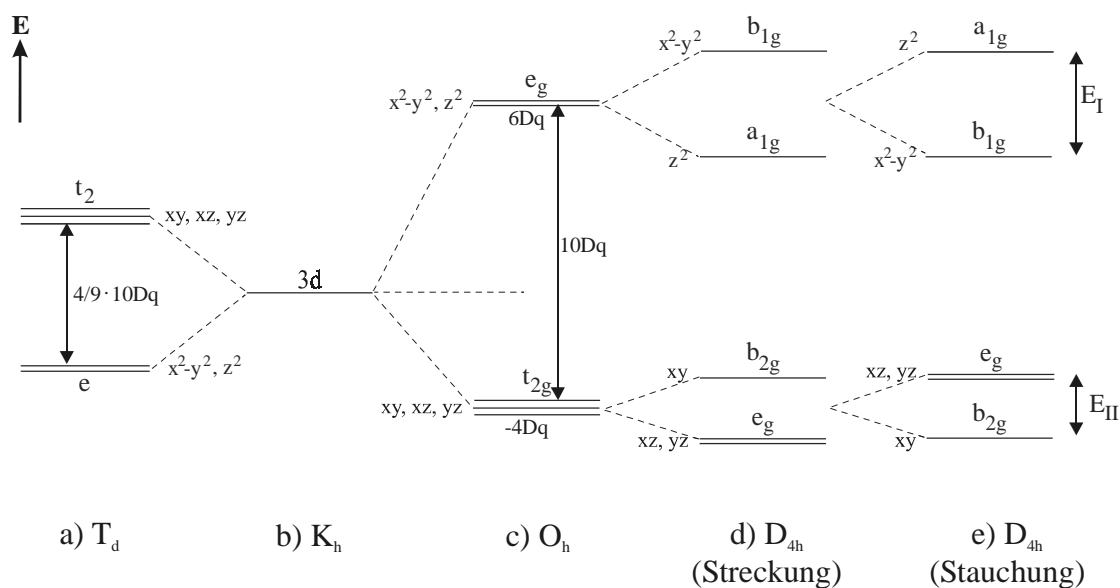


Abb. 4-2 Energieniveaus der fünf 3d-Orbitale bei verschiedener geometrischer Ligandenanordnung. Angegeben sind die Symmetrierassen und Punktgruppen. Energetische Lage der Orbitale in einem a) tetraedrischen (T_d), b) kugelförmigen (K_h), c) oktaedrischen (O_h), d) entlang der z-Achse gestreckten pseudo-oktaedrischen (D_{4h}) und e) entlang der z-Achse gestauchten pseudo-oktaedrischen (D_{4h}) Ligandenfeld.

Die Energieaufspaltung zwischen t_{2g} und e_g im Kristallfeld der Symmetrie O_h beträgt $\Delta_o = 10Dq$. $10Dq$ (Dimension [cm^{-1}]) wird als *Feldstärkeparameter* bezeichnet und hängt von den das Zentralion umgebenden Liganden ab. Der *Feldstärkeparameter* $10Dq$ bewegt sich für die $3d^1 - 3d^9$ -Systeme im Bereich zwischen $\approx 3000 \text{ cm}^{-1}$ und 20000 cm^{-1} (Δ_o). Experimentell kann er aus UV/VIS-Spektren ermittelt werden (vgl. Kapitel 12).

$$10Dq = E(e_g) - E(t_{2g}) \quad \text{Gl. 4.2}$$

Die Aufspaltung der Orbitalenergien erfolgt nach dem „Schwerpunktsatz“ unter Gesamtenergieerhaltung. Die t_{2g} -Orbitale werden folglich um $2/5 \cdot 10Dq$ abgesenkt, während die e_g -Orbitale um $3/5 \cdot 10Dq$ destabilisiert werden. In einem tetraedrischen Ligandenfeld wird ein invertiertes Aufspaltungsmuster beobachtet (vgl. Abb. 4-2, a)). Die Liganden nähern sich hier den d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbitalen des Zentralions stärker als den d_{z^2} - und $d_{x^2-y^2}$ Orbitalen, die somit energetisch günstiger sind (vgl. Abb. 4-3). Da außerdem im

Tetraederfeld keine direkte Ausrichtung der Orbitale in Richtung der Ligandenachsen vorliegt, ist die Ligandenfeldaufspaltung $10Dq$ geringer als die des Oktaederfeldes. Die tetraedrische Aufspaltung beträgt $\frac{4}{9}$ der oktaedrischen Aufspaltung.

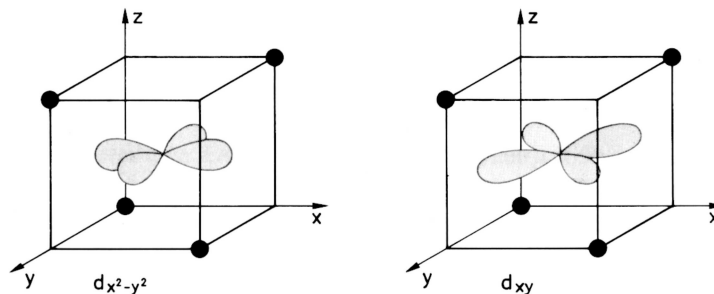


Abb. 4-3 Räumliche Lage der d-Orbitale zu tetraedrisch koordinierten Liganden.

Tetraedrisch angeordnete Liganden nähern sich dem d_{xy} -Orbital des Zentralatoms stärker als dem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital

In einem trigonal-bipyramidalen Ligandenfeld spalten die d-Orbitale in drei Niveaus ($a_1, 2 \cdot e$) auf. Die direkte Orientierung des d_z^2 -Orbitals (a_1) in Richtung der axialen Liganden bewirkt dessen starke Destabilisierung. Insgesamt ergibt sich die in Abb. 4-3 dargestellte Aufspaltung.

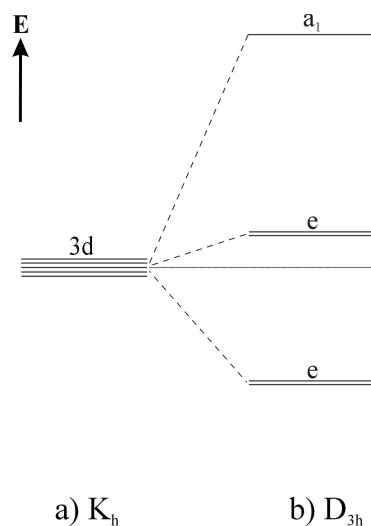


Abb. 4-4 Aufspaltungsmuster der fünf 3d-Orbitale bei unterschiedlicher Symmetrie des Ligandenfelds. Die Entartung der d-Orbitale wird beim Übergang vom a) kugelsymmetrischen (K_h) zum b) trigonal-bipyramidalen Ligandenfeld (D_{3h}) teilweise aufgehoben. Angegeben sind die Symmetrierassen und Punktgruppen (Energieaufspaltung nicht maßstabsgerecht).

5 Präparative Arbeitsweise

5.1 Die multifunktionelle Apparatur

Führt man Experimente in geschlossenen Quarzglasampullen durch, so werden diese vor dem Abschmelzen evakuiert, ausgeheizt und eventuell wieder mit Gasen wie Argon, Chlor oder Chlorwasserstoff befüllt. Diese Arbeiten und das Ausheizen von Ausgangssubstanzen wurden mit einer multifunktionellen Apparatur, die in Abb. 5-1 dargestellt ist, vorgenommen.

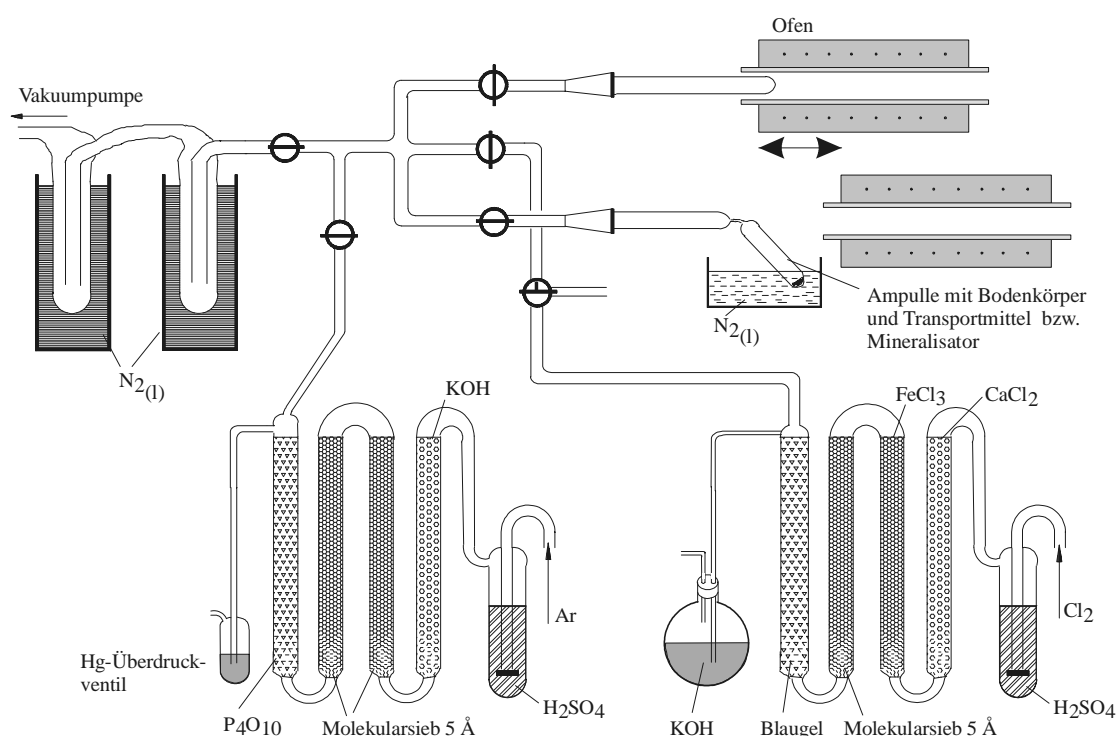


Abb. 5-1 Schematische Darstellung der Ausheiz- und Gasbefüllungsapparatur

Vor dem Befüllen der Ampullen mit Argon oder Chlor müssen die Gase zunächst getrocknet werden. Dazu wurde das Argon durch eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche geleitet und strömte anschließend nacheinander durch vier Trockentürme, die mit KOH, Molekularsieb (3 Å, Korngröße ca. 2 mm) und P_4O_{10} gefüllt waren. Für Druckausgleich sorgte ein Quecksilberüberdruckventil. Chlor strömte zum Trocknen durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure und dann der Reihe nach durch drei Trockentürme, die mit Calciumchlorid, Eisen(III)-chlorid, Molekularsieb (3 Å, Korngröße ca. 2 mm) und Silicagel blau („Blaugel“) gefüllt waren. Als Überdruckventil diente hier ein Rundkolben mit einem Liter Fassungsvermögen, der mit KOH gefüllt war, um überschüssiges Chlor zu binden und nicht in die Luft ausströmen zu lassen.

5.2 Herstellen und Befüllen von Quarzglasampullen

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Temperversuche und Transportexperimente wurden ausschließlich in geschlossenen Quarzglasampullen durchgeführt. Zur Herstellung dieser Ampullen wurden Quarzglasrohre der Firma HERAEUS mit einem Innendurchmesser von ca. 16 mm und einer Wandstärke von 1–2 mm mit der Diamantsäge auf eine Länge von etwa 50 cm zugeschnitten. Danach wurden die Rohre mit Spülmittel, demineralisiertem Wasser und Aceton gereinigt, bevor sie mit einem Knallgasbrenner so in der Mitte durchgeschmolzen wurden, dass zwei einseitig geschlossene Halbampullen entstanden, an die im Anschluss Quarzglasschliffstücke (NS 19, lang) angesetzt wurden. Vor dem Trocknen im Trockenschrank bei 110°C wurden die Halbampullen erneut gründlich gereinigt, um eine mögliche Rekristallisation des Quarzglases durch Alkalispuren oder andere Kristallisationskeime beim Bearbeiten mit dem Knallgasbrenner zu verhindern. Wenn der zu erwartende Quarzglasangriff durch die später in die Ampullen eingebrachten Substanzen beträchtlich ist, gewinnt eine sorgfältige Reinigung der Halbampullen um so mehr an Bedeutung.

Da Quarzglas unter den Versuchsbedingungen erhebliche Mengen reversibel gebundenen Wassers abgibt, das einen störenden Einfluss auf das Reaktionsgeschehen haben kann, wurden die Halbampullen in einem Röhrenofen drei bis vier Stunden bei 900°C im dynamischen Ölpumpenvakuum ($p \approx 10^{-2} - 10^{-3}$ Torr) an der multifunktionellen Apparatur ausgeheizt (Abb. 5-1). Ein längeres Ausheizen zeigt keinen wesentlichen Einfluss mehr auf den Wassergehalt des Quarzglases [34]. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Halbampullen mit Argon geflutet und zum Befüllen von der Apparatur abgenommen.

Die vorbereiteten Ausgangssubstanzen wurden in Präparategläschen gefüllt und mit Hilfe eines langen Glasstabes („Ladestock“) in die Halbampulle verbracht. Dann wurde mit dem Knallgasbrenner im Abstand von ca. 10,5 cm vom Ampullenende eine feine Kapillare ausgezogen. Waren bereits leicht flüchtige Substanzen wie z.B. Iod in der Ampulle vorhanden, so musste dies unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff geschehen, um einen Verlust durch entstehende Ioddämpfe zu verhindern. Es empfiehlt sich deswegen auch, die Kapillare leicht abzuwinkeln, um beim späteren Evakuieren an der multifunktionellen Apparatur das Ampullenende in flüssigen Stickstoff eintauchen zu können, um ein Entweichen von Iod aus der Ampulle zu verhindern. Um eine Einkondensation von Bestandteilen der Luft während dieses Arbeitsganges zu verhindern, ist eine zu lange Kühlung zu vermeiden.

In einigen Fällen wurde die Ampulle nach dem Evakuieren zunächst noch mit Argon oder Chlor geflutet (jeweils 1 atm), bevor die Kapillare abgeschmolzen wurde. Nach dem Abschmelzen wurden die Ampullenenden noch rundgeschmolzen und die Ampullen vor der Durchführung des Experimentes nochmals gründlich gereinigt.

5.3 Herstellen von Presslingen

Zur Darstellung der Übergangsmetall-Silico-Phosphate $M_2Si(P_2O_7)_2$ wurden die Edukte als barrenförmige Presslinge eingesetzt. Die Ausgangssubstanzen wurden dafür eingewogen und in einer Achat-Reibeschale gut vermischt und fein verrieben. Das Gemenge wurde dann in den zum Pressen kleiner Barren vorgesehenen Spalt im Presswerkzeug gefüllt (vgl. Abb. 5-2). In der hydraulischen Pressapparatur wurden dann Stempel und Presswerkzeug eingespannt und mit dem Hebel mechanisch ein Druck von ca. 25-50 kN erzeugt. Nach fünf Minuten wurde vorsichtig und langsam entspannt. Man erhielt kleine Barren der Abmessung 1,5 mm·12 mm mit einer Höhe von 1-2 mm. Ohne weitere Behandlung wurden diese Presslinge zusammen mit dem Mineralisator zur weiteren Umsetzung in eine Quarzglasampulle eingeschmolzen.

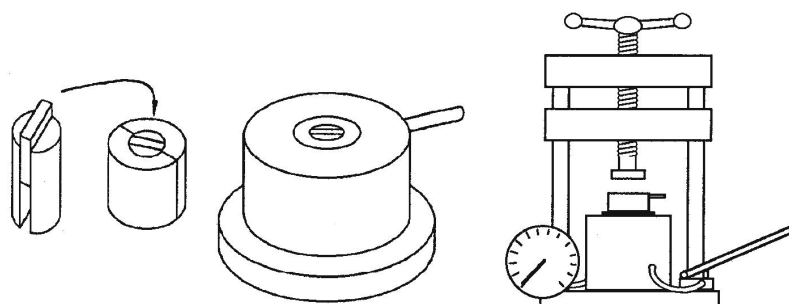


Abb. 5-2 Presswerkzeug und Apparatur

5.4 Öfen und Temperaturregelung

Zum Ausheizen der Ampullen und für Temperversuche an Luft in Quarzglasschiffchen wurden Einzonenöfen verwendet. Diese bestehen aus einem Pythagorasrohr mit einem Innendurchmesser von 40 mm, auf das von außen in einer Einbettmasse eine Heizwicklung aus Kanthaldraht aufgebracht ist. Diese Einbettmasse sorgt für die Vermeidung von Kurzschlüssen und gleichzeitig für einen besseren Wärmeübergang auf das Keramikrohr.

Einige der Temporexperimente in geschlossenen Quarzglasampullen wurden in einem Labor-Kammerofen der Firma Heraeus (Typ 1251, Nenntemperatur 1250°C, Heizwendel (CrAlFe) freistrahrend) durchgeführt, der den Vorteil bot, dass die Ampullen aufrecht in den Ofen gestellt werden konnten, was für eine größere „Kompaktheit“ des Reaktionsgemisches sorgte.

Alle Transportexperimente wurden in Zweizonenöfen von 60 cm Länge durchgeführt. Hier sind im Unterschied zu den Einzonenoefen auf das Pythagorasrohr mit einem Innendurchmesser von 33 mm und einer Wandstärke von 3 mm zwei voneinander unabhängige Wicklungen aus Kanthaldraht aufgebracht, so dass die beiden Ofenseiten getrennt voneinander beheizt werden können.

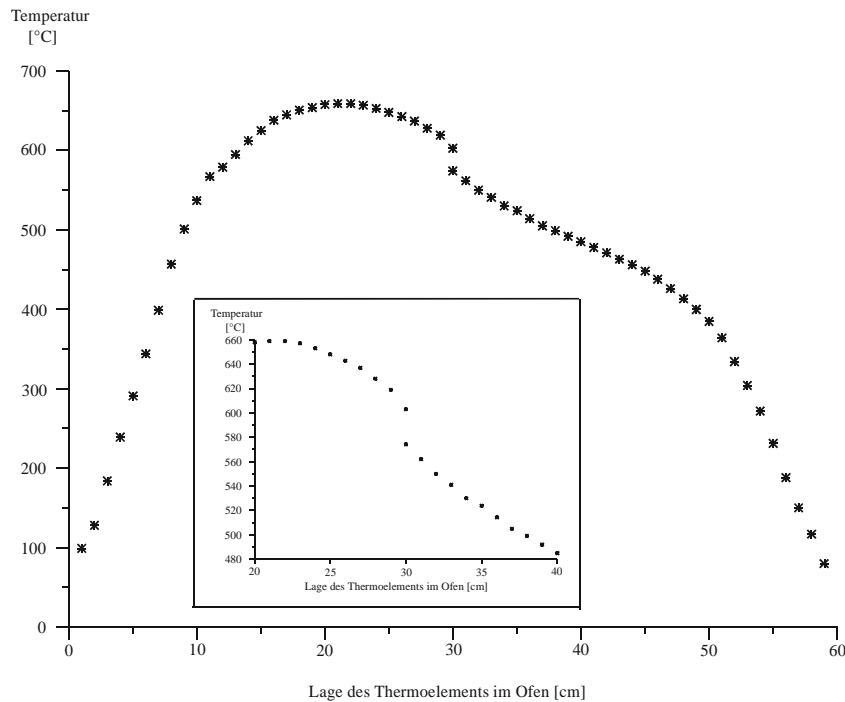


Abb. 5-3 Temperaturprofil eines Zweizonenofens, Solltemperatur 650→550°C.

Im Ausschnitt wird der Temperaturverlauf für den Bereich des Ofens verdeutlicht, in dem die Ampulle liegt.

Im Idealfall sollte ein sehr scharfer Temperaturabfall (bzw. -anstieg) an der Grenze der beiden Temperaturzonen vorliegen, in Wirklichkeit beobachtet man aber eher einen kontinuierlichen Temperaturverlauf. Zu den beiden Ofenenden hin fällt die Temperatur trotz Verschlusses mit Keramikstopfen stark ab. Nur auf einer Strecke von ungefähr 10 cm im Ofeninnern ist der eingestellte Temperaturgradient auch wirklich vorhanden, wie in Abb. 5-3 zu sehen ist.

Die Temperatursteuerung erfolgte bei den Einzonen- wie auch bei den Zweizonenoefen mit Pt/Pt – Rh- Thermoelementen, die im Pythagorasrohr befestigt und mit einem Regler der Firma EURO THERM ($\pm 1^\circ\text{C}$ Regelgenauigkeit) verbunden sind. Mit dieser Anordnung kann die Temperatur auf $\pm 10^\circ\text{C}$ konstant gehalten werden.

5.5 Die Durchführung der Transportexperimente

Bei den Temperexperimenten wurden die Ampullen mit Hilfe eines Quarzglasrohres so in den Ofen geschoben, dass sie genau in der Ofenmitte zu liegen kamen. Für Transportexperimente empfiehlt sich eine Position, bei der sich zwei Drittel der Ampulle im Temperaturbereich der Quellenseite befindet. Dies hat den Vorteil, dass die Abscheidungszone auf der Senkenseite schmaler wird und so eine exaktere Bestimmung der Diffusionsstrecke möglich wird. Der eingestellte Temperaturgradient betrug in den meisten Fällen $\Delta T = 100^\circ\text{C}$. Nach Beendigung der Versuchsdauer wurden die Ampullen mit dem Ausgangsbodenkörper voran aus dem Ofen geschoben, mit einer Tiegelzange auf ein Drahtnetz gelegt und zuerst auf der Quellenseite mit Wasser abgeschreckt, um das Kondensieren von Gasphasenbestandteilen auf der Senkenseite zu vermeiden. Nach dem vollständigem Abkühlen der Ampulle wurde die Diffusionsstrecke, d.h. der Abstand zwischen den Schwerpunkten der Quellen- und Senkenbodenkörper vermessen.

Zum Öffnen wurde die Ampulle im ganzen Umfang mit einer Diamantsäge angeritzt und über einer Spatelkante aufgebrochen. Da die Bodenkörper nicht feuchtigkeitsempfindlich waren, wurde zunächst mit verdünnter NaOH, dann mit Wasser und anschließend mit Aceton gewaschen, um anhaftende Iodide, Iod und Phosphor zu entfernen. Hartnäckig an der Ampullenwand haftende Kristalle wurden durch Waschen mit verdünnter HF (~5%ig) abgelöst. Ein Angriff durch die Flusssäure wurde ebenfalls nicht beobachtet. Quarzglassplitter konnten durch Flotation mit CHBr_3 vom Bodenkörper separiert werden. Nach erneutem Waschen mit Wasser und Aceton und Trocken bei 130°C waren die Bodenkörper zur röntgenographischen Identifizierung präpariert (vgl. Abschnitt 7.3.2).

5.6 Bestimmung der mittleren Transportrate

Die Bestimmung der Bruttotransportraten erfolgte im Rahmen dieser Arbeit nach dem Öffnen der Ampulle durch Auswägen des im Senkenraum abgeschiedenen Bodenkörpers (Absolutmessung). Dividiert man die Masse (in mg) der ausgewogenen Kristalle durch die Versuchsdauer (in Stunden), erhält man die Transportrate \dot{m}_{exp} in mg/h. Voraussetzung für die Bestimmung der Transportrate nach dieser Methode ist jedoch der rechtzeitige Abbruch des Transportexperimentes, bevor der gesamte Quellenbodenkörper auf der Senkenseite abgeschieden ist. Nur unter dieser Voraussetzung kann noch mit einem stationären Verlauf der Bodenkörperabscheidung während der gesamten gemessenen Versuchsdauer gerechnet werden und die mittlere Transportrate bestimmt werden.¹ Diese

¹ Zum einen kann nur so die Zeitspanne des Transportgeschehens bestimmt werden, zum anderen zeigen Masse-Zeit-Diagramme, die mit der Transportwaage aufgenommen wurden, dass die Massenzunahme in der Regel gerade gegen Ende der Bodenkörperwanderung nicht linear ist (vgl. Abschnitt 5.7.4).

Methode der Transportratenbestimmung wurde bei orientierenden Experimenten, bei denen es nicht zur Wanderung mehrerer Bodenkörperphasen kam, angewendet. Zur Charakterisierung der einzelnen Phasen wurden diese Experimente dann vorzeitig abgebrochen und die Ampullen geöffnet.

Im Falle eines nichtstationären Verlaufs des Experimentes (zeitlich veränderliche Transportrate) oder bei der Abfolge mehrerer stationärer Zustände wurden die Experimente zur detaillierten Transportratenbestimmung auf der sog. Transportwaage (vgl. Abschnitt 5.7) durchgeführt.

5.7 Die Transportwaage

Chemische Transportexperimente, bei denen mehrere Bodenkörper wandern oder es zu einer Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit während des Experiments kommt, lassen sich mit der einfachen Methode der Transportratenbestimmung durch Auswägen und Identifizieren der Bodenkörper nach Versuchsende nicht quantitativ beschreiben. Kinetische Effekte, die häufig zu Beginn des Experiments die Transportrate beeinflussen sowie simultan verlaufende Wanderungen mehrerer Bodenkörper werden nicht erkannt. Eine kontinuierliche Beobachtung der Massenänderung in einer Ampulle während des Transportexperiments ist nur mit einer Anordnung wie bei der Transportwaage [35] möglich.

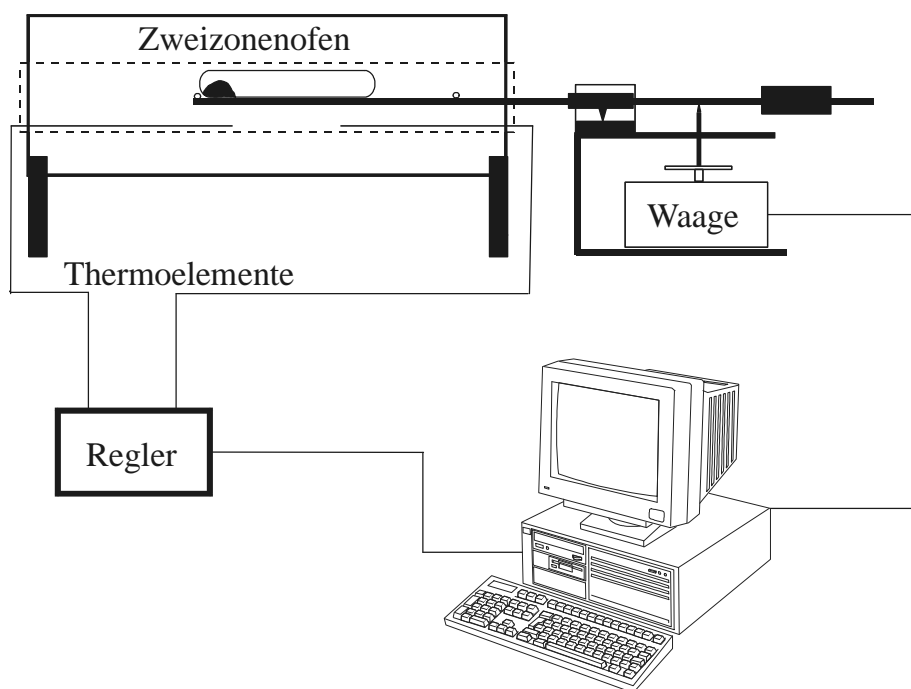


Abb. 5-4 Schematisierte Messanordnung der Transportwaage

5.7.1 Aufbau und Funktionsweise

Die Transportwaage besteht aus einem Korundbalken, der mit einem Ende in einen Zweizonen-Transportofen hineinragt und am anderen Ende über einen Hebelmechanismus eine elektronische Mikrowaage belastet (vgl. Abb. 5-4). Nach dem Prinzip der Balkenwaage werden mit dieser Anordnung Massenverschiebungen in der Transportampulle, die auf dem Korundbalken im Temperaturgradienten des Zweizonen-Ofens liegt, über die Änderung der Hebelverhältnisse erfasst. Wandert der Ausgangsbodenkörper vom Quellenraum der Ampulle über die Gasphase zur Senkenseite, so ist damit eine Verlagerung des Schwerpunktes in der Ampulle verbunden, die an der Waage registriert wird. Die Waage ist mit einem Computer verbunden, der programmgesteuert innerhalb eines vorgegebenen Zeitraumes in regelmäßigen Abständen die Messwerte aufnimmt. Um den Einfluss äußerer mechanischer Einwirkungen (Luftzug, Vibrationen) auf das Messergebnis gering zu halten, werden zum Aufnahmezeitpunkt mehrere Messwerte abgerufen, summiert und der daraus gebildete Mittelwert gespeichert. Der Transport des Quellenbodenkörpers zur Senkenseite ist beendet, wenn sich mit fortlaufender Zeit die registrierte Masse nicht mehr ändert.

5.7.2 Durchführung der Transportexperimente mit der Transportwaage

Zu Beginn eines Experimentes wurde jede Ampulle zur Einstellung des thermischen Gleichgewichts und für einen Klartransport (bis zu 15 h) entgegen der Transportrichtung in den Ofen gebracht. Mit zwei mobilen Thermoelementen, die bis zu den Ampullenenden in den Ofen ragten, wurde die Feineinstellung des erforderlichen Temperaturgradienten ($T_2 \rightarrow T_1$, $\Delta T = 100 \text{ C}$) vorgenommen. Nach einer vorgegebenen Zeit wurde der Klartransport beendet und die Ampulle auf der Korundschiene außerhalb des Ofens gewendet und sofort in den Ofen zurückgeschoben, um die Abkühlung der Ampulle möglichst gering zu halten. So erreicht man eine schnellere Einregulierung der Zieltemperaturen.

Der Abstand zwischen Korundschneide des Balkens und Auflagestempel war durch eine Markierung auf 11 cm festgelegt. Der Waagebalken wurde mit Hilfe des Gegengewichts so tariert, dass er horizontal und frei beweglich in den Ofen hineinragte und mit kleiner Auflagekraft (ca. 300 mg) über den Stempel auf die Waage drückt. Sobald Soll- und Ist-Temperatur der beiden Digitalregler übereinstimmten, wurde die Waage auf Null tariert und die Aufzeichnung der Messwerte gestartet. Die Initialisierung, Steuerung der Waage und Datenaufnahme erfolgte mit dem Programmpaket TWAAGE [36]. Nach Aufzeichnungsende konnte der Temperaturgradient verändert, die Ampulle wieder gedreht und das Messprogramm erneut gestartet werden. Die Identifizierung der Bodenkörper erfolgte am Ende einer Reihenuntersuchung nach Öffnen der Ampullen.

5.7.3 Auswertung der Waageprotokolle

Mit Hilfe des Programms PLOTIT [37] wurden die aufgezeichneten Massen/Zeit-Werte in einem Diagramm dargestellt. Aufgrund der Hebelverhältnisse sind die an der Waage angezeigten Werte als relative Massen anzusehen. Beim Übergang des Bodenkörpers in die Gasphase und mit der Abscheidung einer festen Phase im Senkenraum verändert sich die Gewichtskraft m_1 des ampullenseitigen Hebelarms (vgl. Abb. 5-5). Die Auflage m_2 , mit welcher der Stempel auf die Waage drückt, ist nach dem Hebelgesetz mit der Diffusionsstrecke s , der Gewichtskraft m_1 und der Länge l des waageseitigen Hebelarms verknüpft (Gl. 5.1).

$$m_2 = \frac{m_1 \cdot s}{l} \quad \text{Gl. 5.1}$$

Die Masse m_2 wird vom Computer gespeichert und zur Transportratenbestimmung verwendet. Nur für $s = l$ entspricht die angezeigte der absolut in der Senke abgeschiedenen Masse. Da im Experiment s und l meist voneinander differieren, muss ein Korrekturfaktor f eingeführt werden [38], um die tatsächliche Masse zu erhalten (vgl. Gl. 5.2):

$$f = \frac{l}{s} \quad \text{Gl. 5.2}$$

Die Multiplikation der aufgezeichneten Massenwerte mit dem Korrekturfaktor f überführt die angezeigten relativen Massen m_2 in absolute Massen m_{korr} . Üblicherweise wird bei den Waageexperimenten die Transportrate aus der Steigung des Masse-Zeit-Diagramms ermittelt. Bei diffusionskontrollierter stationärer Wanderung des Bodenkörpers beschreibt eine Geradengleichung den Verlauf der Messwerte während der Massenverschiebung. Die Steigung der Geraden entspricht der Transportrate in $\text{mg} \cdot \text{h}^{-1}$.

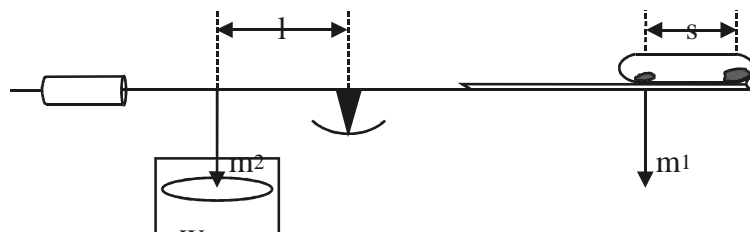


Abb. 5-5 Schematisierte Darstellung der Hebelverhältnisse am Korundbalken der Transportwaage. s : Diffusionsstrecke; m_1 : Gewichtskraft der Ampulle; l : Abstand der Schneide zum Waagestempel; m_2 : die an der Waage angezeigte Masse.

Wandern mehrere Bodenkörper zum Senkenraum, können die einzelnen stationären Abscheidungsvorgänge bei hinreichend unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeiten anhand der Änderung der Geradensteigung voneinander unterschieden werden und bei ausreichender Anzahl an Messwerten die einzelnen Transportraten eindeutig bestimmt werden. Aber nur im Idealfall entsprechen die Messwerte der stationären Zustände Geraden mit unterschiedlicher Steigung. Gerade zu Beginn und zum Ende der Abscheidungsvorgänge weichen die Waageprotokolle sehr oft vom linearen Massen-Zeit Verlauf ab. Auch beim Übergang von der Abscheidung des ersten Bodenkörpers zur Abscheidung der zweiten kondensierten Phase findet ein nichtstationärer Transport statt. Diese Abschnitte im Diagramm wurden daher bei der Regressionsanalyse zur Transportratenbestimmung nicht berücksichtigt.

Die nach der Massenkorrektur bestimmten Transportraten beziehen sich jeweils auf im Experiment tatsächlich beobachtete und ausgemessene Diffusionsstrecken sowie auf den Querschnitt der eingesetzten Ampullen. Um die Transportraten unterschiedlicher Experimente und die dazu durchgeführten Modellrechnungen unabhängig von der Diffusionsstrecke und der Ampullengeometrie miteinander vergleichen zu können, müssen sie auf eine festgelegte Diffusionsstrecke und einen bestimmten Ampullenquerschnitt normiert werden (Gl. 5.3).

$$\dot{m}_{\text{norm}} = \dot{m}_{\text{korr}} \cdot \frac{s}{s_{\text{norm}}} \cdot \frac{q_{\text{norm}}}{q} \quad \text{Gl. 5.3}$$

\dot{m}_{norm} : normierte Transportrate [$\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$]; s : experimentelle Diffusionsstrecke [cm]; s_{norm} : normierte Diffusionsstrecke [cm]; q_{norm} : normierter Ampullenquerschnitt [cm^2]; q : experimenteller Ampullenquerschnitt [cm^2]

5.7.4 Abweichungen des Transportverhaltens vom idealen Verlauf

Neben den im apparativen Aufbau der Messanordnung begründeten Störungen (i - iii), kann der Diffusionsprozess in der Transportampulle auch durch Effekte beeinflusst werden, die hauptsächlich auf das Verhalten der entstehenden Phasen zurückgeführt werden können (iv - vi).

i) Schwingung des Waagebalkens. Das Programm TWAAGE [36] ist so angelegt, dass eine kurze Schwankung der Waageanzeige während des Intervalls, in dem der Computer die Daten der Waage abrufen, nicht als Messwert aufgezeichnet wird. Kurzfristige Vibrationen am Korundbalken infolge von Erschütterungen in der Nähe der Waage oder durch den Luftzug nach Öffnen und Schließen der Eingangstür beeinträchtigen daher den Verlauf des Diagramms kaum, sofern der Waagebalken wieder in die Ausgangsposition vor der Störung schwingt. Befindet sich der Balken nach der Erschütterung in einer anderen

Auflageposition, so ist im Transportprotokoll von diesem Zeitpunkt an der Graph parallel zum vorherigen Verlauf etwas nach unten oder nach oben verschoben, ohne dass sich jedoch seine Steigung verändert hat.

ii) Einfluss von Luftbewegungen. Bedeutsamer in ihrem Einfluss auf den Verlauf der Masse/Zeit-Diagramme sind Störungen, die kontinuierlich und langfristig auftreten. Hierzu zählen vor allem die Luftbewegung in der Umgebung der Transportwaage und Temperaturschwankungen des Ofens. Untersuchungen zum Langzeitdrift der Waagenanzeige mit einer evakuierten Leerampulle deuteten darauf hin, dass Temperatur- und Strömungsveränderungen der Raumluft im Labor die Waagenprotokolle verfälschen können [39]. Mit einer Drift von $0,04 \text{ mg h}^{-1}$ ist der Einfluss dieses Fehlers auf das Ergebnis jedoch zu vernachlässigen. Drastischer sind die Effekte, wenn die Belüftungsanlage während des Experiments aus oder auch wieder eingeschaltet wurde. Dadurch ändern sich die Temperatur- und die Strömungsverteilung der Luft, wodurch der Waagebalken so erschüttert wird, dass er in der Regel seine Auflageposition wechselt. Alle Transportexperimente, deren Transportprotokolle auffällige nicht-lineare Massenänderungen zeigten, wurden grundsätzlich unter den gleichen Bedingungen wiederholt, um sicherzustellen, dass die beobachteten Effekte reproduzierbar sind und nicht von zufälligen äußeren Beeinträchtigungen herrühren.

iii) Schwankungen der Ofentemperatur. Bei Experimenten mit evakuierten Leerampullen [35] zeigte sich, dass die willkürliche Änderung der Ofentemperatur T_1 um $40 \text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Änderung der Waageanzeige von $0,1 \text{ mg}/^\circ\text{C}$ führte. Da die Temperaturkonstanz im Ofen während der Aufzeichnung $\pm 0,5^\circ\text{C}$ beträgt, ist dieser Fehler vernachlässigbar klein.

iv) Nichtstationäre Bereiche. Zu Beginn und besonders zum Ende der Bodenkörperwanderung hin ist die Massenzunahme nicht linear, das Diagramm verläuft gekrümmt. Zu Beginn des Transports findet eine stationäre Massenabscheidung im Senkenraum erst dann statt, wenn sich die Gleichgewichtsgasphase über dem Senkenbodenkörper eingestellt hat. Am Transportende setzt der Massenfluss nicht abrupt aus, da in einem Übergangsbereich mit dem vollständigen Verbrauch des Ausgangsbodenkörpers die Quellgasphase eine andere Gleichgewichtszusammensetzung einnimmt, wobei die Übersättigung in der Senke verschwindet. Beide Vorgänge sollten ein symmetrisches Masse-Zeit-Diagramm ergeben, das im Experiment allerdings nur selten erhalten wird. Die Aufzeichnung der Messwerte wird meist erst nach Einstellung der Gleichgewichtsgasphase über dem Senkenbodenkörper, d.h. während des schon ablaufenden stationären Transportes, gestartet.

v) Massenzunahme nach Transportende. Im Waageprotokoll ist trotz der vollständigen Wanderung des Bodenkörpers aus der Quelle in die Senke manchmal statt des dann zu erwartenden horizontalen Masse-Zeit-Diagramms ein weiterer geringer kontinuierlicher Massenanstieg zu beobachten. Dieser Effekt wird durch zusätzliche Wanderungsvorgänge

im Senkenraum ausgelöst. Der Bodenkörper scheidet sich im ungünstigen Fall über einen größeren Bereich (bis zu 3 cm in axialer Richtung) an der Quarzglaswand in der Senke ab. Innerhalb dieser Abscheidungszone besteht ein, wenn auch nur kleines, Temperaturgefälle, das auf den Bodenkörper einwirkt und bei längerer Versuchsdauer die Verschiebung seines Massenschwerpunktes zur Ampullenspitze bewirkt. In der Praxis hat es sich daher bewährt, die Quarzglasampullen asymmetrisch ($\frac{2}{3}$ der Ampulle liegen auf der Quellenseite, $\frac{1}{3}$ der Ampulle ragt zur Senkentemperatur) im Transportofen zu platzieren, um eine möglichst eng begrenzte Abscheidungszone in der Senke zu erhalten und damit die nachträgliche Wanderung des Bodenkörpers im Senkenbereich zu minimieren.

vi) Kinetische Hemmung. Die Ursachen zusätzlicher Abweichungen vom idealen Transportverhalten begründen sich auch aus dem Mechanismus der Reaktion zwischen dem festen Bodenkörper und dem gasförmigen Transportmittel. Diese heterogene Reaktion am Ausgangsbodenkörper kann nach SCHÄFER [40] in mehrere Teilreaktionen gegliedert werden:

- Adsorption des Transportmittels an der Oberfläche des Bodenkörpers
- Lockerung der Ionen/Atome im Adsorbat
- Vermischung und Reaktion der Ionen/Atome an der Oberfläche
- Entweichen neutraler Teilchen in den Gasraum
- analoge Rückreaktion nach Keimbildung im Senkenraum

Ist eine dieser Teilreaktionen kinetisch gehemmt, kann sich die Abscheidung des Bodenkörpers im Senkenraum verzögern oder sogar ganz ausbleiben. Diese Effekte sind beim chemischen Transport im dem hier untersuchten System Co/P/I/H nicht reproduzierbar.

6 Ausgangsverbindungen

6.1 Käufliche Chemikalien

Die in dieser Arbeit verwendeten käuflichen Chemikalien sind in Tabelle 6-1 aufgeführt. Vor seiner Verwendung wurde das Cobalt-Pulver im Wasserstoffstrom bei 800°C vorbehandelt, um eine eventuell oberflächlich vorhandene Oxidationsschicht zu entfernen, und im Anschluss unter Argon aufbewahrt. Um einer Verunreinigung mit Sauerstoff und Wasser vorzubeugen, wurden hygroskopische oder oxidationsempfindliche Substanzen (Iod, roter Phosphor) im Exsikkator über Silicagel aufbewahrt. Beim Einsatz von Chlorgas in den Experimenten wurde das Gas vor seiner Verwendung über die Trocknungskolonne der multifunktionellen Apparatur (Abb. 5-1) von Wasserspuren befreit und bei Raumtemperatur in die Ampullen eingefüllt. Argon wurde bei der Herstellung von Quarzglasampullen als Schutzgas benutzt und ebenfalls mit der multifunktionellen Apparatur von Feuchtigkeitsspuren befreit.

6.2 Darstellung von CoO

Die Darstellung von Cobalt(II)-Oxid gelingt nach BAUER [41] durch Verglühen von Cobalt(II)-Salz (vgl. Gl. 6.1) bei Temperaturen über 1100°C, da sich unterhalb dieser Temperatur der gemischtvalente Cobaltspinell Co_3O_4 als thermodynamisch stabilere Phase bildet. Hierzu werden einige Gramm $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in einem Platintiegel über dem Bunsenbrenner vorsichtig erhitzt. Zunächst schmilzt das Nitrat in seinem Kristallwasser und gibt dann H_2O , NO_2 und O_2 ab. Nach Beenden der Gasentwicklung wird das Oxid noch einige Stunden bei 1200°C im elektrischen Ofen geglüht und der Platin-Tiegel danach in Wasser abgeschreckt (modifizierte Darstellung nach ROß [42]). Das schwarze bis olivgrüne Reaktionsprodukt bestand nach *Guinieraufnahmen* aus phasenreinem CoO.



6.3 β -CoSO₄

Die Darstellung des wasserfreien Cobaltsulfats gelingt nach SPIEB [43] durch thermische Dehydratisierung an der Luft. Dazu wurde das rotbraune Heptahydrat (Merck, p.a.) in einer Halbampulle aus Quarzglas im Muffelofen langsam (50°C, 4h) auf 340°C aufgeheizt. Man erhält nach Gl. 6.2 ein blaues, mikrokristallines Produkt.

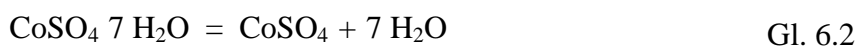


Tabelle 6-1 Käufliche Chemikalien

Substanz	Lieferfirma	Reinheit
Aceton	Riedel-de-Haën	-
Argon	Messer-Griesheim	Schweißargon (99,996%)
BaSO ₄	Merck, Darmstadt	Weißstandard, DIN 50033
Chlor	Messer-Griesheim	99,8%
Cobalt	Fluka	> 99,8%; Pulver
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Riedel-de-Haën	p. A.; min. 99%
CoSO ₄ ·7H ₂ O	Merck, Darmstadt	p. A.; min. 99%
Eisen	Riedel-de-Haën	p. A.; min. 99%, Pulver
Flusssäure	Merck, Darmstadt	38-40%; reinst
Iod	Merck, Darmstadt	> 99,5%; reinst
Kupfer	Riedel-de-Haën	min. 99,5%, Pulver
Mangan	Merck, Darmstadt	>99,5%, Pulver
MnCO ₃	Riedel-de-Haën	p. A., >99%
CaCO ₃	Merck, Darmstadt	p. A., >98,5%
SrCO ₃	Merck, Darmstadt	p. A., >98,5%
BaCO ₃	Merck, Darmstadt	p. A., >98,5%
CoCO ₃	Alfa Products	technical grade., >95%
LiCO ₃	Merck, Darmstadt	p. A., >99%
NaOH	Merck, Darmstadt	p. A., >99%
NH ₄ Cl	Fluka	p. A., >99%
(NH ₄) ₂ HPO ₄	Merck, Darmstadt	p. A., min. 99%
Nickel	Riedel-de-Haën	min. 99,8%, Pulver
Phosphor, rot	Hoechst AG, Knapsack	„electronic grade“, >6N
Quarzglas	Heraeus	-
SiO ₂ „Malinckrodt“	Serva	p. A., schwermetallfrei
Salpetersäure	Merck, Darmstadt	p. A., 65%ig
Sauerstoff	Messer-Griesheim	-
Stickstoff	Messer-Griesheim	flüssig
Tief-Quarz	Merck, Darmstadt	p. A., gewaschen, geglüht
Wasserstoff	Messer-Griesheim	99,9%

6.4 Darstellung der Cobaltphosphide¹

Die Darstellung der Phosphide erfolgt aus den Elementen. Zur Umsetzung wird ein Gemenge aus Cobalt-Pulver und rotem Phosphor unter Vakuum in Quarzglasampullen (Ampullenvolumen $\sim 20 \text{ cm}^3$) eingeschmolzen und in herkömmlichen Röhrenöfen ca. 5 d bei 600°C getempert. Zur schnelleren Vervollständigung der Reaktion wird außerdem noch Iod als Mineralisator zugesetzt ($D \sim 7,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$). Unmittelbar anschließend werden die Rohphosphide zur Reinigung und Kristallisation im Temperaturgefälle transportiert („Eintopfverfahren“). Transportexperimente wurden ausschließlich mit vortransportierten Phosphiden durchgeführt. Fehler durch ein ungenaues stöchiometrisches Verhältnis oder andere störende Einflüsse, wie anhaftender Sauerstoff, werden durch den Einsatz von gereinigtem Phosphid vermieden und die Transportraten sind besser reproduzierbar.

6.4.1 Dicobaltphosphid

Die Darstellung von einphasigem Co_2P gelingt durch isothermes Tempern von Co-Pulver und rotem Phosphor im stöchiometrischen Verhältnis 2:1 in evakuierten Quarzglasampullen (Einwaage: $m(\text{Co}) = 236 \text{ mg}$; $m(\text{P}) = 62 \text{ mg}$; $m(\text{I}) = 150 \text{ mg}$). Nach einer Vorreaktion bei ca. 600°C , wurde das Phosphid mittels chemischen Transports gereinigt ($\bar{T} = 900^\circ\text{C}$; $\Delta T = 100^\circ\text{C}$, $\dot{m} \approx 3 \text{ mg h}^{-1}$).

6.4.2 Cobaltmonophosphid

Zur Darstellung des Monophosphids wird ein Cobalt-Phosphor-Verhältnis von 1:1 gewählt ($m(\text{Co}) = 235,7 \text{ mg}$; $m(\text{P}) = 123,9 \text{ mg}$; $m(\text{I}) = 150 \text{ mg}$). Nach dem Tempern liegt einphasiges, mikrokristallines CoP vor. Gut ausgebildete, metallisch-grau glänzende Kristalle erhält man durch anschließenden chemischen Transport im Temperaturgefälle von $1050 \rightarrow 950^\circ\text{C}$ mit einer Transportrate von ca. $5 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$.

6.4.3 Cobalttriphosphid

RUNDQVIST [44] beschreibt die Darstellung des Triphosphids durch Tempern einer stöchiometrischen Einwaage von Co und rotem Phosphor im Verhältnis 1:3 in evakuierten Quarzglasampullen bei 950°C . In vorangehenden Untersuchungen [6] konnte aber auf diese Weise CoP_3 nicht einphasig präpariert werden. Nach [6] hat sich ein kleiner Überschuss von Phosphor über das Verhältnis von 1:3 hinaus bewährt. Der P-Überschuss sollte bei 1000°C einem P_4 -Druck von ca. 1,5 atm entsprechen. Die Zugabe von Iod als

¹ Eine ausführliche Beschreibung der Darstellung der Cobaltphosphide mit entsprechenden Guinieraufnahmen befindet sich in [6].

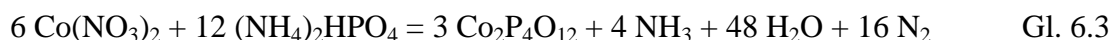
Mineralisator verkürzte zudem die Temperzeiten (Einwaage: $m(\text{Co}) = 117,9 \text{ mg} / 2 \text{ mmol}$; $m(\text{P}) = 225,8 \text{ mg} / 7,3 \text{ mmol}$; $m(\text{I}) = 150 \text{ mg} / 1,18 \text{ mmol}$). Die Reinigung erfolgt über anschließenden chemischen Transport ($1000 \rightarrow 900^\circ\text{C}$, $\dot{m} \sim 2 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$).

6.5 Nasschemische Darstellung der Phosphate¹

Die Darstellung zahlreicher pulverförmiger Phosphate gelingt nach THILO und GRUNZE [45] durch Auflösen der Metalle oder Metalloxide² in halbkonzentrierter Salpetersäure und Versetzen mit einer wässrigen Lösung von Diammoniumhydrogenphosphat $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis. Die vereinigten Lösungen werden anschließend auf einem Magnetheizrührer bis zur Trockne eingedampft. Nach [45] werden dabei stets kleine Überschüsse von 1–4 % der berechneten Phosphatmenge empfohlen. Um Spritzverluste möglichst gering zu halten, wurde das Becherglas durch ein Uhrglas abgedeckt und die Lösung mit einem Magnetrührstäbchen permanent gerührt. Diese Vorgehensweise ermöglicht ein langsames und daher gleichmäßiges Eindampfen. Solange nitrose Gase aus dem Becherglas entwichen, wurden die erhaltenen Feststoffe weiter erhitzt. Danach wurden die Substanzen aus dem Glas in einen Quarzglas- oder Platintiegel überführt und bei höherer Temperatur bis zur Gewichtskonstanz getempert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden z.T. modifizierte Verfahren zur Darstellung der Phosphate verwendet, die im Einzelnen nachfolgend vorgestellt werden.

6.5.1 $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$

Zur Darstellung von Cobaltcyclotetrametaphosphat wurden 14,55 g Cobaltnitrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 0,05 mol) in 100 ml demineralisiertem Wasser aufgelöst. Außerdem wurde eine Lösung von 13,21 g (0,1 mol) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ in 80 ml demineralisiertem Wasser hergestellt. Die vereinigten Lösungen wurden ca. 1 h gerührt und danach vorsichtig bis zur Trockne eingedampft und bei 300°C drei Tage getempert (vgl. Gl. 6.3). Anschließendes Verreiben, Umfüllen in einen Platintiegel und Tempern bei 700°C (72 h) lieferte ein dunkel-rosafarbenes guinierreines Pulver.

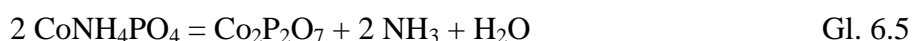
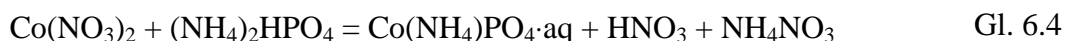


¹ Die Darstellung der Silicophosphate wird in Abschnitt 11.2 ausführlich beschrieben.

² Man kann auch direkt von den entsprechenden Metallnitraten ausgehen. Dabei ergibt sich aber bei der Einwaage eine Unsicherheit, welche auf den wechselnden Feuchtigkeitsgehalt der Nitrats zurückzuführen ist.

6.5.2 α - $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$

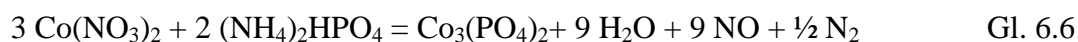
Diese Verbindung wurde durch Fällung mit $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ und NH_3 [46] aus salpetersaurer Lösung und anschließendem Verglühen des Metallammoniumphosphats (Entfernung von H_2O , NH_3) dargestellt. Dazu wurden 26,412 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (0,2 mol) in 500 ml aqua dem. gelöst, mit 1–2 ml konz. Ammoniak versetzt und auf ca. 90°C erwärmt. Außerdem wurden 5,821 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,02 mol) in verdünnter HNO_3 gelöst. Die beiden Lösungen wurden unter Rühren vereinigt. Die Lösung wurde zur besseren Kristallisation des entstandenen Niederschlags ca. 14 h bei Temperaturen zwischen 50 – 60°C weiter gerührt (vgl. Gl. 6.4). Nach dem Abkühlen der Lösung wurde der Niederschlag im Filtertiegel abgenutscht und anschließend jeweils mit ammoniakalischem Wasser, Wasser/Ethanol und Aceton gründlich gewaschen. Nach dem Trocknen bei ca. 120°C wurde der Niederschlag bei 1000°C über Nacht verglüht und verrieben. Es entstand ein phasenreines blauviolette Produkt (vgl. Gl. 6.5).



6.5.3 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$

Während beim Diphosphat das Verhältnis von Cobalt und Phosphor der Zusammensetzung des intermediär entstehenden $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ folgt, bestimmt bei der Darstellung des Orthophosphats die Einwaage das Produkt. Die Darstellung von $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ gelingt durch Eindampfen einer salpetersauren Lösung von stöchiometrisch eingewogenem Cobaltnitrat $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Ammoniumhydrogenphosphat $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ und anschließendem Tempern [47].

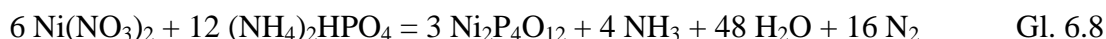
Es werden 34,93 g Cobaltnitrat (0,12 mol) und 10,56 g Ammoniumhydrogenphosphat (0,08 mol) eingewogen und in 80 ml verd. HNO_3 bzw. 40 ml Wasser gelöst. Beim Vereinigen der beiden Lösungen unter Rühren entsteht sofort ein rosa-violetter Niederschlag, der sich nach und nach blau färbt. Dieser wird unter ständigem Rühren bis zur Trockne eingedampft. Danach wird der Niederschlag getrocknet und bei ca. 700°C getempert. GUINIER-Aufnahmen vor und nach dem Glühen zeigen, dass phasenreines blauviolette $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ entsteht.¹



¹ Dass nicht $\text{Co}(\text{NH}_4)(\text{PO}_4) \cdot \text{aq}$ gefällt wurde, ist nach BASSETT und BEDWELL [14] auf das Fehlen eines größeren Überschusses an Fällungsmittel zurückzuführen. Die Autoren geben an, dass generell zunächst das $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ gefällt wird und erst allmählich durch Katalyse des Überschusses an Fällungsmittel in der Wärme das Ammoniumphosphat gebildet wird.

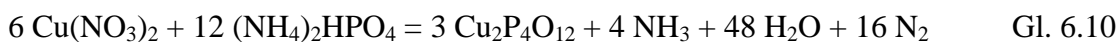
6.5.4 Ni₂P₄O₁₂

4,35 g (0,08 mol) Nickel-Pulver (Riedel-de-Haën, 99,8%) wurde in konzentrierter HNO₃ (p.A.) aufgelöst (Gl. 6.7) und mit einer Lösung aus 18,35 g (0,16 mol) (NH₄)₂HPO₄ in demineralisiertem Wasser versetzt und unter Rühren eingedampft. Danach lag ein röntgenamorpher grüner Feststoff vor (Gl. 6.8). Nach mehrmaligem, mehrtägigem Glühen bei 650°C in einer offenen Quarzglasampulle und wiederholtem Verreiben der Probe lag guinierreines, mikrokristallines, blassgelbes Ni₂P₄O₁₂ vor.



6.5.5 Cu₂P₄O₁₂

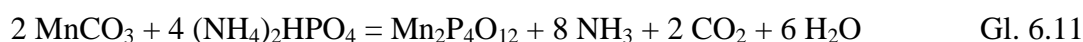
Zur Darstellung von Kupfercyclotetrametaphosphat wurde 1,271 g Kupferpulver (0,02 mol) in 70 ml halbkonzentrierter Salpetersäure aufgelöst. Danach wurde eine Lösung von 5,4971 g (0,0416 mol) (NH₄)₂HPO₄ in 50 ml aqua dem. zugegeben.¹ Die vereinigten Lösungen wurden bis zur Trockne eingedampft und bei 300°C drei Tage getempert. Anschließendes Verreiben, Umfüllen in einen Platintiegel und Tempern bei 600°C (72 h) lieferte ein hellblaues phasenreines Pulver (vgl. Gl. 6.9 und Gl. 6.10).



6.5.6 Mn₂P₄O₁₂

Das Mangancyclotetrametaphosphat wurde entsprechend Gl. 6.11 aus MnCO₃ (9,1957 g; 0,08 mol) und (NH₄)₂HPO₄ (21,1286g; 0,16 mol) im stöchiometrischen Verhältnis 1:2 über eine Feststoffreaktion dargestellt. Dazu wurden die innig miteinander verriebenen Ausgangssubstanzen in einem Platin-Tiegel sukzessive (100°C Schritte, 6h) bis auf 700°C erhitzt, wobei intensiv violett gefärbte Zwischenprodukte auftraten. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser und Aceton gewaschen und anschließend bei ca. 100°C getrocknet.

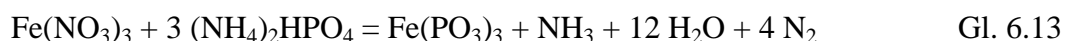
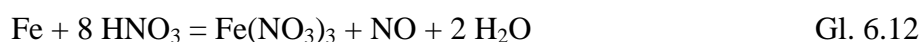
¹ Diese Menge an Diammoniumhydrogenphosphat entspricht einem Überschuss von 4% der berechneten Phosphatmenge. Bei geringerem Phosphatüberschuss konnte die Bildung von α-Cu₂P₂O₇ nicht verhindert werden. Bei zu großem Überschuss (>12%) entstand eine amorphe Schmelze. Bei der Entfernung der überschüssigen Phosphatmenge durch Auslaugen in kochendem Wasser gingen aber auch beträchtliche Mengen an Kupfer in Lösung (Nachweis durch Ammoniakzugabe). Dieser Ansatz lieferte sehr hohe Anteile (>50%) an α-Cu₂P₂O₇. Zur phasenreinen Darstellung von Kupfertetrametaphosphat sollte daher stets ein Phosphat-Überschuss im Bereich von 5% gewählt werden.



$\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ist eine sehr schwach rosafarbene Substanz, die sich an Luft bereits bei ca. 900°C innerhalb von 24 h weitgehend zu $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und P_4O_{10} zersetzt.

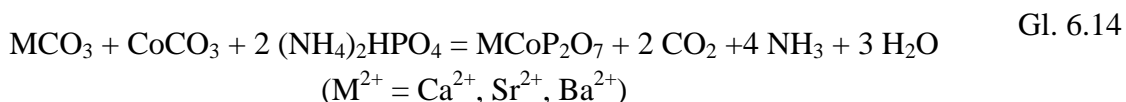
6.5.7 $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$

Zu einer Lösung aus 1,1170 g (0,02 mol) Eisenpulver in 80 ml halbkonzentrierter Salpetersäure wurde eine Lösung aus 8,25 g (0,0626 mol) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ in 75 ml aqua dem. zugegeben und anschließend bis zur Trockne eingedampft und fünf Stunden bei 300°C erhitzt. Danach wurde die graue, pulverförmige Substanz aus dem Becherglas entfernt, verrieben und in einen Platintiegel umgefüllt. Nach dem Tempern bei 600°C (3 d) erhält man ein hellbeiges, röntgenkristallines Pulver (vgl. Gl. 6.12 und Gl. 6.13).



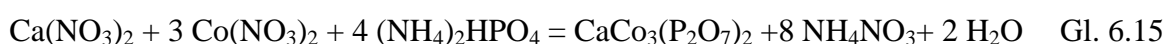
6.5.8 MCoP_2O_7 (M = Ca, Sr, Ba)

Nach [48] (Ca^{2+}), [49] (Sr^{2+}) und [50] (Ba^{2+}) dienen als Ausgangsstoffe für die Darstellung der Erdalkali-Cobalt(II)-diphosphate die entsprechenden Erdalkalicarbonate (0,08 mol), welche zusammen mit CoCO_3 (9,5154 g; 0,08 mol) und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (21,1286 g; 0,16 mol) im Verhältnis 1:1:2 in einem Achatmörser innig verrieben werden, um anschließend in einer Halbpumpe aus Quarzglas in 50°C Schritten (Dauer 6-12 h) bis 900°C erhitzt zu werden. Während dieses Vorganges wurden die Reaktionsgemenge wiederholt verrieben, um während der gesamten Reaktionsdauer eine möglichst homogene Mischung vorliegen zu haben. Nach Gl. 6.14 erhält man mikrokristalline Pulver der Erdalkali-Cobalt(II)-diphosphate.



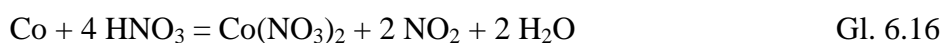
6.5.9 $\text{CaCo}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Die Darstellung wurde in einer nach [51] modifizierten Methode durchgeführt. Danach wurden wässrige Lösungen von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (4,7230 g; 0,02 mol), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (17,4620 g; 0,06 mol) und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (10,5643 g; 0,08 mol) im Verhältnis 1:3:4 vereinigt, ca. 1 h gerührt, danach vorsichtig bis zur Trockne eingedampft und schließlich bei ca. 550°C fünf Tage getempert, wobei das Gemenge mehrere Male abgekühlt und erneut innig verrieben wurde, um Homogenität zu gewährleisten. Das nach Gl. 6.15 erhaltene rosarote, mikrokristalline Produkt war guinierrein.



6.5.10 SrCo₂(PO₄)₂

In einer nach [52] modifizierten Weise wurde zur Darstellung von SrCo₂(PO₄)₂ 2,95 g Cobalt-Pulver (0,05 mol) in wenig konzentrierter Salpetersäure aufgelöst (vgl. Gl. 6.16) und mit einer wässrigen Lösung aus 5,54 g Sr(NO₃)₂ (0,025 mol) und 6,60 g (NH₄)₂HPO₄ (0,05 mol) unter ständigem Rühren versetzt. Die Mischung wurde bis zur Trockne eingedampft, zunächst im Trockenschrank vorgetrocknet und anschließend in einer offenen Quarzglasampullen 5d bei ca. 700°C getempert. Während des Temperns wurde das Gemisch zur Homogenisierung mehrmals in einer Achatreibeschale innig verrieben. Nach Gl. 6.17 erhielt man ein guinierreines, mikrokristallines Produkt von intensiv dunkelblauer Färbung.



6.5.11 LiCoPO₄

Nach [53] gelingt die Darstellung des Lithium-cobalt(II)-orthophosphats durch langsames Erhitzen (50°C Schritte, 6 h) einer Mischung aus Li₂CO₃ (1,3390 g, 0,02 mol), CoCO₃ (4,7577 g, 0,04 mol) und (NH₄)₂HPO₄ (5,2856 g, 0,04 mol) im Verhältnis 1:2:2 auf ca. 700°C. Zuvor wurde diese Mischung in einem Achatmörser innig verrieben. Während dieses Vorganges wurde das Reaktionsgemisch mehrere Male erneut verrieben, um während der gesamten Reaktionsdauer eine möglichst homogene Mischung vorliegen zu haben. Nach Gl. 6.18 erhält man ein rot-violettes, mikrokristallines Pulver von LiCoPO₄.



7 Untersuchungsmethoden

7.1 Remissionsspektroskopie (Reflexionsspektroskopie)

Die Remissionsspektroskopie wurde besonders von G. KORTÜM geprägt [54]. Bei dieser Untersuchungsmethode wird die Lichtabsorption diffus streuender Stoffe untersucht, um Informationen über die Verbindungen zu erhalten. Remissionsspektren sind ein quantifizierter Ausdruck für die Farbe einer Verbindung, da sie auch den sichtbaren Bereich des Spektrums beinhalten.

Der Remissionsgrad wird nach KORTÜM mit Hilfe der KUBELKA-MUNK-Funktion nach Gl. 7.1 ermittelt:

$$F(R_{\infty}) = \frac{1}{s} \cdot \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 \cdot R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad \text{Gl. 7.1}$$

$R_{\infty} = R_{Pr}/R_{Std}$: diffuse Reflexion bei unendlich großer Schichtdicke; R_{Pr}/R_{Std} : Reflexion der Probe/ Reflexion des Standards; s : Streuungskoeffizient; k : Absorptionskoeffizient

Die für diese Arbeit gemessenen Remissionsspektren wurden mit einem Spektralphotometer PMQ II mit einem Remissionsansatz RA2 für einen Wellenbereich von $\lambda = 325\text{--}2500$ nm ($\nu = 30769\text{--}4000$ cm⁻¹) aufgenommen. Dazu mussten für jede zu untersuchende Probe 2-3 g phasenreine Substanz hergestellt werden.

Für den sichtbaren und IR-Bereich dient eine Glühlampe als Lichtquelle, eine Wasserstofflampe (Deuteriumfüllung) kommt für den UV-Bereich zum Einsatz. Ein Quarzprisma erzeugt als Monochromator Licht einer bestimmten Wellenlänge, welches im Remissionsaufsatz unter einem Winkel von 45° auf die zu untersuchende Probe trifft. Das senkrecht zur Probenoberfläche reflektierte Licht (Streustrahlung) wird durch einen Photomultiplier IP28 (200–620 nm) bzw. Photowiderstand (620–2500 nm) detektiert.

Die Messung erfolgt durch Vergleich mit einem sogenannten Weißstandard (BaSO₄-Pulver, DIN 5033, Fa. Merck). Bei intensiv farbigen Verbindungen ist eine Verdünnung der Probe mit dem Weißstandard nötig, um einer zu starken Absorption entgegenzuwirken und so eine bessere Auflösung zu erzielen. Probe und Standard können durch eine Wechsellvorrichtung abwechselnd in den Strahlengang gebracht werden. Die Einstellung des Spalts auf jeweils 100% Durchlässigkeit des Standards wird für jede angefahrne Wellenlänge automatisch mittels einer 100-Punkt-Automatik gesteuert.

Die erhaltenen Daten lassen sich in geeigneter Weise nach der KUBELKA-MUNK-Funktion (vgl. Gl. 7.1) darstellen, indem der Reflexionsgrad gegen die Wellenlänge aufgetragen wird. Einfacher kann die Absorption (100%-Remission) direkt in Abhängigkeit von der

Wellenlänge aufgetragen werden.

Den beobachteten Banden werden unter Berücksichtigung von LAPORTE- und Spinverbot entsprechend der Ligandenfeldtheorie (vgl. Kapitel 4) Termsymbole zugeordnet. Mit Hilfe der TANABE-SUGANO-Diagramme (vgl. Abb. 12-1) kann aus Energiedifferenzen der einzelnen Terme die Ligandenfeldaufspaltungsenergie $10Dq$ bestimmt werden.

Da zum einen z.T. verschiedene Chromophore in einem Gesamtspektrum abgebildet sind, zum anderen bei intensiv farbigen Proben unterschiedliche Verdünnungen mit $BaSO_4$ gewählt wurden, lassen sich keine vergleichenden Aussagen zu den Intensitäten der einzelnen Übergänge machen.

Die Interpretation der Spektren erfolgt im Rahmen des „Angular Overlap Model“ (AOM) [9, 10, 11] mit dem Computerprogramm CAMMAG [55, 56]. Das AOM liefert eine Beschreibung des Ligandenfeldstärkeparameters $10Dq$ durch Beiträge der einzelnen Liganden. Die Abhängigkeiten der Wechselwirkungsenergien (e_σ , e_π und e_δ) zwischen Zentralion und Ligand lassen sich im Zusammenhang mit der MO-Theorie interpretieren. Die Auswertung und Interpretation der Remissionsspektren ist in Kapitel 12 ausführlich beschrieben.

7.2 Polarisationspektren

Der Vorteil im Verwenden von Einkristallen anstatt Pulvern zur Messung von Elektronenspektren besteht darin, dass der zu untersuchende Chromophor in einer bestimmten Position im Raum fixiert ist. Durch Positionieren des elektrischen Vektors von polarisiertem Licht in verschiedenen Richtungen zum Chromophor ist die Anisotropie in einem Absorptionsspektrum darstellbar. Bei Kristallen mit Pleochroismus liefert eine Aufnahme von Elektronenspektren in Abhängigkeit der verschiedenen Polarisations Ebenen zusätzliche Informationen über die elektronische Struktur dieser Verbindungen. So zeigen Kristalle von Strontiumcobaltdiphosphat $SrCoP_2O_7$ ausgeprägten Dichroismus. Je nach Blickrichtung erscheinen die Kristalle entweder sehr intensiv rot-violett oder blau-grün.

Die Aufnahme des Polarisationspektrum von $SrCoP_2O_7$ wurde mit einem Mikroskop-Photometer (Leica, Typ MPV SP) mit Photozellen-Aufsatz an zwei Einkristallen mit unterschiedlichen Polarisations Ebenen vorgenommen (vgl. Kapitel 12)

7.3 Röntgenographische Untersuchung an Pulvern

7.3.1 Röntgenfluoreszenzanalyse

Regt man mit Hilfe eines Elektronenstrahls den Übergang von kernnahen Elektronen auf höhere Energieniveaus an, so kommt es bei der Relaxation (Elektronenübergang von den äußeren auf die inneren Schalen) zur Emission von Röntgenstrahlung. Abhängig von der Ordnungszahl des untersuchten Elements weist diese Strahlung eine charakteristische Wellenlänge auf („MOSLEY'sches Gesetz“ [1]).

Mit Hilfe des Elektronenmikroskops lassen sich solche Untersuchungen leicht durchführen. Man unterscheidet dabei zwischen wellenlängen- (RFA) und energiedispersiven Verfahren (EDX). In dieser Arbeit wurde die Elementarzusammensetzung von Kristallproben unter Verwendung eines energiedispersiven Detektors (**E**nergy **D**ispersive Analysis of **X**-RAY) ermittelt [57, 58]. Die charakteristische Röntgenstrahlung wird auf eine mit Lithium dotierte Silicium-Diode (Messkristall) gelenkt und von dort als Ladungsimpuls gleicher Energie weitergegeben. Um die relativ hohen Störsignale (thermisches Rauschen) so gering wie möglich zu halten, wird der Detektorkristall mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Untersuchungen wurden mit einem Elektronenmikroskop CM 30/ ST der Firma Philips durchgeführt. Das Gerät verfügt neben der Möglichkeit zur qualitativen Elementaranalyse auch über die Möglichkeit, die quantitative Zusammensetzung von Proben zu ermitteln. Die Messungen sind reproduzierbar, doch ist die Absolutgenauigkeit nicht sehr hoch. Der empirisch ermittelte Fehler liegt im Bereich von 10-20%. Eine Fehlerminimierung wurde deshalb durch Kalibrierung an ähnlichen Proben mit definierter Zusammensetzung vorgenommen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden dazu Pulver von $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ verwendet (vgl. Kap. 11).

Die EDX-Untersuchungen unterliegen gewissen Einschränkungen, die unter anderem durch den Aufbau des Detektors gegeben sind. So können z.B. die Elemente Sauerstoff und Fluor nicht erfasst werden, da nur Elemente mit einer Ordnungszahl größer oder gleich der des Natriums bestimmbar sind. Über eine Betrachtung der Ladungsbilanz ist aber der Gehalt dieser Elemente auch ermittelbar.

Da zur Probenvorbereitung im allgemeinen Cu-Netzchen verwendet werden, enthält das Spektrum immer einen $\text{CuK}\alpha$ -Peak bei etwa 8 keV, der aber bei der Berechnung der jeweiligen Elementanteile rechnerisch ausgeschlossen werden kann.

7.3.2 Die Guinier-Methode

Beim Auftreffen monochromatischer Röntgenstrahlung auf ein feinkristallines Pulver, wird die Strahlung gemäß der BRAGGSchen Gleichung (Gl. 7.2) gebeugt:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \Theta \quad \text{Gl. 7.2}$$

Für jede Substanz erhält man auf diese Weise ein für sie charakteristisches Beugungsdiagramm, welches Hinweise zu ihrer Struktur liefert und zur Identifikation dienen kann. Um eine möglichst hohe Intensität und ein gutes Auflösungsvermögen zu erzielen, sind bei der *Guinier-Methode* Quelle, Probe und Detektor auf einem Kreis angeordnet. Bedingt durch die Geometrie der verwendeten *Guinier-Kamera* vom Typ FR552 der Firma ENRAF-NONIUS (Abb. 7-1), deren Radius 114,59 mm (und ihr Umfang somit 360 mm) beträgt, können die Beugungswinkel 4Θ direkt in Millimetern vom Film abgelesen werden [59]. Die verwendete $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$) wird mit Hilfe eines Hochspannungsgenerators (40 kV, 25 mA) und einer Feinfokusröhre erzeugt. Um Intensitätsverluste zu vermeiden, wurden fokussierende Monochromatoren (Quarzeinkristall) verwendet.

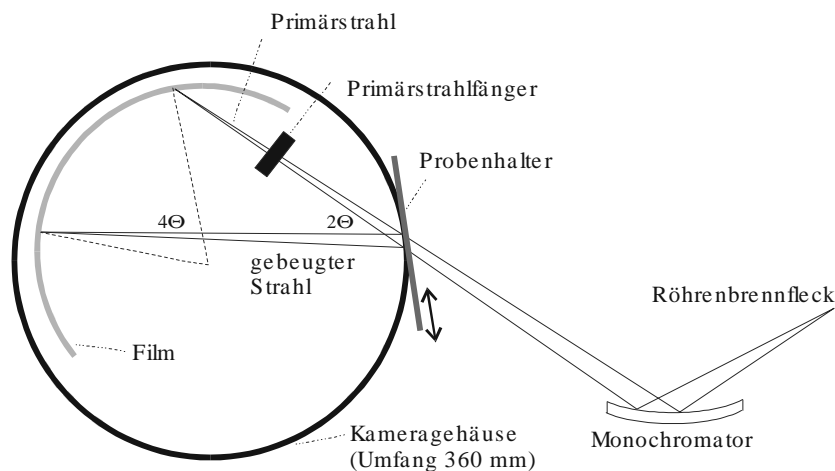


Abb. 7-1 Strahlengang in einer Guinier-Kamera vom Typ FR552 der Firma ENRAF-NONIUS [60]

Die zu untersuchenden Proben werden in einer Achatreibeschale fein zerrieben und anschließend auf einen Präparatehalter aus Messing („Guinier-Schieber“), der zuvor mit einem handelsüblichen, röntgenamorphen Klebestreifen hinterklebt wird, dünn aufgestrichen. Eine besondere Blendenanordnung an der Guinier-Kamera ermöglicht die Abbildung von drei Guinier-Diagrammen auf einem Film. Durch Auftragen von α -Quarz als interner Standard, wird eine größere Genauigkeit bei der Ausmessung des Filmes erzielt. Der Probenhalter wird während der Messung im Röntgenstrahl bewegt, um eine gleichmäßige Reflexion der einzelnen Netzebenen und Vermeidung von Textureffekten zu gewährleisten.

7.3.2.1 Auswertung der Guinier-Aufnahmen

Die Guinier-Filme wurden mit Hilfe eines *Guinier-Viewers* der Firma NONIUS-DELFT vermessen. Die Ablesegenauigkeit betrug etwa 0,01 mm. Die Intensitäten wurden visuell abgeschätzt, wobei dem stärksten Reflex die Intensität 100 zugeordnet wurde. Die Korrektur der durch Filmlängenveränderung oder Ableseungenauigkeiten verfälschten Substanzreflexlagen gelingt in Anlehnung an den internen Standard α -Quarz mit dem Rechenprogramm *SOS 1* [61]. Falls eine Indizierung der Reflexe möglich ist, können mit dem Programm *SOS 2* [61] die Gitterkonstanten der untersuchten Substanz berechnet werden.

Ist die Struktur der untersuchten Substanz bereits bekannt, so können mit Hilfe des Programms *Lazy-Pulverix* [62] die Reflexintensitäten wie folgt berechnet werden:

$$I_C = PLG \cdot |F_C|^2 \cdot T \cdot A \cdot H \quad \text{Gl. 7.3}$$

PLG: Polarisations-, Lorentz- und Geometriefaktor T: Temperaturfaktor, A: Absorptionsfaktor, H: Flächenhäufigkeitsfaktor, F_C : berechnete Strukturamplitude

Das Programm *GINA* [63] erzeugt schließlich die einer Guinieraufnahme entsprechende Graphik als HPGL-Datei anhand der *LAZY*-Ausgabe. Durch Vergleich der berechneten, auf 1000 normierten Intensitäten in der Simulation mit den auf den Filmen beobachteten Intensitäten werden die meisten bereits bekannten Substanzen identifiziert.

7.4 Charakterisierung von Einkristallen

Ein Kristall muss gewisse Voraussetzungen erfüllen, um für die röntgenographische Untersuchung geeignet zu sein. So sollte der Kristall eine Kantenlänge zwischen 0,03–0,3 mm besitzen, um Absorptions- und Extinktionseffekte möglichst klein zu halten, gut ausgebildete Flächen aufweisen, einen möglichst isometrischen Habitus besitzen und frei von Aufwachsungen und anhaftenden Satelliten sein. Dabei muss es sich zusätzlich noch um einen Einkristall handeln. Mehrere miteinander verwachsene Individuen sind für röntgenographische Untersuchungen ungeeignet. Eine Vorauswahl des zu untersuchenden Kristalls kann unter einem Polarisationsmikroskop getroffen werden, in dessen polarisiertem Licht bei transparenten Kristallen eine Verzwillingung an der unterschiedlichen Brechung des Lichtes durch die Einzelindividuen zu erkennen ist.

In einem Markröhrchen aus LINDEMANN-Glas mit der Wandstärke vom 0,02 mm wurden die ausgewählten Kristalle mittels *Schwenk- und Schichtaufnahmen* auf einer *Weißbergkamera* ($\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung mit $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) auf ihre Güte hin untersucht. Die Bestimmung der Gitterkonstanten mit Hilfe von DE JONG-BOUMAN-Aufnahmen

dienten zur Kontrolle, ob es sich bei dem ausgesuchten Kristall um die gewünschte Zielverbindung handelte.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine kompletten Filmsätze der Einkristalle auf der Weißenbergkamera aufgenommen. In allen Fällen war die optische Vorauswahl unter dem Polarisationsmikroskop erfolgreich und führte zu Kristallen, die nach weiterer Prüfung („*Peak Hunting*“ mit dem IPDS) auf dem *Vierkreisdiffraktometer* oder *Flächendetektor* vermessen werden konnten.

7.4.1 Intensitätsmessungen mit Vierkreisdiffraktometer und Flächendetektor

Für die Intensitätsmessung der gebeugten Röntgenstrahlung standen zwei verschiedene Gerätetypen, das *Vierkreisdiffraktometer AED-2* (Fa. Siemens) und ein Flächendetektor *IPDS* (Imaging Plate Diffraction System, Fa. Stoe), zur Verfügung.

Bei der Messung mit dem Vierkreisdiffraktometer (MoK $\bar{\alpha}$, Graphitmonochromator) wird jeder Reflex einzeln angefahren. Das Gerät besitzt Eulergeometrie mit einem horizontalen ω -Kreis und einem orthogonal dazu stehenden χ -Kreis, in dessen Innenseite der Goniometerkopfschlitten bewegt werden kann. Der Goniometerkopf lässt sich um seine eigene Achse, den ϕ -Kreis, drehen. Nach Zentrierung des Kristalls im Mittelpunkt der drei Drehachsen wird durch rechnergesteuerte Variation der drei Kreiswinkel jede Netzebene in Reflexionsstellung gebracht, wobei die Registrierung der Intensität schließlich über ein Zählrohr in Abhängigkeit vom θ -Kreis, der koaxial zum ω -Kreis angeordnet ist, erfolgt. Nach Bestimmung der Orientierungsmatrix, welche die Informationen bezüglich der reziproken Elementarzelle und der Orientierung des Kristalls im Raum enthält, werden die Rohdaten der einzelnen Reflexe nach einem festgelegten Abtastmodus ($\theta/2\theta$ -scans) aufgenommen. Zur Überprüfung der Streukraft des Kristalls werden in bestimmten zeitlichen Abständen standardmäßig starke Kontrollreflexe gemessen. Nach erfolgter Rohdatensammlung erfolgt eine Datenreduktion mit *Lorentz-* und *Polarisationskorrektur*. Die Datensammlung, Zellverfeinerung und Daten-Reduktion erfolgten dabei mit dem Softwarepaket STADI4.

Im Unterschied zur Zählrohrtechnik des *Vierkreisdiffraktometers* nutzt das IPDS eine röntgenempfindliche Bildplatte zur Messung der Beugungsintensitäten aus. Die verwendete Strahlung ist ebenfalls monochromatische MoK $\bar{\alpha}$ -Strahlung (Graphitmonochromator). Bei der Messung werden für eine bestimmte Winkelstellung Drehbewegungen um 1° auf der zum Röntgenstrahl vertikal ausgerichteten Drehachse durchgeführt und alle Reflexe in dieser Winkelstellung registriert. Auf der Bildplatte werden die Intensitätsinformationen in einer mit Eu^{2+} dotierten Schicht aus BaFCl latent in Farbzentren gespeichert. Mit einem speziellen Lesekopf werden die Daten ausgelesen und auf einen Rechner übertragen. Nach Löschen der Farbzentren steht die Platte wieder für Aufnahmen bei anderen Winkelstellungen zur Verfügung. Die Sammlung, Aufbereitung und Ausgabe der Daten erfolgt

hierbei mit dem Softwarepaket *Stoe-IPDS*.

Für die Vermessung eines Kristalls auf einem der beiden Geräte müssen verschiedene Überlegungen angestellt werden. So empfiehlt es sich, besonders kleine und intensitätsschwache Kristalle auf dem Flächendetektor zu vermessen, da dessen Empfindlichkeit im Vergleich zum *Vierkreisdiffraktometer* höher ist. Weiterhin ist das Gerät aufgrund der kürzeren Messzeit für das Vermessen von Kristallen mit großen Elementarzellen von Vorteil. Nachteilig wirkt sich beim *IPDS* der beschränkte Beugungswinkelbereich auf 60° in 2θ aus. Deshalb ist für Kristalle mit sehr kleinen Elementarzellen, oder Verbindungen, bei denen Hochwinkelreflexe einen großen Anteil zur Strukturinformation beisteuern, eine Messung am *Vierkreisdiffraktometer* vorteilhafter.

7.4.2 Kristallstrukturbestimmung und Verfeinerung

Geht man von der Vorstellung aus, dass die Elektronen in Gestalt einer kontinuierlichen räumlichen Dichtefunktion $\rho(x,y,z)$ über das ganze Volumen der Elementarzelle verteilt sind, dann lässt sich die Elektronendichte als FOURIER-Reihe mit den Strukturamplituden F_{hkl} als Koeffizienten auffassen, die mit Kenntnis von Phase und Amplitude berechnet werden kann. Die Strukturamplituden F_{hkl} werden durch Summation allen Atome in der Elementarzelle gewonnen, wobei die Atomformfaktoren f_j deren Elektronenzahl und räumliche Ausdehnung berücksichtigt. Der Ausdruck für die FOURIER-Reihe ist in Gl. 7.4 und für die Strukturamplitude in Gl. 7.5 wiedergegeben.

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} \cdot e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad \text{Gl. 7.4}$$

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \cdot e^{2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)} \quad \text{Gl. 7.5}$$

ρ : Elektronendichtefunktion über den gesamten Kristallraum [\AA^{-3}], V : Volumen [\AA^3], hkl : MILLER'sche Indizes, x, y, z : Lageparameter des Atoms, F_{hkl} : Strukturamplitude, f_j : Atomformfaktor

Das zentrale Problem der Strukturlösung besteht darin, dass bei den die Information enthaltenden Strukturfaktoren nur die Beträge gemessen werden können. Die Phaseninformation, also das Vorzeichen der Strukturamplitude, ist zunächst unbekannt. Wird in der FOURIER-Reihe (Gl. 7.4) der unzugängliche absolute Strukturfaktor F_{hkl} durch $|F_{hkl}|^2 \sim I_{hkl}$ ersetzt, erhält man die sog. PATTERSON-Funktion, die in Gl. 7.6 wiedergegeben ist und keine Phaseninformation mehr besitzt.

$$P(u,v,w) = \frac{1}{V^2} \sum_{h,k,l} |F_{hkl}|^2 \cos^2(hu + kv + lw) \quad \text{Gl. 7.6}$$

$P(u,v,w)$: PATTERSON-Funktion, $|F_{hkl}|^2$: Produkt zweier Strukturamplituden

Voraussetzung für die Durchführung einer Differenzfouriersynthese ist sie Kenntnis zumindest einiger Startpunktlagen. Im Falle der Verfeinerung einer Struktur, deren Isotypie schon bekannt ist, lassen sich deren Atomlagen als Startwerte einsetzen. Für die Aufstellung eines bislang unbekanntes Strukturmodells lassen sich die Startpunktlagen im wesentlichen auf zwei Arten gewinnen. Bei der *Patterson-Methode* [64] werden nach Gl. 7.6 interatomare Abstandsvektoren erhalten, aus denen sich unter Berücksichtigung der Raumgruppensymmetrie Startpunktlagen ableiten lassen. Diese Methode eignet sich vor allem für Strukturen, in denen nur wenige Schweratome enthalten sind. Haben alle Atome ähnliche Atomformfaktoren, sind die *Direkten Methoden* [65] von Vorteil. Diese bedienen sich der Zusammenhänge zwischen Intensitäten innerhalb von Reflexgruppen und ihren Phasen. Über Permutationszyklen kann die Phaseninformation mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit abgeleitet und so auf mögliche Startlagen rückgeschlossen werden. Beide Methoden sind im Strukturlösungsprogramm SHELXS-86 [66] enthalten.

Die erhaltenen Startpunktlagen dienen dem Programm SHELXL-93 [67] dazu, nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate weitere Atomlagen genauer zu bestimmen. Dieses erste Modell liefert ein mögliches Strukturmodell mit den dazugehörigen $|F|_{\text{cal}}$ und ρ_{cal} . Aus den gemessenen $|F|_{\text{obs}}$ und den erhaltenen neuen ρ_{cal} wird eine neue Dichtefunktion berechnet. Durch anschließende Differenzbildung zwischen den beobachteten F_o - und berechneten F_c -Werten können mögliche Positionen weiterer Atome erhalten werden. Ein Erfolg hängt allerdings stark davon ab, ob ein hinreichend gutes Modell verwendet wurde. Ein Maß für die Güte einer Strukturverfeinerung ist unter anderem der Vergleich von gemessenen Struktur Faktoren F_o und den berechneten Struktur Faktoren F_c . Die Differenz sollte möglichst klein sein und wird im sog. R-Wert (Gl. 7.7) ausgedrückt, der anhand des Standardabweichungsquadrats der gemessenen Reflexe zusätzlich gewichtet werden kann (wR_2 ; Gl. 7.8).

$$R = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad \text{Gl. 7.7}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}} \quad \text{Gl. 7.8}$$

$$\text{mit } w = \frac{1}{[\sigma^2(F_o^2) + (AP)^2 + BP^2]} \quad \text{und} \quad P = \frac{F_o^2 + 2F_c^2}{3}$$

F_o : beobachtete Strukturamplitude; F_c : berechnete Strukturamplitude; w : Wichtungsfaktor; F_o : beobachtete Strukturamplitude; F_c : berechnete Strukturamplitude; A, B : Wichtungskoeffizienten, $\sigma^2(F_o^2)$: Standardabweichung

Ein anderer Gütefaktor ist der „*Goof*“-Wert („goodness of fit“; vgl. Gl. 7.9). Hierbei geht auch der Grad der Überbestimmung der verfeinerten Parameter (Atomlage, Schwingungstensoren, Extinktionsberücksichtigung etc.) ein. Der *Goof*-Wert sollte bei einem „richtigen“ Strukturmodell und genügend großem Zahlenverhältnis von Reflex und Parameter (> 10) Werte um 1 annehmen.

$$\text{Goof} = \sqrt{\frac{\sum_{\text{hkl}} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(n-p)}} \quad \text{Gl. 7.9}$$

w: Wichtungsfaktor; F_o : beobachtete Strukturamplitude; F_c : berechnete Strukturamplitude; n: Anzahl der Reflexe; p: Anzahl der Parameter

Da niedrige R-Werte zwar eine grundsätzliche Aussage zur Güte einer Kristallstrukturanalyse erlauben, aber keine eindeutigen Qualitätskriterien sind, müssen zusätzlich noch andere Gesichtspunkte zur Beurteilung herangezogen werden. So wird die Plausibilität eines Modells zuallererst durch Übereinstimmung mit den Ergebnissen quantitativer Analysen, z.B. durch nasschemische Analyse oder EDX-Untersuchungen, gestützt. Weiterhin spielen sinnvolle interatomare Abstände, Winkel, Koordinationszahlen, plausible isotrope bzw. anisotrope Temperaturfaktoren, niedrige Korrelationen zwischen unabhängigen Parametern während der Verfeinerung und geringe Restelektronendichten eine wichtige Rolle für die Beurteilung der Güte des Modells.

Am Ende einer Strukturverfeinerung werden oftmals noch Extinktionseffekte berücksichtigt. Besonders bei sehr starken Reflexen und bei niedrigen Beugungswinkeln stellt man häufig eine systematische Abweichung von beobachteten und berechneten Strukturfaktoren fest. Durch den Extinktionskoeffizienten können diese Abweichungen korrigiert werden. Dieser ist im Programm SHELXL-93 [67] nach Gl. 7.10 definiert.

$$p_{\text{ex}} = \left[\frac{1 + 0,001 \cdot p_{\text{ex}} \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3}{\sin^2 \theta} \right]^{1/4} \quad \text{Gl. 7.10}$$

p_{ex} : Extinktionskoeffizient; F_c : berechneter Strukturfaktor; λ : Wellenlänge [Å]; θ : Beugungswinkel [°]

7.4.3 Absorptionskorrektur der gemessenen Intensitäten

Durchdringt ein Röntgenstrahl Materie, so wird dessen Intensität durch verschiedene Absorptionsphänomene geschwächt (vgl.).

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad \text{Gl. 7.11}$$

I_0 : Intensität des Röntgenstrahls vor Eintritt in die Materie; I: Intensität des Röntgenstrahls nach Durchdringen der Wegstrecke x; μ : linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]; x: Wegstrecke, die der Röntgenstrahl durchläuft [mm]

Solche Absorptionseffekte wachsen etwa mit der vierten Potenz der Ordnungszahl der beteiligten Atome und der dritten Potenz der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung an und verfälschen die Intensität der gemessenen Röntgenstrahlung. So kann das Strukturmodell fehlerhafte Schwingungstensoren der Atome oder Atompositionen aufweisen. Bei Substanzen mit Schweratombeteiligung, also mit hohen linearen Absorptionskoeffizienten aber auch bei stark anisotropen Kristallformen wie Plättchen und Nadeln, ist daher eine Absorptionskorrektur der gemessenen Intensitäten notwendig. Dafür stehen einerseits sehr genaue, aber aufwendige numerische Methoden, andererseits die weitverbreiteten und weniger aufwendigen semiempirischen bzw. empirischen Verfahren zur Verfügung.

Ein in den meisten Softwarepaketen zur Datensammlung und -aufbereitung automatisiertes empirisches Verfahren ist die Methode des „ ψ -scans“ [68]. Sie nutzt einige starke Reflexe, die nahe bei $\chi = 90^\circ$ vermessen wurden, und berechnet daraus ein dreidimensionales Absorptionsprofil und eine Transmissionskurve für die ψ -Scan-Reflexe, welche die Grundlage für die Korrektur aller vermessenen Reflexe darstellt.

Das Computerprogramm HABITUS [69] vereint numerische und empirische Verfahren. Im Programmverlauf wird über die Änderungen von Flächenabständen, -formen und -indizes das ψ -scan-Profil geglättet. Die Variation der Kristallbeschreibung wird so lange vom Programm fortgesetzt, bis ein akzeptables Ergebnis erhalten wird. Die mit den Indizierungen optimierte Kristallform ist dann die Grundlage für eine nachfolgende Absorptionskorrektur. Neben der ψ -scan-Methode lässt sich die Kristallgestalt über symmetrieäquivalente Reflexe approximieren. Ein Vorgehen nach dieser Methode ist dann von Vorteil, wenn sich keine genügend große Anzahl starker ψ -scan-Reflexe findet.

8 Thermodynamische Daten

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird durch kritischen Vergleich von experimentellen Ergebnissen mit den Aussagen thermodynamischer Modellrechnungen ein besseres Verständnis der bestimmenden heterogenen und homogenen Gleichgewichte sowohl bei chemischen Transportexperimenten mit Cobaltphosphiden und -phosphaten wie auch bei isothermen Temperversuchen im System Cobalt/Phosphor/Sauerstoff angestrebt.

Grundlage für die Modellrechnungen ist ein in sich konsistenter Satz an thermodynamischen Daten, der in diesem Kapitel zusammengestellt wird (Tabelle 8-4). Die benötigten Werte wurden, soweit vorhanden, aus den entsprechenden Tabellenwerken entnommen [70, 71, 72, 73, 74].

Für die unter den experimentellen Bedingungen gasförmigen Stoffe konnten die Literaturwerte weitgehend unverändert übernommen werden. In einigen Fällen war allerdings zur Vermeidung von Widersprüchen eine Überarbeitung der thermodynamischen Daten der in den Modellrechnungen berücksichtigten Gasteilchen notwendig. Das gilt besonders für die Cobaltiodide [75]. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Partialdruck- bzw. Gleichgewichtsmessungen der Literatur durch Modellrechnungen mit den neu ausgewerteten Daten möglichst gut wiedergegeben werden konnten (*Methode des zweiten Hauptsatzes*). Alternativ zu dieser Art der Auswertung von Gesamtdruckmessungen steht die *Methode des dritten Hauptsatzes*, die unter Zugrundelegen von Entropiewerten vergleichbarer Verbindungen in der Regel zu Bildungsenthalpien führt, die gut mit den entsprechenden Werten ähnlicher Verbindungen vergleichbar sind. Sie hat allerdings den Nachteil, dass die experimentell gemessenen Gesamtdrucke mit den daraus abgeleiteten thermodynamischen Daten nur ungenau wiedergegeben werden können.

Bei der *Methode des zweiten Hauptsatzes* kann jedoch durch die Art der Auswertung (Extrapolation über einen sehr großen Bereich ohne Messpunkte) ein kleiner Fehler in der Geradensteigung zu großen Abweichungen im Achsenabschnitt und somit zu großen Unsicherheiten in der Entropiebestimmung führen. Daher sind die mit der Methode des zweiten Hauptsatzes bestimmten Daten auch nur nach kritischer Sichtung und Vergleich mit Daten ähnlicher Verbindungen anzuwenden. So wurden auch die Daten der Cobaltphosphide, die in einigen Literaturstellen [70, 71, 76] angegeben sind, unter dem o.g. Kriterium entweder unverändert übernommen (CoP) oder leicht modifiziert (Co₂P, CoP₃). Zu den wasserfreien Cobaltphosphaten, mit Ausnahme von Co₂P₂O₇ [77, 78], befinden sich in der Literatur keine Daten. Daher wurden Überlegungen angestellt, über die entsprechenden, in Tabellenwerken angegebenen Daten von Alkali- und Erdalkalimetallphosphaten bzw. -sulfaten eine Abschätzung der thermodynamischen Daten der Cobaltverbindungen zu erzielen (s. Abschnitt 8.4).

8.1 Phosphor enthaltende Gasteilchen

Im Unterschied zu uneinheitlichen Literaturangaben beziehen sich alle hier benutzten thermodynamischen Daten auf $\Delta_B H^\circ_{298}(\text{P, rot}) = 0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Qualität der verwendeten Daten ist allerdings sehr unterschiedlich.

Die Daten für $\text{P}_{2,\text{g}}$, $\text{P}_{4,\text{g}}$ und $\text{P}_4\text{O}_{10,\text{g}}$ sind Tabellenwerken entnommen [72, 87]. Diese Daten sind experimentell über einen sehr weiten Temperaturbereich gut abgesichert. Extreme Unsicherheiten ergeben sich aber bezüglich der Bildungsenthalpie von $\text{P}_4\text{O}_{6,\text{g}}$. So schwanken die in der Literatur angegebenen Werte für $\Delta_B H^\circ_{298}(\text{P}_4\text{O}_{6,\text{g}})$ zwischen $-380 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ [72] und $-512 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ [87]. Dieser Bereich konnte von GLAUM und WALTER-PETER [78] bereits auf ca. $450 \pm 10 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ eingeschränkt werden. Im Falle von PO_g und $\text{PO}_{2,\text{g}}$ stehen zwar tabellierte Daten zur Verfügung, diese sind aber von zweifelhafter Güte. GERK [79] gelang es nicht, mit ihnen eine gesicherte Berechnung der Gleichgewichtspartialdrücke bei vorgegebenem P/O-Verhältnis, Temperatur und Ampullenvolumen bei den Betrachtungen zum chemischen Transport von Magnesium- und Mangandiphosphat mit Iod durchzuführen. Daher soll $\text{P}_4\text{O}_{6,\text{g}}$ bei den nachfolgenden Betrachtungen immer stellvertretend stehen für die Summe der thermodynamischen Charakteristika weiterer reduzierter Phosphoroxide, welche sich entsprechend dem zu erwartenden Gemisch ergeben. Die Phosphoriodide $\text{PI}_{3,\text{g}}$ und $\text{P}_2\text{I}_{4,\text{g}}$ sind zwar im Bereich der Raumtemperatur sehr gut untersucht [80, 81, 82], nicht aber unter Bedingungen, die bei chemischen Transportexperimenten vorliegen. Dazu existieren keine Untersuchungen über die Gasphasengleichgewichte im System Phosphor/Iod. Durch Umrechnung der Daten von Standardtemperatur auf Experimenttemperaturen um ca. 900°C ergeben sich daher zwangsläufig Unsicherheiten bezüglich der Partialdrücke dieser Teilchen.

8.2 Cobaltiodide

Bei früheren Untersuchungen zum chemischen Transport von Cobaltmonophosphid mit Iod [6] zeigte sich, dass die Löslichkeit von CoI_2 in der Gasphase während der Transportexperimente erheblich höher sein muss, als in den Modellrechnungen unter Verwendung der Originaldaten von KRABBES und OPPERMANN [83] errechnet wurde. Deshalb wurden die Originaldruckmessungen von [83] nach der Methode des zweiten Hauptsatzes neu ausgewertet¹. Diese modifizierten thermodynamischen Daten sind in Tabelle 8-4 angegeben. Bei dieser Auswertung wurde besonders darauf geachtet, dass der in [83]

¹ Die Grundlage bildeten die in [83] angegebenen Polynome für die jeweiligen Partialdrücke (für eine ausführliche Betrachtung siehe [6]).

gemessene Gesamtdruck von $\text{CoI}_{2,\text{g}}$ und $\text{CoI}_{4,\text{g}}$ über einem Bodenkörper von Cobalt und $\text{CoI}_{2,1}$ in den Modellrechnungen sehr genau wiedergegeben wird.

Als weiteres Cobaltiodid ist noch $\text{CoI}_{3,\text{g}}$ zu erwähnen. Da sich aber mit den in [83] abgeschätzten thermodynamischen Daten für dieses Gasteilchen ein Partialdruckverhältnis von $P(\text{CoI}_3)/P(\text{CoI}_2) \approx 10^{-4} - 10^{-5}$ ergibt, wurde dieses Gasteilchen aufgrund seiner marginalen Bedeutung in den Modellrechnungen nicht berücksichtigt, aus Gründen der Vollständigkeit aber in Tabelle 8-4 aufgenommen.

8.3 Cobaltphosphide

Die thermodynamischen Daten der Cobaltphosphide sind in [73] über einen sehr weiten Temperaturbereich angegeben, differieren aber zu den Angaben in [71] und [76]. MYERS bestimmte in [76] die Bildungsenthalpie und Entropie von CoP_s durch Auswertung der gemessenen Dissoziationsdrücke über einem Bodenkörper von Cobaltmonophosphid (Gl. 8.1) in Kombination mit thermodynamischen Daten von BILTZ und HEIMBRECHT [84] (*Dritter Hauptsatz*).



Da diese von MYERS gemessenen Zersetzungsdrücke durch Rechnungen mit CVTRANS sehr gut wiedergegeben werden können, wurden die Daten von CoP_s aus [76] unverändert übernommen, zumal bei Untersuchungen zum chemischen Transport des Monophosphids mit diesen Daten sehr gute Übereinstimmungen zwischen den Experimenten und Modellrechnungen erzielt wurden [75].

Auch für das Dicobaltmonophosphid findet man bei MYERS die entsprechenden thermodynamischen Daten, wobei die Bildungsenthalpie des Co_2P_s unverändert aus der Arbeit von WEIBKE und SCHRAG [85] übernommen wurde. Mittels kalorimetrischer Messung der Bildungswärme aus den Elementen ermittelten die Autoren die Standardbildungsenthalpie des Metallphosphids zu $\Delta_{\text{B}}H_{298} = -41,8 \pm 3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.¹ Allerdings führt dieser im Vergleich zum Mono- und Triphosphid sehr niedrige Wert dazu, dass Co_2P bei orientierenden Modellrechnungen zum chemischen Transport im System Co/P/O/I als Gleichgewichtsbodenkörper in Quelle und Senke berechnet wird, d.h. als thermodynamisch stabilste Phase wird die Bildung von Co_2P_s gegenüber den anderen Phosphiden bevorzugt. Da das Dicobaltphosphid bei den Experimenten unter den gewählten Transportbedingungen nicht als kondensierte Phase auftrat, wurde für die Bildungsenthalpie des

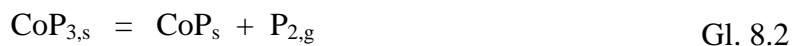
¹ Diese Art der Messung ist naturgemäß mit einem großen Fehler behaftet.

Co_2P_s ein um $2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ höherer Wert für die thermodynamischen Rechnungen verwendet.¹

Bei früheren, orientierenden Versuchen zum chemischen Transport von CoP_3 mit Iod [6] zeigte sich keine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Experimenten und Rechnungen, wenn man die Bildungsenthalpie von $\text{CoP}_{3,s}$ aus [76] unverändert übernahm. Dies könnte daran liegen, dass bei der Auswertung der Messungen der Dissoziationsdrücke in Effusionszellen nach der *Methode des dritten Hauptsatzes* die von MYERS benutzte Entropie von $S^\circ_{298} = 15,6 \text{ cal}$ aus [84] als zu niedrig angesehen wird². Mit den Entropieinkrementen für Co_s und $\text{P}_{s,\text{rot}}$ aus [73] und [72] ergibt sich für die Standardentropie von $\text{CoP}_{3,s}$ ein viel höherer Wert ($S^\circ_{298} \approx 23,5 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Auch konnten die Druckmessungen von MYERS unter Verwendung der Originaldaten für CoP_3 mit Modellrechnungen nur ungenau wiedergegeben werden. Orientiert an den Originaldruckmessungen aus [76] wurde daher eine rein graphische Auswertung nach der *Methode des zweiten Hauptsatzes* vorgenommen.

Es erfolgt zunächst eine graphische Auftragung der Messwerte ($\lg p/p_0$ gegen $1/T$), wodurch man eine Gerade erhält, aus der man durch lineare Regression letztendlich aus der Geradensteigung die Bildungsenthalpie und aus dem Achsenabschnitt die Entropie bei der mittleren Messtemperatur erhält.

Die Zersetzung von $\text{CoP}_{3,s}$ kann man nach Gl. 8.2 formulieren:



Für dieses heterogene Gleichgewicht ergibt sich folgender Zusammenhang nach Gl. 8.3 (vgl. Abschnitt 2.2):

$$\lg K_p = \lg p = -\frac{\Delta_R H^\circ}{2,303 \cdot R \cdot T} + \frac{\Delta_R S^\circ}{2,303 \cdot R} \quad \text{Gl. 8.3}$$

$$R = 1,987 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \quad 2,303 \cdot \ln = \lg$$

Mit den experimentell bestimmten Zersetzungsdrücken der Messreihen aus [76], ergibt sich durch lineare Regression folgendes, in der Originalarbeit nicht berechnete, Polynom:

¹ Der benutzte Wert von $-39,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ liegt innerhalb der von WEIBKE und SCHRAG bestimmten Fehlergrenze für die Bildungsenthalpie von Co_2P_s .

² Auf Grundlage dieses Entropiewertes bestimmte MYERS eine Bildungsenthalpie von $\Delta_B H_{298}(\text{CoP}_{3,s}) = -49,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

$$\log p = \frac{14163}{T} + 10,037 \quad \text{Gl. 8.4}$$

Mit Gl. 8.4 berechnet man für die mittlere Messtemperatur $\bar{T} = 997,5$ K eine Reaktion-enthalpie von $\Delta_R H = 64,811$ kcal/FU und eine Reaktionsentropie von $\Delta_R S = 45,929$ cal·FU⁻¹·K⁻¹

$$\Delta_R H_{997,5} = \Delta_B H_{997,5}(\text{CoP}_s) + \Delta_B H_{997,5}(\text{P}_{2,g}) - \Delta_B H_{997,5}(\text{CoP}_{3,s}) \quad \text{Gl. 8.5}$$

$$\Delta_R S_{997,5} = S^\circ_{997,5}(\text{CoP}_s) + S^\circ_{997,5}(\text{P}_{2,g}) - S^\circ_{997,5}(\text{CoP}_{3,s}) \quad \text{Gl. 8.6}$$

Nach Umrechnung der thermodynamischen Werte (vgl. Tabelle 8-4) für die Verbindungen CoP_s und P_{2,g} auf mittlere Messtemperatur und Einsetzen in Gl. 8.5 und Gl. 8.6, erhält man die Standardbildungsenthalpie und –entropie für das Triphosphid bei $\bar{T} = 997,5$ K.

$$\begin{aligned} \Delta_B H_{997,5}(\text{CoP}_{3,s}) &= \Delta_B H_{997,5}(\text{CoP}_s) + \Delta_B H_{997,5}(\text{P}_{2,g}) - \Delta_R H_{997,5} \\ &= (-19,54 + 48,60 - 64,81) \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1} = -35,75 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S^\circ_{997,5}(\text{CoP}_{3,s}) &= S^\circ_{997,5}(\text{CoP}_s) + S^\circ_{997,5}(\text{P}_{2,g}) - \Delta_R S_{997,5} \\ &= (25,07 + 62,22 - 45,93) \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 41,36 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Daraus ergeben sich nach Umrechnung auf Standardtemperatur folgende Werte:

$$\Delta_B H_{298}(\text{CoP}_3) = -51,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1} \quad S^\circ_{298}(\text{CoP}_3) = 14,3 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

In Abb. 8-1 sind die von MYERS gemessenen Drücke den mittels thermodynamischen Rechnungen ermittelten Werten gegenübergestellt. Mit diesen Daten lassen sich die von Myers experimentell bestimmten Zersetzungsdrücke von CoP₃ gemäß Gl. 8.2 über den gesamten Temperaturbereich mit Modellrechnungen sehr genau wiedergeben.

In Abb. 8-2 ist der Phosphor-Koexistenzdruck gegen die Zusammensetzung des Bodenkörpers CoP_n auf Grundlage der überarbeiteten thermodynamischen Daten von CoP_{3,s} und Co₂P_s bei 800°C dargestellt. Mit steigendem Phosphorgehalt des Bodenkörpers wächst auch der Koexistenzdruck des Phosphors, während sich die Lage des homogenen Gleichgewichtes Gl. 8.7, wie erwartet, mit steigendem Gesamtdruck immer weiter zugunsten von p(P_{4,g}) verschiebt.



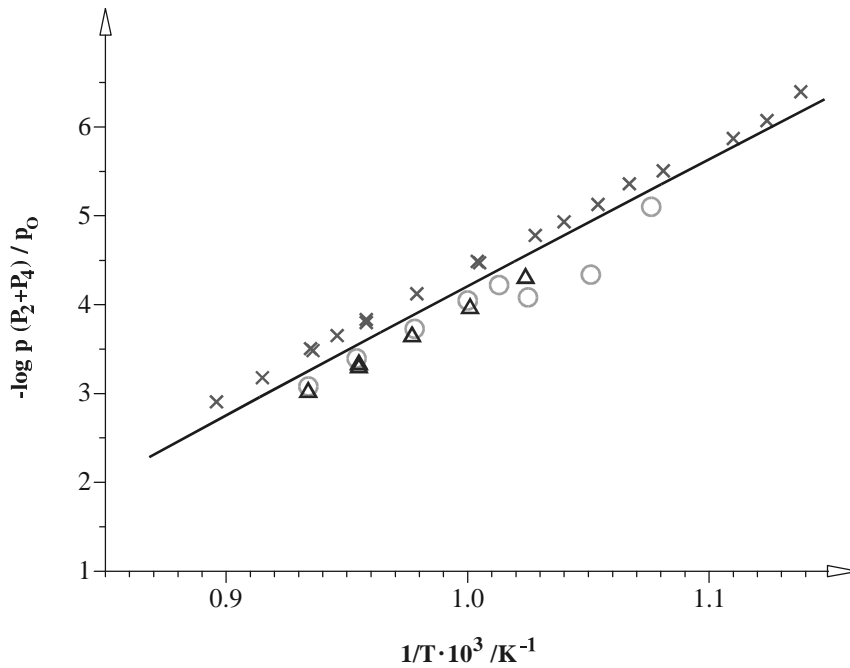


Abb. 8-1 Experimentell bestimmten Phosphor-Dampfdrücke für die Dissoziation von CoP_3 nach Gl. 8.2 in Abhängigkeit von der Temperatur (verschiedene Messreihen von MYERS [76]: \times und Δ). Gegenüberstellung der berechneten Dissoziationsdrücke aus CVTRANS auf Grundlage der überarbeiteten thermodynamischen Daten von CoP_3 (durchgezogene Linie).

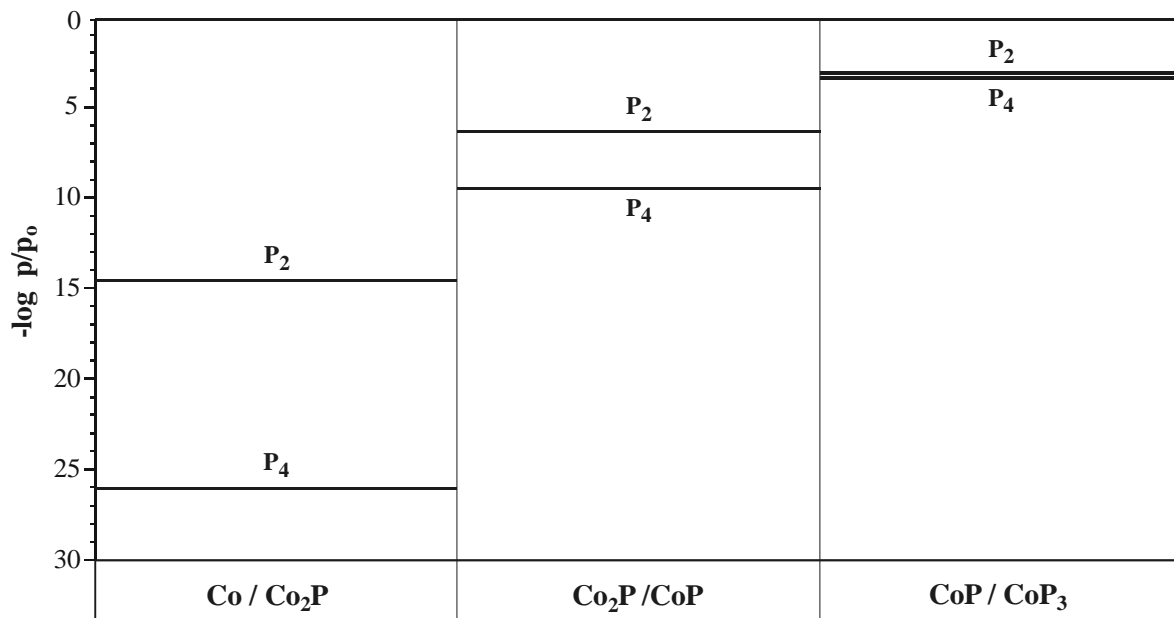


Abb. 8-2 Berechnete Koexistenzdrücke von $\text{P}_{2,g}$ und $\text{P}_{4,g}$ über einem Bodenkörper $\text{Co}/\text{Co}_2\text{P}$ auf Grundlage der überarbeiteten thermodynamischen Daten von CoP_3 , $\text{Co}_2\text{P}/\text{CoP}$ und CoP/CoP_3 bei $T = 800^\circ\text{C}$.

8.4 Cobaltphosphate

Grundlage für die Abschätzung der Bildungsenthalpie der Phosphate ist die Überlegung, dass diese ternären Verbindungen nur dann gegen Zerfall in die entsprechenden binären Komponenten stabil sind, wenn ihre freie Bildungsenthalpie $\Delta_B G_T$ kleiner ist, als die Summe der freien Bildungsenthalpien $\Delta_R G_T$ der binären Verbindungen. Diese Summe entspricht also einer Mindeststabilität der Phosphate (freie Mindestbildungsenthalpie).

Für Festkörperreaktionen gilt nach KOPP-NEUMANN und DULONG-PETIT [86], dass sowohl die Reaktionsentropie $\Delta_R S_T$ wie auch $\Delta_R C_p(T)$ gegen Null geht. Nach der vereinfachten *Gibbs-Helmholtz-Gleichung* (Gl. 8.8) entspricht somit die freie Mindestbildungsenthalpie der Mindestbildungsenthalpie und näherungsweise der Reaktionsenthalpie für die Bildungsreaktion der ternären Verbindung aus den binären Komponenten:

$$\Delta_R G_T \approx \Delta_R H_T \quad (\text{für Feststoffreaktionen}) \quad \text{Gl. 8.8}$$

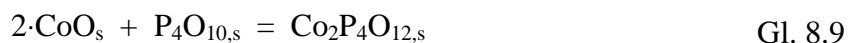
Darüber hinaus ergeben sich die Entropien und die Koeffizienten für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität von Phosphaten als Summe der Daten der entsprechenden binären Oxide.

Aus den binären Oxiden CoO_s und $\text{P}_4\text{O}_{10,s}$ wird die Mindeststabilität des Phosphats berechnet. Die Bildungsenthalpie ergibt sich aus der Mindeststabilität plus einem zusätzlichen Enthalpiewert, den man als Neutralisationswärme für die Reaktion des basischen Metalloxids mit dem sauren P_4O_{10} auffassen kann.

Bei der hier gewählten Vorgehensweise ergibt sich eine Unsicherheit von $\Delta_B H$ (Phosphat) nur durch die Abschätzung der Neutralisationswärme. Diese trägt aber im allgemeinen nur zu einem kleinen Teil (~10–20%) zur Bildungsenthalpie des Phosphats bei, so dass sich mögliche Fehler kaum auf den Schätzwert für $\Delta_B H$ (Phosphat) auswirken (vgl. Fehlerbetrachtung; Abschnitt 8.4.4).

8.4.1 Cobalttetrametaphosphat

Aus der Festkörperreaktion für die Bildung des Tetrametaphosphats aus den binären Oxiden CoO und P_4O_{10} ergibt sich nach Gl. 8.9 die Mindestbildungsenthalpie von $-833,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$:



$$\Delta_B H^\circ_{298} = 2\cdot(-57,1) + (-719,4) + \Delta_R H^\circ_{298} = -833,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1} + \Delta_R H^\circ_{298}$$

Für die Bildung des Sulfats aus den binären Ausgangskomponenten ergibt sich nach Gl. 8.10 mit der Bildungsenthalpie für CoSO_4 aus [74] die Reaktionsenthalpie von $-46,27 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.



$$\Delta_{\text{R}}H^{\circ}_{298} = (-212,0 + 57,1 + 108,63) \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1} = -46,27 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Die Neutralisationswärme für Gl. 8.9 kann nicht unmittelbar mit jener für Gl. 8.10 verglichen werden, da sich die Säurestärke von $\text{SO}_{3,s}$ und $\text{P}_4\text{O}_{10,g}$ unterscheiden. Daher werden als Bezugswerte die Bildungsenthalpien von Natriummetaphosphat und Natriumsulfat herangezogen, deren Bildungsenthalpien bekannt sind.¹

Zunächst erhält man nach Gl. 8.11 die Reaktionsenthalpie für die Bildung von Natriumsulfat aus den Oxiden:

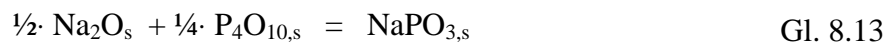


$$\Delta_{\text{R}}H^{\circ}_{298} = (-332,1 + 99,2 + 108,63) \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1} = -124,27 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Aus Gl. 8.10 und Gl. 8.11 ergibt sich durch Quotientenbildung nach Gl. 8.12 der Faktor 0,3723 für die unterschiedliche Basenstärke der Metalloxide von CoO_s und Na_2O_s :

$$\frac{\Delta_{\text{R}}H\{\text{CoSO}_4\}}{\Delta_{\text{R}}H\{\text{Na}_2\text{SO}_4\}} = \frac{-46,27 \cdot \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}}{-124,27 \cdot \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,3723 \quad \text{Gl. 8.12}$$

Für die Bildung des Natriummetaphosphats aus den binären Ausgangskomponenten errechnet sich nach Gl. 8.13 mit der Bildungsenthalpie für $\text{NaPO}_{3,s}$ aus [74] eine Reaktionsenthalpie von $-62,16 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. bei vierfachem Formelumsatz von $-248,62 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.



$$\Delta_{\text{R}}H^{\circ}_{298} = (-291,61 + \frac{1}{2} \cdot 99,21 + \frac{1}{4} \cdot 719,4) = -62,16 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Mit dem aus Gl. 8.12 errechneten Faktor ergibt sich nach Gl. 8.14 die Reaktionsenthalpie für die Bildung des Cobalttetrmetaphosphats aus den binären Oxiden (Gl. 8.9):

¹ Der Vergleich mit den entsprechenden Natriumphosphaten eignet sich für die Abschätzung der thermodynamischen Daten der Co-Phosphate besonders gut, da vom Natriummetaphosphat, wie auch vom Di- und Orthophosphat die Bildungsenthalpien bekannt sind [74].

$$\frac{\Delta_{\text{R}}H\{\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}\}}{4 \cdot \Delta_{\text{R}}H\{\text{NaPO}_3\}} = \frac{x \cdot \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}}{-248,62 \cdot \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,3723 \quad \text{Gl. 8.14}$$

$$\Delta_{\text{R}}H\{\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}\} = -92,56 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Mit dem errechneten Wert für die Mindeststabilität von $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ aus Gl. 8.9 und dieser Zusatzstabilisierung von $-92,56 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ergibt sich somit eine Bildungsenthalpie $\Delta_{\text{B}}H^\circ_{298} = -926 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

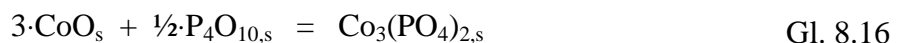
Zur Vorgehensweise der Abschätzung der Entropien und C_p -Funktionen der wasserfreien Übergangsmetallphosphate sollen hier S°_{298} und die Koeffizienten A, B und C zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität von $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12,s}$ nach Gl. 8.15 aus bekannten Daten für die binären Oxide CoO_s und $\text{P}_4\text{O}_{10,s}$, deren Daten in Tabelle 8-4 aufgeführt sind, hergeleitet werden. Die Daten für die weiteren Phosphate ergeben sich analog.

Mit der Näherung, dass sowohl $\Delta_{\text{R}}S$, als auch $\Delta_{\text{R}}C_p$ für Festkörperreaktionen Null sind [86], erhält man die Entropie und die Koeffizienten der C_p -Funktion entsprechend des stöchiometrischen Verhältnisses aus Gl. 8.9 additiv aus den Daten der entsprechenden binären Oxide CoO_s und $\text{P}_4\text{O}_{10,s}$ wobei die Temperaturabhängigkeit der molaren Wärmekapazität durch Gl. 8.15 näherungsweise gegeben ist. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Tabelle 8-4 zusammengefasst.

$$C_p = A + B \cdot T + \frac{C}{T^2} \quad \text{Gl. 8.15}$$

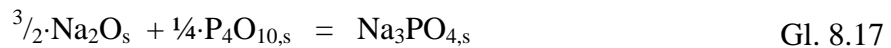
8.4.2 Cobaltorthophosphat

Für die Bildung des $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_{2,s}$ aus den festen, binären Komponenten ergibt sich nach Gl. 8.16 eine Mindeststabilität von $-531,0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$:



$$\Delta_{\text{B}}H^\circ_{298} = 3 \cdot (-57,1) + \frac{1}{2} \cdot (-719,4) + \Delta_{\text{R}}H^\circ_{298} = -531,0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} + \Delta_{\text{R}}H^\circ_{298}$$

Für die Bildung des Natriumorthophosphats aus den binären Ausgangskomponenten erhält man mit der Bildungsenthalpie für $\text{Na}_3\text{PO}_4,s$ aus [74] die Reaktionsenthalpie nach Gl. 8.17 zu $-129,49 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. bei doppeltem Formelumsatz zu $-258,97 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.



$$\Delta_{\text{R}}\text{H}^{\circ}_{298} = (-458,15 + 3/2 \cdot 99,21 + 1/4 \cdot 719,4) = -129,49 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Nach Gl. 8.18 ergibt sich mit dem in Gl. 8.12 errechneten Faktor von 0,3723 für das Verhältnis der Basenstärken von Na_2O_s und CoO_s für die Feststoffreaktion (Gl. 8.16) folgende Reaktionsenthalpie:

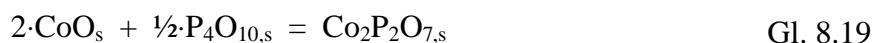
$$\frac{\Delta_{\text{R}}\text{H}\{\text{Co}_3(\text{PO}_4)_{2,s}\}}{2 \cdot \Delta_{\text{R}}\text{H}\{\text{Na}_3\text{PO}_{4,s}\}} = \frac{x \cdot \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}}{-258,97 \cdot \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,3723 \quad \text{Gl. 8.18}$$

$$\Delta_{\text{R}}\text{H}\{\text{Co}_3(\text{PO}_4)_{2,s}\} = -96,41 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Daraus resultiert für $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_{2,s}$ eine Bildungsenthalpie von $-627 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Werte für $\Delta_{\text{R}}\text{S}$ und die Koeffizienten A, B und C ergeben sich analog zur Vorgehensweise beim Tetrametaphosphat aus dem stöchiometrischen Verhältnis nach Gl. 8.16 additiv aus den Daten der binären Oxide. Die Ergebnisse dieser Abschätzung sind in Tabelle 8-4 zusammengefasst.

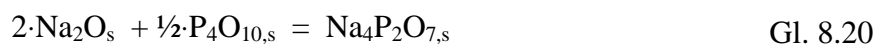
8.4.3 Cobaltdiphosphat

Für die Bildung des $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_{7,s}$ aus den festen, binären Komponenten resultiert aus Gl. 8.19 eine Mindeststabilität von $-473,9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$:



$$\Delta_{\text{B}}\text{H}^{\circ}_{298} = 2 \cdot (-57,1) + \frac{1}{2} \cdot (-719,4) + \Delta_{\text{R}}\text{H}^{\circ}_{298} = -473,9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} + \Delta_{\text{R}}\text{H}^{\circ}_{298}$$

Für die Bildung des Natriumdiphosphats aus den binären Ausgangskomponenten erhält man nach Gl. 8.20 mit der Bildungsenthalpie für $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_{7,s}$ aus [74] eine Reaktionsenthalpie von $-198,69 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.



$$\Delta_{\text{R}}\text{H}^{\circ}_{298} = (-756,81 + 2 \cdot 99,21 + 1/2 \cdot 719,4) = -198,69 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

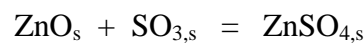
Mit dem in Gl. 8.12 errechneten Faktor von 0,3723 für das Verhältnis der Basenstärken von Na_2O_s und CoO_s ergibt sich für die Feststoffreaktion nach Gl. 8.19 folgende Reaktionsenthalpie (Gl. 8.21):

$$\frac{\Delta_{\text{R}}\text{H}\{\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_{7,\text{s}}\}}{\Delta_{\text{R}}\text{H}\{\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_{7,\text{s}}\}} = \frac{x \cdot \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}}{-198,69 \cdot \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,3723 \quad \text{Gl. 8.21}$$

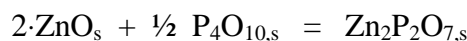
$$\Delta_{\text{R}}\text{H}\{\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_{7,\text{s}}\} = -73,97 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Daraus resultiert für $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_{7,\text{s}}$ eine Bildungsenthalpie von $-549 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Werte für $\Delta_{\text{R}}\text{S}$ und die Koeffizienten A, B und C ergeben sich analog zur Vorgehensweise beim Tetrametaphosphat additiv aus den Daten der binären Oxide (vgl. Gl. 8.19). Die Ergebnisse dieser Abschätzung sind in Tabelle 8-4 zusammengefasst.

Eine weitere Möglichkeit zur Abschätzung der Bildungsenthalpie der Cobaltphosphate ist der Vergleich der Neutralisationswärmern von zweiwertigen Metallsulfaten mit den entsprechenden Phosphaten, für welche die Bildungsenthalpien bestimmt sind. Dies soll hier kurz am Beispiel von $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_{7,\text{s}}$ durchgeführt werden. Als Vergleichssystem werden Zinksulfat bzw. -diphosphat herangezogen. Für beide Verbindungen sind die Bildungsenthalpien bekannt [87, 88].



$$\Delta_{\text{R}}\text{H} = (-233,9 + 83,2 + 108,63) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = 42,07 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_{\text{R}}\text{H} = (-602,8 + 2 \cdot 83,2 + \frac{1}{2} \cdot 719,38) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = 76,71 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Die Neutralisationswärmern werden nun ins Verhältnis gesetzt und das Ergebnis aus Gl. 8.22 als Umrechnungsfaktor benutzt.

$$\frac{\Delta_{\text{R}}\text{H}\{\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_{7,\text{s}}\}}{\Delta_{\text{R}}\text{H}\{\text{ZnSO}_4\}} \approx \frac{\Delta_{\text{R}}\text{H}\{\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_{7,\text{s}}\}}{\Delta_{\text{R}}\text{H}\{\text{CoSO}_4\}} \approx 1,82 \quad \text{Gl. 8.22}$$

Für Cobaltdiphosphat ergibt sich dann neben der Mindestenthalpie aus Gl. 8.19 von $-473,9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ eine Zusatzstabilisierung von:

$$\Delta_{\text{R}}\text{H} \text{ Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \approx 1,82 \Delta_{\text{R}}\text{H} \text{ CoSO}_4 \approx 1,82 \cdot (-46,3) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 84,3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Der so abgeschätzte Wert von $-558 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ stimmt gut mit der nach der vorherigen Methode erhaltenen Bildungsenthalpie überein. Die Genauigkeit der so abgeschätzten Bildungsenthalpien liegt bei etwa $\pm 10 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

8.4.4 Fehlerbetrachtung der abgeschätzten thermodynamischen Daten

Um eine genauere Aussage über die Güte der abgeschätzten Daten der wasserfreien Cobaltphosphate machen zu können, wird im folgenden eine Betrachtung der möglichen Fehler unternommen. Es sei darauf hingewiesen, dass mögliche Fehler in den Bildungsenthalpien der eingesetzten binären Oxide CoO_s und $\text{P}_4\text{O}_{10,s}$ hierbei nicht berücksichtigt werden.

Tabelle 8-1 Relativer Anteil der Reaktionsenthalpie der Cobaltphosphate an der Bildungsenthalpie

	$\Delta_B H / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_R H / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	relativer Anteil / %
$\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	-926	-92,6	10,0
$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$	-548	-74,0	13,5
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	-627	-96,4	15,4

Nach Tabelle 8-1 zeigt sich, dass der Anteil der Reaktionsenthalpie nur 10–20 % der Bildungsenthalpie beträgt, so dass mögliche Fehler in der Abschätzung der Reaktionsenthalpien kaum Einfluss auf die abgeschätzten Werte der Bildungsenthalpien der Phosphate haben.

Bei einer Betrachtung der auf ein Mol Cobaltoxid normierten Neutralisationswärmen (norm. $\Delta_R H_{298}$) der Phosphate, erkennt man ein Ansteigen der Zusatzstabilisierung vom Orthophosphat (norm. $\Delta_R H_{298} = -32,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) über Diphosphat (norm. $\Delta_R H_{298} = -37,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) zum Tetrametaphosphat (norm. $\Delta_R H_{298} = -46,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Eine steigende Absättigung des Cobaltoxids mit P_4O_{10} führt hierbei zu einer immer stärker werdenden Stabilisierung.

Bei der Simulation der Koexistenzen, die bei isothermen Temperexperimenten im Phasendreieck Co/P/O (vgl. Kapitel 10) gefunden wurden, stellte sich heraus, dass die Cobaltphosphate alle etwas stabiler sein müssen, als durch rein rechnerische Abschätzung erhalten:

$$\begin{aligned}\Delta_B H_{298(\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2)} &= -629,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1} \\ \Delta_B H_{298(\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7)} &= -561,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1} \\ \Delta_B H_{298(\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12})} &= -959,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Mit diesen Bildungsenthalpien erhält man eine vollständige Übereinstimmung zwischen Temperexperimenten und entsprechenden Modellrechnungen. Zur Verdeutlichung der relativen Stabilitäten (vgl. Tabelle 8-2) der einzelnen Phosphate zueinander eignet sich eine graphische Darstellung der auf die Mole Oxid (CoO und P_4O_{10}) normierten Bildungsenthalpien gegen den Molenbruch $X(\text{PO}_{2,5})$.

Tabelle 8-2 Normierte Bildungsenthalpien und Molenbrüche $X(\text{PO}_{2,5})$ der Cobaltphosphate

Kondensierte Phase	Zusammensetzung	$\Delta_{\text{B}}H_{298}$ /kcal·mol ⁻¹	norm. $\Delta_{\text{B}}H_{298}$ ^{a)} /kcal·mol ⁻¹	Molenbruch $X(\text{PO}_{2,5})$
CoO	–	–57,1	–57,1	0
Co ₃ (PO ₄) ₂	3CoO + 2PO _{2,5} = Co ₃ (PO ₄) ₂	–629,8	–125,96	2/5 = 0,40
Co ₂ P ₂ O ₇	2CoO + 2PO _{2,5} = Co ₂ P ₂ O ₇	–561,8	–140,45	2/4 = 0,50
Co ₂ P ₄ O ₁₂	2CoO + 4PO _{2,5} = Co ₂ P ₄ O ₁₂	–959,8	–159,97	4/6 = 0,67
CoP ₄ O ₁₁	CoO + 4PO _{2,5} = CoP ₄ O ₁₁	–	–	4/5 = 0,80
P ₄ O ₁₀	4PO _{2,5} = P ₄ O ₁₀	–719,38	–179,85	1

$$\text{a) } \text{norm. } \Delta_{\text{B}}H_{298} = \frac{\Delta_{\text{B}}H_{298}}{\{n(\text{CoO}) + n(\text{PO}_{2,5})\}}$$

Durch diese Art der Auftragung (vgl. Abb. 8-3) sind die jeweiligen Minimal- und Maximalstabilitäten der Phosphate graphisch leicht zugänglich¹. Die Mindeststabilitäten, die sich als Summe der binären Oxide entsprechend der Stöchiometrien der Bildungsreaktionen ergeben (vgl. Gl. 8.9, Gl. 8.16 und Gl. 8.19), entsprechen den Werten entlang des quasibinären Schnitts CoO–PO_{2,5} (gepunktete Linie). Die Absenkung der Phosphate unterhalb dieser Linie entspricht der Neutralisationswärme.

Die minimalen Bildungsenthalpien ergeben sich durch die Schnittpunkte der direkten Verbindungslinien zwischen der jeweils phosphorärmeren und phosphorreicherer Nachbarphase mit der relativen Zusammensetzung (Molenbruch von PO_{2,5}). Die größte Stabilität eines Phosphats ist gegeben durch die Extrapolation der Verbindungslinie zwischen den beiden phosphorärmeren (oder -reicherer Nachbarphasen) auf dessen Molenbruch $X(\text{PO}_{2,5})$:

Die Gerade mit den Randphasen CoO und Co₂P₂O₇ schneidet bei 123 kcal·mol⁻¹ den Molenbruch $X(\text{PO}_{2,5}) = 0,4$. So muss z.B. Co₃(PO₄)₂ stabiler sein als $5 \cdot (-123 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) = -615 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, um nach Gl. 8.23 als thermodynamisch stabile Phase neben den Nachbarphasen CoO und Co₂P₂O₇ auftreten zu können:



¹ Korrekter wäre eine Auftragung der freien Enthalpie gegen den Molenbruch $X(\text{PO}_{2,5})$. Darauf wurde verzichtet, da nach der Kopp-Neumannschen Regel von $\Delta_{\text{R}}G$ der Phosphate immer der gleiche Entropieanteil abgezogen werden müsste. Bei dieser Art der Auftragung handelt es sich also lediglich um eine Parallelverschiebung der abgebildeten Funktion.

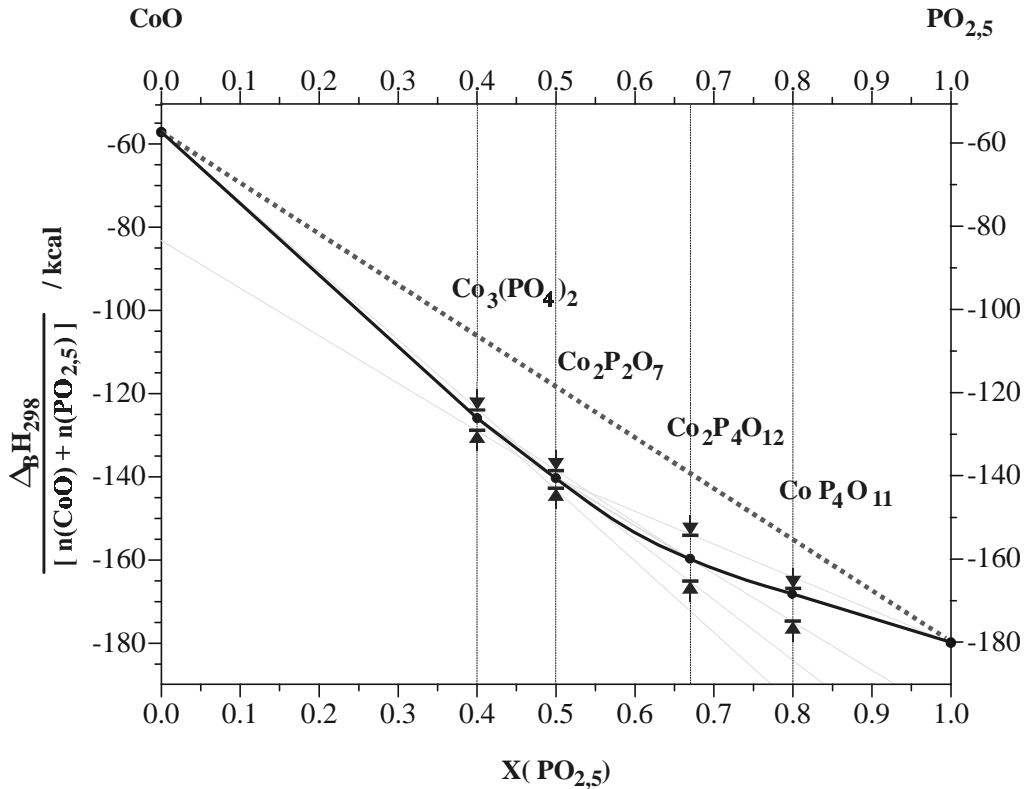
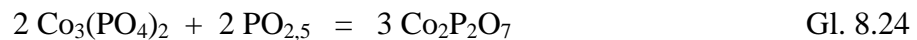


Abb. 8-3 Durch Temperexperimente abgesicherte normierte Bildungsenthalpien der Cobaltphosphate bei 298 K als Funktion des Anteils an Phosphoroxid $X(\text{PO}_{2,5})$

Da neben dem Orthophosphat kein phosphorärmerer Nachbar existiert, ist dessen maximale Stabilität gegeben durch die Extrapolation der Verbindungslinie zwischen $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ und Diphosphat auf $X(\text{PO}_{2,5}) = 0,4$. Die Maximalstabilität des Orthophosphats beträgt somit $5 \cdot (-129 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) = -645 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, damit nach Gl. 8.24 $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ als thermodynamisch stabile Phase existent bleibt:



Auf diese Weise kann man auch die thermodynamische Stabilität des Ultraphosphats $\text{CoP}_4\text{O}_{11}$ eingrenzen. Die kleinstmögliche $\Delta_B H_{298}$ ergibt sich durch den Enthalpiewert auf der Verbindungslinie $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ – $\text{PO}_{2,5}$ beim Molenbruch $X(\text{PO}_{2,5}) = 0,8$. Dieser Wert entspricht einer Bildungsenthalpie von $5 \cdot (-168 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) = -840 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die maximale Stabilität des Ultraphosphats ist gegeben durch Extrapolation der Verbindungslinie $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ – $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ auf $X(\text{PO}_{2,5}) = 0,8$.

Würde der Stabilitätswert von $\Delta_B H_{298}(\text{CoP}_4\text{O}_{11}) = 5 \cdot (-175 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) = -875 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ unterschritten, so wäre das Tetrametaphosphat als thermodynamisch stabile Phase nicht existent. Eine Gesamtübersicht über die graphisch ermittelten Mindest- und Maximalstabilitäten der Cobaltphosphate enthält Tabelle 8-3.

Tabelle 8-3 Aufstellung der Minimal- und Maximalwerte der Bildungsenthalpien der Cobaltphosphate

Cobalt- phosphat	Molenbruch $X(\text{PO}_{2,5})$	norm. $\Delta_{\text{B}}H_{298}(\text{min.})$ /kcal·mol ⁻¹	$\Delta_{\text{B}}H_{298}(\text{min.})$ /kcal·mol ⁻¹	norm. $\Delta_{\text{B}}H_{298}(\text{max.})$ /kcal·mol ⁻¹	$\Delta_{\text{B}}H_{298}(\text{max.})$ /kcal·mol ⁻¹
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	$2/5 = 0,40$	-123	-615	-129	-645
$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$2/4 = 0,50$	-139	-556	-143	-572
$\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$4/6 = 0,67$	-153	-918	-164	-984
$\text{CoP}_4\text{O}_{11}$	$4/5 = 0,80$	-155	-775	-168	-840

Man erkennt, dass die rein rechnerisch bestimmten Stabilitäten der Cobaltphosphate (vgl. Tabelle 8-1) weit innerhalb des in Tabelle 8-3 angegebenen Variationsbereiches liegen, somit ist die Modifizierung der Werte zur Anpassung an die Temperexperimente nicht zuletzt aufgrund der geringen Abänderung durchaus vertretbar.

In Tabelle 8-4 sind alle in den Modellrechnungen verwendeten thermodynamischen Daten zusammengefasst.

Tabelle 8-4 Zusammenstellung der verwendeten thermodynamischen Daten

Formel	$\Delta_B H_{298}^\circ$ /kcal·mol ⁻¹	S_{298}° /cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	A ^{a)} /cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	B ^{a)} /cal·mol ⁻¹ ·K ⁻²	C ^{a)} /cal·K·mol ⁻¹	D ^{a)} /cal·mol ⁻¹ ·K ⁻⁴	Literatur
Co _s	0,00	7,18	4,74	4,00	–	–	[87]
CoO _s	-57,1	12,65	11,54	2,04	0,4	–	[72]
Co ₃ O _{4,s}	-216,3	24,5	30,84	17,08	-5,72	–	[87]
CoSO _{4,s}	-212,0	27,1	30,09	9,91	–	–	[70]
Na ₂ O _s	-99,21	17,95	13,26	16,78	-0,989	-7,299	[74]
NaPO _{3,s}	-291,61	22,83	12,65	27,50	–	–	[74]
Na ₃ PO _{4,s}	-458,15	41,54	36,68	–	–	–	[74]
Na ₄ P ₂ O _{7,s}	-756,81	64,60	57,629	–	–	–	[74]
SO _{3,s}	-108,63	12,5	–	–	–	–	[72]
Co ₃ (PO ₄) _{2,s}	-629,8	65,29	52,516	44,93	-2,512	–	diese Arbeit
Co ₂ P ₂ O _{7,s}	-561,1	52,64	40,976	42,89	-2,912	–	diese Arbeit
Co ₂ P ₄ O _{12,s}	-959,6	79,98	58,872	81,70	-6,624	–	diese Arbeit
CoI _{2,s}	-21,20	36,60	15,80	7,70	–	–	[87]
CoI _{2,l}	-12,84	43,648	25,29	-3,396	-0,148	4,86	[6]
CoI _{2,g}	34,536	87,074	14,312 ^{b)}	0,799 ^{b)}	0,029 ^{b)}	–	[6]
Co ₂ I _{4,g}	20,859	135,396	31,093 ^{c)}	0,899 ^{c)}	0,054 ^{c)}	–	[6]
CoI _{3,g}	38,00	94,00	18,94 ^{d)}	0,60 ^{d)}	–	–	[83]
CoP _s	-28,10	10,5	11,00	2,10	-0,36	–	[71, 76]
Co ₂ P _s	-39,8	16,0	16,3	5,9	-0,54	–	[76]
CoP _{3,s}	-51,5	14,3	21,7	1,4	-0,27	–	diese Arbeit
I _g	25,52	43,18	4,874	0,096	0,067	–	[87]
I _{2,g}	14,919	62,277	8,94	0,136	-0,148	–	[87]
H _{2,g}	0,00	31,21	6,52	0,78	0,12	–	[87]
HI _g	6,30	49,35	6,29	1,42	0,22	–	[87]
H ₂ O _g	-57,795	45,106	7,169	2,56	0,08	–	[71]
O _{2,g}	0,00	49,005	7,16	1,00	-0,40	–	[87]
P _{s(rot)}	0,00	5,45	4,051	3,559	–	–	[87]
PI _{3,g}	5,50	88,34	19,7699	0,1269	-0,9495	-0,0406	[80, 81]
P ₂ I _{4,g}	-1,50	115,0	30,20	1,33	–	–	[82]
PO _g	-2,9	53,22	6,806	2,7189	0,0322	-0,9267	[71]
PO _{2,g}	-71,0	60,6	10,517	4,4428	-1,647	-1,594	[71]
P ₄ O _{6,g}	-440,0	82,60	40,699	22,778	-10,969	–	[78]
P ₄ O _{10,g}	-677,4	96,5	46,841	47,5350	-12,735	-19,549	[71]
P ₄ O _{10,s}	-719,38	54,68	35,792	77,62	-7,424	–	[74]
P _{2,g}	42,68	52,11	8,675	0,1910	-0,994	–	[87]
P _{4,g}	30,77	66,89	19,562	0,162	-3,213	–	[87]
PH _{3,g}	1,3	50,24	9,11	2,86	-1,71	–	[87]
ZnO _s	-83,20	10,40	11,71	1,22	-2,18	–	[87]
ZnSO _{4,s}	-233,9	30,60	21,90	18,20	–	–	[87]
Zn ₂ P ₂ O _{7,s}	-602,8	–	–	–	–	–	[88]

a) $C_p(T) = A + B \cdot 10^{-3} \cdot T + C \cdot 10^5 \cdot T^{-2} + D \cdot 10^{-6} \cdot T^3$ b) Übernommen von FeI_{2,g} [87]c) Übernommen von Fe₂I_{4,g} [87]d) Übernommen von FeI_{3,g} [87]

9 Chemischer Transport der Cobaltphosphide CoP_3 und Co_2P mit Iod

9.1 Einleitung

Der chemische Transport als Methode zur Reinigung, Kristallisation und thermodynamischer Charakterisierung von Übergangsmetallphosphiden wird seit einigen Jahren in unserer Arbeitsgruppe eingehend untersucht. Hierin spiegelt sich auch das Interesse an den physikalischen und technischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse wider. Die Methode des chemischen Transports eröffnet dabei nicht nur einen sehr guten Zugang zu wohlkristallisierten Proben, sondern ermöglicht auch die Kristallisation metastabiler Verbindungen, wie am Beispiel des CoP_2 gezeigt wurde [6].¹ Eine Vielzahl von Untersuchungen an Übergangsmetallphosphiden mit einem kritischen Vergleich der experimentellen Beobachtungen mit den Ergebnissen thermodynamischer Modellrechnungen gestatten ein detailliertes chemisches Verständnis der transportbestimmenden Gleichgewichte und somit eine gezielte Auswahl der günstigsten Bedingungen für den Transport von Phosphiden und verwandten Verbindungen wie Silicide, Boride oder Arsenide.

In den meisten Fällen ist ein Transport der Phosphide mit Iod möglich. Um einen ausreichenden Transporteffekt zu erzielen, sind im allgemeinen vergleichsweise hohe Iodeinwaagen ($C(\text{I}_2) > 5 \text{ mg cm}^{-3}$) notwendig. In Abhängigkeit von der thermodynamischen Stabilität von Phosphid und flüchtigem Metalliodid kann eine Wanderung im Temperaturgradienten über exotherme (z.B. VP [89], MnP [90], Cu_3P [91]) oder endotherme (CrP [90], CuP_2 [91], CoP [92]) Reaktionen erfolgen. Unter den Versuchsbedingungen können $\text{I}_{2,\text{g}}$, I_{g} , HI_{g} oder $\text{PI}_{3,\text{g}}$ als effektive Transportmittel auftreten.² Erfahrungsgemäß sind Transportexperimente direkt nach der in-situ-Herstellung der Phosphide aus Metall und Phosphor mit Iod als Mineralisator („Eintopfverfahren“) weniger effektiv und die Transportraten sind nicht so gut reproduzierbar, wie bei solchen Experimenten, denen eine Vorreinigung des Phosphids vorausgegangen ist. Durch diese Vorreinigung werden ein nicht reproduzierbarer Feuchtigkeitsgehalt ebenso verhindert,³

¹ Isothermes Tempern von CoP und CoP_3 (äquimolar) mit Iod führt nur in Ausnahmefällen zur Bildung von CoP_2 . Einphasig entsteht das metastabile Diphosphid durch Abscheidung aus einer übersättigten Gasphase, die man durch Anlegen eines großen Temperaturgradienten ($\Delta T = 200^\circ\text{C}$) erhält.

² Aufgrund der Vielzahl der untersuchten Systeme sei hier nur eine kleine Auswahl genannt. Für eine vollständige Auflistung vgl. [93].

³ Feuchtigkeits Spuren, die durch die Einwaagen von Phosphor und Iod eingeschleppt werden (Bildung hygroskopischer Phosphoriodide), reagieren mit dem Phosphid zu Phosphaten unter Freisetzung von $\text{H}_{2,\text{g}}$. Dieser vermindert zum einen die Konzentration des Transportmittels Iod durch die Bildung von HI_{g} , zum anderen stellt HI_{g} ein weniger effektives Transportmittel dar. Auch Spuren von Sauerstoff wirken sich durch die irreversible Bildung von Phosphoroxiden negativ auf den Transport aus.

wie die Anwesenheit von Spuren von Sauerstoff, der an der Oberfläche des eingesetzten Metalls anhaften kann.

Zum chemischen Transport von Cobaltmonophosphid mit Iod liegen umfassende Untersuchungen vor [75]. Ein besonders interessanter Aspekt bei der Wanderung von CoP im Temperaturgefälle ist das Auftreten von $\text{CoI}_{2,1}$ als weiterer kondensierter Phase, welche sich durch Reaktion des Monophosphids mit dem Transportmittel Iod bildet. Anhand dieser Untersuchungen ist eine Verknüpfung der thermodynamischen Stabilität von CoP mit den Daten der Cobaltiodide und somit eine Überprüfung der verwendeten Daten möglich [6].

Mit dem Erhalt eines in sich konsistenten Datensatzes, der den Transportmechanismus in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen simuliert, ist dessen Anwendung auf das phosphorreichere wie auch auf das metallreichere Gebiet des binären Systems Co/P nicht zuletzt zur Aufklärung der thermodynamischen Gleichgewichte im System Co/P/O (vgl. Kapitel 10) interessant. Orientierende thermodynamische Modellrechnungen zum chemischen Transport von CoP_3 mit Iod zeigen ein im Vergleich zum Monophosphid stark abweichendes Transportverhalten. Der Transporteffekt wird durch einen vergleichsweise hohen Phosphordampfdruck negativ beeinflusst.

Für die Wanderung von Co_2P , für dessen Komponenten man stark unterschiedliche Aktivitäten und deshalb nach [94] einen geringen Transporteffekt erwartet hätte, wird hingegen in Modellrechnungen ein unerwartet günstiges Transportverhalten vorhergesagt.¹

¹ Bis jetzt sind nur wenige Beispiele für die Wanderung metallreicher Phosphide im Temperaturgefälle bekannt. So lassen sich z.B. Mo_3P [20] und Fe_2P [95] zwar mit Quecksilberhalogeniden transportieren, beim Einsatz von Iod ergeben sich hingegen für einen chemischen Transport zu geringe Phosphordampfdrücke.

9.2 CT von CoP_3

9.2.1 Bisheriger Kenntnisstand

Orientierende Versuche zum chemischen Transport von CoP_3 mit Iod [96, 6] wurden in geschlossenen Quarzglasampullen ($q = 2,0 \text{ cm}^2$, $V = 20 \text{ cm}^3$) mit zwei unterschiedlichen Transportmitteldichten ($C(\text{I}_2) = 7,5$ bzw. $12,5 \text{ mg cm}^{-3}$) in Zweizonenöfen mit einem Temperaturgradienten von $\Delta T = 100^\circ\text{C}$ durchgeführt. Transportraten von $1,4 \text{ mg}^{-1} \leq \dot{m} \leq 4,0 \text{ mg}^{-1}$ wurden gefunden. Beim Vergleich mit dem chemischen Transport von CoP mit Iod fällt auf, dass der Transporteffekt beim Monophosphid größer ist als jener von CoP_3 [6]. So findet man beim CoP Transportraten von bis zu 8 mg^{-1} ($\bar{T} = 1000^\circ\text{C}$; $C(\text{I}_2) = 15 \text{ mg cm}^{-3}$), während beim Triphosphid eine Transportrate von maximal 4 mg^{-1} ($\bar{T} = 900^\circ\text{C}$, $C(\text{I}_2) = 12,5 \text{ mg cm}^{-3}$) erreicht wird.

Bei höheren Transporttemperaturen ($\bar{T} > 950^\circ\text{C}$) setzt eine vermehrte Zersetzung des Polyphosphids unter Freisetzung von Phosphor und Bildung des Monophosphids ein. Wählt man tiefe Temperaturen, so geht zum einen die Transportrate so stark zurück, dass kaum noch ein Transporteffekt beobachtbar ist, zum anderen setzt die Abscheidung des metastabilen Cobaltdiphosphids CoP_2 ein, dessen Bildung nach Gl. 9.2 durch thermodynamische Modellrechnungen nicht simuliert werden konnte.



Zwar konnte die Zersetzung von CoP_3 durch einen Überschuss an Phosphor, der das Zersetzungsgleichgewicht (vgl. Gl. 9.1) zugunsten des Polyphosphids verschiebt, zurückgedrängt werden, dennoch beschränkt sich der einphasige Transport des Triphosphids nach den orientierenden Versuchen aus [6] auf einen in Vergleich zum Monophosphid stark eingegrenzten Temperaturbereich ($900^\circ\text{C} \leq \bar{T} \leq 950^\circ\text{C}$). Für diesen Temperaturbereich simulieren thermodynamische Modellrechnungen unter Berücksichtigung eines entsprechenden Phosphorüberschusses in Übereinstimmung zu den experimentellen Beobachtungen einen einphasigen Transport von CoP_3 .

Des weiteren wurde bei orientierenden Versuchen beim Auftreten von Cobaltmonophosphid neben CoP_3 bei hohen Transporttemperaturen eine Wanderung des Triphosphids vor den Monophosphid beobachtet, während bei niedrigen mittleren Temperaturen CoP im ersten stationären Zustand und CoP_3 im zweiten stationären Zustand auf der Senkenseite abgeschieden wird.

9.2.2 Experimentelle Ergebnisse zur Verifizierung der Abscheidungsreihenfolge

Um den Temperaturbereich, in dem eine Änderung der Abscheidungsreihenfolge zwischen CoP_3 und CoP erfolgt, einzugrenzen, wurden weitere Transportexperimente auf der Transportwaage (vgl. Abschnitt 5.7) durchgeführt. Zur Bestimmung des Transporteffektes des Monophosphids neben CoP_3 wurde allen Transportexperimenten CoP als zusätzlicher Ausgangsbodenkörper zugesetzt.¹

Die Versuche erfolgten im Temperaturbereich zwischen $1000 \geq \bar{T} \geq 800^\circ\text{C}$ bei einer Temperaturdifferenz von $\Delta T = 100^\circ\text{C}$ in geschlossenen Quarzglasampullen ($V \approx 20 \text{ cm}^3$, $q = 2,01 \text{ cm}^2$). Als Ausgangsbodenkörper wurden jeweils CoP_3 (50 mg; 0,33 mmol), CoP (20 mg; 0,22 mmol) und das Transportmittel Iod (150 mg; 1,18 mmol) eingewogen. Die Iod-Menge entspricht einer Transportmitteldichte von $C(\text{I}_2) = 7,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Die Ampullen wurden zur Bestimmung der Abscheidungsreihenfolge zweimal bei gleicher Temperatur eingesetzt, wobei sie jeweils nach Aufnahme des Masse/Zeit-Protokolls (vollständiger Transport) für die zweite Messung im Transportofen umgedreht wurden. Die Experimente wurden daraufhin nach geringem Massentransport abgebrochen, um den Senkenbodenkörper (je nach Versuchsbedingungen: CoP_3 , CoP_2 oder CoP) nach dem Öffnen der Ampullen mittels Guinier-Aufnahmen (vgl. Abschnitt 5.5) zu identifizieren. Die Auswertung der Waagenprotokolle soll am Beispiel des Masse/Zeit-Diagramms von Versuch A3 (vgl. Abb. 9-1), welches stellvertretend für alle Messungen in dieser Versuchsreihe steht, näher erläutert werden. Nachdem die Abscheidungsreihenfolge mittels Guinier-Aufnahmen ermittelt wurde (s.o.), konnten im Masse/Zeit-Diagramm die linearen Bereiche mit unterschiedlichen Steigungen den Transportraten der Bodenkörper zugeordnet werden (vgl. Abschnitt 5.7.3). So wandert bei Versuch A3 zunächst CoP_2 , welches beim Vergleichsexperiment nach geringer Transportdauer als einzige kondensierte Phase im Senkenraum identifiziert wurde, gefolgt vom stationären Transport von CoP_3 (vgl. Abb. 9-1). Wie in Abb. 9-1, so existieren in allen aufgezeichneten Masse/Zeit-Diagrammen zur Verifizierung der Abscheidungsreihenfolge Bereiche, in denen die Massezunahme nicht linear ist. Dies kann zum einen durch eine Wanderung des Bodenkörpers innerhalb des Senkenraums, zum anderen durch einen nichtstationären Transport der Bodenkörper verursacht werden (vgl. Abschnitt 5.7.4). Auch eine Überlagerung beider Effekte ist denkbar, sodass der Genauigkeit der Auswertung vom Experiment her Grenzen gesetzt sind.

Die Ergebnisse dieser Auswertungen sind in Tabelle 9-1 zusammengefasst und in Abb. 9-2 graphisch dargestellt.

¹ Ohne Zusatz von CoP werden beim Transport von CoP_3 mit Iod je nach Reaktionsbedingungen zwischen 5% und 10 % des Ausgangsbodenkörpers als Monophosphid abgeschieden. Diese kleinen Massen lassen selbst auf der Transportwaage keine bzw. nur eine sehr ungenaue Bestimmung der Transportrate zu.

Tabelle 9-1 Transportrate und Abscheidungsreihenfolge in Abhängigkeit von \bar{T} .
 ABK: CoP_3 (0,33 mmol), CoP (0,22 mmol), $C(\text{I}_2) = 7,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\Delta T = 100^\circ\text{C}$.

Exp.	$T_2/^\circ\text{C}$	$T_1/^\circ\text{C}$	$\dot{m}_1^{\text{a)}}$ / $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$	$\dot{m}_2^{\text{a)}}$ / $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$	$\dot{m}_{1,\text{ber}}^{\text{b)}}$ / $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$	$\dot{m}_{2,\text{ber}}^{\text{b)}}$ / $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$
A1	800	700	0,6(2) (CoP_2) ^{c)}	0,1(4) (CoP_3)	0,03 (CoP)	0,02 (CoP_3)
A2	850	750	0,6(9) (CoP_2)	0,3(2) (CoP_3)	0,07 (CoP)	0,06 (CoP_3)
A3	900	800	1,3(1) (CoP_2)	0,5(1) (CoP_3)	0,14 (CoP)	0,20 (CoP_3)
A4	910	810	1,4(4) (CoP_2)	0,7(8) (CoP_3)	0,16 (CoP)	0,25 (CoP_3)
A5	920	820	1,8(9) (CoP_3)	0,6(3) (CoP)	0,31 (CoP_3)	0,19 (CoP)
A6	950	850	2,4(7) (CoP_3)	0,7(3) (CoP)	0,52 (CoP_3)	0,31 (CoP)
A7	1000	900	3,0(3) (CoP_3)	1,1(2) (CoP)	0,99 (CoP_3)	0,71 (CoP)
A8	1050	950	3,8(2) (CoP_3)	1,6(4) (CoP)	1,49 (CoP_3)	1,44 (CoP)

Zur Veranschaulichung der Änderung der Abscheidungsreihenfolge heben die grau unterlegten Felder den Transport des Bodenkörpers CoP_3 im ersten bzw. zweiten stationären Zustand hervor.

- a) normierte Transportraten des 1. und 2. stationären Transports der in Klammern angegebenen Phasen.
 b) berechnete Transportraten des 1. und 2. stationären Transports der in Klammern angegebenen Phasen.
 c) BK gemäß Guinieraufnahmen (vgl. Text).

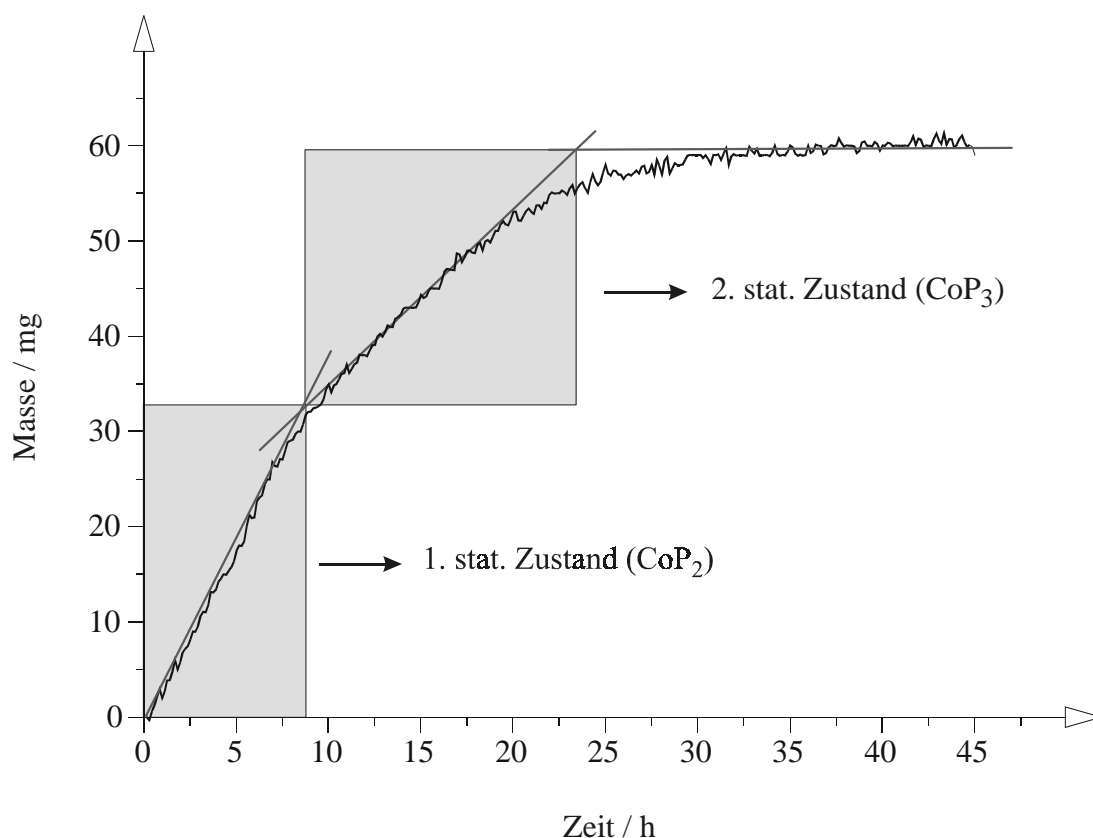


Abb. 9-1 CT von CoP_3 und CoP_2 mit Iod. Masse/Zeit-Diagramm des Versuchs A3 ($\bar{T} = 850^\circ\text{C}$).
 $n(\text{CoP}_3) = 0,33 \text{ mmol}$, $n(\text{CoP}) = 0,22 \text{ mmol}$, $C(\text{I}_2) = 7,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$, $V = 20 \text{ cm}^3$, $\Delta T = 100^\circ\text{C}$. 1. stationärer Zustand: Transport von CoP_2 ($\dot{m}(\text{CoP}_2)_{\text{exp}} = 1,3(1) \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$); 2. stationärer Zustand: Transport von CoP_3 ($\dot{m}(\text{CoP}_3)_{\text{exp}} = 0,5(1) \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$).

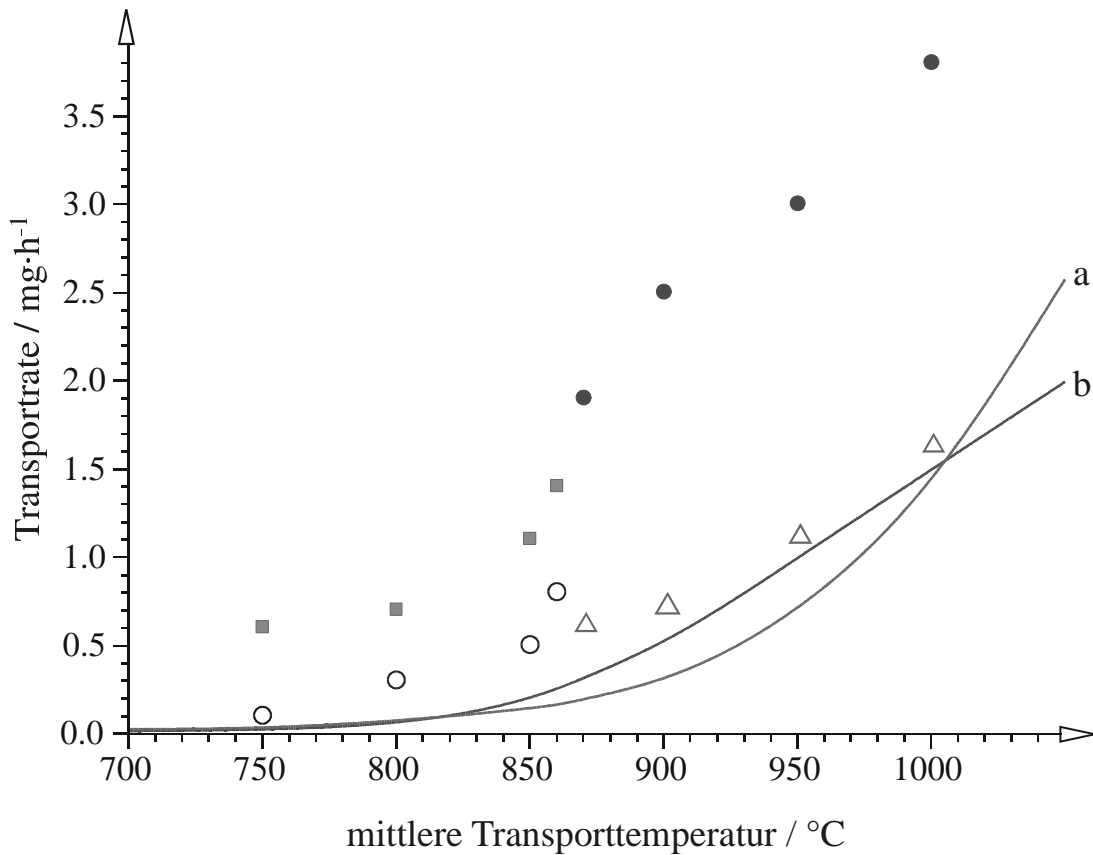


Abb. 9-2 Transportraten von CoP_3 , CoP_2 und CoP in Abhängigkeit von der mittleren Temperatur \bar{T} . $n(\text{CoP}_3) = 0,33 \text{ mmol}$, $n(\text{CoP}) = 0,22 \text{ mmol}$, $C(\text{I}_2) = 7,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$, $V = 20 \text{ cm}^3$, $\Delta T = 100^\circ\text{C}$, ●: $\dot{m}(\text{CoP}_3)_{\text{exp}}$ im ersten stationären Zustand, ○: $\dot{m}(\text{CoP}_3)_{\text{exp}}$ im zweiten stationären Zustand, ■: $\dot{m}(\text{CoP}_2)_{\text{exp}}$ im ersten stationären Zustand, Δ: $\dot{m}(\text{CoP})_{\text{exp}}$ im zweiten stationären Zustand. a: berechnete Transportraten $\dot{m}(\text{CoP})_{\text{ber}}$, b: berechnete Transportraten $\dot{m}(\text{CoP}_3)_{\text{ber}}$ (jeweils mit $n(\text{H}_2) = 0,1 \text{ mmol}$ (vgl. [80]).

Der Transport erfolgte stets im Sinne einer endothermen Reaktion von der heißeren zur kälteren Zone der Ampulle hin. Die durchgeführten Experimente belegen die Wanderung von CoP_3 im ersten stationären Zustand bei hohen mittleren Transporttemperaturen $\bar{T} > 860^\circ\text{C}$ (vgl. Exp. A5–A8). Der Transporteffekt steigt zu höheren Temperaturen kontinuierlich bis auf $\dot{m}(\text{CoP}_3)_{\text{max}} = 3,8 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$ bei $\bar{T} = 1000^\circ\text{C}$ ² an (vgl. Abb. 9-2, ●). Im zweiten stationären Zustand wandert das Monophosphid über die Gasphase mit einem etwas geringeren Transporteffekt ($\dot{m}(\text{CoP})_{\text{max}} = 1,6 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$ bei $\bar{T} = 1000^\circ\text{C}$; vgl. Abb. 9-2, Δ).

¹ Bei mittleren Temperaturen unter 870°C kommt es zum Transport von CoP_2 im ersten stationären Zustand. CoP_2 konnte als metastabile Phase nicht bei den Modellrechnungen berücksichtigt werden. Um Vollständigkeit zu gewährleisten, wurden jedoch die experimentell ermittelten Transportraten von CoP_2 in die Graphik mit aufgenommen (vgl. Abb. 9-2, ■).

² Mit einer Quellentemperatur von $T_2 = 1050^\circ\text{C}$ ist gleichzeitig die experimentelle Obergrenze erreicht, die durch die maximale Belastbarkeit der Transportöfen vorgegeben war.

Bei kleinen mittleren Transporttemperaturen $\bar{T} \leq 860^\circ\text{C}$ kommt es hingegen während des Transportgeschehens zunächst zur Abscheidung von metastabilem CoP_2 (s.u.) auf der Senkenseite (vgl. Abb. 9-2, ■), während CoP_3 erst im zweiten stationären Zustand transportiert wird (vgl. Exp. A1–A4 und Abb. 9-2, □). Der Transporteffekt von CoP_3 ist bei diesen Temperaturen sehr gering und bei $\bar{T} = 750^\circ\text{C}$ mit $\dot{m}(\text{CoP}_3)_{\min} = 0,2 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$ kaum noch messbar. Mit zunehmender mittlerer Transporttemperatur ist für alle abgeschiedenen Phasen ein wachsender Transporteffekt zu beobachten.

Die Metastabilität von CoP_2 wurde durch Temperexperimente in geschlossenen Quarzglasampullen mit Iod als Mineralisator ($C(\text{I}_2) = 0,5 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$) über einen Temperaturbereich von $600^\circ\text{C} \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$ verifiziert. Sowohl beim Einsatz eines Zweiphasengemenges bestehend aus CoP und CoP_3 als auch ausgehend von CoP_2 als Ausgangsbodenkörper, erhält man nach dem Tempern ($\sim 10 \text{ d}$) immer das Zweiphasengemenge. Demnach tritt das Cobaltdiphosphid im untersuchten Temperaturbereich nie als thermodynamisch stabile Phase auf.

9.2.3 Experimentelle Ergebnisse bei Variation der Transportmittelkonzentration

Der Einfluss der Transportmittelkonzentration auf die Transportrate wurde auch auf der Transportwaage untersucht, um eventuelle Abweichungen vom stationären Zustand anhand der aufgenommenen Masse-Zeit-Protokolle beobachten zu können. Zu Beginn und besonders am Ende der Bodenkörperwanderung ist die Massezunahme meist nicht linear (vgl. Abschnitt 5.7.4). Diese nichtlinearen Abschnitte im Masse-Zeit-Verlauf wurden bei der Berechnung der Steigung nicht berücksichtigt. Dadurch wird eine genauere Bestimmung der Transportrate möglich. Die Experimente wurden in geschlossenen Quarzglasampullen mit vortransportiertem CoP_3 ($n = 0,46\text{--}0,72 \text{ mmol}$) und Iod ($C(\text{I}_2) = 2,5\text{--}15,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$) als Ausgangsbodenkörper durchgeführt. Da die bisher durchgeführten Experimente unter Variation der Transporttemperatur gezeigt haben, dass die Transportraten von CoP_3 bei niedrigen mittleren Transporttemperaturen sehr gering sind, zu höheren Temperaturen aber eine Zersetzung der Triphosphids nach Gl. 9.1 erfolgt (vgl. [6]), wurde diese Versuchsreihe bei $\bar{T} = 900^\circ\text{C}$ durchgeführt. Bei dieser mittleren Temperatur ist zum einen der Transporteffekt ausreichend groß, zum anderen findet auch ohne zusätzliche Phosphorzugabe nur eine unwesentliche Zersetzung des CoP_3 statt. Nur bei sehr hohen Iod-Einwaagen ($C(\text{I}_2) \geq 12,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$) konnte CoP als zusätzlicher Bodenkörper auf der Senkenseite nachgewiesen werden. Die Guinier-Filme der Versuche A9, A10, A15 und A16 (vgl. Tabelle 9-2) zeigten neben den charakteristischen Reflexen des CoP_3 nur die intensivsten Reflexe des Monophosphids, dessen Anteil am Gesamtbodenkörper demnach auf 5% bis 10% geschätzt wird (vgl. Abschnitt 7.3.2).

Von Interesse war weiterhin der Einfluss der Konvektion auf die Wanderungsgeschwindigkeit von CoP_3 . Dazu wurde mit unterschiedlichen Ampullenquerschnitten ($q = 2,01$ (Exp. A9–A15) bzw. $1,13 \text{ cm}^2$ (Exp. A16–A20), vgl. Tabelle 9-2) gearbeitet. Die Temperaturdifferenz zwischen Senken- und Quellenraum lag bei 100°C . Alle ermittelten

Transportraten wurden auf eine Normalampulle mit den Dimensionen $q = 2 \text{ cm}^2$ und $s = 10 \text{ cm}$ umgerechnet. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 9-2 zusammengefasst und in Abb. 9-3 graphisch dargestellt.

Tabelle 9-2 Einfluss der Transportmittelkonzentration $C(\text{I}_2)$ auf \dot{m} (CoP_3).
 $V = 20$ bzw. $11,3 \text{ cm}^3$, $T = 900^\circ\text{C}$, $\Delta T = 100^\circ\text{C}$.

Exp.	$C(\text{I}_2)$ /mg·cm ⁻³	CoP_3 /mmol	q /cm ²	$\dot{m}_{\text{exp}}^{\text{b)}$ /mg·h ⁻¹	$\dot{m}_{\text{ber}}^{\text{c)}$ /mg·h ⁻¹	$\dot{m}_{\text{ber}}^{\text{d)}$ /mg·h ⁻¹	$\dot{m}_{\text{ber}}^{\text{e)}$ /mg·h ⁻¹	$Q^{\text{f)}$
A9 ^{a)}	15,0	0,72	2,01	4,3(2)	0,49	0,52	0,56	8,82
A10 ^{a)}	12,5	0,66	2,01	2,9(0)	0,50	0,55	0,59	5,80
A11	10,0	0,66	2,01	1,8(1)	0,51	0,58	0,63	3,55
A12	7,5	0,66	2,01	1,2(5)	0,52	0,61	0,69	2,40
A13	5,0	0,53	2,01	0,8(5)	0,49	0,62	0,75	1,73
A14	2,5	0,53	2,01	0,2(7)	0,33	0,51	0,76	0,82
A15 ^{a)}	15,0	0,53	1,13	3,0(1)	0,49	0,52	0,56	6,14
A16 ^{a)}	12,5	0,46	1,13	1,1(5)	0,50	0,55	0,59	2,30
A17	10,0	0,46	1,13	0,9(8)	0,51	0,58	0,63	1,92
A18	7,5	0,46	1,13	0,7(1)	0,52	0,61	0,69	1,37
A19	5,0	0,46	1,13	0,5(1)	0,49	0,62	0,75	1,04
A20	2,5	0,46	1,13	0,3(6)	0,33	0,51	0,76	1,09

Zur besseren Orientierung heben die grau unterlegten Felder die experimentell bestimmten Transportraten $\dot{m}_{\text{exp}}(\text{CoP}_3)$ hervor.

a) Bei diesen Experimenten wurde als zusätzlicher Bodenkörper CoP gefunden (vgl. Text).

b) normierte Transportraten

c) berechnete Transportraten mit $n(\text{H}_2) = 10^{-4} \text{ mol}$

d) berechnete Transportraten mit $n(\text{H}_2) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

e) berechnete Transportraten mit $n(\text{H}_2) = 10^{-5} \text{ mol}$

f) Q bezieht sich auf die Modellrechnungen mit $n(\text{H}_2) = 10^{-4} \text{ mol}$.

Bei Erhöhung der Iod-Einwaage steigen die Transportraten von CoP_3 zunächst linear an (vgl. Abb. 9-3). Während kleine Transportmittelkonzentrationen nur einen sehr geringen Transporteffekt bewirken (vgl. Exp. A19, A20: $\dot{m}(\text{CoP}_3)_{\text{min.}} \sim 0,3 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$), ist zu großen Iod-Einwaagen hin ($C(\text{I}_2) \geq 12,5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$; A9, A10) ein starker Anstieg der Transportrate bis zu $\dot{m}(\text{CoP}_3)_{\text{max.}} = 4,3 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ zu erkennen. Dieser Verlauf ist zunächst ungewöhnlich. Nach Betrachtungen von SCHÄFER [7] ist ein kleiner Gesamtdruck (0,01-3 atm) eine wesentliche Bedingung des diffusionskontrollierten Transports. Hohe Gesamtdrücke behindern nach Gl. 2.13 den Transporteffekt. Da das eingesetzte Iod bei der gewählten Transporttemperatur vollständig in die Gasphase überführt wird und sich der Gesamtdruck in der Ampulle mit steigender Iod-Konzentration erhöht, sollten die Transportraten sinken. Bei höheren Drücken gewinnt jedoch neben der Diffusion die thermische Konvektion immer mehr an Bedeutung und kann einen erheblichen Bodenkörpertransport verursachen.

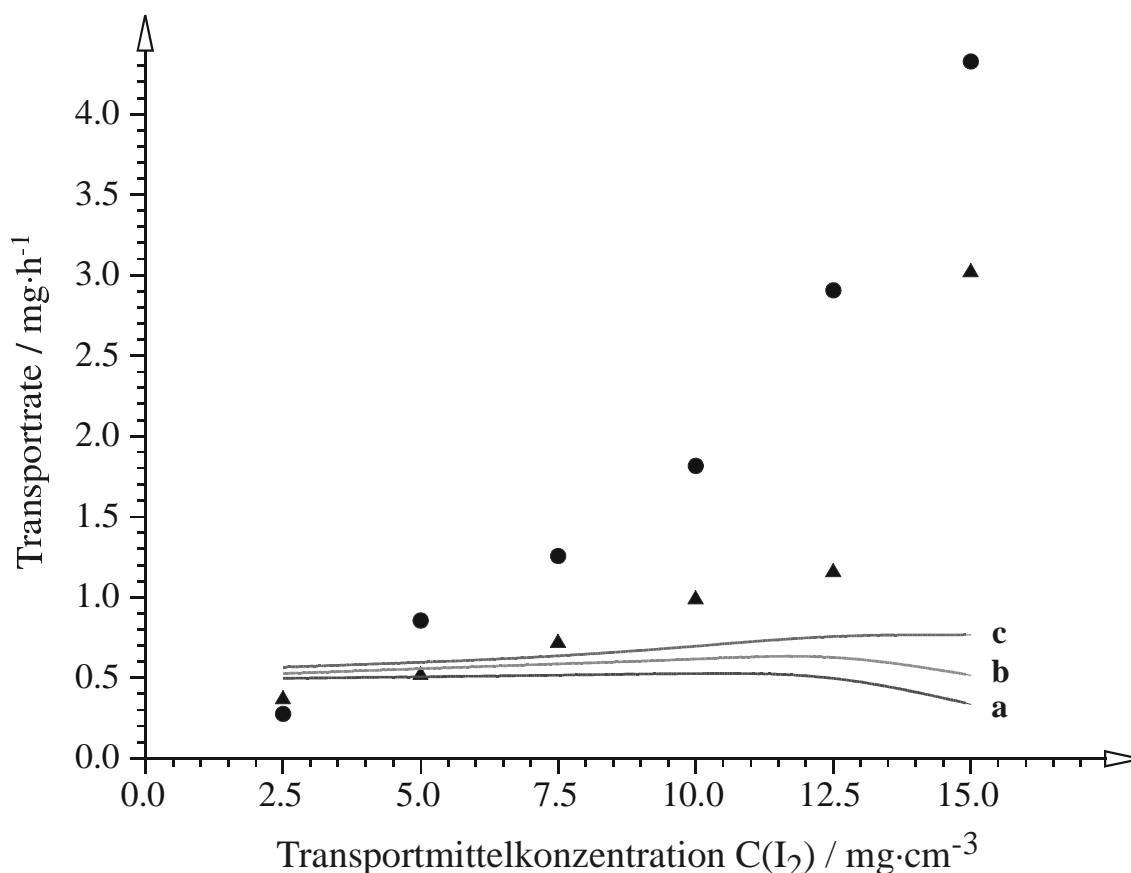


Abb. 9-3 Experimentelle und berechnete Transportraten von CoP_3 in Abhängigkeit von $C(\text{I}_2)$.
 $\bar{T} = 900^\circ\text{C}$; a: Modellrechnung mit $n(\text{H}_2) = 10^{-4} \text{ mol}$; b: Modellrechnung mit $n(\text{H}_2) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$;
 c: Modellrechnung mit $n(\text{H}_2) = 10^{-5} \text{ mol}$; ●: experimentelle Transportraten $\dot{m}(\text{CoP}_3)_{\text{exp}}$ mit $q = 2,01 \text{ cm}^2$;
 ▲: experimentelle Transportraten $\dot{m}(\text{CoP}_3)_{\text{exp}}$ mit $q = 1,13 \text{ cm}^2$

Die Transportexperimente mit kleinerem Ampullendurchmesser ($q = 1,13 \text{ cm}^2$; A15–A20) weisen im Vergleich zu denen mit $q = 2,01 \text{ cm}^2$ einen geringeren Transporteffekt auf. Auch hier steigen die Transportraten mit Erhöhung der Iod-Einwaage, jedoch nicht in dem Maße, wie bei den entsprechenden Experimenten mit größerem Ampullenquerschnitt. Der Einsatz von Quarzglasampullen mit kleinerem Durchmesser kann den Einfluss der Konvektion bis zu einer Transportmittelkonzentration von $C(\text{I}_2) = 12,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ weitestgehend unterdrücken. Mit wachsender Iod-Einwaage findet hier im Unterschied zu den Experimenten mit $q = 2,0 \text{ cm}^2$ nur eine marginale Erhöhung des Transporteffekts statt. Bei $C(\text{I}_2) = 15 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ kann allerdings der Massenfluss durch thermische Konvektion nicht mehr unterdrückt werden und es kommt auch hier zu einem sehr starken Anstieg der Transportrate (vgl. Exp. A16 und Abb. 9-3).

9.2.4 Modellrechnungen im System $\text{CoP}_3/\text{I}/\text{H}$

Mit Hilfe nichtstationärer Modellrechnungen mit dem Programm CVTRANS [24, 25] konnten sowohl die Abscheidungsmengen, die Reihenfolge der stationären Zustände als auch die Wanderungsgeschwindigkeiten von CoP_3 und CoP simuliert werden. Grundlage dafür bildeten die in Tabelle 8-4 aufgeführten thermodynamischen Daten. Die Modellrechnungen wurden ebenso wie die experimentellen Ergebnisse auf eine Modellampulle mit den Abmessungen $s = 10 \text{ cm}$, $q = 2,0 \text{ cm}^2$ und $V = 20 \text{ cm}^3$ bezogen. Als Startwerte für den Iterationsmechanismus wurden die kondensierten Phasen CoP_3 , CoP und Iod entsprechend der in den Experimenten vorgelegten Zusammensetzung des Quellenbodenkörpers vorgegeben.¹

Bei Experimenten in Quarzglasampullen ist auch nach vorherigem Ausheizen der Halbampullen und des Ausgangsbodenkörpers im dynamischen Vakuum eine freie Wassermenge von etwa 10^{-6} – 10^{-5} mol zu erwarten [34]. Bei Verwendung von Iod als Transportmittel hat sich aufgrund der experimentellen Besonderheiten² die Berücksichtigung eines größeren Wassergehaltes im System bewährt [6, 92], wobei die CVTRANS-Rechnungen mit jeweils drei verschiedenen Wassergehalten (10^{-5} , $5 \cdot 10^{-5}$ bzw. 10^{-4} mol) durchgeführt wurden.

Unter der Annahme, dass Sauerstoff als $\text{P}_4\text{O}_{10,\text{g}}$ bzw. $\text{P}_4\text{O}_{6,\text{g}}$ irreversibel gelöst in der Gasphase vorliegt, wurde bei allen Modellrechnungen nur Wasserstoff berücksichtigt. Es findet keine Wanderung von Phosphor über $\text{P}_4\text{O}_{10,\text{g}}$ oder $\text{P}_4\text{O}_{6,\text{g}}$ beim Transport von CoP_3 statt. Sauerstoff und die Phosphoroxide, die zudem thermodynamisch nur ungenau charakterisiert sind (vgl. Abschnitt 8.1), wurden vernachlässigt. Das Vorhandensein von Wasser in den Quarzglasampullen bedingt, dass neben $\text{I}_{2,\text{g}}$, I_g , $\text{P}_{2,\text{g}}$ und $\text{P}_{4,\text{g}}$ sowie den gasförmigen Cobalt- und Phosphoriodiden (CoI_2 , Co_2I_4 , CoI_3 , PI_3 , P_2I_4) auch $\text{H}_{2,\text{g}}$, $\text{PH}_{3,\text{g}}$ und HI_g als zusätzliche Bestandteile der Gasphase bei den Modellrechnungen berücksichtigt werden müssen.

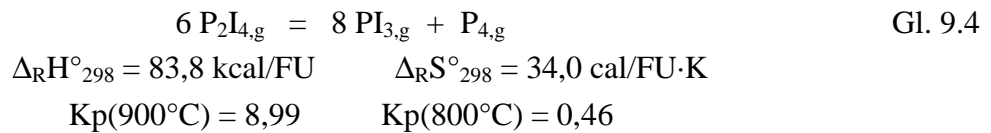
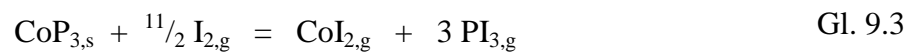
Die Ergebnisse dieser Modellrechnungen sind den experimentellen Werten in Tabelle 9-1 und Tabelle 9-2 wie auch in Abb. 9-2 und Abb. 9-3 gegenübergestellt.

¹ An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die für die Modellrechnungen zum chemischen Transport von CoP_3 mit Iod verwendeten thermodynamischen Daten gegenüber denen in [6] z.T. modifiziert sind (vgl. Abschnitt 8.3), sodass berechnete Transportraten, Gleichgewichtskonstanten sowie Reaktionsenthalpien aus [6] nicht direkt mit den entsprechenden Werten in dieser Arbeit verglichen werden können.

² Das Abschmelzen der mit ABK und Iod gefüllten Halbampulle erfolgte unter ständiger Kühlung mit $\text{N}_{2,\text{l}}$, wodurch ein Einkondensieren von Feuchtigkeit nicht ausgeschlossen werden kann.

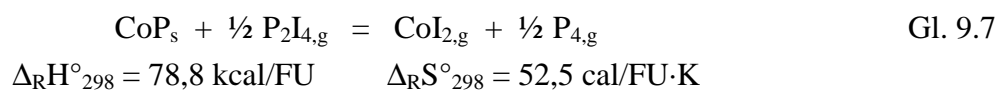
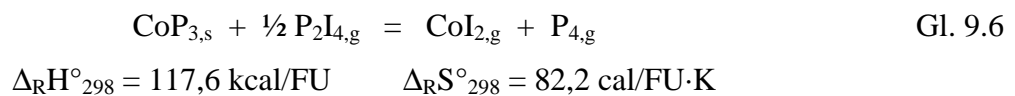
Da es beim Einsatz der Elemente Co, P und I zur Bildung hygroskopischer Phosphoroxide kommt und an sehr feinem Cobalt-Pulver oberflächlich oxidische Verunreinigungen anhaften, werden nicht reproduzierbare Mengen an Wasser und Sauerstoff in das System eingeschleppt. Daher wurden für alle Transportexperimente jeweils ausschließlich die gereinigten, d.h. vortransportierten Cobaltphosphide eingesetzt.

Variation der mittleren Temperatur. Tritt das Monophosphid durch Zersetzung von CoP₃ nach Gl. 9.1 als zusätzlicher Bodenkörper auf, so sind nach den thermodynamischen Modellrechnungen die Gasteilchen P₂I_{4,g} und PI_{3,g} die für den Transport von CoP₃ bzw. CoP effektiven Transportmittel. Welches der Gasteilchen für den Transport die größere Rolle spielt, hängt von der Transporttemperatur ab (s.u.). Die gasförmigen Spezies entstehen durch die teilweise „Auflösung“ des CoP₃ durch die Iod-Zugabe (vgl. Gl. 9.3), wobei die beiden Phosphoriodide z.B. über das homogene Gleichgewicht (Gl. 9.4) miteinander in Koexistenz stehen.

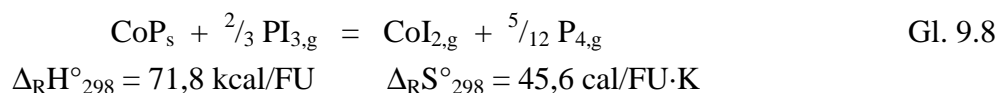


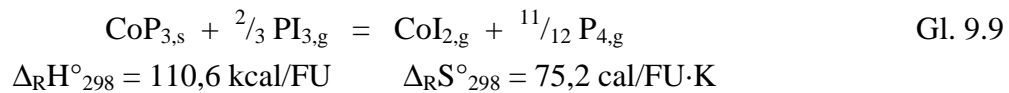
$$K_p = \frac{p^8(\text{PI}_3) \cdot p(\text{P}_4)}{p^6(\text{P}_2\text{I}_4)} \quad \text{Gl. 9.5}$$

Analog zu der experimentell gefundenen Abscheidungsreihenfolge wird für *hohe Transporttemperaturen* ($\bar{T} \geq 870^\circ\text{C}$) als erster stationärer Zustand die Wanderung von CoP₃ nach T₁, gefolgt von CoP im zweiten stationären Transport, berechnet. Der Transportmechanismus hierzu läuft zum größten Teil über die Transportgleichungen (Gl. 9.6) und (Gl. 9.7) ab. Transportgleichungen mit PI_{3,g} als effektivem Transportmittel (vgl. Gl. 9.8 und Gl. 9.9) spielen bei $\bar{T} \geq 870^\circ\text{C}$ nur eine marginale Rolle.



Bei *niedrigen mittleren Temperaturen* ($\bar{T} < 870^\circ\text{C}$) erfolgt eine Änderung der Abscheidungsreihenfolge, die auf eine Verschiebung des heterogenen Gleichgewichtes (Gl. 9.4) zurückzuführen ist. So erfolgt in den Modellrechnungen die Abscheidung von CoP₃ erst nach dem vollständigen Transport des Monophosphids. Der Transport findet in diesem Fall zum größten Anteil über das PI_{3,g} als Transportmittel statt (vgl. Gl. 9.8 und Gl. 9.9).





Neben den heterogenen Gleichgewichten (Gl. 9.6 bis Gl. 9.9) sind noch die homogenen Gleichgewichte Gl. 8.7 (Dissoziationsgleichgewicht P_4/P_2 , vgl. Abschnitt Gl. 7.1) und Gl. 9.10 in diesem System relevant.



Die Partialdrücke der Gasteilchen über einem Bodenkörper CoP_3/CoP im Temperaturbereich von 700-1000°C sind in Abb. 9-4 dargestellt. Die Phosphor transportierenden Gasteilchen $\text{PI}_{3,g}$ und $\text{P}_2\text{I}_{4,g}$ dominieren über den gesamten untersuchten Temperaturbereich gegenüber $\text{P}_{2,g}$ und $\text{P}_{4,g}$. In Abb. 9-2 sind die berechneten Transportraten sowohl von CoP (Kurve a), als auch von CoP_3 (Kurve b) den experimentell bestimmten Transportraten gegenübergestellt. Analog zu den Experimenten steigen beide berechneten Transporteffekte aufgrund des größer werdenden Partialdruckes des transportrelevanten Gasteilchens $\text{CoI}_{2,g}$ mit steigender mittlerer Temperatur an (vgl. Abb. 9-4).

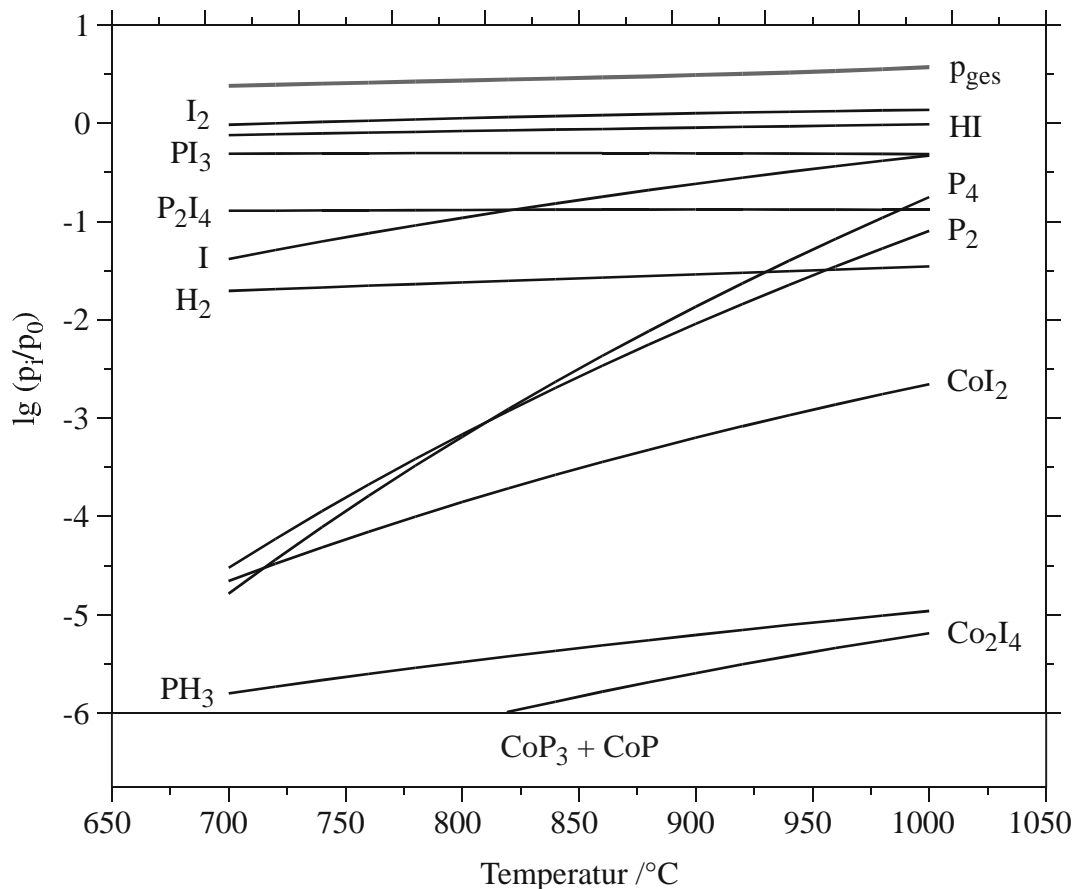


Abb. 9-4 Gasphasenzusammensetzung im System $\text{CoP}_3 / \text{I} / \text{H}$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Modellrechnungen mit $m(\text{CoP}_3) = 150 \text{ mg}$, $C(\text{I}_2) = 7,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$, $V = 20 \text{ cm}^3$ und $n(\text{H}_2) = 0,1 \text{ mmol}$.

Die Änderung der Abscheidungsreihenfolge steht im Zusammenhang mit der Verschiebung des $\text{P}_2\text{I}_4/\text{PI}_3$ -Gleichgewichtes (vgl. Gl. 9.4). Bei der Quelltemperatur T_2 ist der Partialdruck $p(\text{P}_{4,g})$ gegeben durch die Koexistenz von CoP_3 und CoP (vgl. Gl. 9.1), womit auch das Verhältnis $p(\text{P}_2\text{I}_{4,g})/p(\text{PI}_{3,g})$ bei T_2 festgelegt ist. Während des ersten stationären Zustandes ist im Senkenraum durch das Auftreten von nur einer kondensierten Phase der Partialdruck $p(\text{P}_{4,g})$, und damit auch das Verhältnis $p(\text{P}_2\text{I}_{4,g})/p(\text{PI}_{3,g})$, variabel. Durch die Bildung von $\text{P}_2\text{I}_{4,g}$ bei $\bar{T} \leq 860^\circ\text{C}$ aus $\text{PI}_{3,g}$ und $\text{P}_{4,g}$ wird der Partialdruck $p(\text{P}_4)$ bei T_1 soweit abgesenkt, dass der Koexistenzdruck von CoP_3 bei T_1 unterschritten wird. Während bei einer Senkentemperatur von $T_1 = 900^\circ\text{C}$ das Gleichgewicht Gl. 9.4 noch so weit auf der rechten Seite liegt ($K_p > 1$), dass der Partialdruck $p(\text{P}_{4,g})$ größer ist als der Koexistenzdruck über einem Bodenkörper CoP/CoP_3 , was zu einer Abscheidung von CoP_3 führt, ist K_p bei einer Senkentemperatur von 800°C schon deutlich kleiner als eins. Das Gleichgewicht (Gl. 9.4) liegt hier mehr auf der Seite des phosphorreichereren $\text{P}_2\text{I}_{4,g}$. Der Phosphordruck ist bei $T_1 = 800^\circ\text{C}$ kleiner als der P_4 -Koexistenzdruck und es kommt zur Abscheidung von CoP bei T_1 . Als Transportmittel ist bei dieser Temperatur in überwiegendem Maße das phosphorärmere $\text{PI}_{3,g}$ wirksam.

Abb. 9-5 Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_p aus Gl. 9.4 von der Temperatur

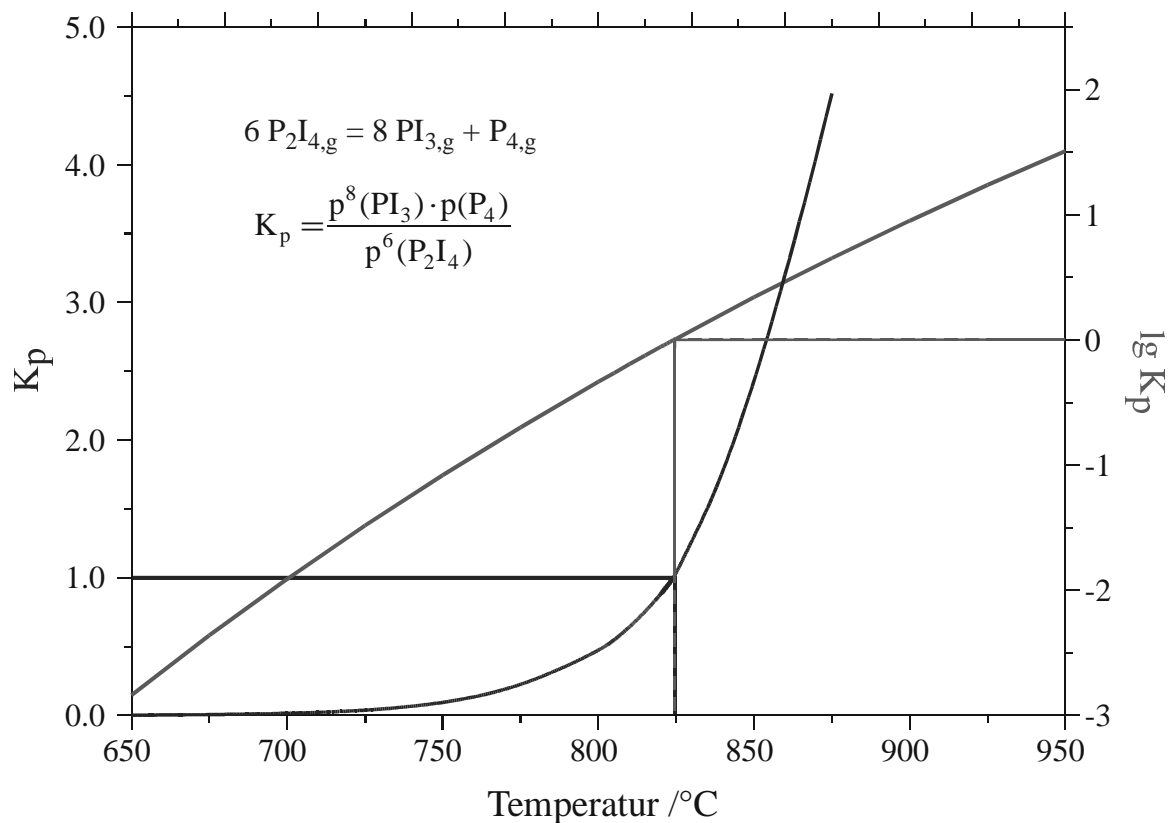


Abb. 9-5 Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_p aus Gl. 9.4 von der Temperatur.

In Abb. 9-5 ist sowohl die Gleichgewichtskonstante K_p , gegeben durch Gl. 9.5, als auch $\lg K_p$ in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Bei isothermer Gleichgewichtseinstellung (Gl. 9.4) findet ein Wechsel im Vorzeichen von $\lg K_p$ bei einer Temperatur $T = 825^\circ\text{C}$ statt. Die geringe Abweichung von der Temperatur, welche die Modellrechnung für eine Änderung der Abscheidungsreihenfolge berechnet ($\bar{T} \leq 860^\circ\text{C}$), ergibt sich durch die bei der Simulation des Transportgeschehens zugrundegelegten zwei Temperaturräume, zwischen denen zudem auch noch ein Teilchenfluss erfolgt.

Variation der Transportmittelkonzentration. Drei Serien von Modellrechnungen mit unterschiedlichen Feuchtigkeitsspuren ($n(\text{H}_2) = 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$ bzw. 10^{-5} mol) und Variation der Iod-Konzentration von $C(\text{I}_2) = 2,5\text{--}15,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ (bezogen auf eine Normalampulle) wurden bei $\bar{T} = 900^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die berechneten Transportraten von CoP_3 sind in Tabelle 9-2 und Abb. 9-3 den experimentell ermittelten gegenübergestellt. Die Zusammensetzung der Gasphase über einem Bodenkörper CoP_3/CoP in Abhängigkeit von der Iod-Konzentration ist in Abb. 9-6 dargestellt.

Unabhängig von $n(\text{H}_2)$ und der Transportmittelkonzentration $C(\text{I}_2)$ wandert bei einer mittleren Temperatur von $\bar{T} = 900^\circ\text{C}$ zunächst CoP_3 , gefolgt vom Monophosphid im Sinne einer endothermen Transportreaktion nach T_1 (Senke). Während dabei für den Transport von CoP_3 Gl. 9.6 (effektives Transportmittel $\text{P}_2\text{I}_{4,\text{g}}$) bzw. Gl. 9.9 (effektives Transportmittel $\text{PI}_{3,\text{g}}$) transportbestimmend sind, erfolgt die Wanderung von CoP über die heterogenen Gleichgewichte Gl. 9.7 (effektives Transportmittel $\text{P}_2\text{I}_{4,\text{g}}$) bzw. Gl. 9.8 (effektives Transportmittel $\text{PI}_{3,\text{g}}$). Bei sehr kleinen Iod-Einwaagen ($C(\text{I}_2) = 2,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$) überwiegt für die Bodenkörperwanderungen $\text{PI}_{3,\text{g}}$ als effektives Transportmittel. Ab einer Konzentration von $C(\text{I}_2) = 5,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ spielt $\text{P}_2\text{I}_{4,\text{g}}$ die entscheidende Rolle für den Transport der Phosphide. Während sich die Verhältnisse bis zu einer Iod-Einwaage von $10,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ immer weiter zugunsten von $\text{P}_2\text{I}_{4,\text{g}}$ verschieben, nimmt dessen Anteil am Transport bei weiterer Erhöhung von $C(\text{I}_2)$ aber wieder leicht ab. Gleichzeitig steigen die berechneten Transportraten bis zu einer Konzentration $C(\text{I}_2) = 10,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$, bei weiterer Erhöhung der Iod-Einwaage fallen sie wieder leicht ab (vgl. Abb. 9-3).

Für den rechnerisch ermittelten Verlauf der Transportraten konkurrieren zwei Effekte. Zunächst nimmt der Partialdruck des Cobalt transportierenden Gasteilchen $\text{CoI}_{2,\text{g}}$ mit steigender Iod-Einwaage zu (vgl. Abb. 9-6), was zu einer höheren Transportleistung führt. Gleichzeitig verschiebt sich das Gleichgewicht $\text{P}_2\text{I}_4/\text{PI}_3$ (Gl. 9.4) durch den steigenden Anteil von Phosphor in der Gasphase nach links (zugunsten von $\text{P}_2\text{I}_{4,\text{g}}$). Bei steigender Iod-Einwaage wächst im System aber auch der Gesamtdruck, der nach Gl. 2.13 den diffusionskontrollierten Transport behindert. Dieser Effekt überwiegt offensichtlich bei $C(\text{I}_2) > 10,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ und bewirkt eine Verringerung der Transportraten.

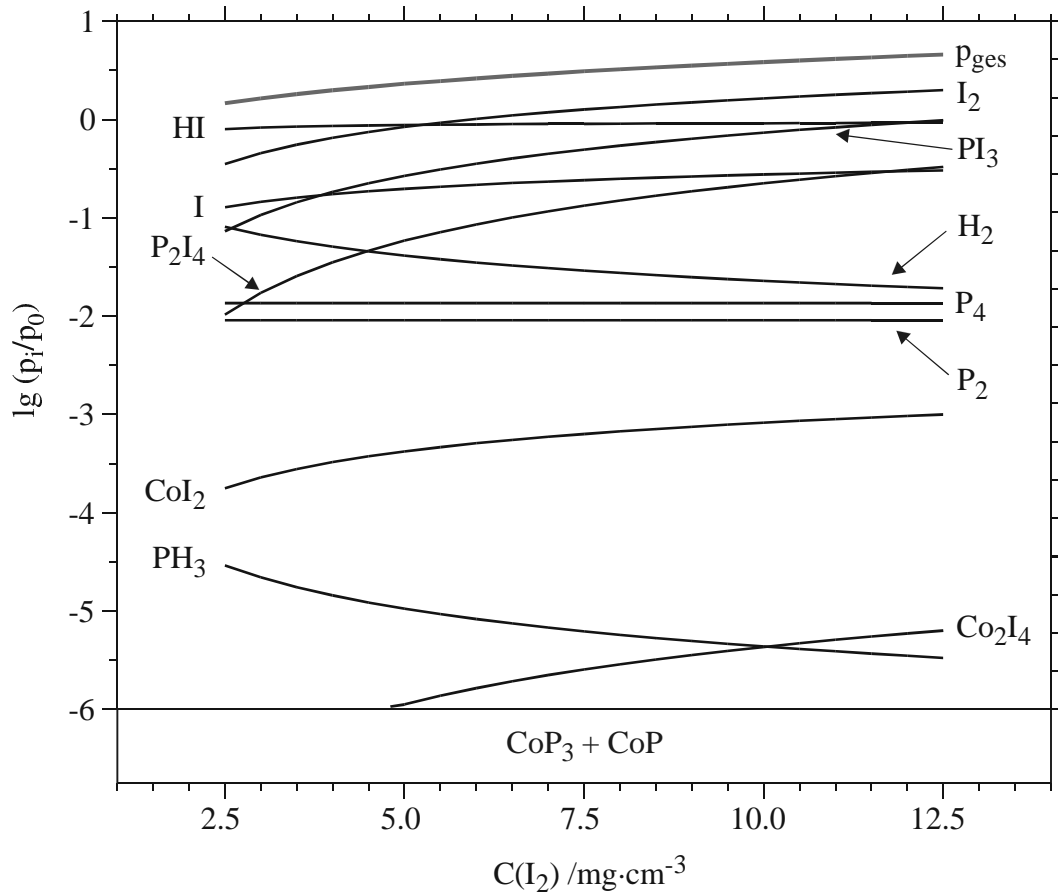


Abb. 9-6 Zusammensetzung der Gasphase im System $\text{CoP}_3 / \text{I} / \text{H}$ in Abhängigkeit von $C(\text{I}_2)$
 Modellrechnungen mit $m(\text{CoP}_3) = 150 \text{ mg}$, $n(\text{H}_2) = 0,1 \text{ mmol}$, $T = 900^\circ\text{C}$, $V = 20 \text{ cm}^3$.

Die abschließende Diskussion der Ergebnisse zur Wanderung von Cobalttriphosphid im Temperaturgefälle erfolgt im Vergleich zum chemischen Transport von Co_2P am Ende dieses Kapitels (vgl. Abschnitt 9.3.4).

9.3 CT von Co_2P

9.3.1 Experimentelle Ergebnisse bei Variation der Transportmitteldichte

Der Einfluss der Transportmittelkonzentration wurde in Einzelexperimenten auf der Transportwaage bei einer mittleren Transporttemperatur von $\bar{T} = 900^\circ\text{C}$ ($\Delta T = 100^\circ\text{C}$) und Iod-Einwaagen von 2,5 bis $12,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ mittels Aufnahme von Masse/Zeit-Protokollen untersucht.¹ Nach Transportende wurden die Ampullen geöffnet, um den Senkenbodenkörper mittels Guinier-Aufnahmen zu charakterisieren (vgl. Abschnitt 7.3.2). Von weiterem Interesse war auch hier der Einfluss der Konvektion auf die Wanderungsgeschwindigkeiten von Co_2P . Dazu wurde mit zwei verschiedenen Ampullenquerschnitten ($2,01$ bzw. $0,88 \text{ cm}^2$) gearbeitet. Als Ausgangsbodenkörper wurde vorgereinigtes Co_2P (vgl. Abschnitt 6.4.1) mit $n = 0,67 \text{ mmol}$ (bei $q = 2,01 \text{ cm}^2$) bzw. $n = 0,47 \text{ mmol}$ (bei $q = 0,88 \text{ cm}^2$) vorgelegt. Die experimentellen Parameter und normierten Transportraten sind in Tabelle 9-3 zusammengefasst und in Abb. 9-7 graphisch dargestellt.

Tabelle 9-3 Einfluss der Konzentration $C(\text{I}_2)$ auf die Transportrate \dot{m} von Co_2P .
 $V = 20$ bzw. $8,8 \text{ cm}^3$, $\bar{T} = 900^\circ\text{C}$, $\Delta T = 100^\circ\text{C}$.

Exp.	$C(\text{I}_2)$ / $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$	Co_2P / mmol	q / cm^2	$\dot{m}_{\text{exp}}^{\text{a)}$ / $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$	$\dot{m}_{\text{ber}}^{\text{b)}$ / $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$	$\dot{m}_{\text{ber}}^{\text{c)}$ / $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$	$\dot{m}_{\text{ber}}^{\text{d)}$ / $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$	$Q^{\text{e)}$
B1	2,5	0,67	2,01	1,5(6)	0,77	1,96	3,12	0,80
B2	5,0	0,67	2,01	2,9(7)	2,50	4,15	5,38	0,72
B3	7,5	0,67	2,01	3,7(1)	3,89	5,47	6,49	0,95
B4	10,0	0,67	2,01	5,3(3)	4,91	6,35	7,23	0,84
B5	12,5	0,67	2,01	7,3(6)	5,71	7,03	7,82	1,04
B6	7,5	0,47	0,88	3,3(0)	3,89	5,47	6,49	0,60
B7	10,0	0,47	0,88	4,0(5)	4,91	6,35	7,23	0,63
B8	12,5	0,47	0,88	4,6(9)	5,71	7,03	7,82	0,67

Die grau unterlegten Felder heben die experimentell bestimmten Transportraten $\dot{m}_{\text{exp}}(\text{Co}_2\text{P})$ hervor.

a) normierte Transportraten

b) berechnete Transportraten mit $n(\text{H}_2) = 0,05 \text{ mmol}$

c) berechnete Transportraten mit $n(\text{H}_2) = 0,1 \text{ mmol}$

d) berechnete Transportraten mit $n(\text{H}_2) = 0,01 \text{ mmol}$

e) bezogen auf Rechnungen mit $n(\text{H}_2) = 0,1 \text{ mmol}$

Dicobaltphosphid wandert mit Iod im Sinne einer endothermen Reaktion zur Senkenseite (T_1). In allen Experimenten tritt nur Co_2P_s als kondensierte Phase auf. Weitere Bodenkörper (CoP , CoI_2) konnten weder im Verlauf der Masse/Zeit-Protokolle noch

¹ Zu den Vorteilen der Transportwaage bei der Transportratenbestimmung und Auswertung von Masse/Zeit-Protokollen vgl. Abschnitt 5.7.

röntgenographisch beobachtet werden. Bei Experimenten mit einem Ampullenquerschnitt von $q = 2,01 \text{ cm}^2$ steigen die Transportraten mit wachsender Iod-Einwaage zunächst kontinuierlich. Ab einer Transportmittelkonzentration $C(\text{I}_2) \geq 10,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ ist jedoch eine besonders starke Erhöhung des Transporteffekts zu erkennen (vgl. Exp. B7, B8 und Abb. 9-7, ●). Werden Ampullen mit kleinerem Ampullendurchmesser ($q = 0,88 \text{ cm}^2$) eingesetzt (vgl. Exp. B6-B8), ist auch bei hohen Transportmitteldichten ein linearer Anstieg der Transportraten zu erkennen (vgl. Abb. 9-7, ○). Erwartungsgemäß konnte der Einfluss der Konvektion, der zu hohen Gesamtdrücken hin einen immer höheren Anteil am Massentransport erlangt, durch den Einsatz von Ampullen mit kleinem Innendurchmesser deutlich unterdrückt werden.

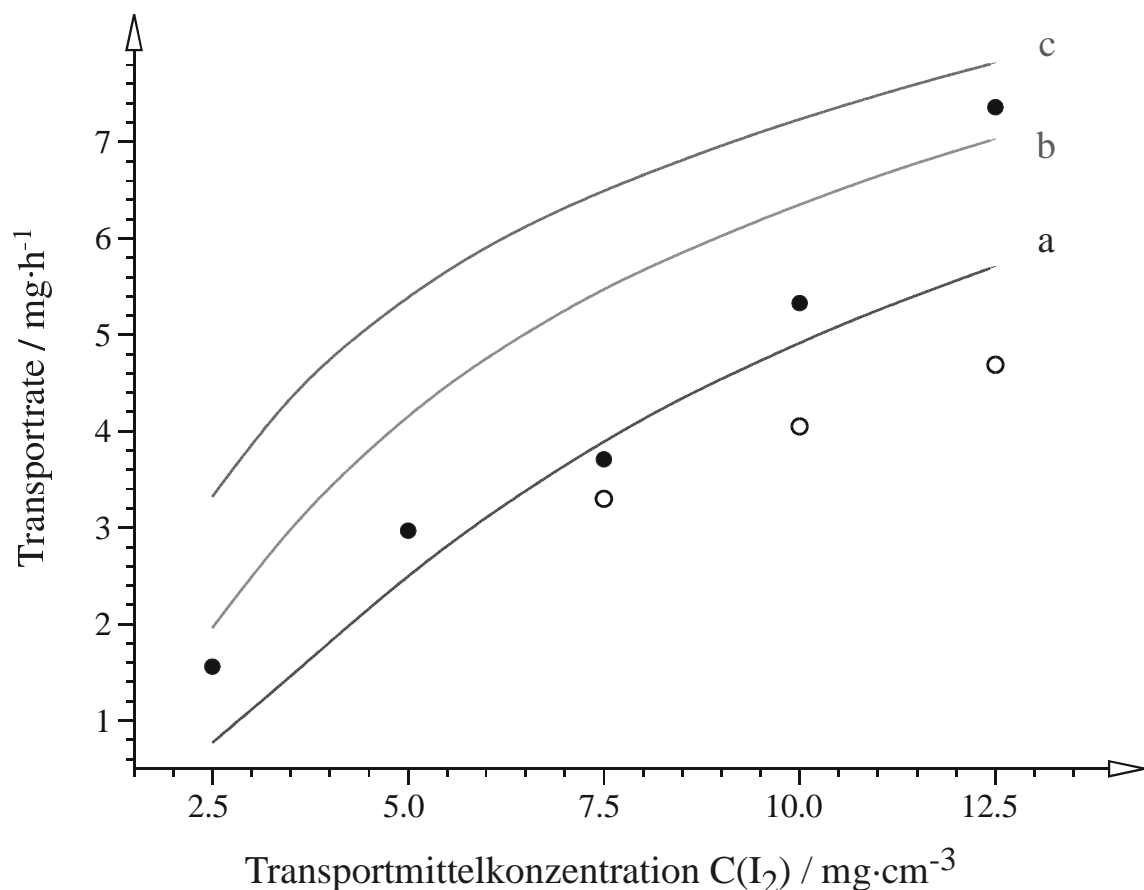


Abb. 9-7 Verlauf der Transportraten von Co_2P in Abhängigkeit von $C(\text{I}_2)$.

$\bar{T} = 900^\circ\text{C}$; a: Modellrechnung mit $n(\text{H}_2) = 0,1 \text{ mmol}$; b: Modellrechnung mit $n(\text{H}_2) = 0,05 \text{ mmol}$; c: Modellrechnung mit $n(\text{H}_2) = 0,01 \text{ mol}$; ●: experimentelle Transportraten $\dot{m}(\text{Co}_2\text{P})_{\text{exp}}$ mit $q = 2,01 \text{ cm}^2$; ○: experimentelle Transportraten $\dot{m}(\text{Co}_2\text{P})_{\text{exp}}$ mit $q = 1,13 \text{ cm}^2$

9.3.2 Experimentelle Ergebnisse bei Variation der mittleren Transporttemperatur

Die Temperaturabhängigkeit der Transportrate von Co_2P wurde in Form von Reihenexperimenten auf der Transportwaage untersucht. Dabei wurden für die gleiche Ampulle mehrere Male (3 bis 4 mal) hintereinander die Masse/Zeit-Protokolle bei vollständigem Massetransport aufgenommen. Die mittlere Transporttemperatur \bar{T} reichte von 600°C bis 1000°C mit $\Delta T = 100^\circ\text{C}$. Zur Untersuchung des Auftretens von $\text{CoI}_{2,1}$ als zusätzliche kondensierte Phase neben Co_2P wurde für diese Versuchsreihe eine hohe Transportmitteldichte von $C(\text{I}_2) = 12,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ bei Ampullenabmessungen von $q = 2,01 \text{ cm}^2$ und $V = 20 \text{ cm}^3$ sowie einer Phosphid-Einwaage von $m(\text{Co}_2\text{P}) = 150 \text{ mg}$ (1 mmol) gewählt. Die Ergebnisse der Experimente sind in Tabelle 9-4 zusammengefasst, wobei die Reihenversuche mit der gleichen Ampulle bei einer Transporttemperatur durchnummeriert sind (1. bis 4. Messung). Des Weiteren sind die normierten Transportraten in Abb. 9-8 graphisch dargestellt.

Tabelle 9-4 Einfluss der mittleren Temperatur \bar{T} auf die Transportrate \dot{m} von Co_2P . Reihenversuche auf der Transportwaage, $V = 20 \text{ cm}^3$, $q = 2,01 \text{ cm}^2$, $m(\text{Co}_2\text{P}) = 150 \text{ mg}$, $C(\text{I}_2) = 12,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\Delta T = 100^\circ\text{C}$.

Exp.	\bar{T} / $^\circ\text{C}$	SBK ^{a)}	$\dot{m}(\text{Co}_2\text{P})_{\text{exp}}$ ^{b)} / $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$	$\dot{m}(\text{Co}_2\text{P})_{\text{ber}}$ ^{c)} / $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$	$\dot{m}(\text{Co}_2\text{P})_{\text{ber}}$ ^{d)} / $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$	$\dot{m}(\text{Co}_2\text{P})_{\text{ber}}$ ^{e)} / $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$	Q ^{f)}
B9-1	600	–	0,8(5)	0,22	0,23	0,24	3,86
B9-2	600	–	1,0(1)	0,22	0,23	0,24	4,59
B9-3	600	Co_2P , CoP ^{g)}	1,2(3)	0,22	0,23	0,24	5,59
B10-1	700	–	2,3(3)	1,20	1,26	1,32	1,94
B10-2	700	–	2,8(9)	1,20	1,26	1,32	2,41
B10-3	700	Co_2P	3,1(7)	1,20	1,26	1,32	2,64
B11-1	800	–	2,7(2)	2,61	2,87	3,10	1,04
B11-2	800	–	3,0(5)	2,61	2,87	3,10	1,16
B11-3	800	–	3,5(3)	2,61	2,87	3,10	1,35
B11-4	800	Co_2P	4,6(2)	2,61	2,87	3,10	1,77
B12-1	900	–	3,8(2)	4,11	4,49	4,81	0,93
B12-2	900	–	4,5(6)	4,11	4,49	4,81	1,11
B12-3	900	–	5,1(1)	4,11	4,49	4,81	1,24
B12-4	900	Co_2P	7,0(6)	4,11	4,49	4,81	1,72
B13-1	1000	–	5,3(1)	5,35	5,83	6,24	0,99
B13-2	1000	–	6,9(6)	5,35	5,83	6,24	1,30
B13-3	1000	Co_2P	7,3(9)	5,35	5,83	6,24	1,38

Die grau unterlegten Felder heben die experimentell bestimmten Transportraten $\dot{m}_{\text{exp}}(\text{Co}_2\text{P})$ hervor.

a) Senkenbodenkörper nach Guinieraufnahmen

b) normierte Transportraten

c) berechnete Transportraten mit $n(\text{H}_2) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

d) berechnete Transportraten mit $n(\text{H}_2) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

e) berechnete Transportraten mit $n(\text{H}_2) = 10^{-5} \text{ mol}$

f) bezogen auf Rechnungen mit $n(\text{H}_2) = 10^{-4} \text{ mol}$

g) $n(\text{CoP}) \approx 5 \%$ (nur die stärksten Reflexe sind auf der Guinieraufnahme zu erkennen).

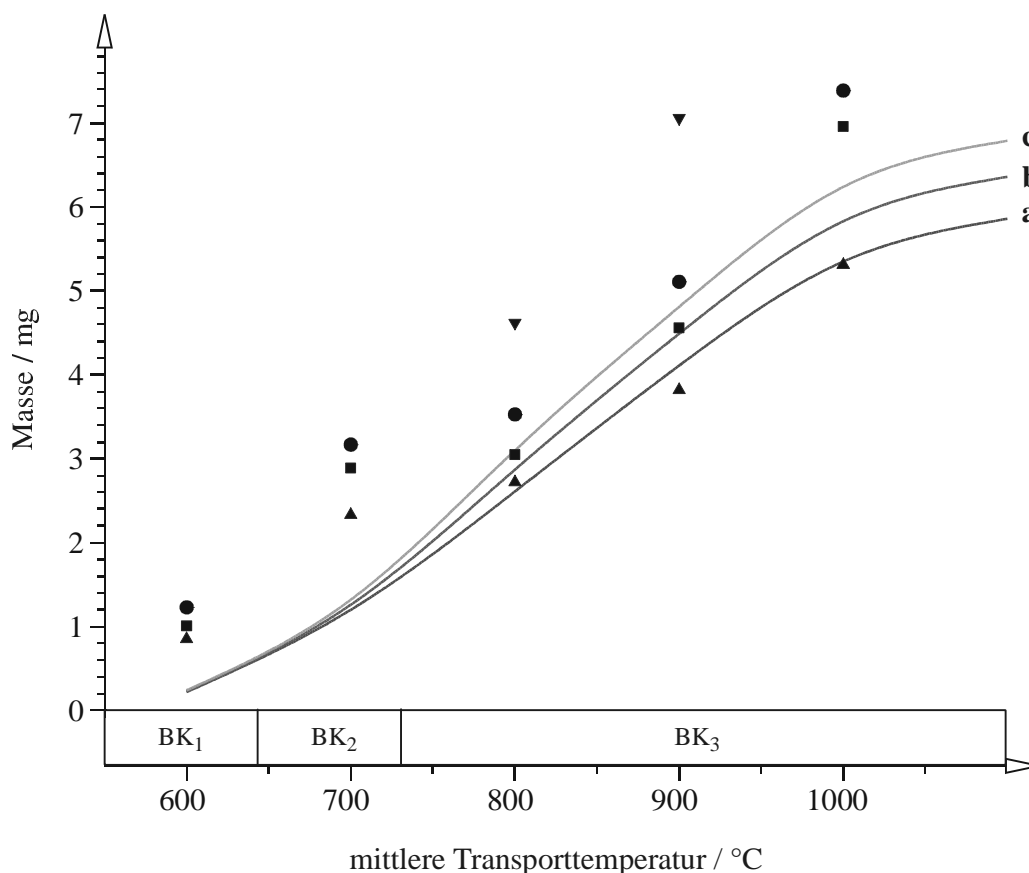


Abb. 9-8 Transportraten von Co_2P in Abhängigkeit von der mittleren Temperatur \bar{T} . Reihenversuche auf der Transportwaage. $n(\text{Co}_2\text{P}) = 1,01 \text{ mmol}$, $C(\text{I}_2) = 12,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$, $V = 20 \text{ cm}^3$, $\Delta T = 100^\circ\text{C}$, ▲: $\dot{m}(\text{Co}_2\text{P})_{\text{exp}}$ bei der 1. Messung, ■: $\dot{m}(\text{Co}_2\text{P})_{\text{exp}}$ bei der 2. Messung, ●: $\dot{m}(\text{Co}_2\text{P})_{\text{exp}}$ bei der 3. Messung, ▼: $\dot{m}(\text{Co}_2\text{P})_{\text{exp}}$ bei der 4. Messung. Modellrechnungen mit a: $n(\text{H}_2) = 0,1 \text{ mmol}$, b: $n(\text{H}_2) = 0,05 \text{ mmol}$, c: $n(\text{H}_2) = 0,01 \text{ mmol}$. Bodenkörperzusammensetzung für Modellrechnungen mit $n(\text{H}_2) = 0,1 \text{ mmol}$: BK₁ ($\text{Co}_2\text{P} + \text{CoP} + \text{CoI}_{2,1}$), BK₂ ($\text{Co}_2\text{P}_s + \text{CoI}_{2,1}$), BK₃ (Co_2P_s).

Nach Abschluss der Reihe wurden die Ampullen geöffnet und der Senkenbodenkörper zur röntgenographischen Identifizierung aufgearbeitet (vgl. Abschnitte 5.5 und 7.3.2). Während bei einer mittleren Transporttemperatur von $\bar{T} = 600^\circ\text{C}$ neben Co_2P geringe Anteile von Cobaltmonophosphid ($\sim 5\text{--}10\%$) im Senkenbodenkörper nachgewiesen werden konnten, findet man bei den übrigen untersuchten Temperaturen ausschließlich Dicobaltphosphid. Bei einem weiteren Experiment bei $\bar{T} = 600^\circ\text{C}$, welches nicht in Tabelle 9-4 aufgeführt ist, wurde die Aufnahme des Masse/Zeit-Protokolls nach geringem Massentransport abgebrochen und die Ampulle zur Bestimmen von Quellen- und Senkenbodenkörper geöffnet. Während in der Guinier-Aufnahme des Quellenbodenkörpers neben Co_2P auch Spuren des Monophosphids ($\sim 5\text{--}10\%$), dessen Bildung nach Gl. 9.11 erfolgt, zu erkennen waren, zeigte die Guinieraufnahme der Senkenseite einphasiges Dicobaltphosphid. Demnach findet die Wanderung von CoP erst nach dem Transport des Co_2P statt.



Darüber hinaus war beim Herausnehmen der Ampullen bei der niedrigsten untersuchten \bar{T} die Anwesenheit von $\text{CoI}_{2,1}$ visuell als schwarze Tröpfchen auf der Senkenseite zu erkennen. Aus den Erfahrungen zum chemischen Transport von CoP mit Iod [75, 6] ist die Kondensation von $\text{CoI}_{2,1}$ bei hohen Transportmitteldichten und niedrigen Transporttemperaturen zu erwarten.¹ Auch die Waagenprotokolle bei $\bar{T} = 600^\circ\text{C}$ belegen die Anwesenheit von flüssigem CoI_2 . In Abb. 9-9 ist das Masse/Zeit-Protokoll von Experiment B9-2 ($\bar{T} = 600^\circ\text{C}$) dargestellt. Bis zu $t \approx 17$ h ist ein schnelles Anwachsen der Masse auf der Senkenseite bis zu $m \approx 62$ mg zu erkennen. Dies entspricht der Destillation von $\text{CoI}_{2,1}$ im ersten stationären Zustand² nach Gl. 9.12.



Danach nimmt die Kurve eine stark verkleinerte Steigung an. Der lineare Anstieg in diesem Bereich des Masse-Zeit-Graphen entspricht dem Transport von Co_2P im zweiten stationären Zustand. Die Bestimmung der Transportrate von CoP , welches im Anschluss an Co_2P wandern sollte, ist aber nicht möglich, da die Masse-Zeit-Kurve vor Erreichen des Plateaus, welches das Ende des Massentransports darstellt, erneut abflacht. Diese Kurvenkrümmung im letzten Abschnitt vor Erreichen des Plateaus, die eine Bestimmung der Steigung unmöglich macht, kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen ist eine Überlagerung des Transports der geringen CoP -Anteile (max. 10 %) durch eine Wanderung von Co_2P innerhalb der Senke denkbar. Zum anderen kann die CoP -Wanderung durch einen nichtstationären Transport des Co_2P überlagert werden. Solche nichtstationären Anteile sind besonders am Transportende keine ungewöhnliche Erscheinung, da der Massentransport von Co_2P nach vollständigem Verbrauch in der Quelle nicht abrupt aussetzt. Während bei T_2 (Quelle) CoP in die Gasphase überführt wird, findet bei T_1 (Senke) solange die Abscheidung von Co_2P statt, bis die Übersättigung in der Senkengasphase für die Kristallisation von CoP ausreicht (vgl. 5.7.4).

Die aus den Transportwaagenprotokollen der Experimente B9-1 bis B9-3 ermittelten Massen und Destillationsgeschwindigkeiten von $\text{CoI}_{2,1}$ sind in Tabelle 9-5 zusammengestellt.

¹ Diese experimentellen Parameter begünstigen ein Überschreiten des Sättigungsdampfdruckes $p_s(\text{CoI}_{2,g})$.

² Thermodynamische Modellrechnungen (vgl. Abschnitt 9.3.3) belegen nur bei $\bar{T} < 600^\circ$ die Anwesenheit von flüssigem Cobaltiodid sowohl im Senken- als auch im Quellenraum. Die Destillation von $\text{CoI}_{2,1}$ entspricht damit bei dieser Temperatur einem stationären Massentransport. Für $\bar{T} > 600^\circ$ wird der Sättigungspartialdruck von $\text{CoI}_{2,1}$ in der Quelle nicht mehr erreicht und die CoI_2 -Destillation erfolgt nichtstationär.

Tabelle 9-5 Destillationsgeschwindigkeit von $\text{CoI}_{2,1}$ bei Experiment B9 ($\bar{T} = 600^\circ\text{C}$). Reihenversuch auf der Transportwaage. ABK: Co_2P , SBK: Co_2P , CoP , $\Delta T = 100^\circ\text{C}$, $V = 20 \text{ cm}^3$, $q = 2,01 \text{ cm}^2$, $m(\text{Co}_2\text{P}) = 150 \text{ mg}$, $C(\text{I}_2) = 12,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Exp.	\bar{T} / $^\circ\text{C}$	$\dot{m}(\text{CoI}_{2,1})_{\text{exp}}$ ^{a)} / $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$	$\dot{m}(\text{CoI}_{2,1})_{\text{ber}}$ ^{b)} / $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$	$\dot{m}(\text{CoI}_{2,1})_{\text{exp}}$ ^{c)} / mg	$\dot{m}(\text{CoI}_{2,1})_{\text{ber}}$ ^{b)} / mg
B9-1	600	5,3(3)	3,94	84	147
B9-2	600	3,6(2)	3,94	62	147
B9-3	600	5,1(6)	3,34	89	147

Zur besseren Orientierung heben die grau unterlegten Felder die experimentell bestimmten Transportraten bzw. Destillationsgeschwindigkeiten $\dot{m}_{\text{exp}}(\text{Co}_2\text{P})$ und $\dot{m}(\text{CoI}_{2,1})_{\text{exp}}$ hervor.

- auf $s = 10 \text{ cm}$ normierte Destillationsgeschwindigkeit und abgeschiedene Masse.
- Modellrechnung mit $n(\text{H}_2) = 0,1 \text{ mmol}$.
- geschätzte Massen aus Transportwaagenprotokollen

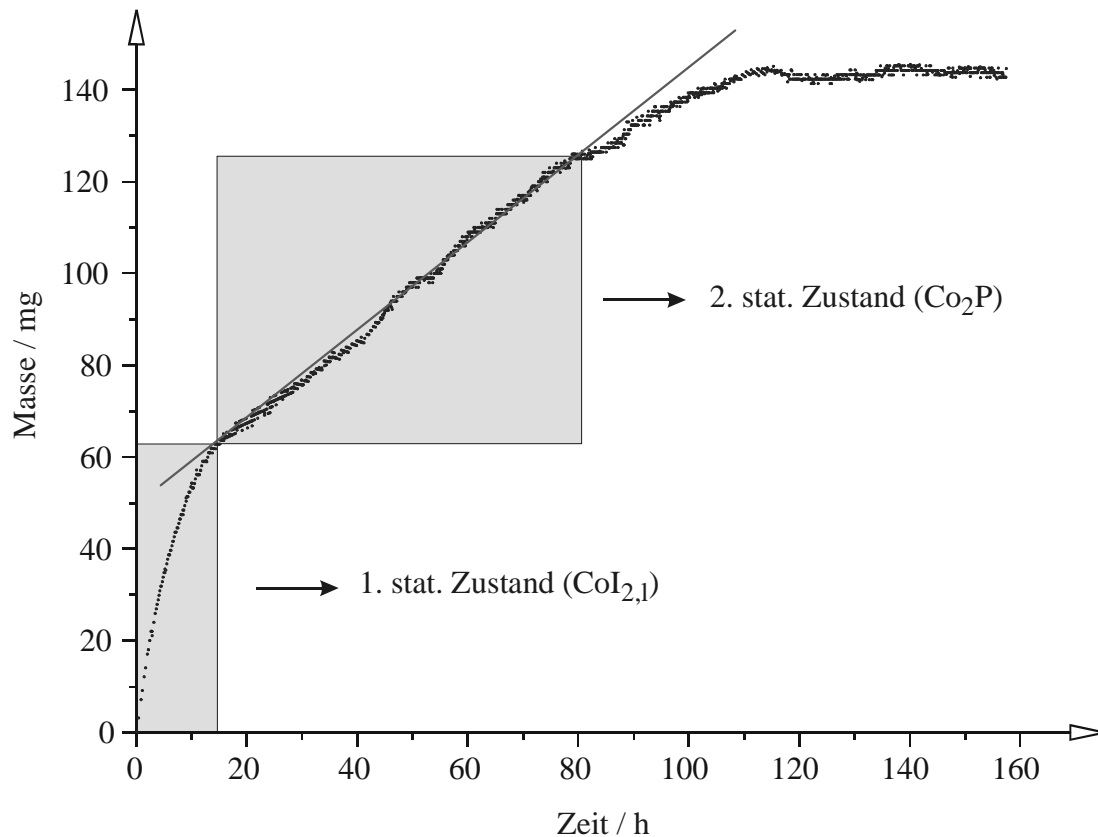


Abb. 9-9 CT von Co_2P mit Iod. Masse/Zeit-Diagramm des Versuchs B9-2 ($\bar{T} = 600^\circ\text{C}$.)

$C(\text{I}_2) = 12,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$, 1. stationärer Zustand: Destillation von $\text{CoI}_{2,1}$ ($\dot{m}(\text{CoI}_{2,1})_{\text{exp}} = 3,6(2) \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$); 2. stationärer Zustand: Transport von Co_2P ($\dot{m}(\text{Co}_2\text{P})_{\text{exp}} = 1,0(1) \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$).

Bei Experimenten, die bei $700^\circ\text{C} \leq \bar{T} \leq 1000^\circ\text{C}$ durchgeführt, waren keine weiteren Bodenkörper (CoP und $\text{CoI}_{2,1}$) neben Co_2P zu beobachten.

Bei den Reihenversuchen mit jeweils einer Ampulle ist auffällig, dass sich die Transportrate von Co_2P von Messung zu Messung erhöht. Dieser Sachverhalt ist sowohl in Abb. 9-8,

als auch in Abb. 9-10 sowie Abb. 9-11, in denen die Transportwaagen-Protokolle der Versuchsreihen B11 und B12 graphisch dargestellt sind, deutlich zu erkennen. Die Steigung nimmt von der ersten Messung bis zur vierten Messung langsam zu.

Bei Versuchsreihe B11 (vgl. Abb. 9-10) konnte eine Abnormität im Verlauf der Masse/Zeit-Kurven beobachtet werden. Im ersten Experiment der Reihe (B11-1) war die Abscheidung von Co_2P verzögert. Vor Beginn der erkennbaren Wanderung von Co_2P verstreicht ein Zeitraum von ca. 40 h, in dem keine Massenzunahme bei T_1 registriert wird.¹ Aufgrund der nicht vorhandenen Reproduzierbarkeit² konnte keine quantitative Betrachtung dieses Phänomens der kinetischen Hemmung (vgl. Abschnitt 5.7.4) durchgeführt werden.

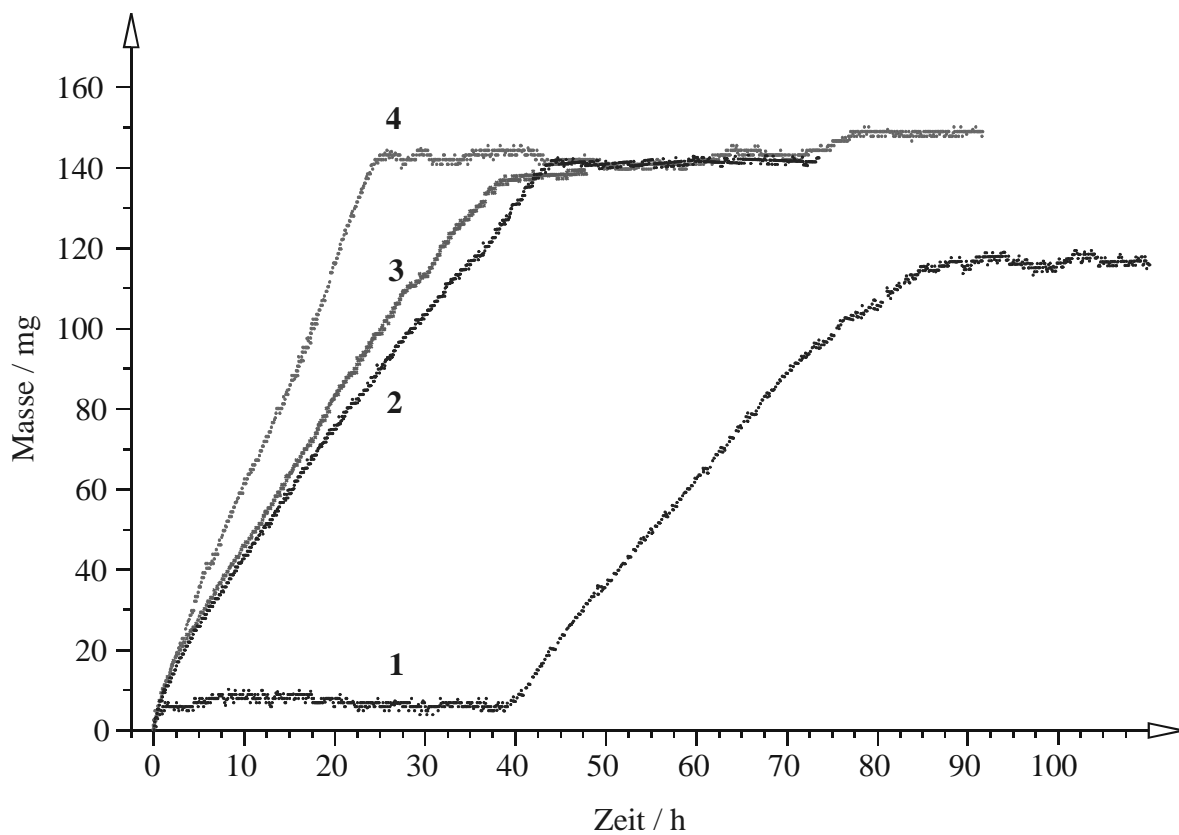


Abb. 9-10 CT von Co_2P mit Iod. Masse/Zeit-Diagramm der Versuchsreihe B11 ($\bar{T} = 800^\circ\text{C}$).

$C(\text{I}_2) = 12,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$, $V = 20 \text{ cm}^3$, $s = 10 \text{ cm}$, $\Delta T = 100^\circ\text{C}$. B11-1 : kinetische Hemmung; erst nach ca. 40 h setzt der Transport von Co_2P mit $\dot{m}(\text{Co}_2\text{P}) = 2,7 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$ ein; B11-2 : $\dot{m}(\text{Co}_2\text{P}) = 3,1 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$; B11-3: $\dot{m}(\text{Co}_2\text{P}) = 3,5 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$; B11-4: $\dot{m}(\text{Co}_2\text{P}) = 4,6 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$.

¹ Solche kinetisch gehemmten Abscheidungen eines Bodenkörpers konnten auch bei systematischen Untersuchungen zum chemischen Transport von WO_2 mit HgBr_2 beobachtet werden [20].

² Parallelversuche mit separat hergestellten Ampullen zeigten keine verzögerte Abscheidung.

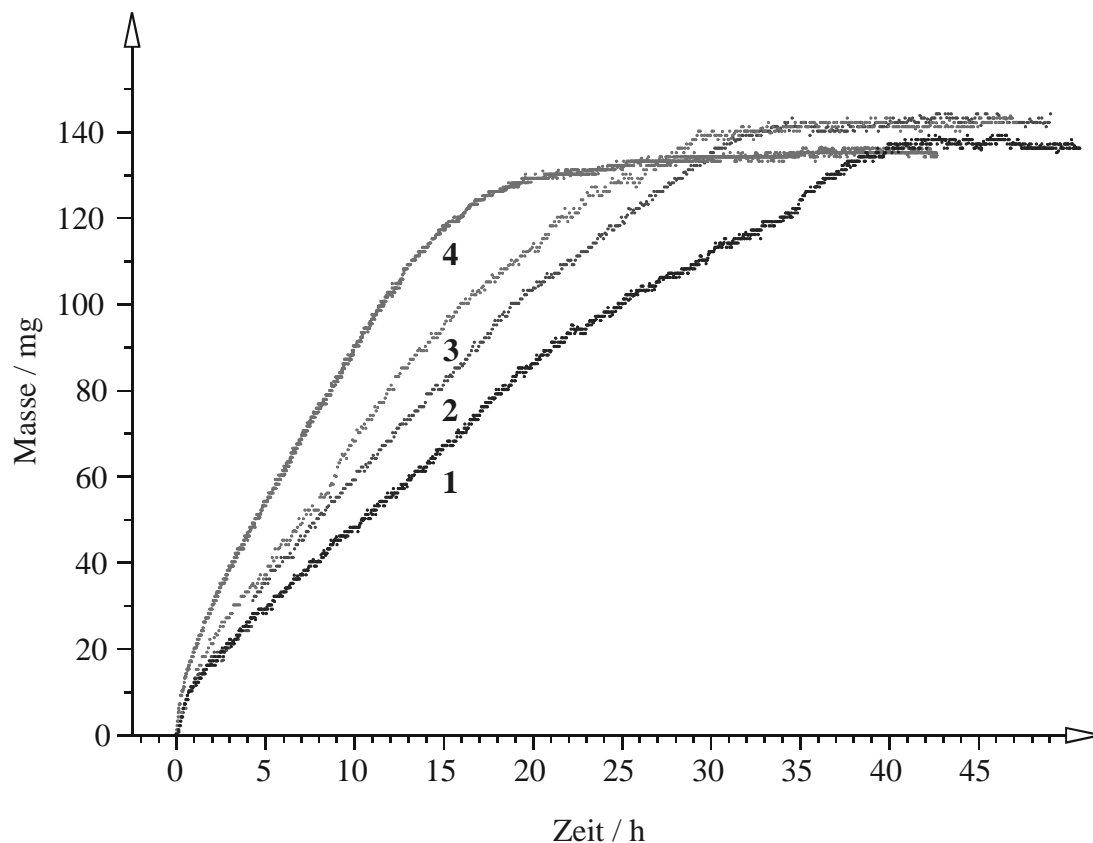
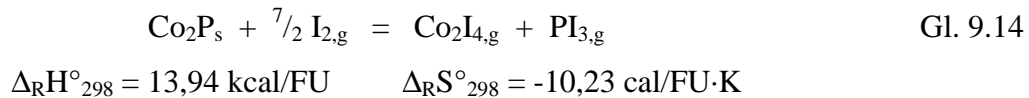
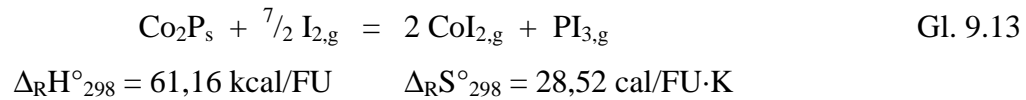


Abb. 9-11 CT von Co_2P mit Iod. Masse/Zeit-Diagramm der Versuchsreihe B12 ($\bar{T} = 900^\circ\text{C}$).
 $C(\text{I}_2) = 12,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$, $V = 20 \text{ cm}^3$, $s = 10 \text{ cm}$, $\Delta T = 100^\circ\text{C}$. B12-1: $\dot{m}(\text{Co}_2\text{P}) = 3,8 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$; B12-2 : $\dot{m}(\text{Co}_2\text{P}) = 4,6 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$; B12-3: $\dot{m}(\text{Co}_2\text{P}) = 5,1 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$; B12-4 : $\dot{m}(\text{Co}_2\text{P}) = 7,1 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$.

9.3.3 Ergebnisse der Modellrechnungen und Interpretation des Transportgeschehens

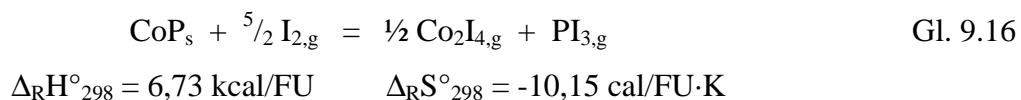
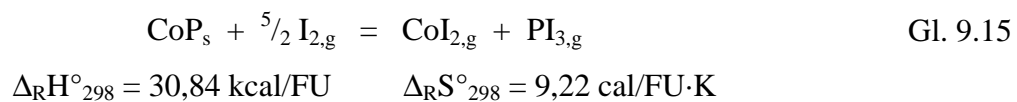
Mit Hilfe nichtstationärer Modellrechnungen mit dem Programm CVTRANS [23, 24] konnten die Abscheidungsmengen, die Reihenfolge der stationären Zustände sowie die Wanderungsgeschwindigkeiten von Co_2P , CoP und $\text{CoI}_{2,1}$ simuliert werden. Als Startwerte für die Iteration wurden Co_2P und Iod entsprechend der in den Experimenten vorgelegten Massen eingesetzt. Es wurden die gleichen gasförmigen Komponenten wie bei den Modellrechnungen zum chemischen Transport von CoP_3 berücksichtigt (vgl. Abschnitt 9.2.4). Weiterhin wurden auch hier Modellrechnungen mit unterschiedlichen Wassergehalten ($n(\text{H}_2) = 0,1, 0,05$ bzw. $0,01 \text{ mmol}$) durchgeführt. Berechnete Transportraten von Co_2P sind in Tabelle 9-3 und Tabelle 9-4 den experimentell ermittelten Wanderungsgeschwindigkeiten gegenübergestellt: Die graphischen Darstellungen der Transportraten sowohl in Abhängigkeit von der Transportmittelkonzentration (vgl. Abb. 9-7) als auch in Abhängigkeit von der Transporttemperatur (vgl. Abb. 9-8) zeigen eine sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentell ermittelten und berechneten Transportraten. Die Wanderung von Co_2P nach T_1 (Senke) findet im Sinne einer endothermen Reaktion

statt. In allen Fällen verläuft der Transportmechanismus über Anteile der Transportgleichungen Gl. 9.13 und Gl. 9.14, wobei letzterer ausschließlich bei niedrigen mittleren Temperaturen und hohen Transportmitteldichten ($\bar{T} \leq 700^\circ\text{C}$, $C(\text{I}_2) = 12,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$) der größere Anteil am Transportmechanismus zukommt.



Bei $\bar{T} \leq 730^\circ\text{C}$ und $C(\text{I}_2) = 12,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ tritt $\text{CoI}_{2,1}$ als zusätzliche kondensierte Phase auf, deren Destillation über Gl. 9.12 erfolgt. Nur bei $\bar{T} = 600^\circ\text{C}$ findet die Destillation stationär statt. Bei einer Quelltemperatur von $T = 750^\circ\text{C}$ wird der Sättigungspartialdruck von flüssigem Cobaltiodid schon nicht mehr erreicht. Die Destillationsgeschwindigkeit und die berechnete Masse bei $\bar{T} = 600^\circ\text{C}$ ist in Tabelle 9-5 den experimentellen Werten aus Versuchsreihe B9 gegenübergestellt.

Wird CoP , dessen Bildung nach Gl. 9.11 erfolgt, als zusätzliche kondensierte Phase in den Rechnungen einbezogen ($\bar{T} = 900^\circ\text{C}$, $C(\text{I}_2) = 3,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ und $\bar{T} \leq 640^\circ\text{C}$, $C(\text{I}_2) = 12,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$), so ist dessen Transport über Gl. 9.15 und Gl. 9.16 zu beschreiben:



Auch hier hat Gl. 9.16 ausschließlich bei niedrigen mittleren Temperaturen und hohen Transportmitteldichten ($C(\text{I}_2) = 12,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$) den größeren Anteil am Transportmechanismus.

Die Zusammensetzung der Gasphase über den entsprechenden Bodenkörpern im System $\text{Co}_2\text{P}/\text{I}/\text{H}$ ist in Abhängigkeit von der Transportmitteldichte bzw. mittleren Temperatur \bar{T} in Abb. 9-12 und Abb. 9-13 im logarithmischen Maßstab dargestellt. Aus den Abbildungen ist ersichtlich, dass der Partialdruck des für den Cobalttransport dominierenden Gasteilchens $\text{CoI}_{2,\text{g}}$ sowohl in Abhängigkeit von $C(\text{I}_2)$ als auch \bar{T} kontinuierlich ansteigt. Dementsprechend steigt der Transporteffekt von Co_2P mit steigender Transportmitteldichte (vgl. Abb. 9-7) und mittlerer Transporttemperatur (vgl. Abb. 9-8) an.

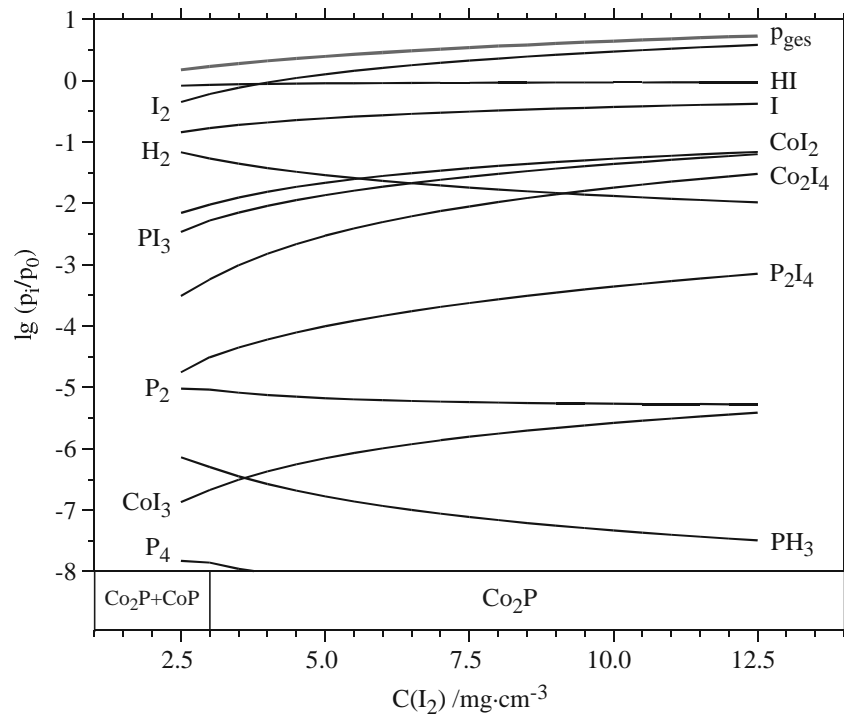


Abb. 9-12 Gasphasenzusammensetzung im System $\text{Co}_2\text{P} / \text{I} / \text{H}$ in Abhängigkeit von $C(\text{I}_2)$. Modellrechnungen mit $m(\text{Co}_2\text{P}) = 150 \text{ mg}$, $n(\text{H}_2) = 0,1 \text{ mmol}$, $T = 900^\circ\text{C}$, $V = 20 \text{ cm}^3$.

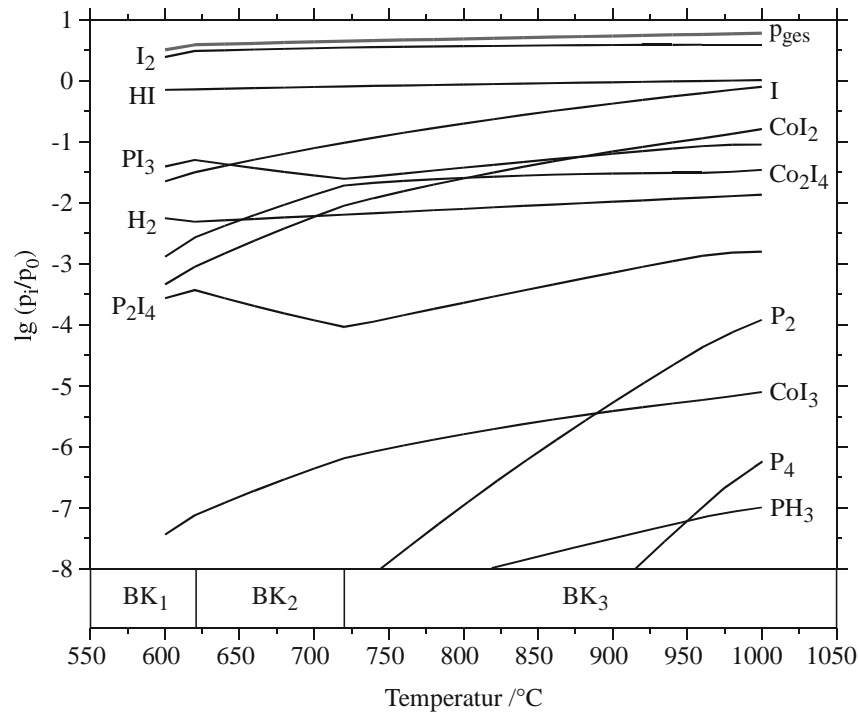


Abb. 9-13 Gasphasenzusammensetzung im System $\text{Co}_2\text{P} / \text{I} / \text{H}$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Modellrechnungen mit: $m(\text{Co}_2\text{P}) = 150 \text{ mg}$, $C(\text{I}_2) = 12,5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$, $V = 20 \text{ cm}^3$, $n(\text{H}_2) = 0,1 \text{ mmol}$. Bodenkörperszusammensetzung: BK_1 ($\text{Co}_2\text{P} + \text{CoP} + \text{CoI}_{2,1}$), BK_2 ($\text{Co}_2\text{P} + \text{CoI}_{2,1}$), BK_3 (Co_2P).

9.3.4 Diskussion

Die experimentell ermittelten Abscheidungsmengen, Reihenfolgen der stationären Zustände sowie Wanderungsgeschwindigkeiten der kondensierten Phasen beim chemischen Transport der Cobaltphosphide mit Iod können durch Modellrechnungen mit dem Programm CVTRANS sehr gut wiedergegeben werden, was für die Güte der verwendeten thermodynamischen Daten (vgl. Tabelle 8-4) spricht.

Zwar ist die Ableitung der Transportraten aus den Masse/Zeit-Protokollen zur Verifizierung der Abscheidungsreihenfolge durch das Auftreten nichtstationärer Bereiche mit einer gewissen Unsicherheit behaftet (vgl. 9.2.2) und das Auftreten der metastabilen Phase CoP_2 konnte nicht durch Modellrechnungen simuliert werden, doch bestätigen die Rechnungen die experimentell ermittelten Transportraten von CoP_3 in guter Übereinstimmung. Darüber hinaus wird die aus Guinier-Aufnahmen ermittelte Änderung der Abscheidungsreihenfolge zwischen CoP und CoP_3 bei $\bar{T} > 860^\circ\text{C}$ in den entsprechenden Simulationen exakt wiedergegeben (vgl. Tabelle 9-1).

Die Wanderung des metastabilen CoP_2 bei $\bar{T} \leq 860^\circ\text{C}$ steht im Einklang mit der bei niedrigen Temperaturen größeren Neigung der Gasphase zur Übersättigung, die zusätzlich durch die in allen Transportexperimenten angelegte Temperaturdifferenz von $\Delta T = 100^\circ\text{C}$. begünstigt wird. Experimente mit kleinerer Temperaturspanne zwischen Quellen- und Senkenraum (z.B. $\Delta T = 30^\circ\text{C}$) könnten diese Vermutung bestätigen.

Große Abweichungen zwischen den experimentellen und berechneten Transportraten, die sich bei hohen Temperaturen bzw. Transportmitteldichten durch Massentransport über Konvektion ergeben, können durch Einsatz von Quarzglasampullen mit kleinerem Querschnitt verhindert werden (vgl. Tabelle 9-2, Q-Werte bzw. Abb. 9-3).

Beim chemischen Transport von Co_2P mit Iod stimmen die ermittelten Transportraten mit den berechneten sehr gut überein, wie die Q-Werte eindrucksvoll belegen (vgl. Tabelle 9-3 und Tabelle 9-4). Auch hier lässt sich der Massentransport über Konvektion bei experimentellen Bedingungen, die einen hohen Gesamtdruck bewirken und so neben der Diffusion den Massentransport über Konvektion begünstigen, durch den Einsatz kleinerer Ampullenquerschnitte unterdrücken (vgl. Q-Werte und Abb. 9-7).

Der „Wassergehalt“¹ in der Ampulle hat auf die Wanderungsgeschwindigkeiten von Co_2P einen stärkeren Einfluss als auf die Transportraten von CoP_3 . Ein Teil des für die Wanderung des Dicobaltmonophosphids wirksamen Transportmittels $\text{I}_{2,g}$ setzt sich mit Wasserstoff zu HI_g um und steht damit nicht mehr für die Überführung von Co_2P in die

¹ Streng genommen beziehen sich die Argumentationen auf den Wasserstoffgehalt $n(\text{H}_2)$, da Sauerstoff im System Co/P/I nicht berücksichtigt wurde (vgl. Abschnitt 9.2.4).

Gasphase zur Verfügung. So verkleinert sich der Transporteffekt mit steigendem Wassergehalt. Die sukzessive Steigerung der Transportraten bei den Reihenversuchen mit einer Ampulle (vgl. Abb. 9-10 und Abb. 9-11), könnte daher auf die Empfindlichkeit des Systems $\text{Co}_2\text{P}/\text{I}/\text{H}$ gegenüber Wasserspuren zurückgeführt werden. Wasserstoff diffundiert im Laufe der Messungen allmählich aus der Ampulle. Dadurch kommt es von Messung zu Messung zu einer kontinuierlichen Steigerung des Transporteffekts von Co_2P (vgl. Abb. 9-8). Für die zweite, dritte bzw. vierte Messungen der Reihenversuche wäre es deshalb zulässig, einen geringeren als den mit $n(\text{H}_2) = 0,1$ mmol bewährten Wassergehalt für das System $\text{Co}/\text{P}/\text{I}$ vorauszusetzen, wie anhand der Abb. 9-8 und des Verlaufs der Q -Werte aus Tabelle 9-4 zu erkennen ist.

Aufgrund des höheren Phosphorgehaltes der Gasphase wirken im System $\text{CoP}_3/\text{I}/\text{H}$ bei der Wanderung von CoP_3 je nach Transportbedingungen $\text{PI}_{3,\text{g}}$ bzw. $\text{P}_2\text{I}_{4,\text{g}}$ als effektive Transportmittel, welche aber aufgrund ihrer kleineren Partialdrücke einen geringeren Transporteffekt erreichen als $\text{I}_{2,\text{g}}$, das sowohl bei der Wanderung von CoP [6], als auch von Co_2P das dominierende effektive Transportmittel darstellt. Die Partialdrücke von $\text{PI}_{3,\text{g}}$ bzw. $\text{P}_2\text{I}_{4,\text{g}}$, welche erst durch Umsetzung des Phosphids mit Iod entstehen (vgl. Gl. 9.3) sind nahezu unabhängig vom H_2 -Gehalt, der somit kaum Einfluss auf die Transportrate hat.

Der grundsätzliche Unterschied zwischen dem chemischen Transport von Co_2P und jenem von CoP_3 mit Iod, ist im Auftreten von $\text{CoI}_{2,1}$ als zusätzlicher kondensierter Phase beim Transport der metallreichen Verbindung zu sehen. In Co_2P ist die Aktivität der Metallkomponente so hoch, dass eine Reaktion mit dem Transportmittel Iod unter Bildung des flüchtigen Cobaltiodids erfolgt. Unter bestimmten Transportbedingungen (niedrige Temperatur, hohe Transportmitteldichte) wird der Sättigungsdampfdruck von $\text{CoI}_{2,\text{g}}$ überschritten und es kommt zur Kondensation von flüssigem CoI_2 . Der gleiche Sachverhalt ist schon bei Untersuchungen zum Transport des Monophosphids beobachtet worden [92]. Kommt es zu einer Destillation von $\text{CoI}_{2,1}$, so reichert sich der Bodenkörper mit Phosphor an. Eine gleichzeitige Verflüchtigung der phosphorhaltigen Komponente ist nicht möglich. Erst nachdem der erste nichtstationäre Transport abgeschlossen ist, kommt es zur Wanderung des phosphorreichereren Cobaltphosphids (CoP). Eine andere Erklärung für das Ausbleiben des Transports von Co_2P beim gleichzeitigen Auftreten von $\text{CoI}_{2,1}$ konzentriert sich auf die (nach SCHÄFER $> 10^{-5}$ atm [97]) nicht genügend hohen Partialdrücke $p(\text{P}_2)$ und $p(\text{P}_4)$, die beim Auftreten der phosphorreichereren Nachbarphase durch den Phosphorkoexistenzdruck (vgl. Gl. 9.17) begrenzt sind. Die thermodynamische Stabilität der Phosphoriodide $\text{PI}_{3,\text{g}}$ und $\text{P}_2\text{I}_{4,\text{g}}$ [80, 81, 82] reicht nicht aus, um den Phosphor in der Gasphase zu halten.



Findet ein chemischer Transport des Co_2P mit Iod statt, so ist demnach der Phosphorkoexistenzdruck über Co_2P und CoP größer als ca. 10^{-5} atm.

Anders liegen die Verhältnisse beim Transport der phosphorreichen Komponente CoP_3 . Bei Temperaturen, die eine genügend hohe Flüchtigkeit des Cobaltiodids gestatten, um einen Transporteffekt beobachten zu können, kann die Zersetzung des Polyphosphids (vgl. Gl. 9.18) nur dann zurückgedrängt werden, wenn der Phosphorpartialdruck $p(\text{P}_2, \text{P}_4) > 1 \text{ atm}$ ist.



Unter diesen Bedingungen kann das als Transportmittel zugesetzte Iod durch Phosphor als $\text{P}_2\text{I}_{4,g}$ bzw. $\text{PI}_{3,g}$, trotz deren geringer Stabilität, in der Gasphase gebunden werden und steht somit der Iodierung der Metallkomponente kaum zur Verfügung. Im Vergleich zum Monophosphid ergibt sich daher ein geringer Transporteffekt.

10 Untersuchungen im Dreistoffsystem Co/P/O

10.1 Einführung

Im Zusammenhang mit der Präparation von Phosphiden und wasserfreien Phosphaten der Übergangsmetalle und der thermochemischen Interpretation von deren chemischem Transportverhalten liegt eine systematische Untersuchung der Gleichgewichtsbeziehungen in Systemen Metall/ Phosphor/ Sauerstoff nahe. Abgesehen vom System Fe/P/O [5] waren kaum Informationen über die entsprechenden Phasendiagramme zu finden. Daher wurden in den letzten Jahren umfangreiche Untersuchungen auf diesem Gebiet in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt. Mittlerweile ist eine Vielzahl von Phasendreiecken M/P/O der Übergangsmetalle (M) ganz oder zumindest teilweise aufgeklärt (Ti [77, 98, 99]; Zr [100]; V [101]; Nb [101]; Cr [102]; Mo [20]; W [103]; Mn [79]; Ni [104]; Cu [91]; Zn [102]). Im Folgenden sollen die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen im System Cobalt/ Phosphor/ Sauerstoff vorgestellt und ausführlich interpretiert werden.

Von Cobalt sind die wasserfreien Phosphate $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ [105], α -, β - und γ - $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [106, 107, 108, 109, 110] $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ [111, 112] bekannt. Darüber hinaus sind von Cobalt(II)-Ultraposphat $\text{CoP}_4\text{O}_{11}$ zwei unterschiedliche Modifikationen identifiziert [113, 114]. Bei den Phosphiden existieren CoP [115], Co_2P [116], CoP_3 [44] und CoP_2 [117], wobei letzteres als metastabile Phase bei Gleichgewichtsuntersuchungen nicht auftritt [6]. Weiterhin sind die Cobaltoxide CoO [118] und Co_3O_4 [119] kristallchemisch genau charakterisiert. Cobalt(III)-oxid Co_2O_3 ist in stöchiometrisch reiner Form nicht bekannt [120]. Unter den Bedingungen dieser Gleichgewichtsuntersuchungen entstehen ausschließlich Phosphate des zweiwertigen Cobalts.

10.2 Durchführung der Temperexperimente

Bei der Aufklärung der Phasenbeziehungen im Dreistoffsystem Co/P/O bietet sich für eine definierte Einwaage als Ausgangssubstanz Cobalt(II)-Oxid CoO an, welches z.B. mit rotem Phosphor oder einem Phosphid reduziert werden kann. Mit diesen Eduktkombinationen können alle Zusammensetzungen auf den "quasibinären Schnitten" CoO/CoP , CoO/CoP_3 und CoO/P durch entsprechende Einwaageverhältnisse vorgegeben und ein großes Gebiet im Phasendreieck abgedeckt werden (vgl. Abb. 10-1). Weitere Variationen ergeben sich durch Einwaage der Phosphate, die durch Zusatz von Cobaltmetall und/oder Phosphiden reduziert werden (vgl. Tabelle 10-1) und so den Zugang zu Zusammensetzungen ermöglichen, die nicht auf den erwähnten "quasibinären Schnitten" liegen. Die Ausgangsverbindungen sind käuflich zu erwerben (vgl. Tabelle 6-1) oder wurden nach den in Kapitel 6 beschriebenen Verfahren hergestellt und ohne weitere Vorbehandlungen

eingesetzt. Um eine schnellere Gleichgewichtseinstellung zu bewirken und so die Versuchsdauer zu verringern, wurde allen Experimenten Iod als Mineralisator zugesetzt. Ein Teil der für die Festkörperreaktion notwendigen Diffusion erfolgt durch den Zusatz eines Mineralisators über die Gasphase, so dass eventuell vorhandene Diffusionsbarrieren besser überwunden werden können. Bei allen Temperexperimenten, die im Rahmen dieser Untersuchungen durchgeführt wurden, ist deshalb zu bedenken, dass sowohl durch den Zusatz des Mineralisators¹ als auch durch die Verdampfung von Phosphoroxiden ein Teil des Bodenkörpers durch heterogene Reaktionen irreversibel in die Gasphase überführt wird. Die durch die Einwaage vorgegebenen Molenbrüche sind somit in den Gleichgewichtsbodenkörpern u. U. nicht mehr exakt gegeben. Des weiteren kann bei hohen Phosphoreinwaagen der Anteil der Gasphase durch die Bildung der Phosphoroxide P_4O_6 bzw. P_4O_{10} nicht mehr vernachlässigt werden.² Trotz der genannten Einschränkungen stellt die Darstellung der Gleichgewichtsbeziehungen in einem *Gibbs'schen Phasendreieck* die übersichtlichste Form zur Veranschaulichung der experimentellen Ergebnisse dar (vgl. Kapitel 3). Um diese Ungenauigkeit zu minimieren und damit die Ergebnisse der Temperexperimente besser miteinander vergleichen zu können, wurden sowohl die Menge an Mineralisator ($m = 30 \text{ mg}$) als auch das Ampullenvolumen ($V \sim 20 \text{ cm}^3$) innerhalb der Untersuchungsreihe möglichst konstant gehalten. Darüber hinaus wurde bei allen Einwaagen darauf geachtet, dass die Summe der Molzahlen bei gegebenem Co/P/O-Verhältnis immer 4 mmol betrug.

Die Umsetzung erfolgte in geschlossenen Quarzglasampullen ($l \sim 10 \text{ cm}$, $d \sim 1,6 \text{ cm}$), die vor dem Befüllen im Vakuum bei $\sim 800^\circ\text{C}$ ausgeheizt wurden. Nach dem Einbringen der Ausgangssubstanzen mittels eines Wägeröhrchens in die mit Argon befüllten Ampullen, wurden diese bei gleichzeitiger Kühlung mit flüssigem Stickstoff evakuiert ($p \leq 10^{-2} \text{ Torr}$) und anschließend zugeschmolzen.

Die mit den Ausgangsbodenkörpern beschickten Ampullen wurden bei 500°C vorgetempert, um eine Vorreaktion des eingesetzten roten Phosphors mit dem jeweiligen Oxid oder Phosphat zu bewirken. Dadurch liegt der größte Teil des Phosphors nicht mehr frei in der Gasphase vor und ein Aufheizen der Ampulle auf die gewünschte Endtemperatur ist so gefahrlos möglich. Abruptes Aufheizen ohne Vorreaktion führt durch den übermäßigem Druckanstieg in den meisten Fällen zur Zerstörung der Ampulle.

¹ Durch den Iod-Zusatz wird sowohl ein Teil des Cobalts in Form von Cobaltiodiden (CoI_2 , Co_2I_4 , CoI_3), als auch ein Teil des Phosphors als Phosphoriodide (PI_3 , P_2I_4) in der Gasphase gelöst.

² In *Gibbs'schen Phasendreiecken* gilt der Verlauf der Gleichgewichtslinien nur dann, wenn der Dampfdruck aller im System auftretenden Phasen vernachlässigbar klein ist. Als praktische Grenze kann hierfür die Verdampfung von weniger als einem Prozent der Einwaage angesehen werden.

Tabelle 10-1 Isotherme Temperexperimente ($T = 800^\circ\text{C}$) im Dreistoffsystem Co/P/O mit Iod (30 mg) als Mineralisator (geschlossene Quarzglasampullen, Dauer $7 \pm 1\text{d}$)

Exp.- Nr.	Einwaagen (mg)	Molenbruch			Gleichgewichtsbodenkörper (nach Guinieraufnahmen)
		X(Co)	X(P)	X(O)	
T1	CoO(199,8), P _{rot} (41,3)	0,4	0,2	0,4	Co, Co ₂ P, Co ₃ (PO ₄) ₂
T2	CoO(115,1), P _{rot} (59,8)	0,307	0,386	0,307	CoP, CoP ₃ , Co ₂ P ₄ O ₁₂
T3	CoO(155,1), P _{rot} (59,8)	0,341	0,318	0,341	Co ₂ P, CoP, Co ₂ P ₂ O ₇
T4	CoO(144,3), P _{rot} (64,2)	0,325	0,350	0,325	CoP, Co ₂ P ₂ O ₇ , Co ₂ P ₄ O ₁₂
T5	CoO(135,2), P _{rot} (68,0)	0,311	0,378	0,311	CoP, CoP ₃ , Co ₂ P ₄ O ₁₂
T6	CoO(128,5), P _{rot} (70,8)	0,3	0,4	0,3	CoP, CoP ₃ , Co ₂ P ₄ O ₁₂
T7	CoO(225,0), P _{rot} (30,3)	0,430	0,139	0,430	Co, Co ₂ P, Co ₃ (PO ₄) ₂
T8	CoO(177,9), P _{rot} (50,4)	0,258	0,484	0,258	CT ^{a)}
T9	CoO(104,3), P _{rot} (80,8)	0,258	0,484	0,258	CoP, CoP ₃ , Co ₂ P ₄ O ₁₂
T10	Co(176,8), P _{rot} (31,0)	0,75	0,25	0,0	Co, Co ₂ P
T11	Co(173,7), Co ₃ (PO ₄) ₂ (38,6), P _{rot} (29,4)	0,62	0,22	0,16	Co, Co ₂ P, Co ₃ (PO ₄) ₂
T12	Co ₂ P ₄ O ₁₂ (331,3), P _{rot} (100,2)	0,09	0,37	0,54	CoP ₃ , Co ₂ P ₄ O ₁₂
T13	Co(188,6), P _{rot} (24,8)	0,8	0,2	0,0	Co, Co ₂ P
T14	Co(189,3), Co ₃ (PO ₄) ₂ (21,6), P _{rot} (22,6)	0,72	0,18	0,1	Co, Co ₂ P, Co ₃ (PO ₄) ₂
T15 ^{b)}	Co ₂ P ₄ O ₁₂ (331,3), P _{rot} (100,2)	0,09	0,37	0,54	CoP ₃ , Co ₂ P ₄ O ₁₂
T16 ^{b)}	CoO(104,0), P _{rot} (80,6)	0,258	0,484	0,258	CoP, CoP ₃ , Co ₂ P ₄ O ₁₂
T17	Co(173,9), Co ₃ (PO ₄) ₂ (38,9), P _{rot} (29,3)	0,62	0,22	0,16	Co, Co ₂ P, Co ₃ (PO ₄) ₂
T18	Co(176,8), P _{rot} (31,0)	0,75	0,25	0,0	Co, Co ₂ P, Co ₃ (PO ₄) ₂ ^{c)}
T19 ^{b)}	CoO(89,8), P _{rot} (87,2)	0,23	0,54	0,23	CoP, CoP ₃ , Co ₂ P ₄ O ₁₂
T20	CoO(282,1), CoP(21,3)	0,50	0,03	0,47	CT ^{a)}
T21	CoO(198,1), CoP(121,9)	0,50	0,17	0,33	Co, Co ₂ P, Co ₃ (PO ₄) ₂
T22	CoO(74,8), CoP(269,7)	0,500	0,375	0,125	CoP, Co ₂ P, Co ₂ P ₂ O ₇
T23	CoO(288,9), CoP ₃ (22,6)	0,482	0,054	0,464	Co, CoO, Co ₃ (PO ₄) ₂
T24	CoO(260,7), CoP ₃ (78,6)	0,443	0,172	0,385	Co, Co ₂ P, Co ₃ (PO ₄) ₂
T25	CoO(221,3), CoP ₃ (159,5)	0,396	0,312	0,292	CoP, Co ₂ P, Co ₂ P ₂ O ₇
T26	CoO(163,4), CoP ₃ (278,5)	0,343	0,472	0,186	CoP, CoP ₃ , Co ₂ P ₄ O ₁₂
T27 ^{b)}	CoO(163,3), CoP ₃ (277,7)	0,343	0,470	0,186	CoP, CoP ₃ , Co ₂ P ₄ O ₁₂
T28	CoO(60,4), CoP ₃ (486,7)	0,278	0,666	0,056	CoP, CoP ₃ , Co ₂ P ₄ O ₁₂
T29 ^{b)}	CoO(60,3), CoP ₃ (486,5)	0,278	0,666	0,056	CoP, CoP ₃ , Co ₂ P ₄ O ₁₂
T30	CoO(273,1), CoP(33,2)	0,500	0,046	0,454	Co, CoO, Co ₃ (PO ₄) ₂
T31	CoO(244,8), P _{rot} (22,7)	0,450	0,101	0,450	Co, CoO, Co ₃ (PO ₄) ₂
T32	CoO(187,8), P _{rot} (46,4)	0,385	0,230	0,385	Co ₂ P, Co ₃ (PO ₄) ₂ , Co ₂ P ₂ O ₇
T33	CoO(73,3), P _{rot} (93,9)	0,196	0,607	0,196	CoP ₃ , Co ₂ P ₄ O ₁₂
T34	CoO(136,5), CoP(196,8)	0,500	0,273	0,227	Co ₂ P, Co ₃ (PO ₄) ₂ , Co ₂ P ₂ O ₇
T35	CoO(194,7), CoP ₃ (212,8)	0,370	0,389	0,241	CoP, Co ₂ P ₂ O ₇ , Co ₂ P ₄ O ₁₂
T36	CoO(289,9), CoP ₃ (117,7)	0,419	0,243	0,338	Co ₂ P, Co ₃ (PO ₄) ₂ , Co ₂ P ₂ O ₇

a) Durch vermutlich azentrische Lage der Ampulle im Temperofen kam es zur Ausbildung eines geringen Temperaturgefälles, welches den chemischen Transport der Bodenkörper in die weniger heiße Zone auslöste (T8: Co₂P, CoP (QBK), CoP, Co₂P₂O₇, Co₂P₄O₁₂ (SBK); T22: CoO (QBK), Co₂P₂O₇ (SBK)).

b) Diese Temperexperimente wurden bei $T = 650^\circ\text{C}$ durchgeführt.

c) Die vereinzelte Bildung von Orthophosphat-Kristallen deutet auf einen zusätzlichen Eintrag von Sauerstoff in die Ampulle hin.

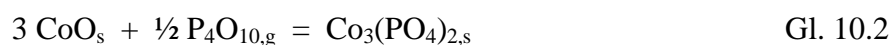
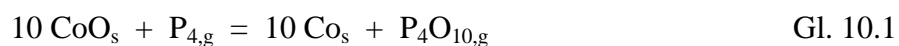
Alle Experimente wurden in dem gleichen Temperofen bei 800°C (bzw. 650°C) durchgeführt. Nach Beendigung der Temperexperimente nach ca. sieben Tagen wurden die Ampullen mit Wasser abgeschreckt und geöffnet, der Bodenkörper abgelöst, gereinigt und getrocknet (vgl. Abschnitt 0). Die festen Gleichgewichtsphasen wurden röntgenographisch mittels GUINIER-Aufnahmen identifiziert (vgl. Abschnitt 7.3.2).

10.3 Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchungen

Im bearbeiteten Phasendreieck treten neben elementarem Cobalt [121] die kondensierten binären Phasen Co_3O_4 , CoO , Co_2P , CoP und CoP_3 auf. In der Gasphase ist neben P_4O_{10} auch noch mit P_4O_6 und P_4 zu rechnen. Als ternäre Verbindungen treten $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ auf.

In Abb. 10-1 sind die Temperexperimente bei $T = 800^\circ\text{C}$ und die daraus abgeleiteten Gleichgewichtslinien dargestellt. Die verschiedenen Phasengebiete sind zur besseren Orientierung durch römische Ziffern nummeriert. Die Versuchsparameter für die einzelnen Experimente und die identifizierten Bodenkörper sind in Tabelle 10-1 zusammengestellt.

Phasengebiet I. Entlang des quasibinären Schnittes CoO/P führt die Reduktion von CoO mit kleinen Mengen rotem Phosphor ($n(\text{P})/n(\text{CoP}) < 0,25$) nach Gl. 10.1 zu elementarem Cobalt (vgl. Vers. T31), während überschüssiges CoO mit dem entstandenen P_4O_{10} nach Gl. 10.2 zu Orthophosphat $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ reagiert. Unverbrauchtes CoO wurde als weitere Komponente des Gleichgewichtsbodenkörpers identifiziert.



Die Koexistenz von CoO und $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ neben Co wurde in den Versuchen T23, T20 und T30¹, die nicht auf dem quasibinären Schnitt CoO/P liegen, belegt. Ein Erhöhen der Phosphoreinwaage führt ab einem Verhältnis von $n(\text{P})/n(\text{CoO}) > 0,25$ immer zur Bildung eines Phosphids, während der Sauerstoff als Phosphat gebunden wird und CoO nicht mehr als kondensierte Phase auftritt.

¹ Bei diesen Versuchen wurde CoO mit CoP bzw. CoP_3 reduziert. Zur Verifizierung der einzelnen Ergebnisse wurden auch in den anderen Bereichen des Phasendreiecks zusätzliche Temperversuche entlang der quasibinären Schnitte CoO/CoP und CoP/CoP_3 durchgeführt.

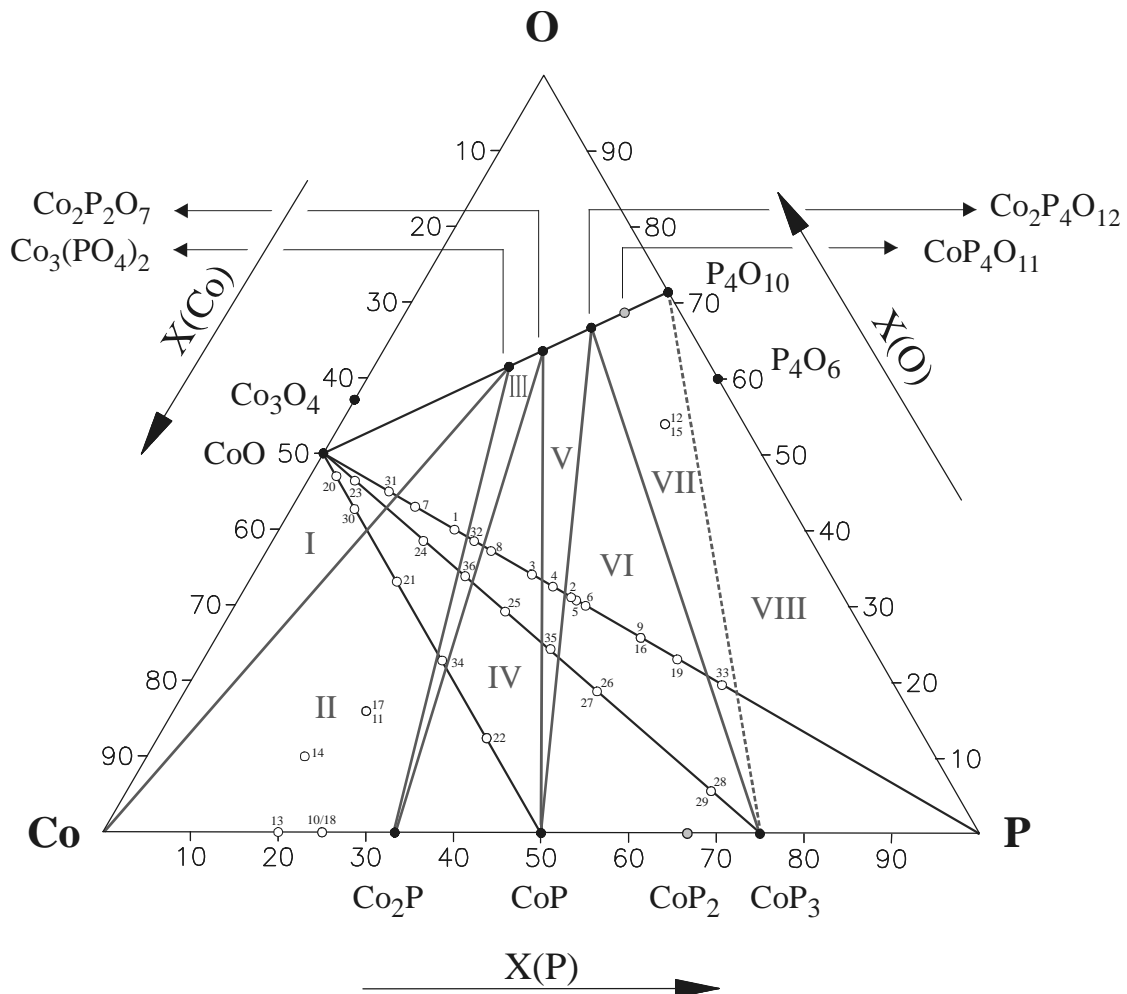
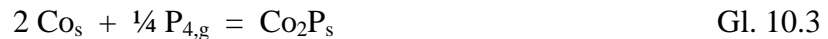


Abb. 10-1 Gleichgewichtsbeziehungen im System Co/P/O bei 800°C (Vorreaktion: 500°C, 24h). Die Kreise („O“) innerhalb des Phasendreiecks symbolisieren die Zusammensetzung (Molenbrüche $X(\text{Co})$, $X(\text{P})$, $X(\text{O})$) des Ausgangsbodenkörpers (vgl. Tabelle 10-1). Allen Ansätzen wurden 30 mg Iod zur Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung und zur Verbesserung der Kristallisation zugesetzt.

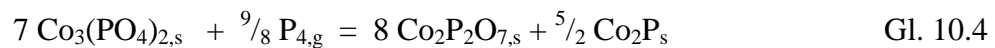
Phasengebiet II. Zwischen $0,25 < n(\text{P})/n(\text{CoO}) < 0,56$ treten Co, Co_2P und $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ als Randphasen auf. Bei diesem CoO/P-Verhältnis erfolgt eine Reduktion der Metalloxidkomponente mit Phosphordampf unter Bildung von Metall und P_4O_{10} (vgl. Gl. 10.1). Während Phosphor mit Cobaltmetall weiter zu Co_2P reduziert wird (vgl. Gl. 10.3), reagiert P_4O_{10} mit überschüssigem CoO im Sinne einer Säure-Base-Reaktion nach Gl. 10.2 zum Orthophosphat $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ (vgl. T1, T7 bzw. T21, T24).¹

¹ Die Stabilisierung der Metalloxidkomponente in einem Phosphat kann auch als Neutralisationswärme der Säure-Base-Reaktion aufgefasst werden [122]. Diese Betrachtungsweise ist Grundlage für die Abschätzung der Bildungsenthalpien der Cobaltphosphate im Rahmen dieser Arbeit (vgl. Abschnitt 8.4).



Weitere Temperversuche im cobaltreicheren Gebiet dieses durch die kondensierten Phasen Co, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ und Co_2P begrenzten Phasendreiecks (vgl. T10, T11, T13, T14, T17, T18) erbrachten keinen Hinweis auf weitere metallreiche Phosphide, wie sie vom Mangan, Eisen oder Nickel bekannt sind [123, 124, 125].

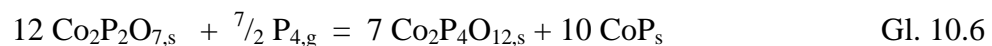
Phasengebiet III. Im Bereich zwischen $0,56 < n(\text{P})/n(\text{CoO}) < 0,64$ sind Co_2P , $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ koexistent (vgl. T32 bzw. T34, T36). In diesem Gebiet ist der Phosphorgehalt schließlich so groß, dass Orthophosphat mit dem Phosphordampf zum Phosphid Co_2P und P_4O_{10} -reicheren Phosphat $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ im Sinne einer Disproportionierungsreaktion umgesetzt wird (vgl. Gl. 10.4). Elementares Cobalt tritt hier nicht mehr als kondensierte Phase auf (vgl. Gl. 10.3).



Phasengebiet IV. Bei einem Verhältnis von $0,64 < n(\text{P})/n(\text{CoO}) < 1$ koexistieren Co_2P , CoP und $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (vgl. T3 bzw. T25). Der Sauerstoff wird hier vollständig als Diphosphat gebunden (vgl. Gl. 10.4), während überschüssiger Phosphor mit einem Teil des Dico-baltphosphids zu CoP reagiert (vgl. Gl. 10.5).



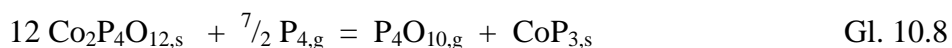
Phasengebiet V. Eine weitere Erhöhung der Phosphoreinwaage ($1 < n(\text{P})/n(\text{CoO}) < 1,17$) führt zur Koexistenz von CoP , $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (vgl. T4 bzw. T35). Das Dico-baltphosphid ist bei diesem Phosphordruck nicht mehr thermodynamisch stabil (vollständige Umsetzung zum CoP nach Gl. 10.5), während Phosphor einen Teil des $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ zu $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ und CoP umsetzt (vgl. Gl. 10.6).



Phasengebiet VI. Zwischen $1,17 < n(\text{P})/n(\text{CoO}) < 2,83$ koexistieren CoP und $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ neben CoP_3 (vgl. T2, T5, T6, T9, T26, T29). Auch die Temperversuche bei $T = 650^\circ\text{C}$ bestätigen dieses Phasendreieck (vgl. T16, T19, T27 und T29). Der Sauerstoff wird in diesem Gebiet vollständig als $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ gebunden (vgl. Gl. 10.6), während überschüssiger Phosphor mit einem Teil des Cobaltphosphids zu CoP_3 reagiert (vgl. Gl. 10.7).



Phasengebiet VII. Bei $2,83 < n(\text{P})/n(\text{CoO}) < 3,34$ wird schließlich $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ durch Phosphor zu CoP_3 reduziert (vgl. Gl. 10.8). Daher verläuft eine "Gleichgewichtslinie" (vgl. Abb. 10-1, gestrichelte Linie)¹ zwischen der kondensierten Komponente CoP_3 und dem unter den Reaktionsbedingungen gasförmigen P_4O_{10} .



CoP ist bei diesem Phosphordampfdruck thermodynamisch nicht stabil (vollständige Umsetzung zu CoP_3 nach Gl. 10.7). Die Koexistenz von $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ neben CoP_3 (und $\text{P}_4\text{O}_{10,g}$) wurde durch die Temperversuche T33 bzw. T12, deren Einwaage abseits des quasibinären Schnittes CoO–P liegt, belegt. Das Ultraphosphat $\text{CoP}_4\text{O}_{11}$ tritt weder bei 800°C , noch bei 650°C (T15) als thermodynamisch stabile Phase auf und ist deshalb ebenso wie CoP_2 im Phasendreieck als grauer Punkt aufgenommen.

Phasengebiet VII. Eine weitere Steigerung der Phosphoreinwaage über das Verhältnis von $n(\text{P})/n(\text{CoO}) > 3,34$ führte in mehreren Fällen aufgrund sehr starken Ampullenangriffs zur Zerstörung der Ampulle. Da die "Koexistenzlinie" zwischen $\text{CoP}_{3,s}$ und $\text{P}_4\text{O}_{10,g}$ durch die Versuche T12, T15 ($T = 650^\circ\text{C}$) und T33 ausreichend verifiziert ist, wurde auf weitere Temperversuche im Bereich hoher Einwaagen an P_4O_{10} verzichtet.

¹ Der Verlauf von *Gleichgewichtslinien* gilt streng genommen nur dann, wenn die Partialdrücke aller in diesem System auftretenden Phasen vernachlässigbar klein sind.

In diesem Bereich des Phasendreiecks kommt es zusätzlich zu starkem Ampullenangriff und zur Bildung von Silicaten, was zu einer vierten Komponente im System führt. Aus den genannten Gründen wurde diese "Gleichgewichtslinie" in der Abbildung gestrichelt dargestellt.

Zur Modellierung der experimentell gefundenen Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem Co/P/O wurden thermodynamische Modellrechnungen mit dem Computerprogramm *CVTRANS* [24, 25] durchgeführt. Grundlage dafür bildeten die in Kapitel 8 abgeleiteten bzw. in Tabelle 8-4 zusammengestellten thermodynamischen Daten. Feuchtigkeitsspuren in der Ampulle wurden in den Simulationen durch den zusätzlichen Eintrag von $n(\text{H}_2\text{O}) = 10^{-4}$ mol berücksichtigt [6]. Diese Rechnungen geben alle experimentell gefundenen Gleichgewichtsbeziehungen im System Co/P/O wieder. Die in Abhängigkeit vom CoO/P-Verhältnis koexistierenden Randphasen im System Co/P/O sind in Tabelle 10-2 zusammengefasst.

Tabelle 10-2 Phasenverhältnisse im System Co/P/O bei $T = 800^\circ\text{C}$.

Phasengebiet ^{a)}	n(P)/n(CoO)-Verhältnis	koexistierende Randphasen		
I	< 0,25	Co	Co ₃ (PO ₄) ₂	CoO
II	0,25 - 0,56	Co	Co ₂ P	Co ₃ (PO ₄) ₂
III	0,56 - 0,64	Co ₂ P	Co ₂ P ₂ O ₇	Co ₃ (PO ₄) ₂
IV	0,64 - 1,00	Co ₂ P	CoP	Co ₂ P ₂ O ₇
V	1,00 - 1,16	Co ₂ P	CoP	Co ₂ P ₂ O ₇
VI	0,86 - 0,35	CoP	CoP ₃	Co ₂ P ₄ O ₁₂
VII	1,16 - 3,45	CoP ₃	P ₄ O ₁₀ ^{b)}	Co ₂ P ₄ O ₁₂
VIII	> 3,45	CoP ₃	P ^{b)}	P ₄ O ₁₀ ^{b)}

a) vgl. Abb. 10-1

b) diese Phasen sind unter den Temperbedingungen gasförmig.

11 Die Kristallstruktur der Silicophosphate $M_2Si(P_2O_7)_2$ ($M^{2+} = Mn - Cu$)

11.1 Einführung

Im Rahmen der Untersuchungen zum thermischen Verhalten und zur Kristallchemie von wasserfreien Übergangsmetallphosphaten wurde bei Transportexperimenten zur Kristallisation von $Co_2P_4O_{12}$ das Auftreten von Cobalt-Silicophosphat als Bodenkörper beobachtet.¹ Nach dem isotypen $Cd_2Si(P_2O_7)_2$ [126] war $Co_2Si(P_2O_7)_2$ erst das zweite kristallographisch charakterisierte Silicophosphat² mit einem späten Übergangsmetall [127], während entsprechende Verbindungen mit frühen Übergangsmetallionen, z.B. $(VO)Si(PO_4)_2$ [128, 129] und $Mo_4P_6Si_2O_{25}$ [130] schon seit längerer Zeit bekannt sind. Werden neben dem Übergangsmetall elektropositive Alkali- oder Erdalkalimetallionen eingebaut, ergeben sich viele Variationen an Phosphatsilicaten (vgl. z.B. [131]). Des weiteren existieren eine Vielzahl von Diphosphaten mit der Summenformel $AB_2(P_2O_7)_2$, die in Tabelle 11-1 zusammengestellt sind. Die Verbindungen $M^{2+}M_2^{3+}(P_2O_7)_2$ mit einem großen zweiwertigen Kation ($0,95 \text{ \AA} \leq r(M^{2+}) \leq 1,20 \text{ \AA}$) neben einem kleineren dreiwertigen Übergangsmetall im Verhältnis 1:2 kristallisieren triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ ($CdCr_2(P_2O_7)_2$ [132], $CdV_2(P_2O_7)_2$ [133], $SrV_2(P_2O_7)_2$ [134], $SrFe_2(P_2O_7)_2$ [135] und $PbFe_2(P_2O_7)_2$ [136]). Die Koordination aller Metallatome in diesen Verbindungen ist $CN(M^{2+}, M^{3+}) = 6$.

Wird der Radius des zweiwertigen Ions größer ($r(Ba^{2+}) = 1,35 \text{ \AA}$), so entstehen die isotypen Verbindungen $BaM_2(P_2O_7)_2$ mit $M^{3+} = Ti$ [137], V [138], Fe [136] und Mo [139], die alle monoklin in der Raumgruppe $C 2/c$ kristallisieren.

In der Literatur sind zwei weitere Verbindungen des Formeltyps $AB_2(P_2O_7)_2$ erwähnt, die jeweils eigene Strukturen ausbilden. In $CuFe_2(P_2O_7)_2$ ($P 2_1/n$) sind alle Kationen verzerrt oktaedrisch von Sauerstoff umgeben ($CN(Cu^{2+}) = 4+2$, $CN(Fe^{3+}) = 6$) [140]. Im gemischtvalenten $FeFe_2(P_2O_7)_2$ ($Pmna$) sind die Fe^{2+} -Ionen trigonal-prismatisch und die Fe^{3+} -Ionen oktaedrisch koordiniert [141]. Auch die Diphosphate $M^{2+}Cr^{3+}_4(P_2O_7)_4$ ($M^{2+} = Cr$ [142], Zn [143]) mit der doppelten Summenformel lassen sich in die Familie der $AB_2(P_2O_7)_2$ -Verbindungen einordnen. In beiden Diphosphaten, die in Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisieren, sind sowohl die zwei- als auch die dreiwertigen Metallionen oktaedrisch mit

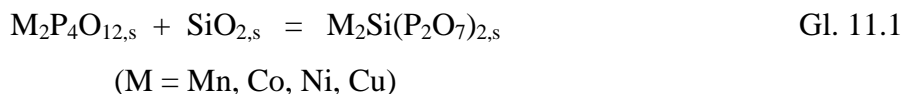
¹ diese Arbeit.

² Charakteristisch für Silicophosphate ist, dass Metalle ausschließlich durch Phosphatgruppen koordiniert sind. Hierin besteht auch der Unterschied zu Phosphat-Silicaten, in denen die Metalle sowohl durch $[PO_4]$ - wie auch durch $[SiO_4]$ -Gruppen koordiniert sind.

Sauerstoff koordiniert. Während Cr^{3+} drei verschiedene kristallographische Lagen besetzt, ist das zweiwertige Metall (Zn^{2+} bzw. Cr^{2+}) nur auf einer Lage zu finden. Im Unterschied zu den hier aufgeführten Diphosphaten, in denen ein zweiwertiges und zwei dreiwertige Kationen mit oktaedrischer Koordination vorhanden sind, liegt in den Silicophosphaten $M_2Si(P_2O_7)_2$ ein zweiwertiges Kation neben einem vierwertigen Ion (Si) mit $CN(M^{2+}) = 6$ und $CN(Si) = 4$ vor.

11.2 Darstellung der Silicophosphate

Für die Darstellung der Silicophosphate in geschlossenen Quarzglasampullen wurde mit Ausnahme der Eisen-Verbindung, jeweils das entsprechende Cyclotetrametaphosphat $M_2P_4O_{12}$ (Darstellungen siehe Abschnitt 6.5) als Ausgangsverbindung eingesetzt. Im Falle von $Co_2Si(P_2O_7)_2$ genügte ein mehrere Tage dauerndes Tempern in geschlossenen Quarzglasampullen bei $900^\circ C$ mit 1 atm Chlor (vgl. Tabelle 11-2, V10), um einen vollständigen Umsatz zwischen SiO_2 aus der Ampullenwand und dem vorgelegten Phosphat gemäss Gl. 11.1 zu erreichen.



Bei der optimierten Darstellung von $Mn_2Si(P_2O_7)_2$, $Co_2Si(P_2O_7)_2$, $Ni_2Si(P_2O_7)_2$ und $Cu_2Si(P_2O_7)_2$ wird aktives SiO_2 (Fa. SERVA, „Malinckrodt“) mit $M_2P_4O_{12}$ (M = Mn, Co, Ni, Cu) in Tablettenform kaltgepresst (vgl. Abschnitt 5.3) und in Quarzglasampullen bei Temperaturen knapp unterhalb des Schmelzpunktes des jeweiligen Cyclotetrametaphosphats mehrere Tage getempert. Bei der Wahl zu hoher Temperaturen erhält man amorphe Schmelzen. Eine verbesserte Kristallinität der Silicophosphate wird durch Zusatz weniger Milligramm NH_4Cl (aus dem HCl freigesetzt wird) oder im Falle der Kupfer-Verbindung von 1 atm (bei RT) Cl_2 erreicht (vgl. V21, V22). Bei Verwendung von Ammoniumchlorid wird hierbei sämtliches Kupfer als $CuCl$ gebunden und man erhält ebenfalls einen amorphen Schmelzkuchen (vgl. V20). Für die Darstellung von $Fe_2Si(P_2O_7)_2$ ging man vom FeP_3O_9 aus (Darstellung ebenfalls unter Abschnitt 6.5). Neben der SiO_2 -Zugabe wurde noch zusätzlich Eisenpulver als Reduktionsmittel zugesetzt (vgl. Gl. 11.2 und V6 bis V9).



Ein Transport der Silicophosphate ist aufgrund ihrer großen Stabilität nicht möglich (vgl. V18). In Tabelle 11-2 sind die Experimente zur Darstellung der Silicophosphate zusammengestellt.

Tabelle 11-1 Zusammenstellung von Diphosphaten mit der Summenformel $AB_2(P_2O_7)_2$.

$C 2/c$	a / Å	b / Å	c / Å	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	$V_{EZ} / \text{Å}^3$	Lit.
$BaTi_2(P_2O_7)_2$	10,680(3)	10,564(4)	9,834(4)	90	102,88(3)	90	1044,5(4)	[137]
$BaV_2(P_2O_7)_2$	10,6213(8)	10,4685(7)	9,7063(1)	90	103,074(9)	90	1081,6(6)	[138]
$BaMo_2(P_2O_7)_2$	10,8135(8)	10,6407(7)	9,8210(6)	90	103,629(7)	90	1051,3	[139]
$BaFe_2(P_2O_7)_2$	10,582(2)	10,463(2)	9,685(2)	90	103,16(3)	90	1044,5(4)	[136]
$Mn_2Si(P_2O_7)_2$	17,135(8)	5,072(3)	12,415(4)	90	103,39(4)	90	982,2	¹⁾
$Fe_2Si(P_2O_7)_2$	16,909(6)	4,991(1)	12,381(5)	90	103,32(3)	90	1049,6	[127, 144] ¹⁾
$Co_2Si(P_2O_7)_2$	16,897(2)	4,9442(5)	12,295(1)	90	103,418(9)	90	1072,5	[127], ¹⁾
$Ni_2Si(P_2O_7)_2$	16,892(5)	4,900(1)	12,215(4)	90	103,73(3)	90	982,8	[127]
$Cu_2Si(P_2O_7)_2$	16,564(15)	4,821(3)	12,520(9)	90	100,59(6)	90	999,1(2)	[127], ¹⁾
$Cd_2Si(P_2O_7)_2$	17,191(3)	5,136(1)	12,846(2)	90	103,39(1)	90	1098(2)	[126]
$P \bar{1}$	a / Å	b / Å	c / Å	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	$V_{EZ} / \text{Å}^3$	Lit.
$CdCr_2(P_2O_7)_2$	4,7502(3)	7,7144(4)	6,9065(5)	90,348(6)	107,177(6)	91,50(1)	241,69(3)	[132]
$CdV_2(P_2O_7)_2$	4,7833(6)	6,9698(8)	7,7644(8)	89,41(1)	87,77(1)	73,16(1)	247,6(7)	[133]
$SrV_2(P_2O_7)_2$	4,8006(7)	7,117(1)	7,8569(8)	89,92(1)	92,38(1)	106,6(1)	257,05(6)	[134]
$SrFe_2(P_2O_7)_2$	4,795(1)	7,108(1)	7,830(2)	89,83(3)	87,59(3)	73,11(3)	255,13(9)	[135]
$PbFe_2(P_2O_7)_2$	4,785(2)	7,097(2)	7,851(3)	89,71(2)	87,53(3)	73,54(2)	255,5(2)	[136]
$Zn_2Cr_4(P_2O_7)_4$	4,739(8)	12,66(4)	7,73(3)	89,3(3)	91,1(2)	90,2(3)	463,5	[143]
$Cr_2Cr_4(P_2O_7)_4$	4,7128(8)	12,667(3)	7,843(2)	89,65(2)	92,02(2)	90,37(2)	467,9(2)	[142]
$P 2_1/n$	a / Å	b / Å	c / Å	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	$V_{EZ} / \text{Å}^3$	Lit.
$CuFe_2(P_2O_7)_2$	6,589(1)	5,163(1)	15,63(3)	90	91,99(3)	90	531,5(1)	[140]
$P mna$	a / Å	b / Å	c / Å	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	$V_{EZ} / \text{Å}^3$	Lit.
$FeFe_2(P_2O_7)_2$	9,950(1)	12,235(2)	10,174(2)	90	90	90	1114,09	[141]

1) diese Arbeit

Tabelle 11-2 Experimente zur Darstellung der Silicophosphate¹

Nr.	Ausgangssubstanz (mmol)	Mineralisator/Transportmittel (mg)	Temperatur/ °C (Dauer)	Bodenkörper (nach Guinieraufnahmen); Farbe
V1	Mn ₂ P ₄ O ₁₂ (0,99) SiO ₂ (1,02)	NH ₄ Cl, (11,0)	860 (6d)	Mn ₂ Si(P ₂ O ₇) ₂ rosa-weiß ^{b)}
V2	Mn ₂ P ₄ O ₁₂ (2,48) SiO ₂ (2,53)	NH ₄ Cl (20,0) Pressling	850 (9d)	Mn ₂ Si(P ₂ O ₇) ₂ rosa-weiß ^{b)}
V3	Mn ₂ P ₄ O ₁₂ (0,50) SiO ₂ (0,52)	PtCl ₂ (20,6) Pressling, Pt-Rohr	850 (20d)	Mn ₂ Si(P ₂ O ₇) ₂ rosa-weiß
V4	Mn ₂ P ₄ O ₁₂ (1,17) SiO ₂ (1,18)	NH ₄ Cl (9,4) Pressling	850 (12d)	mikrokrist. rosa-weißer Pressling: Mn ₂ Si(P ₂ O ₇) ₂
V5	Mn ₂ P ₄ O ₁₂ (0,99) SiO ₂ (1,00)	NH ₄ Cl (10,2) Pressling	850 (7d)	mikrokrist. rosa-weißer Pressling: Mn ₂ Si(P ₂ O ₇) ₂
V6	FeP ₃ O ₉ (1,60) Fe (0,80) SiO ₂ (1,21)	NH ₄ Cl, (12,9) Pt-Rohr	950 (9d)	Fe ₂ Si(P ₂ O ₇) ₂ grau-weiß ^{b)}
V7	FeP ₃ O ₉ (1,00) Fe (1,00) SiO ₂ (1,00)	NH ₄ Cl, (10,4) Pressling	900 (6d)	hellgrauer Pressl.: Fe ₂ Si(P ₂ O ₇) ₂ ^{b)}
V8	FeP ₃ O ₉ (0,71) Fe (0,72) SiO ₂ (0,72)	NH ₄ Cl, (10,0) Pressling	1000→900 (20d)	geschmolzener Pressl. kein Transport ^{b)}
V9	FeP ₃ O ₉ (1,33) Fe (0,67) SiO ₂ (1,33)	NH ₄ Cl, (9,9) Pressling	650 (3d) 850 (5d)	homogener Pressl.: Fe ₂ Si(P ₂ O ₇) ₂ hellgrau ^{b)}
V10	Co ₂ P ₄ O ₁₂ (3,46)	Cl ₂ (1atm)	900 (12d)	Co ₂ Si(P ₂ O ₇) ₂ ; fliederfarben
V11	Co ₂ P ₄ O ₁₂ (0,34) SiO ₂ (0,35)	Cl ₂ (1atm)	900 (6d)	Co ₂ Si(P ₂ O ₇) ₂ ; fliederfarben
V12	Co ₂ P ₄ O ₁₂ (5,72) SiO ₂ (5,56)	NH ₄ Cl, (10,2)	900 (11d)	Co ₂ Si(P ₂ O ₇) ₂ homogen; fliederfarben ^{b)}
V13	Co ₂ P ₄ O ₁₂ (2,75) SiO ₂ (2,67)	NH ₄ Cl (4,9) Pressling	900 (15d)	mikrokrist.. Pressling: Co ₂ Si(P ₂ O ₇) ₂ ; fliederfarben ^{b)}
V14	Ni ₂ P ₄ O ₁₂ (0,76) SiO ₂ (0,76)	Cl ₂ (1atm)	900°C (11d)	Ni ₂ P ₄ O ₁₂ hellgrün SBK: α-Ni ₂ P ₂ O ₇ ; orange ^{b)}
V15	Ni ₂ P ₄ O ₁₂ (2,29) SiO ₂ (2,31)	Cl ₂ (1atm)	900 (8d) 1000→900 (19d)	Ni ₂ P ₄ O ₁₂ hellgrün SBK: Ni ₂ P ₄ O ₁₂ , orange ^{b)}
V16	Ni ₂ P ₄ O ₁₂ (2,44) SiO ₂ (2,51)	NH ₄ Cl, (10,7)	900 (15d) 103 (12d)	Ni ₂ P ₄ O ₁₂ , hellgrün mit Ni ₂ P ₂ O ₇ , orange ^{b)}
V17	Ni ₂ P ₄ O ₁₂ (2,45) SiO ₂ (2,54)	NH ₄ Cl (12,9)	95 (15d) 1030 (12d)	Ni ₂ P ₄ O ₁₂ , hellgrün mit Ni ₂ P ₂ O ₇ , orange ^{b)}
V18	Ni ₂ P ₄ O ₁₂ (2,43) SiO ₂ (2,46)	NH ₄ Cl, (5,0) Pressling	1000 (10d) 1100 (9d)	mikrokristalliner, gelber Pressl.: Ni ₂ Si(P ₂ O ₇) ₂ , etwas Ni ₂ P ₄ O ₁₂ ^{b)}
V19	Ni ₂ Si(P ₂ O ₇)/Ni ₂ P ₄ O ₁₂ SiO ₂ (2,37) ^{a)}	NH ₄ Cl, (4,9)	950 (10d) 1050 (9d)	Ni ₂ Si(P ₂ O ₇) ₂ , mikrokristallin, gelb ^{b)}
V20	Cu ₂ P ₄ O ₁₂ (1,99) SiO ₂ (2,01)	NH ₄ Cl, (10,7) Pressling	850 (5d)	grüne Schmelze, amorph
V21	Cu ₂ P ₄ O ₁₂ (1,99) SiO ₂ (2,00)	Cl ₂ (1atm)	850 (13d)	Cu ₂ Si(P ₂ O ₇) ₂ , hellblau
V22	Cu ₂ P ₄ O ₁₂ (0,99) SiO ₂ (1,01)	Cl ₂ (1atm) Pressling	850 (6d)	Pressl. und vereinzelte Kristalle: Cu ₂ Si(P ₂ O ₇) ₂ ; hellblau

a) Gemisch aus Ampulle V18 (960,0 mg)

b) Bei diesen Experimenten war die Ampullenwand zum Teil erheblich angegriffen.

¹ Wie beim Cr₂P₄O₁₂, so gelingt auch die Präparation von Cr₂Si(P₂O₇)₂ (z.B. aus CrP₃O₉, Cr und SiO₂) nicht. Chrom in der Oxidationsstufe +II ist in Phosphaten nur bis zum CrP₂O₇ stabil. Ein höherer Phosphorgehalt führt zur Disproportionierung des Cr²⁺ in Cr⁺⁰ und Cr³⁺.

11.3 Röntgenographische Untersuchung der Silicophosphate

11.3.1 $Co_2Si(P_2O_7)_2$

Kristallisationsversuche zum Cobalttetrametaphosphat mit Chlor (1 atm) in geschlossenen Quarzglasampullen bei 900°C lieferten ein einheitlich fliederfarbenes Produkt mit unbekanntem Guiniermuster. Eine EDX-Untersuchung an fein verriebenem Material ergab eine Zusammensetzung der Verbindung aus den Elementen Co, P und Si. Durch Kalibrierung der Messreihen verschiedener Kristallite mit Messungen an bekannten Cobalt-Phosphaten erhielt man ein Verhältnis von $Co : Si : P = 2 : 1 : 4$. Der Sauerstoffgehalt kann zwar durch diese Methode nicht bestimmt werden, aber aufgrund der Ausgangsverbindung und Transparenz der Kristalle lag die Vermutung nahe, dass es sich bei der Verbindung um ein Phosphat handelte.

Ein geeigneter Kristall wurde unter dem Lichtmikroskop ausgesucht und mit Hilfe von Drehkristall- bzw. DE JONG-BAUMANN-Aufnahmen auf dessen Güte überprüft. Mit den daraus erhaltenen Gitterkonstanten $a = 4,81 \text{ \AA}$, $b = 4,93 \text{ \AA}$ und $c = 3,49 \text{ \AA}$ mit $\beta = 104^\circ$ wurde der Einkristall auf den IPDS einem „peak hunting“ unterzogen. Da die Indizierungsrate und die Kontrolle der Peakprofile zufriedenstellend war, wurde der Kristall anschließend auf dem Vierkreisdiffraktometer (AED-2 Siemens) vermessen.

Die Bestimmung der Startlagen erfolgte mittels „Direkter Methoden“ (vgl. Abschnitt 7.4.2) mit dem Programm SHELXS-86 [66] an einem Datensatz, dessen Intensitäten noch nicht absorptionskorrigiert waren.¹ Die Rechnung (CFOM = 0,0205) lieferte die Startparameter für die „schwereren“ Atome Co, P, und Si. Die Lagen der Sauerstoffatome wurden aus Differenzfouriersynthesen im Rahmen der Strukturverfeinerung mit dem Programm SHELXL-93 [66] gefunden.

Nachdem die Zusammensetzung des Kristalls bekannt war, wurde an dem Datensatz eine empirische Absorptionskorrektur anhand der ψ -Scans von drei *Friedel*-Reflexpaaren vorgenommen. Die endgültige Strukturverfeinerung wurde mit dem so korrigierten Datensatz durchgeführt. Am Ende der Verfeinerungszyklen stand ein Strukturmodell mit einem gewichteten Gütewert $wR_2 = 0,051$ und einem GooF-Wert von 1,05. Die maximale Restelektronendichte beträgt $+0,41 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$. Details zur Datenerfassung, Auswertung und die ermittelten Strukturparameter sind in Tabelle 11-4 bis Tabelle 11-6 zusammengestellt.

Eine Bestimmung der Gitterkonstanten aus Pulverdaten erfolgte mit dem Programm SOS [61]. Die indizierten Reflexe sind in Tabelle 11-3 aufgeführt. Die Simulation des Guinier-Musters erfolgte mit den Programmen *LAZY* und *GINA* [62, 63] auf Grundlagen dieser Gitterkonstanten und der aus *SHELX-93* [66] erhaltenen Lageparameter (vgl. Abb. 11-1).

¹ Da sich die Isotypie zu $Cd_2Si(P_2O_7)_2$ [126] erst nach der Strukturanalyse des Cobalt-Silicophosphats herausstellte, erfolgte die Bestimmung der Startlagen unabhängig von den Lageparametern der Cadmium-Verbindung.

Tabelle 11-3 $Co_2Si(P_2O_7)_2$. Indizierung einer Guinier-Aufnahme.

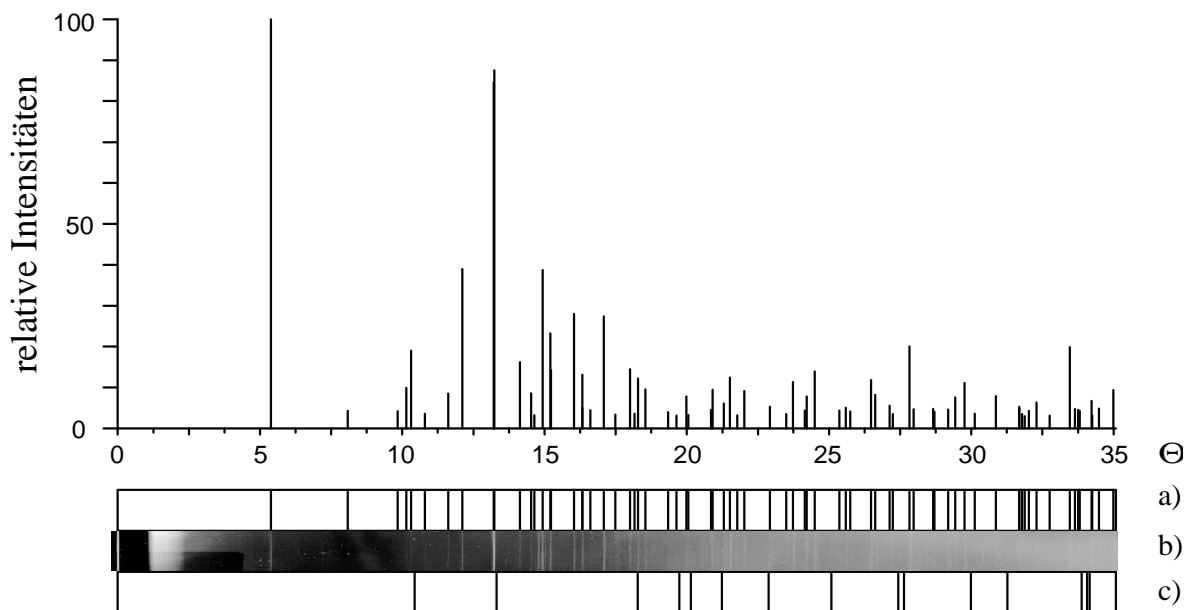
$CuK\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$); $a = 16,896(2) \text{ \AA}$, $b = 4,928(3) \text{ \AA}$, $c = 12,291(3) \text{ \AA}$,
 $\beta = 103,51(1)^\circ$; $V = 995,0(4) \text{ \AA}^3$; $RG = C 2/c$; $Z = 4$

h	k	l	$4\theta_{\text{berechnet}}$	$4\theta_{\text{beobachtet}}$	$ \Delta \sin^2\theta \cdot 10^3 ^{a)}$	$I_{\text{berechnet}}$	$I_{\text{beobachtet}}^{b)}$
2	0	0	21,522	21,577	0,05	100	50
2	0	2	40,600	40,601	0,00	9,9	5
1	1	1	41,349	41,376	0,04	18,8	10
3	1	-1	48,510	48,485	0,05	36,6	30
3	1	-2	52,914	52,940	0,05	84,3	100
1	1	-3	56,612	56,610	0,00	16,1	10
4	0	2	58,184	58,192	0,02	8,6	5
0	0	4	59,761	59,784	0,05	38,7	50
3	1	-3	60,871	60,839	0,07	23,2	20
5	1	-1	64,220	64,182	0,09	27,9	20
6	0	0	65,353	65,417	0,15	1,4	10
2	0	4	68,438	68,453	0,04	27,4	40
5	1	-3	72,043	72,057	0,04	14,5	20
3	1	4	83,725	83,710	0,04	9,4	10
7	1	-2	84,195	84,188	0,02	1,5	10
8	0	-2	86,130	86,111	0,06	0,4	5
4	2	-5	108,685	108,684	0,00	5,5	20
9	1	-4	111,371	111,368	0,01	0,1	10
7	1	4	116,835	116,827	0,03	1,1	5
8	2	-3	117,853	117,865	0,05	7,6	10

20 der 117 mit dem Programm LAZY-PULVERIX [62] berechneten Reflexe im Bereich bis $4\theta = 118^\circ$ wurden indiziert. Der intensivststärkste, nicht beobachtete Reflex ($I = 14,2$) liegt bei $4\theta = 61,06^\circ$ mit $hkl = 3\ 1\ 2$.

a) $|\Delta \sin^2\theta \cdot 10^3| = |\sin^2\theta_{\text{berechnet}} \cdot 10^3 - \sin^2\theta_{\text{beobachtet}} \cdot 10^3|$

b) Visuell geschätzte Intensitäten; Werte von 5 (kleinste Intensität) bis 100 (maximale Intensität).

**Abb. 11-1** Guinier-Diagramm von $Co_2Si(P_2O_7)_2$

a) Simulation auf Grundlage der bestimmten Strukturdaten für $CuK\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$), nur Reflexe mit $I_{\text{min}} \geq 3$ Einheiten; b) beobachtete Reflexe; c) Reflexe von Tiefquarz [145].

Tabelle 11-4 Kristallographische Daten von $Co_2Si(P_2O_7)_2$ sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung.

I. Kristallographische Daten	
Größe	Plättchen: 0,10 x 0,08 x 0,02 mm
Farbe (Pulver, Kristall)	hell-fliederfarben, fliederfarben
Kristallsystem und Raumgruppe	monoklin, $C2/c$ (Nr. 15)
Gitterkonstanten (aus Diffraktometerdaten)	$a = 16,897(2) \text{ \AA}$, $b = 4,9442(5) \text{ \AA}$, $c = 12,295(1) \text{ \AA}$, $\beta = 103,418(9)^\circ$
Gitterkonstanten (aus Pulverdaten)	$a = 16,896(2) \text{ \AA}$, $b = 4,928(3) \text{ \AA}$, $c = 12,291(3) \text{ \AA}$, $\beta = 103,51(1)^\circ$
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 4$
Volumen der Elementarzelle	$999,1(2) \text{ \AA}^3$
Formelmasse	493,83 g/mol
Dichte (röntgenographisch)	$\rho_{\text{rön.}} = 3,283 \text{ g/cm}^{-3}$
II. Intensitätsmessung	
Diffraktometer	Vierkreis (AED-2; Fa. SIEMENS)
Messtemperatur	293(2) K
Strahlung; Monochromator	$MoK\alpha$ ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$); Graphit
Messbereich	$\theta = 16,5\text{-}24,9^\circ$
Messmodus	ω -Scan; Breite und Geschwindigkeit der Scans variabel nach der „learn-profile“-Methode [68]
Absorptionskorrektur	empirisch mittels „ ψ -scans“ [68]
Absorptionskoeffizient μ ($MoK\alpha$)	$\mu = 4,174 \text{ mm}^{-1}$ (SHELXL-93)
Korrektur der Intensitäten	Lorenz- und Polarisationskorrektur
Minimale und maximale Transmission	$T_{\text{min.}} = 0,587$, $T_{\text{max.}} = 0,725$
h, k, l -Bereich	-23 h 23; -6 k 6; -17 l 17
Zahl der gemessenen Reflexe	5468
davon Symmetriunabhängige	1446
Zahl der Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	1123
III. Verfeinerung	
Programm	SHELXL-93 [67]
Anzahl der freien Parameter	97
Extinktionskorrektur ^{a)}	$f_{\text{ex}} = 0,0018(2)$
Wichtungsschema ^{b)}	$A = 0,0253$; $B = 0,5426$
Restelektronendichte	max. + 0,41 $e^-/\text{\AA}^3$; min. - 0,40 $e^-/\text{\AA}^3$
„Goodness of fit“ für alle Reflexe	$S = 1,047$
Innerer R-Wert	$R_{\text{int}} = 0,038$
$R1$ ^{c)} (für $F_o > 4\sigma$) und $wR2$	$R1 = 0,020$; $wR2 = 0,051$

a) $f_{\text{kor}} = F_c \cdot k \cdot [1 + 0,001 \cdot f_{\text{ex}} \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$ b) Wichtungsschema $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (A \cdot P)^2 + B \cdot P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$ c) $R1 = \sum | |F_o| - |F_c| | / \sum |F_o|$; $F^2 > 2\sigma(F^2)$

Tabelle 11-5 Lageparameter von $Co_2Si(P_2O_7)_2$. Raumgruppe $C 2/c$.
Gitterkonstanten $a = 16,897(2)$ Å, $b = 4,9442(5)$ Å, $c = 12,295(1)$ Å, $\beta = 103,418(9)$.

Atom	x / a	y / b	z / c	$U_{eq} / \text{Å}^2$ ^{a)}
Co	0,24670(2)	0,14994(6)	0,62975(2)	0,00773(9)
Si	0,0000	0,8439(2)	0,7500	0,0054(2)
P1	0,12470(3)	0,6344(1)	0,63418(4)	0,0063(1)
P2	0,13536(3)	0,8309(1)	0,41479(4)	0,0060(1)
O1	0,04428(9)	0,6531(3)	0,6767(1)	0,0090(3)
O2	0,14261(9)	0,3447(3)	0,6193(1)	0,0111(3)
O3	0,30755(9)	0,3038(3)	0,7963(1)	0,0099(3)
O4	0,0936(1)	0,7791(3)	0,5163(1)	0,0101(3)
O5	0,34594(9)	-0,0690(3)	0,6324(1)	0,0108(3)
O6	0,20389(9)	1,0275(3)	0,4536(1)	0,0099(3)
O7	0,0636(1)	0,9656(3)	0,3304(1)	0,0126(3)

a) $T = \exp -2\pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12} + \dots$
 $U_{eq} = 1/3 [U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aba^*b^* \cos\gamma + 2U_{13}aca^*c^* \cos\beta + 2U_{23}bcb^*c^* \cos\alpha]$

Tabelle 11-6 $Co_2Si(P_2O_7)_2$. Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{Å}^2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co	0,0069(1)	0,0078(1)	0,0086(1)	-0,0005(1)	0,0020(1)	0,0013(1)
Si	0,0039(3)	0,0071(3)	0,0049(3)	0,0000(0)	0,0007(2)	0,0000(0)
P1	0,0054(2)	0,0074(2)	0,0064(2)	-0,0001(2)	0,0022(2)	0,0004(2)
P2	0,0056(2)	0,0066(2)	0,0056(2)	0,0002(2)	0,0012(2)	0,0006(2)
O1	0,0080(7)	0,0106(7)	0,0099(6)	-0,0019(6)	0,0049(5)	0,0003(6)
O2	0,0093(7)	0,0089(7)	0,0154(7)	-0,0019(6)	0,0038(6)	0,0019(6)
O3	0,0086(7)	0,0115(8)	0,0089(6)	-0,0010(5)	0,0008(5)	0,0025(6)
O4	0,0100(7)	0,0140(8)	0,0070(6)	0,0018(5)	0,0037(5)	0,0012(6)
O5	0,0092(7)	0,0101(7)	0,0127(7)	-0,0032(5)	0,0020(6)	0,0021(6)
O6	0,0095(7)	0,0105(7)	0,0094(6)	0,0000(6)	0,0017(5)	-0,0025(6)
O7	0,0107(7)	0,0137(8)	0,0120(6)	0,0038(6)	-0,0003(6)	0,0050(6)

Tabelle 11-7 $Co_2Si(P_2O_7)_2$. Abstände $d(Co-O)$, $d(O-O)$ [Å] und Winkel $\angle(O,Co,O)$ [°] innerhalb der $[CoO_6]$ -Oktaeder. Die Standardabweichungen der angegebenen Abstände und Winkel betragen max. (2) bzw. (7).

Co	O2	O5	O6	O3	O6	O3
O2	1,983	3,970	3,001	3,119	2,943	2,922
O5	175,32	1,990	2,930	2,912	2,894	2,992
O6	92,58	89,57	2,165	3,146	2,783	4,395
O3	96,22	87,85	92,16	2,202	4,388	3,188
O6	89,19	87,13	79,14	169,99	2,203	3,316
O3	87,54	90,02	175,90	91,90	96,76	2,232

Tabelle 11-8 $Co_2Si(P_2O_7)_2$. Abstände $d(Si-O)$, $d(O-O)$ [Å] und Winkel $\angle(O,Si,O)$ [°] innerhalb der Silicatgruppen. Die Standardabweichungen der angegebenen Abstände und Winkel betragen max. (2) bzw. (13).

Si	O7	O7	O1	O1
O7	1,590	2,562	2,610	2,634
O7	107,34	1,590	2,634	2,610
O1	111,16	109,61	1,604	2,596
O1	109,61	111,16	107,98	1,604

Tabelle 11-9 $Co_2Si(P_2O_7)_2$. Abstände $d(P-O)$, $d(O-O)$ [Å] und Winkel $\angle(O,P,O)$ [°] innerhalb der Diphosphatgruppen. Die Standardabweichungen der angegebenen Abstände und Winkel betragen max. (2) bzw. (9).

P(1)	O2	O3	O1	O4
O2	1,484	2,555	2,475	2,532
O3	117,05	1,513	2,558	2,515
O1	108,37	112,30	1,568	2,394
O4	110,79	108,23	98,54	1,593
P(2)	O5	O6	O7	O4
O5	1,483	2,560	2,463	2,517
O6	118,09	1,502	2,517	2,499
O7	108,52	111,08	1,551	2,408
O4	109,88	107,76	100,00	1,591

11.3.2 $M_2Si(P_2O_7)_2$ mit $M = Mn, Fe, Ni, Cu$

$Mn_2Si(P_2O_7)_2$. Die nach Abschnitt 11.2 präparierte hell-rosafarbene Substanz zeigt ein annähernd gleiches Guiniermuster, wie die Co-Verbindung. Die Gitterkonstanten wurden aus den Pulverdaten mit dem Programm SOS [61] zu $a = 17,148(4) \text{ \AA}$, $b = 5,0738(8) \text{ \AA}$, $c = 12,415(2) \text{ \AA}$, $\beta = 103,42(2)^\circ$ bestimmt. Die indizierten Reflexe sind in Tabelle 11-10 aufgeführt.

Ein unter dem Lichtmikroskop ausgesuchter farbloser Kristall (Abmessungen: 1,38

Stoe & Cie) zunächst

einem „Peak-Hunting“ unterzogen, um dessen Güte zu überprüfen und anschließend vermessen. Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXL-93 auf Grundlage der Lageparameter der isotypen Co-Verbindung verfeinert. Nach einer numerischen Absorptionskorrektur mit dem Programm HABITUS [69] über den inneren R-Wert anhand von neun Flächen wurde die Struktur abschließend verfeinert. Am Ende der Verfeinerungszyklen stand ein Strukturmodell mit einem gewichteten Gütewert $wR_2 = 0,0610$ und einem GooF-Wert von 1,000. Die maximale Restelektronendichte beträgt $0,40 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$. Details zur Datenerfassung und Auswertung befinden sich in Tabelle 11-14. Die ermittelten Strukturparameter von $Mn_2Si(P_2O_7)_2$ sowie Bindungslängen und -winkel innerhalb der $[MnO_6]$ - $[SiO_4]$ - und $[PO_4]$ -Koordinationspolyeder sind in Tabelle 11-17 bis Tabelle 11-21 zusammengestellt.

Die Simulation des Guiniermusters von $Mn_2Si(P_2O_7)_2$ erfolgte mit den Programmen LAZY und GINA [63, 62] auf Grundlage der aus Pulverdaten bestimmten Gitterkonstanten und der aus SHELXL-93 erhaltenen Lageparameter (vgl. Abb. 11-2).

$Mn_2Si(P_2O_7)_2$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C 2/c$ und ist isotyp zur $Co_2Si(P_2O_7)_2$ -Struktur. Wie schon durch die sehr ähnlichen Gitterkonstanten angedeutet, sind die Unterschiede im Aufbau der Struktur marginal. Zur Veranschaulichung des räumlichen Aufbaus der Koordinationspolyeder und zur Verknüpfung der Polyeder zur Gesamtstruktur können Abb. 11-7 bis Abb. 11-9 herangezogen werden.

$Fe_2Si(P_2O_7)_2$. Die Darstellung von $Fe_2Si(P_2O_7)_2$ gelingt durch Tempern eines Presslings bestehend aus FeP_3O_9 , Fe und SiO_2 im Verhältnis 2:1:2 bei 850°C (vgl. Abschnitt 11.2). Die Proben besitzen eine grauweiße, pulverförmige Konsistenz. Die guinierreinen, aber schlecht kristallisierten Proben weisen nur einige wenige ausgebildete Kristalle auf, die als $Si_5O(PO_4)_6$ [146] charakterisiert wurden, dessen Reflexlagen z.T. mit denen der Eisen-Verbindung übereinstimmen. Es gelang bisher noch nicht, einen für die röntgenographische Strukturbestimmung geeigneten Kristall zu erhalten.

Durch Indizierung von 38 Reflexen der Guinieraufnahme mit dem Programm SOS [61] erhielt man die Gitterkonstanten der Eisen-Verbindung zu $a = 16,909(6) \text{ \AA}$, $b = 4,991(2) \text{ \AA}$, $c = 12,381(5) \text{ \AA}$ und $\beta = 103,32(3)^\circ$ (vgl. Tabelle 11-11).

ELBOUAANANI [144] verfeinerte die kristallographische Struktur von $Fe_2Si(P_2O_7)_2$ aus Pulverdaten (Neutronendiffraktometer) mit den Gitterkonstanten $a = 16,090(6) \text{ \AA}$,

$b = 4,991(1) \text{ \AA}$, $c = 12,381(5) \text{ \AA}$ und $\beta = 103,32(3)^\circ$.¹ Die Guinier-Simulation von $Fe_2Si(P_2O_7)_2$ mit den Programmen LAZY [62] und GINA [63] erfolgte auf Grundlage der von ELBOUAANANI [144] bestimmten Strukturparameter (vgl. Abb. 11-3).

$Ni_2Si(P_2O_7)_2$. Die Gitterkonstanten des Nickelsilicophosphats wurden aus Pulverdaten mit dem Programm SOS [61] zu $a = 16,888(4) \text{ \AA}$, $b = 4,901(1) \text{ \AA}$, $c = 12,209(3) \text{ \AA}$ und $\beta = 103,67(2)^\circ$ bestimmt. Die indizierten Reflexe sind in Tabelle 11-12 aufgeführt.

Ein unter dem Lichtmikroskop ausgesuchter gelber, transparenter Kristall (Abmessungen: 0,10 mm) wurde auf dem Vierkreisdiffraktometer (AED-2 Siemens) vermessen. Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXL-93 mit einem $wR2 = 0,0552$ verfeinert. Die maximale Restelektronendichte beträgt $0,51 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$. Details zur Datenerfassung, Auswertung und die ermittelten Strukturparameter sind in Tabelle 11-15 bis Tabelle 11-23 zusammengestellt. Bindungslängen und –winkel innerhalb der $[NiO_6]$ - $[SiO_4]$ - und $[PO_4]$ -Koordinationspolyeder von $Ni_2Si(P_2O_7)_2$ sind in Tabelle 11-24 bis Tabelle 11-26 zusammengestellt.

Die Simulation des Guiniermusters von $Ni_2Si(P_2O_7)_2$ erfolgte mit den Programmen LAZY und GINA [62, 63] auf Grundlage der aus Pulverdaten bestimmten Gitterkonstanten und der aus SHELXL-93 erhaltenen Lageparameter (vgl. Abb. 11-4).

$Cu_2Si(P_2O_7)_2$. Die Gitterkonstanten wurden aus den Pulverdaten mit dem Programm SOS [61] zu $a = 16,591(3) \text{ \AA}$, $b = 4,837(1) \text{ \AA}$, $c = 12,555(4) \text{ \AA}$, $\beta = 100,79(5)^\circ$ bestimmt. Die indizierten Reflexe sind in Tabelle 11-13 aufgeführt.

Zur Messung auf dem Image-Plate Diffraktometer (Fa. Stoe & Cie) wurde ein türkisgrüner Kristall (Abmessungen: 0,20

Absorptionskorrektur mit dem Programm HABITUS [69] über den inneren R-Wert anhand von acht Flächen wurde die Struktur abschließend mit dem Programm SHELXL-93 verfeinert. Am Ende der Verfeinerungszyklen stand ein Strukturmodell mit einem gewichteten Gütewert $wR2 = 0,0576$ und einem GooF-Wert von 1,180. Die maximale Restelektronendichte beträgt $0,51 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$. Details zur Datenerfassung, Auswertung und die ermittelten Strukturparameter sind in Tabelle 11-16 bis Tabelle 11-28 zusammengestellt.

Die Simulation des Guiniermusters von $Cu_2Si(P_2O_7)_2$ erfolgte mit den Programmen LAZY und GINA [62, 63] auf Grundlage der aus Pulverdaten bestimmten Gitterkonstanten und der aus SHELXL-93 erhaltenen Lageparameter (vgl. Abb. 11-2). In Tabelle 11-29 bis Tabelle 11-31 sind die Bindungslängen und –winkel innerhalb der $[MnO_6]$ - $[SiO_4]$ - und $[PO_4]$ -Koordinationspolyeder von $Cu_2Si(P_2O_7)_2$ zusammengestellt.

Mit Ausnahme des $[CuO_6]$ -Polyeders, welcher im Gegensatz zur Co-, Ni- und Mn-Verbindung eine für Cu^{2+} typisch gestaucht-oktaedrische Koordination aufweist (vgl.

¹ Für eine vollständige Strukturbeschreibung vgl. [144].

Abb. 11-10), sind die Unterschiede im Aufbau der Struktur marginal. Zur Veranschaulichung des räumlichen Aufbaus der Koordinationspolyeder und zur Verknüpfung der Polyeder zur Gesamtstruktur können Abb. 11-7 bis Abb. 12-1 herangezogen werden.

Tabelle 11-10 $Mn_2Si(P_2O_7)_2$. Indizierung einer Guinier-Aufnahme.

CuK α_1 -Strahlung ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$); $a = 17,139(6) \text{ \AA}$, $b = 5,074(1) \text{ \AA}$, $c = 12,415(3) \text{ \AA}$, $\beta = 103,40(3)^\circ$; $V = 1050,2(5) \text{ \AA}^3$; $RG = C 2/c$; $Z = 4$.

h	k	l	$4\theta_{\text{berechnet}}$	$4\theta_{\text{beobachtet}}$	$ \Delta \sin^2\theta \cdot 10^3 ^{1)}$	$I_{\text{berechnet}}$	$I_{\text{beobachtet}}^{2)}$
2	0	0	21,198	21,127	0,06	85,0	80
2	0	-2	31,970	31,906	0,08	3,8	10
1	1	0	36,521	36,495	0,04	1,3	5
1	1	-1	38,447	38,450	0,00	3,7	10
1	1	1	40,309	40,265	0,07	23,7	20
4	0	0	42,580	42,618	0,06	4,9	10
4	0	-2	45,827	45,839	0,02	9,7	10
3	1	-1	47,421	47,433	0,02	43,6	70
3	1	1	51,900	51,898	0,00	100	100
1	1	-3	55,592	55,605	0,03	16,8	30
4	0	2	57,358	57,348	0,02	10,7	10
2	0	-4	57,997	57,995	0,00	2,8	10
0	0	4	59,128	59,151	0,05	41,9	50
3	1	-3	59,812	59,908	0,21	27,9	20
3	1	2	59,878	59,908	0,06	15,1	10
5	1	-3	62,985	63,034	0,11	28,7	20
2	0	4	67,615	67,644	0,07	28,8	30
3	1	-4	70,199	70,182	0,04	1,0	5
5	1	-3	70,810	70,819	0,02	16,4	20
1	1	4	72,100	72,103	0,01	15,0	10
0	2	1	72,297	72,292	0,01	9,4	10
2	2	-4	92,699	92,717	0,06	0,1	5
6	2	2	106,732	106,722	0,04	4,4	5
3	1	-7	109,906	109,899	0,02	11,3	10

24 der 115 berechneten Reflexe im Bereich bis $4\theta = 110^\circ$ wurden indiziert. Der intensivststärkste, nicht beobachtete Reflex ($I = 17,1$) liegt bei $4\theta = 95,81^\circ$ mit $h k l = 6 2 -1$.

1) $|\Delta \sin^2\theta \cdot 10^3| = |\sin^2\theta_{\text{berechnet}} \cdot 10^3 - \sin^2\theta_{\text{beobachtet}} \cdot 10^3|$

2) Visuell geschätzte Intensität; Werte von 5 (kleinste Intensität) bis 100 (maximale Intensität).

Tabelle 11-11 $Fe_2Si(P_2O_7)_2$. Indizierung einer Guinier-Aufnahme.

CuK α_1 -Strahlung ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$); $a = 16,909(6) \text{ \AA}$, $b = 4,991(2) \text{ \AA}$, $c = 12,381(5) \text{ \AA}$,
 $\beta = 103,32(3)^\circ$; $V = 1016,7(6) \text{ \AA}^3$; $RG = C 2/c$; $Z = 4$

h	k	l	$4\theta_{\text{berechnet}}$	$4\theta_{\text{beobachtet}}$	$ \Delta \sin^2\theta \cdot 10^3 $	$I_{\text{berechnet}}$	$I_{\text{beobachtet}}$
2	0	0	21,489	21,594	0,09	100	80
2	0	-2	32,190	32,281	0,11	4,2	10
1	1	-1	39,029	39,134	0,15	4,3	50
2	0	2	40,319	40,378	0,09	9,9	10
1	1	1	40,879	40,965	0,13	18,7	30
4	0	0	43,169	43,323	0,25	3,3	10
4	0	-2	46,369	46,338	0,05	8,4	10
3	1	-1	48,178	48,179	0,00	36,9	40
3	1	1	52,606	52,579	0,05	87,8	100
1	1	-3	56,066	56,104	0,08	16,4	40
4	0	2	57,883	57,887	0,01	8,6	10
2	0	-4	58,208	58,215	0,02	3,3	5
0	0	4	59,267	59,271	0,01	39,2	70
1	1	3	59,976	59,899	0,17	2,7	10
3	1	-3	60,425	60,496	0,16	23,5	40
5	1	-1	63,923	63,893	0,07	27,9	50
4	0	-4	65,038	65,089	0,12	11,5	10
5	1	-2	66,210	66,185	0,06	4,5	10
2	0	4	67,882	67,919	0,09	27,7	50
5	1	1	69,665	69,662	0,01	33,6	50
5	1	-3	71,693	71,686	0,02	14,5	20
1	1	4	72,557	72,613	0,14	12,3	10
0	2	1	73,500	73,590	0,23	9,8	10
5	1	2	77,018	77,029	0,03	4,1	5
6	0	-4	77,914	77,906	0,02	1,4	10
2	2	-2	79,251	79,292	0,12	7,9	10
5	1	-4	79,802	79,781	0,06	3,3	5
1	1	-5	81,529	81,606	0,22	2,8	5
4	2	-1	84,168	84,029	0,40	,3	5
7	1	0	84,945	84,937	0,02	6,1	10
2	2	-3	85,407	85,336	0,21	1,0	10
4	2	-2	86,450	86,433	0,05	3,2	10
8	0	0	87,973	88,020	0,14	9,1	20
2	2	3	90,860	90,983	0,38	5,4	10
2	2	-4	93,816	93,777	0,13	0,2	5
8	0	-4	94,786	94,775	0,03	11,3	40
3	1	5	96,301	96,173	0,42	0,5	10
6	2	-1	97,397	97,410	0,05	14,1	30

38 der 82 mit dem Programm LAZY-PULVERIX [62] berechneten Reflexe im Bereich bis $4\theta = 98^\circ$ wurden indiziert. Der intensivitätsstärkste, nicht beobachtete Reflex ($I = 14,4$) liegt bei $4\theta = 60,54^\circ$ mit $h k l = 3 1 2$.

1) $|\Delta \sin^2\theta \cdot 10^3| = |\sin^2\theta_{\text{berechnet}} \cdot 10^3 - \sin^2\theta_{\text{beobachtet}} \cdot 10^3|$

2) Visuell geschätzte Intensität; Werte von 5 (kleinste Intensität) bis 100 (maximale Intensität)

Tabelle 11-12 $Ni_2Si(P_2O_7)_2$. Indizierung einer Guinier-Aufnahme.
 CuK α_1 -Strahlung ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$); $a = 16,888(4) \text{ \AA}$, $b = 4,901(1) \text{ \AA}$, $c = 12,209(3) \text{ \AA}$,
 $\beta = 103,67(2)^\circ$; $V = 981,9(4) \text{ \AA}^3$; $RG = C 2/c$; $Z = 4$.

h	K	l	$4\theta_{\text{berechnet}}$	$4\theta_{\text{beobachtet}}$	$ \Delta \sin^2\theta \cdot 10^3 ^{1)}$	$I_{\text{berechnet}}$	$I_{\text{beobachtet}}^{2)}$
2	0	0	21,547	21,551	0.00	100	80
0	0	2	29,845	29,889	0.05	1,9	5
2	0	-2	32,449	32,449	0.00	4,1	5
1	1	-1	39,680	39,722	0.06	4,1	5
2	0	2	40,852	40,878	0.04	9,5	10
1	1	1	41,582	41,586	0.00	17,0	20
4	0	0	43,287	43,319	0.05	2,6	10
4	0	-2	46,491	46,528	0.06	8,4	10
3	1	-1	48,669	48,700	0.06	36,2	20
3	1	-2	53,110	53,105	0.01	82,8	70
3	1	1	53,274	53,274	0.00	85,4	100
1	1	-3	56,967	56,971	0.01	15,8	20
4	0	2	58,448	58,466	0.04	8,3	10
2	0	-4	58,961	58,975	0.03	3,1	5
0	0	4	60,213	60,220	0.02	37,6	30
3	1	-3	61,144	61,177	0.07	22,9	30
3	1	2	61,383	61,396	0.03	14,0	10
5	1	-1	64,352	64,377	0.06	27,6	20
5	1	0	65,627	65,583	0.10	4,9	10
5	1	-2	66,658	66,659	0.00	4,5	5
2	0	4	68,941	68,932	0.02	26,6	50
5	1	-3	72,241	72,201	0.10	14,3	10
1	1	4	73,785	73,756	0.08	11,6	10
0	2	1	74,885	74,912	0.07	9,3	5
2	2	-1	77,093	77,066	0.07	10,6	10
5	1	2	77,863	77,863	0.00	39,3	10

26 der 44 mit dem Programm LAZY-PULVERIX [62] berechneten Reflexe im Bereich bis $4\theta = 80^\circ$ wurden indiziert. Der intensivitätsstärkste, nicht beobachtete Reflex ($I = 10,8$) liegt bei $4\theta = 65,48^\circ$ mit $hkl = 312$.

1) $|\Delta \sin^2\theta \cdot 10^3| = |\sin^2\theta_{\text{berechnet}} \cdot 10^3 - \sin^2\theta_{\text{beobachtet}} \cdot 10^3|$

2) Visuell geschätzte Intensitäten; Werte von 5 (kleinste Intensität) bis 100 (maximale Intensität)

Tabelle 11-13 $Cu_2Si(P_2O_7)_2$. Indizierung einer Guinier-Aufnahme.

CuK α_1 -Strahlung ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$); $a = 16,591(3) \text{ \AA}$, $b = 4,837(1) \text{ \AA}$, $c = 12,555(4) \text{ \AA}$,
 $\beta = 100,79(5)^\circ$; $V = 989,7(5) \text{ \AA}^3$; $RG = C 2/c$; $Z = 4$.

h	k	l	$4\theta_{\text{berechnet}}$	$4\theta_{\text{beobachtet}}$	$ \Delta \sin^2\theta \cdot 10^3 ^{1)}$	$I_{\text{berechnet}}$	$I_{\text{beobachtet}}^{2)}$
2	0	0	21,696	21,693	0,00	100	80
2	0	-2	32,615	32,561	0,07	4,7	5
2	0	2	39,193	39,176	0,02	8,8	20
1	1	1	41,609	41,574	0,05	8,9	40
4	0	0	43,589	43,561	0,04	0,4	5
4	0	-2	47,587	47,576	0,02	0,2	10
3	1	-1	49,565	49,533	0,06	32,9	80
3	1	1	53,076	53,037	0,08	87,0	100
3	1	-2	53,968	53,935	0,06	52,3	70
1	1	-3	56,418	56,430	0,03	14,1	30
4	0	2	56,806	56,789	0,03	6,9	10
0	0	4	57,869	57,837	0,07	49,5	100
3	1	2	60,326	60,411	0,19	9,7	50
3	1	-3	61,645	61,608	0,08	24,1	50
5	1	-1	65,540	65,648	0,26	22,3	70
2	0	4	65,802	65,848	0,11	33,2	70
5	1	0	66,226	66,326	0,24	5,7	10
1	1	-4	68,042	68,231	0,46	0,3	5
3	1	3	70,039	70,145	0,27	3,2	20
1	1	4	71,585	71,541	0,11	13,1	40
3	1	-4	71,655	71,860	0,52	1,0	20
5	1	-3	73,634	73,615	0,05	12,8	50
0	2	0	74,288	74,243	0,12	5,3	30
0	2	1	75,757	75,638	0,32	6,9	50
5	1	2	76,693	76,774	0,22	3,2	10
6	0	-4	79,754	79,793	0,11	0,3	5
1	1	-5	80,926	80,899	0,07	3,0	10
3	1	4	81,475	81,507	0,09	5,4	60
3	1	-5	83,303	83,280	0,07	4,9	10
7	1	-1	84,868	84,894	0,08	0,6	5
7	1	-2	86,205	86,338	0,40	1,1	10
4	2	-2	89,184	89,067	0,36	2,7	30
7	1	-3	90,082	90,152	0,22	2,4	10
5	1	-5	91,492	91,497	0,01	4,8	20
2	2	3	91,824	91,955	0,41	2,0	10
4	2	-3	94,006	93,946	0,19	2,2	10
1	1	-6	94,747	94,672	0,24	2,9	30
2	0	6	95,133	95,309	0,57	0,6	10
7	1	-4	96,256	96,195	0,20	3,2	30
8	0	-4	97,396	97,479	0,27	7,9	50

40 der 84 mit dem Programm LAZY-PULVERIX [62] berechneten Reflexe in Bereich bis $4\theta = 98^\circ$ wurden indiziert. Der intensitätsstärkste, nicht beobachtete Reflex ($I = 11,3$) liegt bei $4\theta = 86,74^\circ$ mit $h k l = 0 2 3$.

1) $|\Delta \sin^2\theta \cdot 10^3| = |\sin^2\theta_{\text{berechnet}} \cdot 10^3 - \sin^2\theta_{\text{beobachtet}} \cdot 10^3|$

2) Visuell geschätzte Intensitäten; Werte von 5 (kleinste Intensität) bis 100 (maximale Intensität).

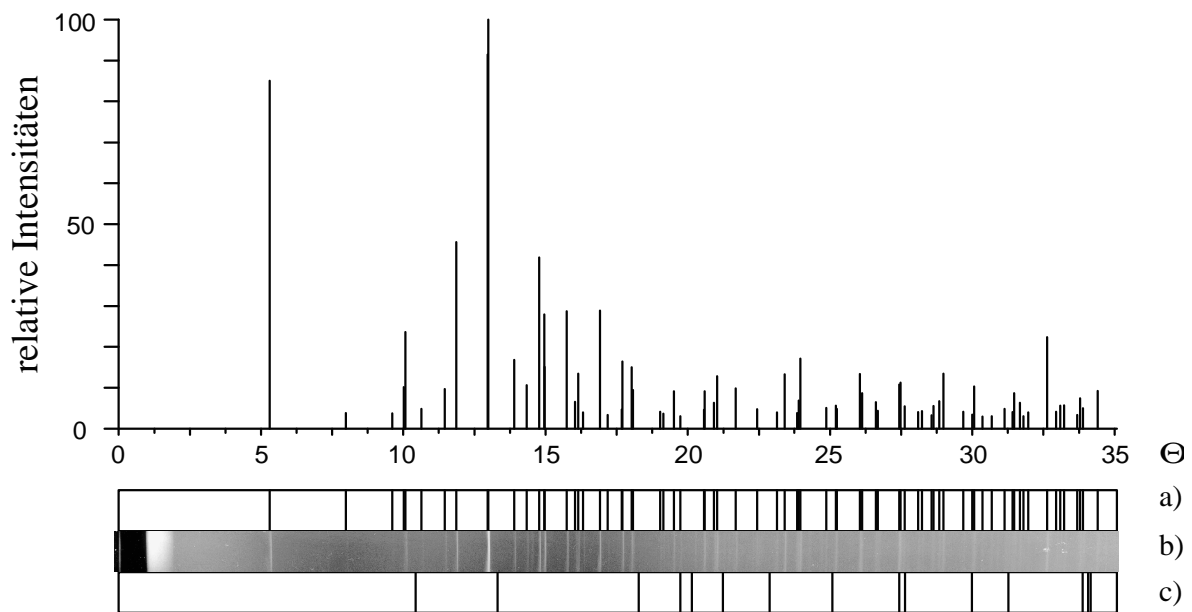


Abb. 11-2 Guinier-Diagramm von $Mn_2Si(P_2O_7)_2$

a) Simulation auf Grundlage der in dieser Arbeit bestimmten Strukturdaten ($CuK\alpha_1$ -Strahlung, $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$), nur Reflexe mit $I_{\min} \geq 3$ Einheiten; b) beobachtete Reflexe; c) Reflexe von Tiefquarz [145].

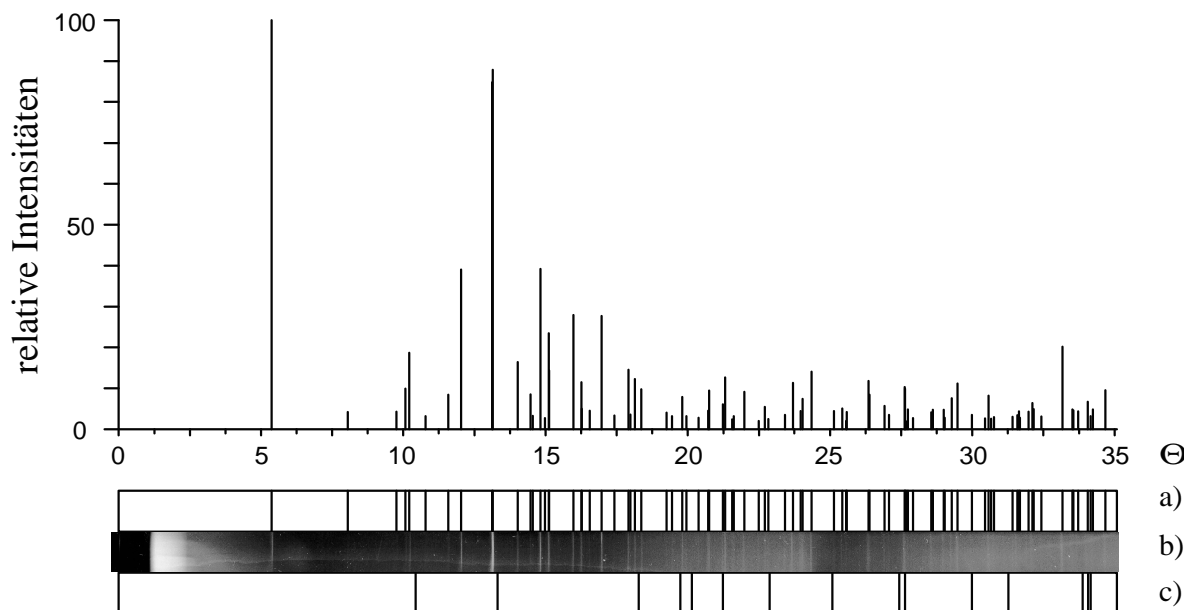


Abb. 11-3 Guinier-Diagramm von $Fe_2Si(P_2O_7)_2$.

a) Simulation auf Grundlagen der Strukturdaten aus [144] ($CuK\alpha_1$ -Strahlung, $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$), nur Reflexe mit $I_{\min} \geq 2$ Einheiten; b) beobachtete Reflexe; c) Reflexe von Tiefquarz [145].

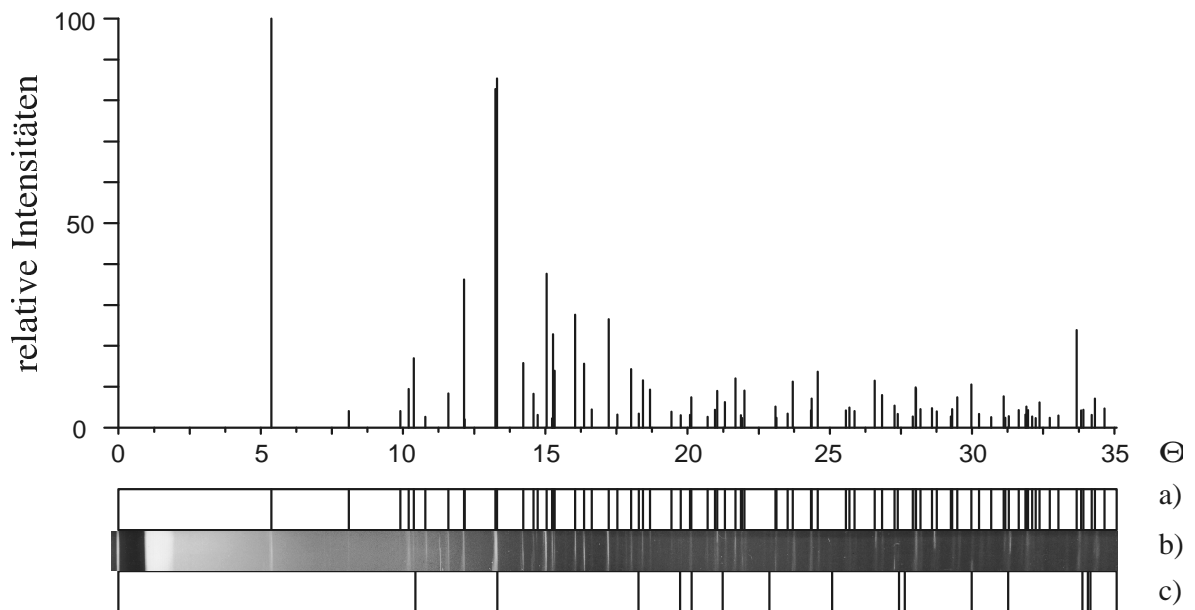


Abb. 11-4 Guinier-Diagramm von $Ni_2Si(P_2O_7)_2$.

a) Simulation auf Grundlage der in dieser Arbeit bestimmten Strukturdaten ($CuK\alpha_1$ -Strahlung, $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$), nur Reflexe mit $I_{\min} \geq 2$ Einheiten; b) beobachtete Reflexe; c) Reflexe von Tiefquarz [145].

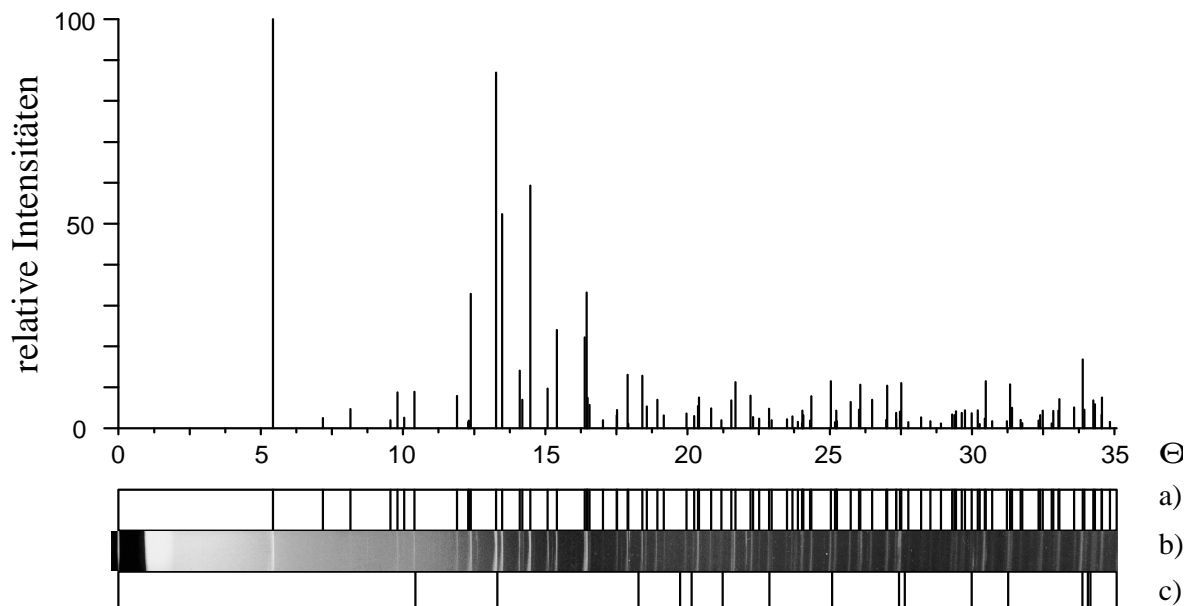


Abb. 11-5 Guinier-Diagramm von $Cu_2Si(P_2O_7)_2$.

a) Simulation auf Grundlage der in dieser Arbeit bestimmten Strukturdaten ($CuK\alpha_1$ -Strahlung, $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$), nur Reflexe mit $I_{\min} \geq 2$ Einheiten; b) beobachtete Reflexe; c) Reflexe von Tiefquarz [145].

Tabelle 11-14 Kristallographische Daten von $Mn_2Si(P_2O_7)_2$ sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung.

I. Kristallographische Daten	
Größe des untersuchten Kristalls	1,38
Farbe (Pulver, Kristall)	hellrosa, farblos
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $C2/c$ (Nr. 15)
Gitterkonstanten (aus Diffraktometerdaten)	$a = 17,072(1) \text{ \AA}$, $b = 5,045(4) \text{ \AA}$, $c = 12,3880(9) \text{ \AA}$, $\beta = 103,55(9)^\circ$
Gitterkonstanten (aus Pulverdaten)	$a = 17,139(6) \text{ \AA}$, $b = 5,074(1) \text{ \AA}$, $c = 12,415(3) \text{ \AA}$, $\beta = 103,40(3)$
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 4$
Volumen der Elementarzelle	$1037,3(1) \text{ \AA}^3$
Formelmasse	485,844 g/mol
Dichte (röntgenographisch)	$\rho_{\text{rön.}} = 3,111 \text{ g/cm}^{-3}$
II. Intensitätsmessung	
Diffraktometer	Image Plate (Fa. Stoe&Cie)
Messtemperatur	293(2) K
Strahlung; Monochromator	$MoK\alpha$ ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$); Graphit
Messbereich	$2\theta = 10,46\text{-}56,16^\circ$
Messmodus	ω -Scan; Breite und Geschwindigkeit der Scans variabel nach der „learn-profile“-Methode [68]
Absorptionskorrektur	numerisch mittels HABITUS [69]
Absorptionskoeffizient μ ($MoK\alpha$)	$\mu = 3,36 \text{ mm}^{-1}$ (SHELXL-93)
Korrektur der Intensitäten	Lorenz- und Polarisationskorrektur
Minimale und maximale Transmission	$T_{\text{min.}} = 0,8383$, $T_{\text{max.}} = 0,9187$
h, k, l -Bereich	-22 h 21; -6 k 6; -16 l 16
Zahl der gemessenen Reflexe	4441
davon Symmetrieunabhängige	1227
Zahl der Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	1052
III. Verfeinerung	
Programm	SHELXL-93 [67]
Anzahl der freien Parameter	97
Wichtungsschema ^{a)}	$A = 0,04350$
Restelektronendichte	max. $+0,40 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; min. $-0,46 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$
„Goodness of fit“ für alle Reflexe	$S = 1,000$
Innerer R-Wert	$R_{\text{int}} = 0,0334$
$R1$ ^{b)} (für $F_o > 4\sigma$) und $wR2$	$R1 = 0,023$; $wR2 = 0,061$

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

b) $R1 = \sum | |F_o| - |F_c| | / \sum |F_o|$; $F^2 > 2\sigma(F^2)$

Tabelle 11-15 Kristallographische Daten von $Ni_2Si(P_2O_7)_2$ sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung.

I. Kristallographische Daten	
Größe, Form	0,10
Farbe (Pulver, Kristall)	gelb, gelb transparent
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $C2/c$ (Nr. 15)
Gitterkonstanten (aus Diffraktometerdaten)	$a = 16,896(1) \text{ \AA}$, $b = 4,9035(4) \text{ \AA}$, $c = 12,2187(9) \text{ \AA}$, $\beta = 103,699(9)^\circ$
Gitterkonstanten (aus Pulverdaten)	$a = 16,888(4) \text{ \AA}$, $b = 4,901(1) \text{ \AA}$, $c = 12,209(3) \text{ \AA}$, $\beta = 103,67(2)^\circ$
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 4$
Volumen der Elementarzelle	$983,58(13) \text{ \AA}^3$
Formelmasse	400,422 g/mol
Dichte (röntgenographisch)	$\rho_{\text{rön.}} = 3,332 \text{ g/cm}^{-3}$
II. Intensitätsmessung	
Diffraktometer	Vierkreis (AED-2; Fa. Siemens)
Messtemperatur	293(2) K
Strahlung; Monochromator	$MoK\alpha$ ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$); Graphit
Messbereich	$\theta = 1,7 - 30,0^\circ$
Messmodus	ω -Scan; Breite und Geschwindigkeit der Scans variabel nach der „learn-profile“-Methode [68]
Absorptionskorrektur	empirisch mittels „ ψ -scans“ [68]
Absorptionskoeffizient μ ($MoK\alpha$)	$\mu = 4,70 \text{ mm}^{-1}$ (SHELXL-93)
Korrektur der Intensitäten	Lorenz- und Polarisationskorrektur
Minimale und maximale Transmission	$T_{\text{min.}} = 0,2476$, $T_{\text{max.}} = 0,5027$
h, k, l -Bereich	-23 h 23; -6 k 6; -17 l 17
Zahl der gemessenen Reflexe	5740
davon Symmetriunabhängige	1436
Zahl der Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	1359
III. Verfeinerung	
Programm	SHELXL-93 [67]
Anzahl der freien Parameter	97
Extinktionskorrektur ^{a)}	$f_{\text{ex.}} = 0,001$
Wichtungsschema ^{b)}	$A = 0,0367$; $B = 0,9935$
Restelektronendichte	max. + 0,51 $e^-/\text{\AA}^3$; min. - 0,53 $e^-/\text{\AA}^3$
„Goodness of fit“ für alle Reflexe	$S = 0,600$
Innerer R-Wert	$R_{\text{int}} = 0,0184$
R1 (für $F_o > 4\sigma$) und wR2	$R1 = 0,018$; $wR2 = 0,055$

a) $f_{\text{kor}} = F_c \cdot k \cdot [1 + 0,001 \cdot f_{\text{ex.}} \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$

b) Wichtungsschema $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (A \cdot P)^2 + B \cdot P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

c) $R1 = \sum | |F_o| - |F_c| | / \sum |F_o|$; $F^2 > 2\sigma(F^2)$

Tabelle 11-16 Kristallographische Daten von $Cu_2Si(P_2O_7)_2$ sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung.

I. Kristallographische Daten	
Größe des untersuchten Kristalls	0,20
Farbe (Pulver, Kristall)	hellgrün, türkis
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $C2/c$ (Nr. 15)
Gitterkonstanten (aus Diffraktometerdaten)	$a = 16,564(2) \text{ \AA}$, $b = 4,821(3) \text{ \AA}$, $c = 12,520(9) \text{ \AA}$, $\beta = 100,59(6)^\circ$
Gitterkonstanten (aus Pulverdaten)	$a = 16,564(2) \text{ \AA}$, $b = 4,821(3) \text{ \AA}$, $c = 12,520(9) \text{ \AA}$, $\beta = 100,59(6)^\circ$
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 4$
Volumen der Elementarzelle	$982,8(13) \text{ \AA}^3$
Formelmasse	503,06 g/mol
Dichte (röntgenographisch)	$\rho_{\text{rön.}} = 3,400 \text{ g/cm}^{-3}$
II. Intensitätsmessung	
Diffraktometer	Image Plate (Fa. Stoe&Cie)
Messtemperatur	293(2) K
Strahlung; Monochromator	$MoK\bar{\alpha}$ ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$); Graphit
Messbereich	$2\theta = 10,95-56,78^\circ$
Messmodus	ω -Scan; Breite und Geschwindigkeit der Scans variabel nach der „learnt-profile“-Methode [68]
Absorptionskorrektur	numerisch mittels HABITUS [69]
Absorptionskoeffizient μ ($MoK\bar{\alpha}$)	$\mu = 5,196 \text{ mm}^{-1}$ (SHELXL-93)
Korrektur der Intensitäten	Lorenz- und Polarisationskorrektur
Minimale und maximale Transmission	$T_{\text{min.}} = 0,6277$, $T_{\text{max.}} = 0,8471$
h, k, l -Bereich	-21 h 21; -6 k 6; -16 l 16
Zahl der gemessenen Reflexe	4389
davon Symmetrieunabhängige	989
Zahl der Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	954
III. Verfeinerung	
Programm	SHELXL-93 [67]
Anzahl der freien Parameter	97
Extinktionskoeffizient ^{a)}	$f_{\text{ex.}} = 0,0063(6)$
Wichtungsschema ^{b)}	$A = 0,0316$; $B = 2,3631$
Restelektronendichte	max. $+ 0,51 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; min. $- 0,47 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$
„Goodness of fit“ für alle Reflexe	$S = 1,180$
Innerer R-Wert	$R_{\text{int}} = 0,0244$
$R1$ ^{c)} (für $F_o > 4\sigma$) und $wR2$	$R1 = 0,0194$; $wR2 = 0,0576$

a) $f_{\text{kor}} = F_c \cdot k \cdot [1 + 0,001 \cdot f_{\text{ex.}} \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$ b) Wichtungsschema $w = 1/[\sigma^2(F^2) + (AP)^2 + BP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ c) $R1 = \sum | |F_o| - |F_c| | / \sum |F_o|$; $F^2 > 2\sigma(F^2)$

Tabelle 11-17 Lageparameter von $Mn_2Si(P_2O_7)_2$. Raumgruppe $C 2/c$.
Gitterkonstanten $a = 17,072(1) \text{ \AA}$, $b = 5,0450(4) \text{ \AA}$, $c = 12,3880(9) \text{ \AA}$, $\beta = 103,550(9)$.

Atom	x /a	y /b	z /c	$U_{eq} / \text{\AA}^2$ a)
Mn	0,24607(2)	0,15376(7)	0,63131(2)	0,0074(1)
Si	0	0,8514(2)	3/4	0,0044(2)
P1	0,12154(3)	0,6411(1)	0,63227(4)	0,0057(1)
P2	0,13339(3)	0,8313(1)	0,41473(4)	0,0054(1)
O1	0,04324(9)	0,6639(3)	0,6767(1)	0,0086(3)
O2	0,13921(9)	0,3588(3)	0,6179(1)	0,0115(3)
O3	0,31086(9)	0,3051(3)	0,7988(1)	0,0094(3)
O4	0,09125(9)	0,7842(3)	0,5151(1)	0,0096(3)
O5	0,34714(4)	-0,0756(3)	0,6304(1)	0,0117(3)
O6	0,29901(8)	0,4753(3)	0,5472(1)	0,0098(3)
O7	0,06295(9)	0,9622(4)	0,3299(1)	0,0126(3)

a) $T = \exp -2\pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12} + \dots$
 $U_{eq} = 1/3 [U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aba^*b^*\cos\gamma + 2U_{13}aca^*c^*\cos\beta + 2U_{23}bcb^*c^*\cos\alpha]$

Tabelle 11-18 $Mn_2Si(P_2O_7)_2$. Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mn	0,0069(2)	0,0077(2)	0,0082(2)	-0,0004(1)	0,0027(1)	0,0009(1)
Si	0,0051(2)	0,0072(3)	0,0057(2)	0,0002(2)	0,0032(2)	0,0007(2)
P1	0,0052(2)	0,0063(3)	0,0050(2)	0,0005(2)	0,0019(2)	0,0009(2)
P2	0,0035(3)	0,0064(4)	0,0040(3)	0,0000(0)	0,0023(2)	0,0000(0)
O1	0,0077(7)	0,0107(9)	0,0095(6)	-0,0013(5)	0,0062(5)	-0,0002(5)
O2	0,0104(7)	0,0090(9)	0,0160(7)	-0,0019(6)	0,0052(6)	0,0026(6)
O3	0,0086(7)	0,0118(9)	0,0077(6)	-0,0015(6)	0,0021(5)	0,0018(6)
O4	0,0099(7)	0,0141(9)	0,0061(6)	0,0019(6)	0,0044(5)	0,0015(6)
O5	0,0114(7)	0,0112(9)	0,0128(7)	-0,0035(6)	0,0035(6)	0,0037(6)
O6	0,0102(7)	0,0111(9)	0,0085(7)	-0,0004(6)	0,0028(5)	-0,0027(6)
O7	0,0108(7)	0,0158(9)	0,0103(7)	0,0039(6)	0,0009(5)	0,0037(6)

Tabelle 11-19 $Mn_2Si(P_2O_7)_2$. Abstände $d(Mn-O)$, $d(O-O)$ [\AA] und Winkel $\angle(O,Mn,O)$ [$^\circ$] innerhalb der $[MnO_6]$ -Oktaeder. Die Standardabweichungen der angegebenen Abstände und Winkel betragen max. (2) bzw. (6).

Mn	O2	O5	O6	O3	O6	O3
O2	2,080	4,164	3,122	3,273	3,034	3,047
O5	173,95	2,090	3,027	3,015	2,973	3,096
O6	92,48	88,66	2,240	3,202	2,917	4,521
O3	98,05	87,87	90,90	2,253	4,502	3,330
O6	88,40	86,93	80,67	169,63	2,278	3,329
O3	88,37	89,94	174,51	94,36	93,94	2,268

Tabelle 11-20 $Mn_2Si(P_2O_7)_2$. Abstände $d(Si-O)$, $d(O-O)$ [\AA] und Winkel $\angle(O,Si,O)$ [$^\circ$] innerhalb der Silicatgruppen. Die Standardabweichungen der angegebenen Abstände und Winkel betragen max (2) bzw. (13).

Si	O7	O7	O1	O1
O7	1,586	2,571	2,618	2,652
O7	107,31	1,596	2,652	2,618
O1	109,41	111,56	1,613	2,601
O1	111,56	109,41	107,63	1,613

Tabelle 11-21 $Mn_2Si(P_2O_7)_2$. Abstände $d(P-O)$, $d(O-O)$ [\AA] und Winkel $\angle(O,P,O)$ [$^\circ$] innerhalb der Diphosphatgruppen. Die Standardabweichungen der angegebenen Abstände und Winkel betragen max (2) bzw. (9).

P(1)	O2	O3	O1	O4
O2	1,483	2,553	2,489	2,545
O3	116,50	1,519	2,552	2,523
O1	109,19	111,39	1,570	2,417
O4	111,16	107,92	99,34	1,601
P(2)	O5	O6	O7	O4
O5	1,482	2,558	2,473	2,527
O6	117,63	1,509	2,412	2,511
O7	109,00	110,73	1,555	2,412
O4	110,28	107,87	99,87	1,597

Tabelle 11-22 Lageparameter von $Ni_2Si(P_2O_7)_2$.RG: $C 2/c$, $a = 16,892(5) \text{ \AA}$, $b = 4,900(1) \text{ \AA}$, $c = 12,215(4) \text{ \AA}$, $\beta = 103,73(3)$.

Atom	x /a	y /b	z /c	$U_{eq} / \text{\AA}^2$ a)
Ni	0,24752(1)	0,14919(4)	0,62917(2)	0,00727(9)
Si	0,00000(0)	0,8389(1)	0,75000(0)	0,0054(1)
P1	0,12616(2)	0,63089(7)	0,63610(3)	0,0060(1)
P2	0,13612(2)	0,83343(7)	0,41567(3)	0,0059(1)
O1	0,04523(7)	0,6469(2)	0,6773(1)	0,0088(2)
O2	0,14389(7)	0,3398(2)	0,6201(1)	0,0106(2)
O3	0,30564(7)	0,3020(2)	0,79299(9)	0,0093(2)
O4	0,09517(7)	0,7812(2)	0,51813(9)	0,0099(2)
O5	0,34564(7)	-0,0700(2)	0,6323(1)	0,0106(2)
O6	0,29473(7)	0,4679(2)	0,54481(9)	0,0095(2)
O7	0,06393(7)	0,9700(2)	0,3319(1)	0,0123(2)

a) $T = \exp -2\pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12} + \dots$

$$U_{eq} = 1/3 [U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aba^*b^*\cos\gamma + 2U_{13}aca^*c^*\cos\beta + 2U_{23}bcb^*c^*\cos\alpha]$$

Tabelle 11-23 $Ni_2Si(P_2O_7)_2$. Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ni	0,0056(1)	0,0076(1)	0,0085(1)	-0,0005(6)	0,0014(7)	0,0011(6)
Si	0,0045(2)	0,0070(2)	0,0069(2)	-0,0002(1)	0,0019(1)	0,0005(1)
P1	0,0046(2)	0,0066(2)	0,0063(2)	0,0003(1)	0,0007(1)	0,0009(1)
P2	0,0037(2)	0,0063(3)	0,0061(3)	0,0000(0)	0,0012(2)	0,0000(0)
O1	0,0064(5)	0,0107(5)	0,0105(5)	-0,0009(4)	0,0044(4)	0,0006(3)
O2	0,0080(5)	0,0081(5)	0,0160(6)	-0,0013(4)	0,0039(4)	0,0024(4)
O3	0,0074(5)	0,0102(5)	0,0095(5)	-0,0007(4)	0,0001(4)	0,0018(4)
O4	0,0088(5)	0,0136(5)	0,0076(5)	0,0024(4)	0,0025(4)	0,0011(4)
O5	0,0081(5)	0,0098(5)	0,0131(5)	-0,0029(4)	0,0013(4)	0,0025(4)
O6	0,0082(5)	0,0103(5)	0,0095(5)	-0,0002(4)	0,0010(4)	-0,0026(4)
O7	0,0093(5)	0,0139(5)	0,0123(5)	0,0040(4)	-0,0003(4)	0,0047(4)

Tabelle 11-24 $Ni_2Si(P_2O_7)_2$. Abstände $d(Ni-O)$, $d(O-O)$ [Å] und Winkel $\angle(O,Ni,O)$ [°] innerhalb der $[NiO_6]$ -Oktaeder. Die Standardabweichungen der angegebenen Abstände und Winkel betragen max. (1) bzw. (5).

Ni	O2	O5	O6	O3	O6	O3
O2	1,965	3,929	2,975	3,038	2,899	2,895
O5	174,94	1,968	2,899	2,875	2,851	2,977
O6	93,13	89,99	2,128	3,103	2,695	4,366
O3	95,23	88,57	93,12	2,145	4,284	3,117
O6	89,35	87,40	78,01	170,24	2,154	3,324
O3	86,78	89,84	176,29	90,58	98,28	2,239

Tabelle 11-25 $Ni_2Si(P_2O_7)_2$. Abstände $d(Si-O)$, $d(O-O)$ [Å] und Winkel $\angle(O,Si,O)$ [°] innerhalb der Silicatgruppen. Die Standardabweichungen der angegebenen Abstände und Winkel betragen max (2) bzw. (13).

Si	O7	O7	O1	O1
O7	1,592	2,573	2,617	2,629
O7	107,87	1,592	2,629	2,617
O1	110,58	109,79	1,607	2,603
O1	109,79	110,58	108,22	1,607

Tabelle 11-26 $Ni_2Si(P_2O_7)_2$. Abstände $d(P-O)$, $d(O-O)$ [Å] und Winkel $\angle(O,P,O)$ [°] innerhalb der Diphosphatgruppen. Die Standardabweichungen der angegebenen Abstände und Winkel betragen max (1) bzw. (7).

P(1)	O2	O3	O1	O4
O2	1,481	2,561	2,467	2,536
O3	117,22	1,520	2,574	2,513
O1	108,04	113,00	1,567	2,389
O4	111,10	107,64	98,22	1,593
P(2)	O5	O6	O7	O4
O5	1,481	2,566	2,461	2,515
O6	118,15	1,510	2,522	2,499
O7	108,70	111,19	1,547	2,398
O4	109,99	107,49	99,75	1,588

Tabelle 11-27 Lageparameter von $Cu_2Si(P_2O_7)_2$.RG: $C 2/c$. $a = 17,38(1) \text{ \AA}$, $b = 4,70(1) \text{ \AA}$, $c = 12,28(1) \text{ \AA}$, $\beta = 105,6(1)$.

Atom	x /a	y /b	z /c	$U_{eq} / \text{\AA}^2$ a)
Cu	0,24433(2)	0,16382(6)	0,62945(2)	0,0077(2)
Si	0	0,8713(2)	3/4	0,0050(2)
P1	0,12464(4)	0,6541(1)	0,62739(5)	0,0060(2)
P2	0,13706(4)	0,8142(1)	0,4075(5)	0,0058(2)
O1	0,0434(1)	0,6778(4)	0,6735(1)	0,0089(4)
O2	0,1429(1)	0,3551(4)	0,6203(2)	0,0109(4)
O3	0,3086(1)	0,3348(9)	0,8116(1)	0,0089(4)
O4	0,0934(1)	0,7780(4)	0,5093(1)	0,0100(4)
O5	0,3439(1)	-0,0371(4)	0,6325(1)	0,0098(4)
O6	0,2939(1)	0,4844(4)	0,5618(1)	0,0100(4)
O7	0,0650(1)	0,9345(1)	0,3241(1)	0,0119(4)

a) $T = \exp -2\pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12} + \dots$
 $U_{eq} = 1/3 [U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aba^*b^* \cos\gamma + 2U_{13}aca^*c^* \cos\beta + 2U_{23}cbcb^*c^* \cos\alpha]$

Tabelle 11-28 $Cu_2Si(P_2O_7)_2$. Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu	0,0082(2)	0,0061(3)	0,0094(2)	0,00129(9)	0,0032(1)	0,00132(9)
Si	0,0078(3)	0,0064(4)	0,0042(3)	0,0003(2)	0,0026(2)	0,0010(2)
P1	0,00720(3)	0,0064(4)	0,0038(3)	0,0008(2)	0,0010(2)	0,0011(2)
P2	0,0066(4)	0,0057(5)	0,0027(4)	0,00000(0)	0,0013(3)	0,0000(0)
O1	0,0097(8)	0,011(1)	0,0069(8)	-0,0013(6)	0,0046(7)	0,0006(6)
O2	0,0113(8)	0,0084(1)	0,0142(9)	-0,0008(6)	0,0049(7)	0,0004(6)
O3	0,0115(8)	0,0084(1)	0,0071(8)	-0,0006(6)	0,0026(7)	0,0009(6)
O4	0,0129(8)	0,0138(9)	0,0040(8)	0,0025(7)	0,0035(6)	0,0011(7)
O5	0,0119(8)	0,0075(9)	0,0102(8)	-0,0018(6)	0,0024(7)	0,0015(6)
O6	0,0126(8)	0,0091(9)	0,0083(8)	0,0007(6)	0,0017(6)	-0,0020(6)
O7	0,0133(9)	0,0138(1)	0,0077(9)	0,0033(7)	-0,0004(7)	0,0038(7)

Tabelle 11-29 $Cu_2Si(P_2O_7)_2$. Abstände $d(Cu-O)$, $d(O-O)$ [Å] und Winkel $\angle(O,Cu,O)$ [°] innerhalb der $[CuO_6]$ -Oktaeder. Die Standardabweichungen der angegebenen Abstände und Winkel betragen max. (2) bzw. (9).

Cu	O2	O5	O6	O3	O3	O6
O2	1,939	3,885	2,880	2,771	3,214	3,177
O5	177,44	1,947	2,789	2,886	3,032	2,938
O6	92,19	88,27	2,057	4,122	3,111	2,976
O3	87,48	91,92	176,85	2,067	3,306	3,269
O3	94,85	87,68	88,08	95,07	2,404	4,785
O6	93,35	84,20	83,27	93,61	168,29	2,406

Tabelle 11-30 $Cu_2Si(P_2O_7)_2$. Abstände $d(Si-O)$, $d(O-O)$ [Å] und Winkel $\angle(O,Si,O)$ [°] innerhalb der Silicatgruppen. Die Standardabweichungen der angegebenen Abstände und Winkel betragen max (2) bzw. (15).

Si	O7	O7	O1	O1
O7	1,578	2,506	2,654	2,629
O7	105,09	1,578	2,629	2,654
O1	111,70	110,10	1,629	2,638
O1	110,10	111,70	108,18	1,629

Tabelle 11-31 $Cu_2Si(P_2O_7)_2$. Abstände $d(P-O)$, $d(O-O)$ [Å] und Winkel $\angle(O,P,O)$ [°] innerhalb der Diphosphatgruppen. Die Standardabweichungen der angegebenen Abstände und Winkel betragen max (2) bzw. (11).

P(1)	O2	O3	O1	O4
O2	1,498	2,585	2,445	2,585
O3	118,09	1,516	2,528	2,513
O1	106,65	111,12	1,550	2,413
O4	112,70	107,10	99,66	1,607
P(2)	O5	O6	O7	O4
O5	1,512	2,592	2,501	2,559
O6	117,80	1,515	2,477	2,539
O7	111,11	109,37	1,520	2,349
O4	110,31	108,89	97,44	1,605

11.3.3 Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Struktur von $Co_2Si(P_2O_7)_2$ besteht aus gestauchten CoO_6 -Oktaedern (vgl. Abb. 11-6), nahezu idealen SiO_4 -Tetraedern und P_2O_7 -Gruppen in einer verdeckten Konformation (vgl. Abb. 11-8), die so auch in der triklinen Modifikation von GeP_2O_7 [147] gefunden wurde.

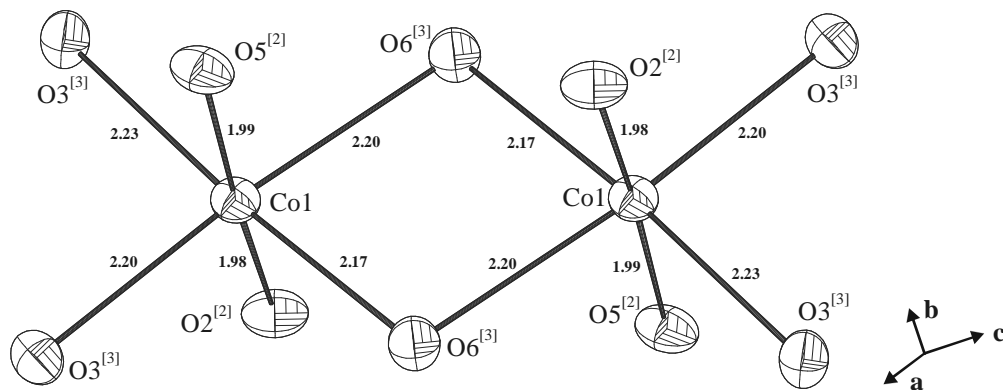


Abb. 11-6 $Co_2Si(P_2O_7)_2$. Darstellung des gestauchten $[CoO_6]$ -Oktaeders und des $[Co_2O_{10}]$ -Dimeres. Die Zahlen in Klammern über den Sauerstoff-Liganden geben deren Koordinationszahl an. Darstellung der Schwingungsellipsoide (90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Gezeichnet mit dem Programm ATOMS [148].

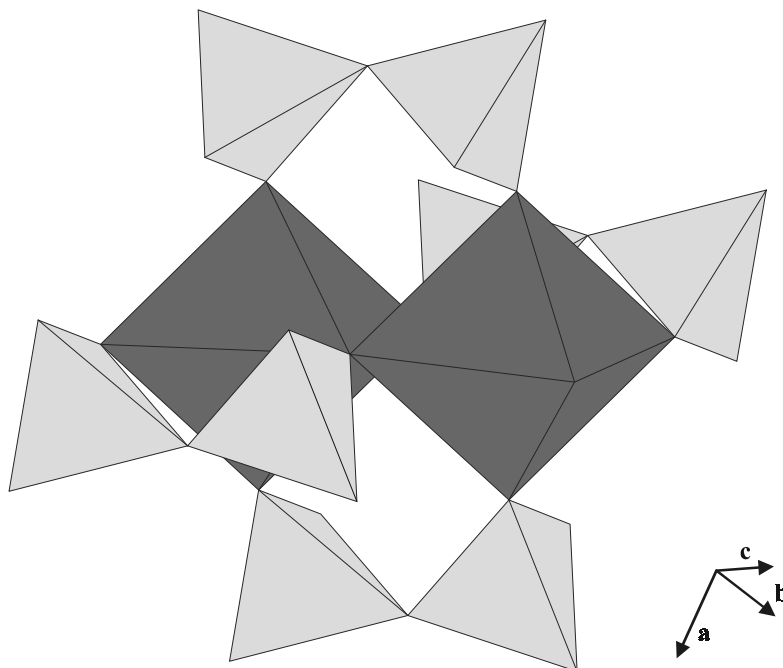


Abb. 11-7 $M_2Si(P_2O_7)_2$ ($M = Mn-Cu, Cd$). Darstellung der $[M_2O_{10}]$ -Doppeloktaeder mit chelatartiger Koordination der Diphosphatgruppen. $[MO_6]$ mittelgrau, $[P_2O_7]$ hellgrau. Gezeichnet mit dem Programm ATOMS [148].

Die Sauerstoffatome bilden um das Cobalt eine verzerrt-oktaedrische Koordinationssphäre aus (vgl. Abb. 11-6). Neben der radialen Verzerrungen des gestauchten Oktaeders ($d_{\min}(\text{Co-O}) = 1,98 \text{ \AA}$; $d_{\max}(\text{Co-O}) = 2,23 \text{ \AA}$), liegt eine starke angulare Verzerrung mit einem Winkel $\angle(\text{O6,Co,O6}) = 79,2^\circ$ in der Äquatorialebene der $[\text{CoO}_6]$ -Gruppe vor. Der kleine Winkel resultiert aus der Kantenverknüpfung zweier $[\text{CoO}_6]$ -Oktaeder über die Sauerstoffatome $\text{O6}^{[3]}$ und $\text{O6}^{[3]}$ zu einer Co_2O_{10} -Einheit (vgl. Abb. 11-6). Diese Doppeloktaeder sind über vier Ecken mit weiteren Dimeren zu einem zweidimensionalen Netzwerk parallel zur bc-Ebene verknüpft (vgl. Abb. 11-8). Die Schichten aus Metall und Sauerstoff sind durch eindimensionale, in $[001]$ -Richtung verlaufende Silicophosphat-Polyanionen $^{\infty}[\text{SiP}_2\text{O}_{14}]^{4-}$ zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden (vgl. Abb. 12-1). Als Folge der chelatartigen Koordination von Co^{2+} durch Diphosphat ist der Brückenwinkel $\angle(\text{P, O, P})$ mit $132,3(1)^\circ$ relativ klein (vgl. Abb. 11-7). Besonders hervorzuheben sind die deutlich unterschiedlichen Brückenbindungswinkel $\angle(\text{Si, O, P})$. So werden beim $\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ Winkel von $140,8(1)^\circ$ und $168,9(1)^\circ$ beobachtet, während der Winkel $\angle(\text{Si, O, P})$ z.B. beim Titan-Silicophosphat $\text{TiP}_3\text{SiO}_{11}$ nur 137° beträgt [99].

Die Struktur von $\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ enthält sieben kristallographisch unabhängige Sauerstoffatome, von denen zwei eine Dreifachkoordination (O3 und O6; ein P-Atom und zwei Co-Atome) zeigen. Die restlichen fünf Sauerstoffatome sind zweifach koordiniert, entweder mit zwei Phosphoratomen (O4), mit P und Si (O1 und O7) oder mit P und Co (O2 und O5). Wie erwartet, hängen die Bindungslängen des Sauerstoffs von dessen Koordinationszahl und von der Valenz der Gegenkationen ab. In den Diphosphat-Gruppen ist der Abstand $d(\text{P-O})$ zum verbrückenden Sauerstoffatom (O4) mit $1,593$ bzw. $1,591 \text{ \AA}$ um etwa $0,04 \text{ \AA}$ länger, als zu den auf die Diphosphatgruppe bezogenen „terminalen“ O-Atomen (O1, O7), die mit Si verknüpft sind ($1,568$ bzw. $1,551 \text{ \AA}$). Die Abstände $d(\text{P-O})$ bei auch durch Cobalt koordinierten Sauerstoffatomen sind mit $1,483(2)$ – $1,513(2) \text{ \AA}$ relativ kurz. Diese Differenzen in den Bindungslängen innerhalb einer PO_4 -Gruppe stimmen mit Bindungslänge-Bindungsstärke Betrachtungen überein. Danach gleicht eine starke (kurze) P–O Bindung geringe Wechselwirkungen des betreffenden Sauerstoffatoms zu den Gegenkationen aus. Entsprechend wird im umgekehrten Fall eine schwache (lange) P–O Bindung durch starke Wechselwirkung mit den Gegenkationen kompensiert („*bond-length-bond-strength considerations*“ [149]). Die gleichen Beziehungen zwischen Bindungslänge und -stärke sind auch bei anderen Phosphaten beobachtet worden (vgl. [102], S.110 ff).

In Tabelle 11-7 bis Tabelle 11-9 sind die Bindungslängen und -winkel innerhalb der $[\text{CoO}_6]$ - $[\text{SiO}_4]$ - und $[\text{PO}_4]$ -Koordinationspolyeder von $\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ zusammengestellt.

Im Vergleich zu rosarotem Cobalttetrametaphosphat $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, welches nur leicht verzerrte CoO_6 -Oktaeder enthält, führt die gestaucht oktaedrische Geometrie in $\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ zu einer hell-blauviolettten Farbe (fliederfarben). Der Unterschied in der Farbe der Cobalt(II)-phosphate wird in Kapitel 12 eingehend behandelt.

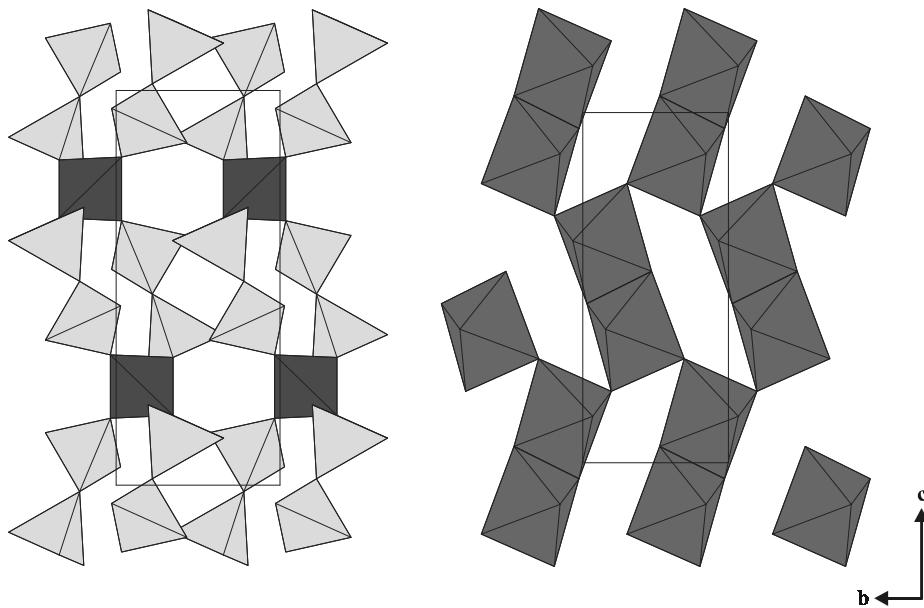


Abb. 11-8 $M_2Si(P_2O_7)_2$ ($M = Mn-Cu, Cd$). Polyederdarstellung mit Blick entlang $[100]$.
 $[SiO_4]$ dunkelgrau, $[P_2O_7]$ hellgrau und $[MO_6]$ mittelgrau. Gezeichnet mit dem Programm ATOMS [148].

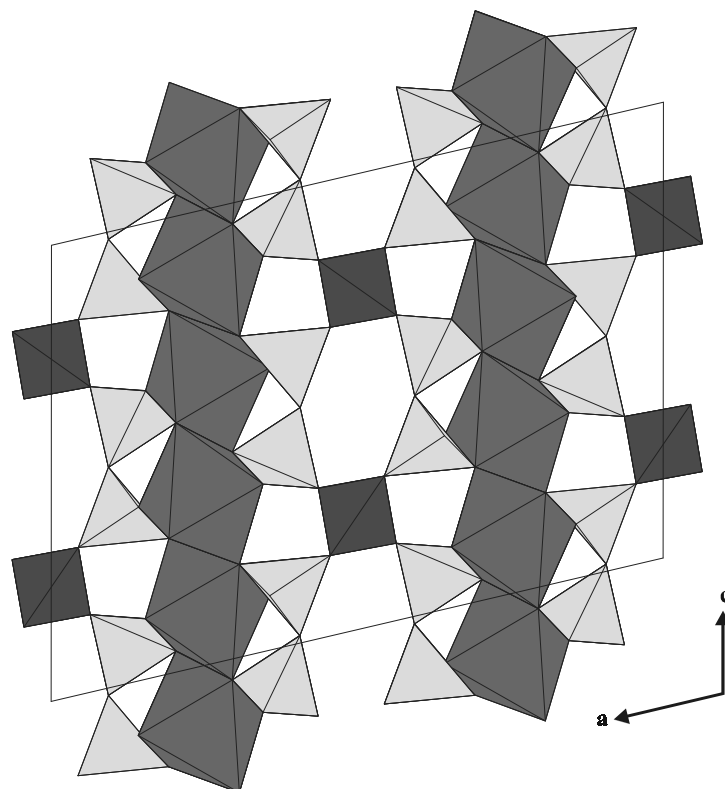


Abb. 11-9 $M_2Si(P_2O_7)_2$ ($M = Mn-Cu, Cd$). Polyederdarstellung mit Blick entlang $[010]$.
 $[MO_6]$ mittelgrau, $[SiO_4]$ dunkelgrau, $[P_2O_7]$ hellgrau. Gezeichnet mit dem Programm ATOMS [148].

Die Silicophosphate $M_2Si(P_2O_7)_2$ ($M = Mn, Fe$ [144], Co, Ni, Cd [126]) weisen eine gestauch-oktaedrische Koordination um die M^{2+} -Ionen auf. Die Synthese und Strukturverfeinerung von $Cu_2Si(P_2O_7)_2$ erschien besonders reizvoll, um zu überprüfen, ob die Cu^{2+} -Ionen mit der „Jahn-Teller-aktiven“ d^9 -Elektronenkonfiguration ebenfalls diese für sie sehr ungewöhnliche kristallchemische Umgebung annehmen würden.

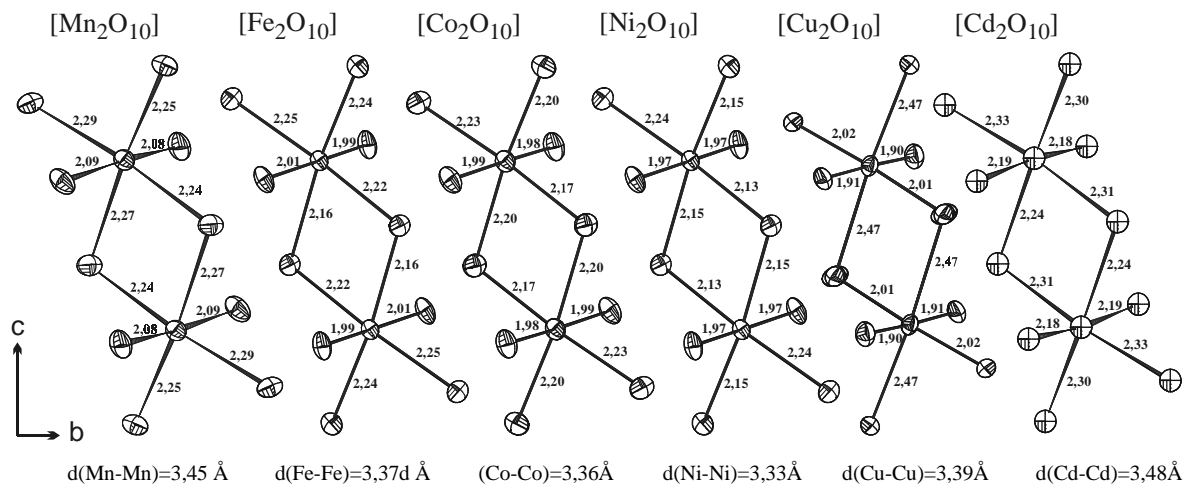


Abb. 11-10 $M_2Si(P_2O_7)_2$. Vergleich der Bindungslängen in den verschiedenen $[MO_6]$ -Oktaedern.

Darstellung der Schwingungsellipsoide (90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Gezeichnet mit dem Programm ATOMS [148].

Nach der Strukturanalyse zeigte sich aber, dass die Cu^{2+} -Ionen in $Cu_2Si(P_2O_7)_2$ dieser Koordination ausweichen und gestreckte $[CuO_6]$ -Oktaeder ausbilden (vgl. Abb. 11-3). Während bei $M_2Si(P_2O_7)_2$ mit $M = Mn, Fe, Co, Ni$ und Cd in den Doppeloktaedern die Sauerstoffe mit langen Abständen alle in der Ebene des Dimers $\begin{matrix} O_3 & O_6 & O_3 \\ O_3 & M & O_6 & M & O_3 \end{matrix}$ liegen und die Sauerstoffatome mit den kurzen Abständen (O_5, O_2) die Oktaederspitzen darstellen, bildet die Kupfer-Verbindung eine Ausnahme. Bedingt durch den Jahn-Teller-Effekt ist die Basisfläche der Oktaeder entlang einer Diagonalen gestreckt, sodass sich die Abstände zu je zwei gegenüberliegenden Sauerstoffen in der Ebene $\begin{matrix} O_3 & O_6 & O_3 \\ O_3 & M & O_6 & M & O_3 \end{matrix}$ deutlich verlängern. Zugleich rücken die beiden anderen gegenüberliegenden Sauerstoffatome näher an das Metallion. Für die Koordinationssphäre des Cu^{2+} -Ions ergibt sich so ein gestrecktes Oktaeder, dessen Spitzen in der Ebene des Dimers liegen. In Abb. 11-11 sind die Metall-Sauerstoff-Abstände $d(M-O)$ der $[MO_6]$ -Oktaeder dargestellt. So erkennt man beim $[CuO_6]$ -Oktaeder gegenüber den anderen Silicophosphaten zwei kürzere ($O3a, O6b$) und zwei längere Bindungen ($O3b, O6a$) zum Sauerstoff. In Abb. 11-12 ist der Verlauf der Gitterkonstanten der Silicophosphate graphisch dargestellt. Ausgelöst durch die starke Verzerrung des $[CuO_6]$ -Oktaeders Richtung der a - und c -Achse ergeben sich Abweichungen in diesen Gitterkonstanten. Die b -Achse ist von der Verzerrung nur marginal betroffen. Sowohl die Gitterkonstanten der übrigen Silicophosphate als auch die

Volumina der Elementarzellen von $M_2Si(P_2O_7)_2$ (mit $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd$) folgen dagegen dem erwarteten Verlauf.

Die untersuchten Übergangsmetall-Silicophosphate $M_2Si(P_2O_7)_2$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni$ und Cu) zeichnen sich durch nur eine kristallographisch unabhängige Metallage in einer asymmetrischen $[MO_6]$ -Einheit aus und sind deshalb interessante Modellsubstanzen für spektroskopische Untersuchungen, da das spektroskopische Verhalten vollständig auf dieses eine Kation mit seiner besonderen koordinativen Umgebung (stark gestauchtes bzw. gestrecktes Oktaeder) zurückzuführen ist. Das elektronische Aufspaltungsmuster, welches sich aus der Geometrie ergibt, wird für die Cobalt-Verbindung in Kapitel 12 ausführlich interpretiert.

Darüber hinaus könnten $Co_2Si(P_2O_7)_2$ und die anderen Silicophosphate interessante Objekte für magnetische Untersuchungen darstellen, da zum einen Co^{2+} mit seinem dreifach entarteten 4T -Grundzustand (vgl. 12.2) ein kompliziertes magnetisches Verhalten aufweist, zum anderen besitzen die Silicophosphate durch die Anordnung der Metallionen in Schichten eine besondere dreidimensionale Struktur, die eine niederdimensionale magnetische Ordnung vermuten lässt.

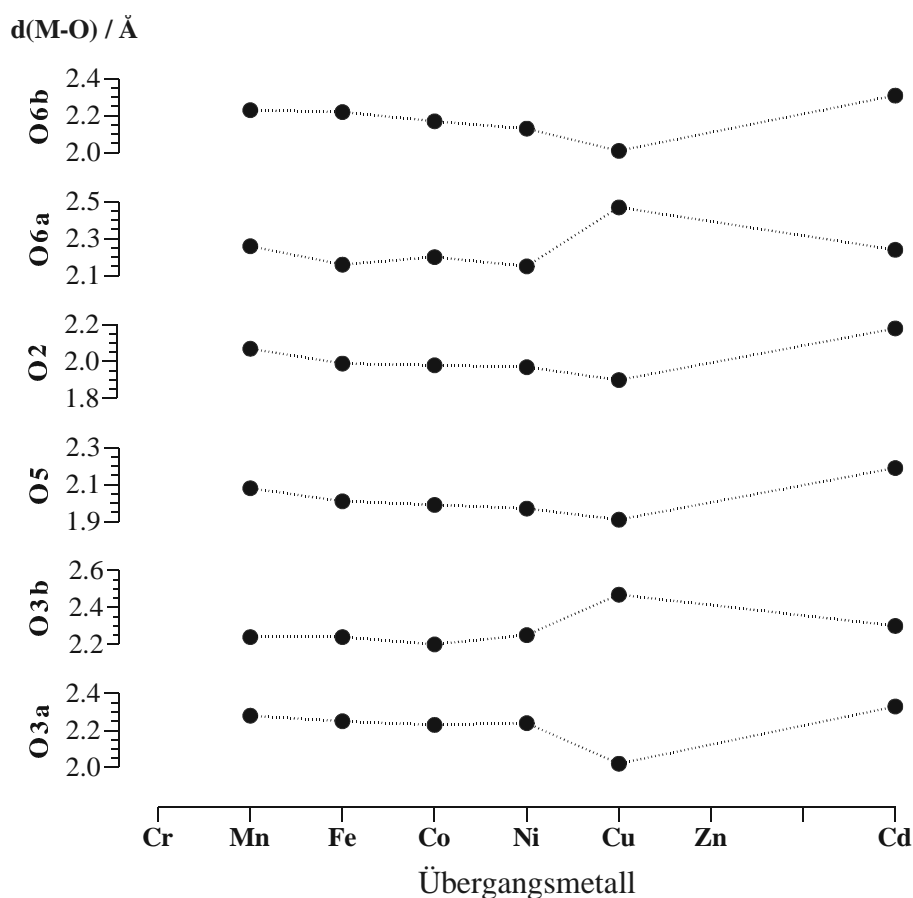


Abb. 11-11 $M_2Si(P_2O_7)_2$. Darstellung der Metall-Sauerstoff-Bindungsabstände $d(M-O)$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd$) innerhalb des Koordinationspolyeders $[MO_6]$.

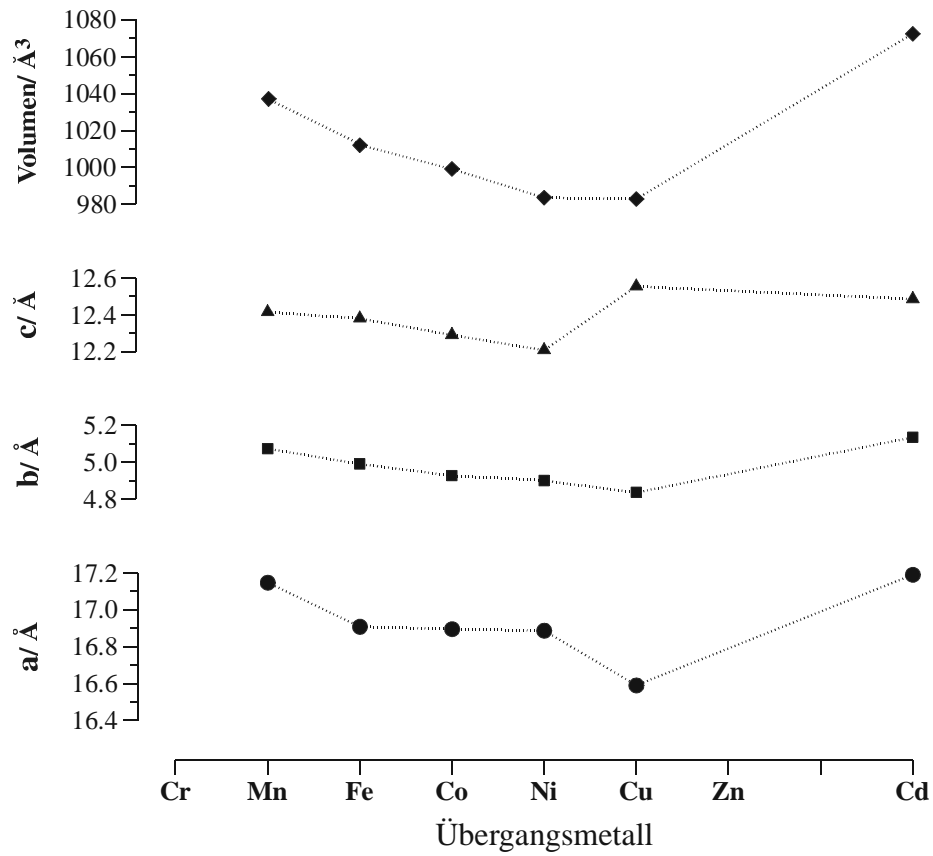


Abb. 11-12 $M_2Si(P_2O_7)_2$. Gegenüberstellung der Gitterkonstanten ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd$).

12 Die Farben von Cobalt(II)-phosphaten und CoSO_4

12.1 Überblick

Trotz des großen Erfolgs der Ligandenfeldtheorie und ihrer Erweiterungen ist es nach wie vor kaum möglich, die Farben (d-Elektronen-Niveaus) von Verbindungen der Übergangsmetalle auf Grundlage ihrer realen Koordinationsgeometrie (Kristallstruktur) mit befriedigender Genauigkeit vorherzusagen. Diese Feststellung trifft insbesondere auf die Oxo-Verbindungen und Salze von Oxo-Säuren der Übergangsmetalle zu.

Eine Unzulänglichkeit der klassischen Ligandenfeldtheorie liegt sicherlich in der Verwendung von hochsymmetrischen, idealisierten Koordinationspolyedern anstelle der realen Koordinationsgeometrien, wie man sie aus der Röntgenstrukturanalyse erhält. Ein anderes, grundsätzliches Problem der Ligandenfeldtheorie ergibt sich aus der Beschränkung der Betrachtung auf die erste Koordinationssphäre des Übergangsmetallkations. Während eine solche Vorgehensweise für isolierte (klassische) Komplexe in den meisten Fällen zufriedenstellende Ergebnisse liefert, ist sie nicht immer geeignet, die Bindungssituation zwischen Übergangsmetall und Sauerstoff in einem ausgedehnten dreidimensionalen Kristallgitter zu beschreiben.

Grundlage für die Auswertung und Interpretation der im folgenden Kapitel behandelten Elektronenspektren bildet das *Angular Overlap Model*, welches die reale Koordinationsgeometrie des Chromophors berücksichtigt (vgl. Kapitel 4). Im Weiteren beeinflussen auch die Bindungsverhältnisse an den Liganden sowie deren Koordinationszahlen das von jenen erzeugte Ligandenfeld. Überlegungen zu diesem sog. „*Second-Sphere Ligand Field Effect*“, sind erst kürzlich in der Literatur systematisch diskutiert [12] worden und in Abschnitt 12.4 ausführlich beschrieben.

In den hier besprochenen Verbindungen des zweiwertigen Cobalts ist das Co^{2+} -Ion 6-, 5- und/oder 4-fach koordiniert. Die Verbindungen werden entsprechend der unterschiedlichen Koordinationsgeometrie in drei Gruppen eingeordnet:

- $[\text{CoO}_6]$ -Gruppen mit oktaedrischer bzw. tetragonal-verzerrt oktaedrischer Koordination
- $[\text{CoO}_5]$ -Gruppen mit trigonal-bipyramidaler bzw. tetragonal-pyramidaler Koordination
- $[\text{CoO}_4]$ -Gruppen mit tetraedrischer Koordination

Bei a) und b) ist das Zentralion Co^{2+} von vier bzw. drei Liganden annähernd in einer Ebene koordiniert (äquatoriale Liganden). Diese Ebene wird im folgenden als x,y-Ebene des „molekularen“ Koordinatensystems für das Koordinationspolyeder betrachtet.

Als Folge der unterschiedlichen Koordinationspolyeder, sowie deren Verknüpfung untereinander ergeben sich bemerkenswerte Unterschiede in den durch die jeweiligen Chromophore $[\text{CoO}_n]$ erzeugten Farben. Die Farbabstufung bei Pulvern der Verbindungen

läuft von rosarot bei $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ über hell fliederfarben bei $\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ bis hin zu blauem CoSO_4 (vgl. Tabelle 12-1). Die detaillierte Klärung des Zusammenhangs zwischen den strukturellen Gegebenheiten und den beobachteten Farben ist Inhalt des folgenden Kapitels.¹

Tabelle 12-1 Einteilung der Co(II)-Verbindungen nach der Koordinationsgeometrie.

Verbindung	Koordination von Co^{2+}	Koordinationspolyeder ¹⁾	PG ²⁾	Farbe	Lit.
$\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	Co(1): 6-fach	oktaedrisch ^z	O_h	rosarot	[112]
	Co(2): 6-fach	annähernd regulär oktaedrisch ^{az}			
CaCoP_2O_7	6-fach	annähernd regulär oktaedrisch ^{az}		rosarot	[48]
$\text{CaCo}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	Co(1): 6-fach	annähernd regulär oktaedrisch ^{az}	O_h	rosarot	[150]
	Co(2): 6-fach	annähernd regulär oktaedrisch ^z			
$\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	6-fach	gestaucht oktaedrisch ^{az}	D_{4h}	flieder	4)
CoSO_4	6-fach	gestaucht oktaedrisch ^z	D_{4h}	blau	[151]
LiCoPO_4	6-fach	verzerrt oktaedrisch ^{az}	D_{4h}	rot-violett	[152]
SrCoP_2O_7	5-fach	tetragonal-pyramidal ^{az}	C_{4h}	violett/ türkis ³⁾	[49]
BaCoP_2O_7	5-fach	tetragonal-pyramidal ^{az}	C_{4v}	blau-violett	[50]
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	Co(1): 6-fach	verzerrt oktaedrisch ^z	O_h	dunkel-violett	[105]
	Co(2): 5-fach	trigonal-bipyramidal ^{az}	D_{3h}		
$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Co(1): 6-fach	verzerrt oktaedrisch ^{az}	O_h	blau-violett	[106]
	Co(2): 5-fach	tetragonal-pyramidal ^{az}	C_{4v}		
$\text{SrCo}_2(\text{PO}_4)_2$	Co(1): 5-fach	trigonal-bipyramidal ^{az}	D_{3h}	intensiv blau	[52]
	Co(2): 4-fach	tetraedrisch ^{az}	T_d		

1) Zentrosymmetrische und nicht-zentrosymmetrische Polyeder sind mit „z“ bzw. „az“ gekennzeichnet.

2) Die Koordinationspolyeder können näherungsweise den genannten Punktgruppen zugeordnet werden. Durch angulare und radiale Verzerrung ergeben sich in einzelnen Fällen Symmetrierniedrigungen.

3) Pulver von SrCoP_2O_7 weisen eine wenig aussagekräftige violett-graue Färbung auf. Größere Kristalle zeigen hingegen einen ausgeprägten Dichroismus, wobei die Kristalle unter dem Lichtmikroskop je nach Polarisationsrichtung des eingestrahnten Lichts türkis oder violett erscheinen.

4) diese Arbeit.

¹ Die Koordinationspolyeder können näherungsweise den genannten Punktgruppen zugeordnet werden. Durch angulare und radiale Verzerrung ergeben sich in einzelnen Fällen Symmetrierniedrigungen.

Bindungsverhältnisse zwischen Co^{2+} und Sauerstoff sollen nachfolgend unter folgenden Aspekten diskutiert werden:

- Einfluss der Geometrie
- Einfluss der zweiten Koordinationssphäre von Sauerstoff auf dessen Ligandenverhalten
- Direkter Einfluss von benachbarten Kationen auf die d-Elektronenniveaus [153]

Zur Aufklärung der elektronischen Struktur bieten sich insbesondere magnetische und optische Untersuchungen an. Aus Absorptionsspektren lassen sich Energiedifferenzen für Elektronenübergänge ablesen und im günstigsten Fall den Energiedifferenzen zwischen d-Orbitalen zuordnen. Die Simulation der Energiedifferenzen mittels des auf Betrachtungen im Rahmen des „Angular Overlap“-Modells AOM [9, 10, 11] basierenden Computerprogramms CAMMAG [55, 56] bietet Hinweise auf die Orbitalabfolge.

12.2 Cobalt(II) - Ligandenfeldtheoretische Überlegungen

Das Co^{2+} -Ion besitzt die Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^7$. Unter den Termen der d^7 -Elektronenkonfiguration besitzt derjenige mit der größten Spinmultiplizität und dem größten Gesamtbahndrehimpuls L die niedrigste Energie und ist daher Grundzustand. Aus der Besetzung der fünf d-Orbitale mit sieben Elektronen nach der *Hund'schen Regel* resultieren zwei doppelt besetzte Orbitale und drei ungepaarte Elektronen. Wenn alle ungepaarten Elektronen die gleiche Spinrichtung besitzen, ergibt sich der größte Gesamtspin $S = 3/2$ und somit auch die größte Spinmultiplizität $m_s = (2 \cdot S + 1) = 4$. Unter allen möglichen Mikrozuständen mit $m_s = 4$ ist die Kombination $L = (2 \cdot 2 + 2 \cdot 1 + 0 - 1 - 2) = 3$ diejenige mit dem größten Gesamtspin. Somit ist 4F die Bezeichnung für den Grundterm bei d^7 -Systemen in einem schwachen Ligandenfeld. Der Term mit dem höchsten Gesamtbahndrehimpuls $L = (2 \cdot 2 + 2 \cdot 1 + 2 \cdot 0 - 1) = 5$ ist hingegen ein energiereicherer 2H -Term mit sechs gepaarten Elektronen ($m_s = 2$).

Zur Bestimmung der Abfolge der angeregten Zustände ist weiterhin die *Coulomb-Abstoßung* zwischen den Elektronen zu berücksichtigen. Die Energie eines Terms, d.h. die komplizierten Integrale über die besetzten Orbitale, werden durch die *Racah-Parameter* A, B und C ausgedrückt [154], welche sich als Summe von drei verschiedenen Integralsummen (*Slater'sche Radialintegrale* [155, 156]) ergeben. Meist wird die Elektron-Elektron-Abstoßung nur durch den Parameter B repräsentiert, da A bei allen Termen einer Konfiguration nur als additive Komponente auftritt und C ein fast konstantes Größenverhältnis zu B besitzt ($C \approx 4B$ bis $5B$). Neben der theoretischen Berechnung können die Daten für diese *Racah-Parameter* exakter aus spektroskopischen Messungen von Atomen oder Ionen in der Gasphase ermittelt werden [157, 158]. Da die interelektronische Abstoßung mit steigendem Ionenradius des Metalls kleiner wird, nimmt auch B ab, steigende

Ionenladung und höhere Kernladungszahl ziehen die Elektronenhülle zusammen, führen also zu größeren Werten für B.

Die *Racah-Parameter* für freies, gasförmiges Co²⁺ werden in der Literatur mit $B = 1120 \text{ cm}^{-1}$ und $C/B = 3,9$ angegeben [31, 159, 160]. Da die Elektron-Elektron-Abstoßung in der d-Schale empfindlich von der Wechselwirkung des Zentralatoms mit den Liganden abhängt, unterscheiden sich die Werte von B und C in Komplexen von jenen für die freien Ionen. Die sich aus der Korrektur ergebenden „effektiven“ *Racah-Parameter* sind stets kleiner als die der freien Ionen.

Auf die *Racah-Parameter* bezogen, beschränkt man sich bei den Diskussionen allein auf B, da die Energiedifferenzen zwischen dem Grundzustand und den energetisch niedrigsten, angeregten Termen gleicher Spinmultiplizität (neben der Ligandenfeldstärke $10Dq$) in erster Näherung nur durch diesen Parameter ausgedrückt werden können. Ein im Vergleich zum „freien“ Ion geringerer Wert für B bedeutet eine Verringerung der Wechselwirkung zwischen den d-Elektronen innerhalb des Komplexes. Die „Elektronenwolken“ im Komplex sind infolge kovalenter Bindungseffekte ausgedehnter als im freien Ion (d-Elektronen-Delokalisation). Diese Radialexpansion der d-Orbitale in Komplexen bezeichnet man auch als „*nephelauxetischen Effekt*“ [31].¹ Qualitativ zeigen „ionische“ Komplexe interelektro-nische Abstoßungsparameter, die nahe bei denen der freien gasförmigen Ionen liegen, kovalente Bindungsanteile führen hingegen zu einer Verkleinerung von B und C.

Der *Parameter* β steht für das Verhältnis von B im Komplex zu B in freien Ion (vgl. Gl. 12.1).²

$$\beta = \frac{B_{\text{kompl. Ion}}}{B_{\text{freies Ion}}} = \frac{B}{B_0} \quad \text{Gl. 12.1}$$

Das Verhältnis B/B_0 kann als ein Maß für den kovalenten Bindungsanteil einer Metall-Liganden-Wechselwirkung betrachtet werden. In einem Feld von Sauerstoff-Liganden reduziert sich B auf ca. 80 %, d.h. $\beta = 0,8$. Für die hier vorgestellten Betrachtungen wird die Verringerung der Elektronenabstoßung in Cobalt (II)-Komplexen in den meisten Fällen mit $\beta = 0,82$ berücksichtigt, d.h. $B = 918,4 \text{ cm}^{-1}$ und $C = 3581,8 \text{ cm}^{-1}$. Die Wahl von β für die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Berechnungen wird in Abschnitt 12.18 diskutiert und begründet.

Die „Termenergien“ eines Kations in einer Matrix werden entscheidend durch dessen Li-

¹ nephelauxetisch: „wolkenerweiternd“

² β beschreibt den *nephelauxetischen Effekt* des Metallions, der in der Reduzierung der interelektro-nischen Abstoßungsparameter B und C zum Ausdruck kommt. Die Reduzierung der Spin-Bahn-Kopplung wird als *Stevens-Orbital-Reduktionsfaktor* k bezeichnet. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Modellrechnungen mit dem Programm CAMMAG werden beide Faktoren (β und k) mit dem gleichen Zahlenwert verwendet.

ganden bestimmt, denn durch Ligandenfeldstörung spalten die Terme des freien Ions in Folgesterme auf. Ist die Ligandenfeldstörung geringer als die Elektronenabstoßung (d.h. schwaches Ligandenfeld), so geht man von den Termen des freien Ions aus und betrachtet das Ligandenfeld als Störung. Bei einem starken Ligandenfeld ist hingegen die Ligandenfeldstörung größer als die Elektronenabstoßung. In diesem Fall geht man von der Ligandenfeldkonfiguration aus und betrachtet die Elektronenwechselwirkung als Störung.

schwaches Ligandenfeld:	Terme (freies Ion)	$\xrightarrow{\text{Ligandenfeld}}$	Folgesterme
starkes Ligandenfeld:	LF-Konfiguration	$\xrightarrow{\text{Elektronen - WW}}$	Folgesterme

In Abb. 12-1 ist das *Tanabe-Sugano-Diagramm* für d^7 -Systeme abgebildet. Die Energie der Terme ist in Form von E/B gegen $10Dq/B$ aufgetragen [31]. Alle Terme einer Konfiguration lassen sich durch die Ligandenfeldaufspaltung $10Dq$ und den *Racah-Parameter* B beschreiben und somit in einem Diagramm darstellen.

Abb. 12-1 Tanabe-Sugano-Diagramm für d^7 -Konfiguration in oktaedrischem Ligandenfeld mit $C = 4,6 B$ nach [31]

Im Tanabe-Sugano-Diagramm wird der jeweilige Grundterm als Nullpunkt der Energie aufgetragen¹. Im Falle von d^7 ist das Diagramm diskontinuierlich, weil eine Veränderung des Grundterms mit steigendem Dq/B -Verhältnis eintritt. Zunächst (links) ist der 4T_1 -Term ($t_{2g}^5 e_g^2$) der Grundzustand. Wenn mit steigendem Dq/B die Ligandenfeldstärke so groß wird, dass die Spinpaarung von Elektronen in einem Orbital günstiger ist als die Besetzung eines höheren Orbitals, dann wird der 2E_g -Term ($t_{2g}^6 e_g^1$) Grundzustand. Wenn die Elektronen in einem Orbital gepaart werden (B klein gegenüber $10Dq$), spricht man von der „*low-spin*“-Konfiguration, bei maximaler Anzahl ungepaarter Elektronen von einer „*high-spin*“-Konfiguration.

Bei schwachem Ligandenfeld („*high-spin*“) entsteht ein dreifach entarteter Quartett-Zustand ${}^4T_{1g}$, wohingegen bei starkem Ligandenfeld („*low-spin*“) ein zweifach entarteter Duplett-Zustand 2E_g entsteht. Die Zustände werden mit Molekültermsymbolen bezeichnet, in denen der Großbuchstabe die Symmetrierasse des Gesamtbahnzustandes angibt.

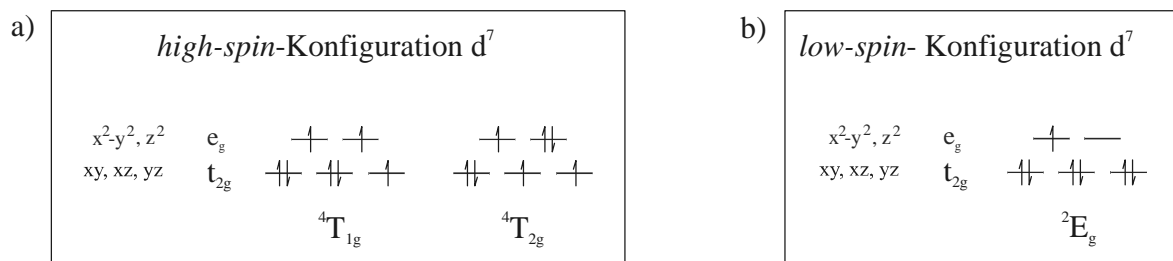


Abb. 12-2 „*high-spin*“ und „*low-spin*“-Konfiguration des Cobalt(II)-Ions.

a) „*high-spin*“-Konfiguration des Co^{2+} -Ions, Grundzustand ${}^4T_{1g}$ und erster angeregter Zustand ${}^4T_{2g}$ und deren Orbitalbesetzung; b) „*low-spin*“-Konfiguration des Co^{2+} -Ions, Grundzustand 2E_g

In Abb. 12-2, a) ist die „*high-spin*“-Konfiguration und in b) die „*low-spin*“-Konfiguration von Co^{2+} im regulär oktaedrischen Ligandenfeld wiedergegeben. Bei der „*high-spin*“-Konfiguration besetzen - bei maximaler Anzahl ungepaarter Elektronen im Quartett-Grundzustand - die zwei Elektronenpaare zwei der drei energetisch niedriger liegenden t_{2g} -Orbitale. Die drei ungepaarten Elektronen besetzen die verbleibenden Orbitale. Für dieses Besetzungsmuster gibt es drei Möglichkeiten, daher ist die Bezeichnung für diesen

¹ Im folgenden werden die Begriffe *Elektronenkonfiguration* (Art der Besetzung eines Orbitalsatzes mit Elektronen) und *Term* (Energie einer bestimmten Elektronenkonfiguration) zu unterscheiden sein. Eine gegebene Elektronenkonfiguration kann zu mehreren Folgetermen führen, deren energieärmster als *Grundterm* bezeichnet wird. Terme werden mit den Symbolen T (3-fach entartet), E (2-fach entartet) sowie A und B (jeweils 1-fach entartet) dargestellt.

Term ${}^4T_{1g}$.^{1,2} Bei der „*low-spin*“-Konfiguration reduziert sich die Multiplizität durch die Elektronenpaarung von $m_s = 4$ auf $m_s = 2$. Im Duplett-Grundzustand besetzen die drei Elektronenpaare ausschließlich die energieärmeren t_{2g} -Orbitale. Ein ungepaartes Elektron besetzt ein e_g -Orbital. Da es hierfür zwei Möglichkeiten gibt, ist die Bezeichnung dieses Terms 2E_g .

Die Bezeichnungen „*Quartett*“ und „*Duplett*“ bringen zum Ausdruck, dass die beiden Zustände experimentell durch magnetische Messungen unterschieden werden können. Wie bei allen schon untersuchten Phosphaten ergeben magnetische Messungen der hier untersuchten Cobalt(II)-Verbindungen „*high-spin*“-Anordnung [79, 102]. Damit erscheint die Annahme schwacher Ligandenfelder gerechtfertigt. Aufgrund dieser Information kann man sich bei den betrachteten Cobalt(II)-Verbindungen auf den linken Ast im TANABE-SUGANO-Diagramm beschränken, also $10Dq/B < 21$, d.h. $10Dq < 19500 \text{ cm}^{-1}$. Entscheidend für die Größe der Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand eines Ions im Ligandenfeld ist zum einen die Art der Liganden, das Metallion und dessen Oxidationsstufe, zum anderen entscheidet die geometrische Anordnung der Liganden um das Zentralion über die Art und das Ausmaß der Aufspaltung.

Das in Abb. 4-2 dargestellte Aufspaltungsmuster für 3d-Orbitale spielt für die Interpretation der Spektren der Cobalt(II)-Verbindungen eine wichtige Rolle. Je nach Koordination und vorherrschender Symmetrie ergeben sich charakteristische Elektronenspektren. Anhand der im Spektrum beobachteten Banden und ihrer Energie wird die Abfolge der Energiezustände und ihre Energiedifferenz (d.h. relative Lage) bestimmt.

In Abb. 12-3 ist die Termabfolge für das d^7 -„*high-spin*“-System für regulär-oktaedrische Umgebung dargestellt. Bei tetragonaler Verzerrung dieses Ligandenfelds ergeben sich durch die teilweise aufgehobene Entartung der t_{2g} und e_g -Orbitale Folgeterme in unterschiedlicher Abfolge, je nach Art der Verzerrung (Streckung oder Stauchung). Ursache dafür sind die unterschiedlichen energetischen Lagen der fünf d-Orbitale in einem gestreckten oder gestauchten Oktaeder (vgl. Kapitel 4).

¹ Wenn alle ungepaarten Elektronen den gleichen Spin besitzen, resultiert der größte Gesamtspin $S = 3/2$ und somit auch die größte Spinmultiplizität $m_s = (2 \cdot S + 1) = 4$.

² Die verschiedenen Symmetrierassen werden durch sog. *Mulliken-Symbole* veranschaulicht:

Die Hauptsymbole A, B, E, T (F), G, H,... geben den Entartungsgrad (Dimension der Identitätsmatrix) des Terms und sein Verhalten gegen die Hauptachse C_n an.

Die Indizes g, u, 1, 2, ' , '' kennzeichnen das Verhalten bei den Symmetrieoperationen i, σ_h , $C_2 \perp C_n$ und σ_v , wobei g ein symmetrisches und u ein unsymmetrisches Verhalten gegenüber dem Inversionszentrum i bedeutet. Die Exponenten in Strichform kennzeichnen das symmetrische (') bzw. unsymmetrische ('') Verhalten gegenüber der Spiegelebene σ_h , wenn i nicht vorhanden ist. Das Verhalten gegen die zweizähligen Nebenachsen (bzw. Vertikalebene σ_v) wird mit 1 (symm.) bzw. 2 (unsymm.) gekennzeichnet [32].

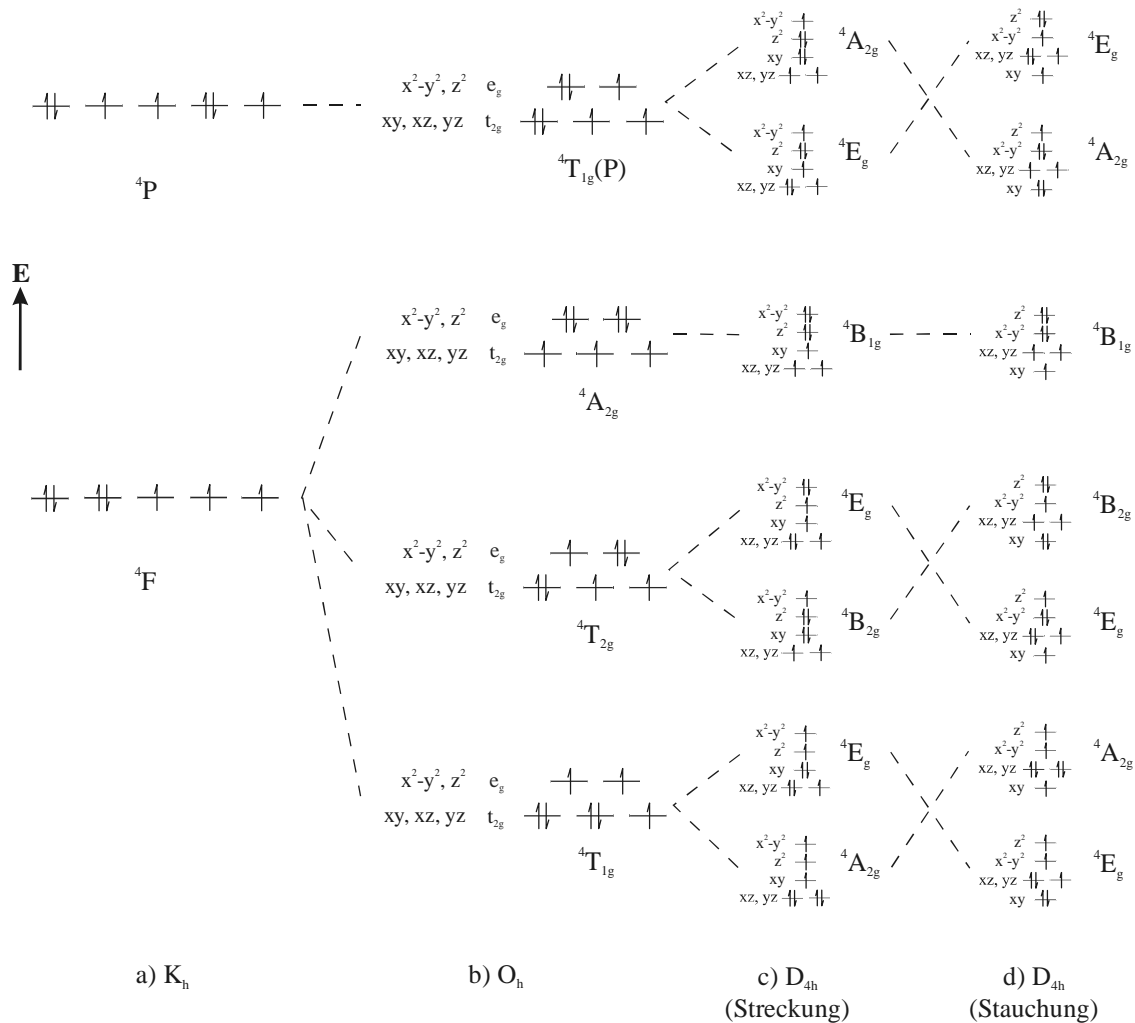


Abb. 12-3 Termabfolge und mögliche Übergänge in Cobalt(II)-"high-spin"-Komplexen

bei a) kugel-symmetrischem, b) unverzerrt oktaedrischem, c) tetragonal-verzerrtem (Streckung entlang der z-Achse) und d) tetragonal verzerrtem (Stauchung entlang der z-Achse) Ligandenfeld. Die Abstände der Energieniveaus sind nicht maßstäblich.

Neben den Termen, die sich aus dem Grundzustand ergeben, sind zur vollständigen Interpretation der Elektronenspektren auch diejenigen Folgeterme zu berücksichtigen, die sich aus den angeregten Zuständen ergeben. Wenn diese energetisch nicht zu weit oberhalb des Grundterms liegen und die gleiche Spinmultiplizität aufweisen, tauchen auch Übergänge zu diesen angeregten Folgetermen in den Spektren auf. In diesem Zusammenhang ist für Cobalt(II)-Komplexe der angeregte $4P$ -Zustand, der oberhalb des $4F$ -Grundzustandes liegt, zu berücksichtigen. Der $4P$ -Zustand liegt energetisch um etwa 15 B über dem Grundterm [154] (vgl. Abb. 12-1).

12.3 Elektronenspektren von Co²⁺ – Allgemeines

[CoO_n]-Komplexe gehören zum d⁷-*high-spin*-System mit einem ⁴F Grundterm und einem angeregten Term ⁴P. Je nach Koordinationszahl, Symmetrie, Bindungslängen und Verzerrungsgrad ergeben sich unterschiedliche Arten und Abfolgen von Folgetermen. Die Übergänge zwischen diesen Termen ergeben charakteristische Elektronenspektren.

O_h-Symmetrie. Der ⁴F-Zustand spaltet im oktaedrischen Ligandenfeld in die Folgeterme ⁴T_{1g} (Grundzustand), ⁴T_{2g} und ⁴A_{2g} auf. Aus dem ⁴P-Zustand ergibt sich ein ⁴T_{1g}-Term(P).¹ Sechsfach koordinierte oktaedrische- oder pseudooktaedrische Komplexe weisen daher drei spinerlaubte d-d-Elektronenübergänge auf [161]:

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_1 & \quad {}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g} \\ \tilde{\nu}_2 & \quad {}^4A_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g} \\ \tilde{\nu}_3 & \quad {}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}.\end{aligned}$$

Keiner der Übergänge korrespondiert mit der Energie 10Dq, aber die Energiedifferenz $\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1$ stimmt mit 10Dq überein. Meist ist jedoch der $\tilde{\nu}_2$ -Übergang, bei dem es sich um einen Zwei-Elektronen-Übergang handelt (vgl. Abb. 12-3) sehr schwach. Er wird selten eindeutig und scharf abgegrenzt beobachtet.

In einem Spektrum von sechsfach koordiniertem Co²⁺ mit *high-spin*-Elektronenkonfiguration werden zwei Regionen der Absorption beobachtet: Eine Bande bei 8000-10000 cm⁻¹ mit einer mittleren Intensität, welche dem ⁴T_{2g}(F)←⁴T_{1g}-Übergang ($\tilde{\nu}_1$) zugewiesen werden kann. Eine weitere Bande mit Multiplett-Struktur und hoher Intensität ist im sichtbaren Bereich bei ca. 20000 cm⁻¹ zu beobachten. Sie entspricht dem ⁴T_{1g}(P)←⁴T_{1g}-Übergang ($\tilde{\nu}_3$). Die Strukturierung dieser Bande hat verschiedene Ursachen. Hauptsächlich rührt sie her von einer Überlagerung des spinerlaubten d-d-Elektronenübergangs mit spinverbotenen Übergängen in Duplett-Zustände, die von ²G- und ²H-Termen stammen (vgl. Tanabe-Sugano-Diagramm für d⁷-Systeme; Abb. 12-1). Der Übergang zum ⁴A_{2g}-Zustand bei ca. 12000 cm⁻¹ ($\tilde{\nu}_2$) ist sehr schwach, zeigt sich oft nur als Schulter oder verschwindet gänzlich unter der breiten Bande des ⁴T_{1g}(P)←⁴T_{1g}-Übergangs. Daher wird er gelegentlich fälschlicherweise einer Komponente dieses Übergangs zugeordnet [161].

Die Form der asymmetrischen Bande ($\tilde{\nu}_3$) im sichtbaren Bereich ist typisch für oktaedrisch (oder pseudooktaedrisch) koordiniertes Cobalt(II). Die Schultern auf der Seite zu hoher Energie werden den spin-verbotenen Übergängen zugeordnet [162, 163]. Diese spinverbotenen Übergänge werden bei Cobalt(II)-Komplexen oft beobachtet. Sie stam-

¹ Zur Unterscheidung der Terme werden Spaltterme, die sich aus dem ⁴F-Zustand ergeben, mit (F) gekennzeichnet (z.B. ⁴T_{1g}(F)). Folgeterme des ⁴P-Zustandes erhalten die Bezeichnung (P).

men vom Übergang aus dem ${}^4T_{1g}$ -Zustand in Folgeterme des 2G -Zustandes. Im äußerst kurzwelligen sichtbaren Bereich sind meist auch Übergänge in die 2H -, 2D - und sogar 2P -Zustände zu beobachten. Eine eindeutige Zuordnung der verschiedenen Banden und vollständige Interpretation der Spektren unter Berücksichtigung spinverbotener Elektronenübergänge ist ohne die Messung von Einkristallen mit polarisiertem Licht kaum möglich.

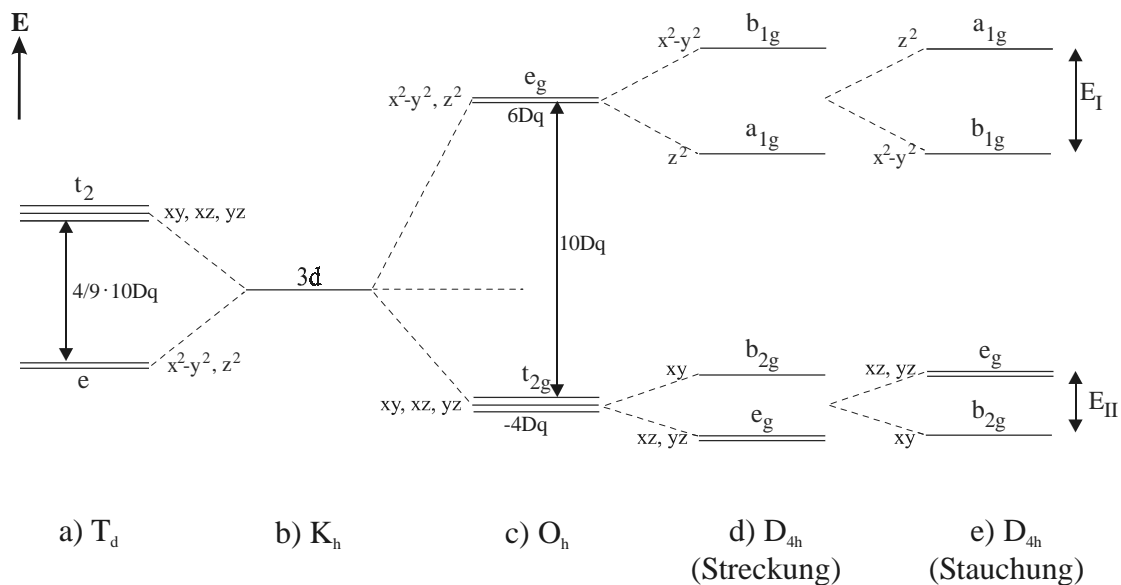


Abb. 12-4 Korrelationsdiagramm für die Elektronenzustände von Co^{2+} in Koordinationspolyedern mit T_d -, K_h -, O_h - und D_{4h} -Symmetrie [161]. Für T_d -Symmetrie ist die Termabfolge gegenüber der O_h -Symmetrie invertiert. Für D_{4h} -Symmetrie ist die Abfolge der Energieniveaus abhängig vom Ausmaß der tetragonalen Verzerrung. Die Abstände zwischen den Zuständen sind nicht maßstäblich.

D_{4h} -Symmetrie. Bei tetragonal-verzerrten oktaedrischen Cobalt(II)-Komplexen wird die Entartung der Elektronenzustände im Vergleich zu Ligandenfeldern mit O_h -Symmetrie weiter reduziert. Die Spaltterme aus dem 4F - und 4P -Zustand, die sich durch den Übergang von O_h - zu D_{4h} -Symmetrie ergeben, sind in Abb. 12-4 gezeigt. Danach sind sechs spinerlaubte Übergänge möglich. Mit Ausnahme des energetisch niedrigsten Elektronenübergangs zwischen den Spalttermen des Grundzustandes ${}^4T_{1g}$, können alle im Spektralbereich zwischen NIR und UV ($4000 - 32000 \text{ cm}^{-1}$) beobachtet werden [163, 164, 165]. Für Cobalt(II) ergibt sich die Schwierigkeit eines T-Grundzustandes, der sowohl durch den Einfluss des Ligandenfelds, als auch durch die Spin-Bahn-Kopplung kompliziert aufspaltet. Zwar ist es durchaus möglich, in „klassischen“ IR-Spektren ($4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$) auch Elektronenübergänge zu sehen. Diese sind aber schwer identifizierbar und meistens

schwächer als die Schwingungsübergänge. Das Auftreten bzw. die Auslöschung bestimmter Übergänge in polarisierten Einkristallspektren wie auch ESR-Messungen gestatten eine Aussage über die relative Anordnung der A und E-Spalterme. Mit den in diesem Kapitel besprochenen Pulver-Remissionsmessungen ist jedoch zunächst keine Aussage über die Aufspaltung des ${}^4\text{T}_{1g}$ -Grundterms möglich. Wie in der Literatur beschrieben, erhält man aber für die meisten Komplexe eine gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Banden, wenn man einen ${}^4\text{E}_g$ -Grundterm annimmt, also von einer Aufspaltung der ${}^4\text{T}_{1g}$ -Zustandes gemäß $E({}^4\text{E}_g) < E({}^4\text{A}_{2g})$ ausgeht [161].

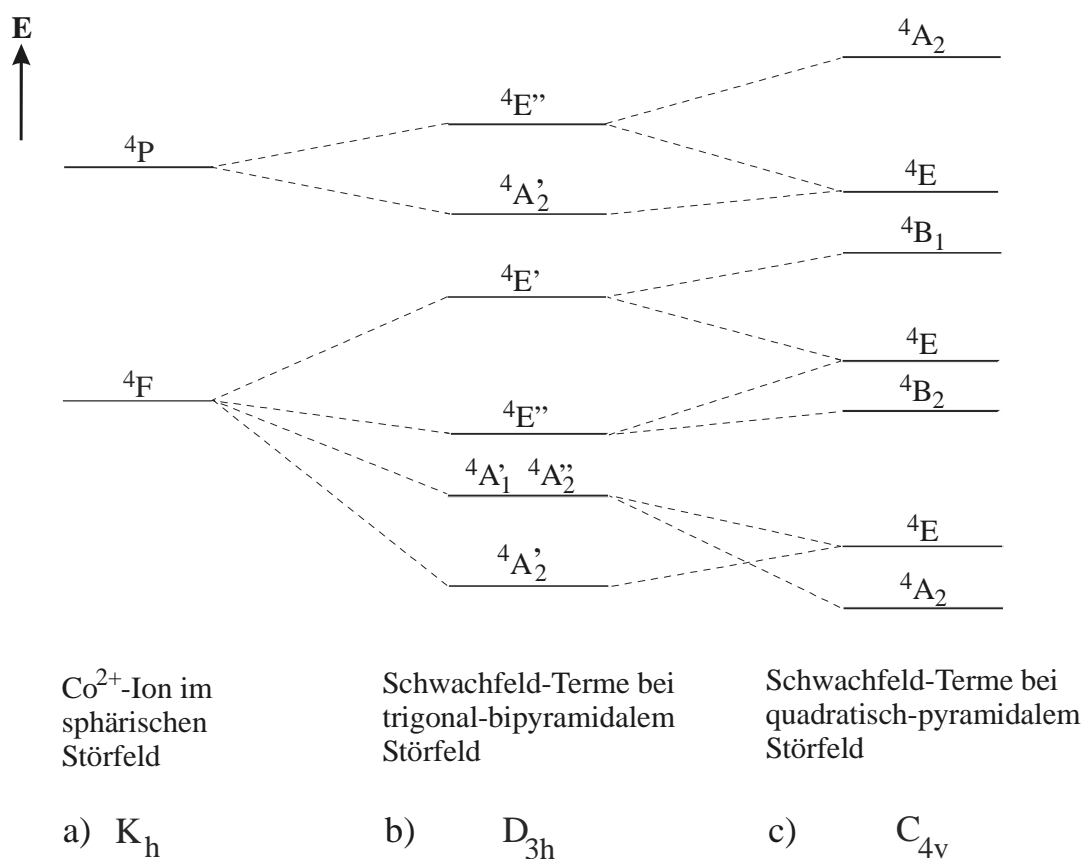


Abb. 12-5 Korrelationsdiagramm für ein d^7 -Ion in „high-spin“-Symmetrie.

a) Sphärische Störung, b) Schwachfeldterme bei trigonal-bipyramidaler Symmetrie (D_{3h}), c) Schwachfeldterme in quadratisch-pyramidaler Umgebung (C_{4v}). Nur die $S = 3/2$ Zustände sind berücksichtigt. Die Darstellung ist nicht maßstäblich [168].

D_{3h} -Symmetrie. Die Anordnung der Liganden von fünffach koordiniertem Co^{2+} weisen vor allem trigonal-bipyramidale (D_{3h}) oder quadratisch-pyramidale (C_{4v}) Symmetrie auf. In D_{3h} -Symmetrie spaltet der 4F -Term in die fünf Folgeterme $^4A_2' < ^4A_2'' / ^4A_1' < ^4E' < ^4E''$ auf (geordnet nach steigender Energie), während der 4P -Zustand $^4A_2' < ^4E''$ liefert [166, 167]. Diese Abfolge der Spaltterme, die auch in Abb. 12-5 (b) wiedergegeben ist, beobachtet man bei einer regulären trigonal-bipyramidalen Koordination. Schon bei einer leichten Verzerrung ergibt sich aber eine Änderung der Termabfolge. So kann z.B. die Aufspaltung des 4P -Zustandes invertiert sein, wenn die axialen Liganden (L_{ax}) größere Bindungslängen (geringere Wechselwirkungsstärke) als die äquatorialen Liganden (L_{eq}) aufweisen. Außerdem wird die Entartung des $^4A_2' / ^4A_1'$ -Termpaares aufgehoben, wenn der axial-äquatoriale Ligandenwinkel von 90° abweicht [166].

C_{4v} -Symmetrie. Diese Polyeder können analog zu den sechsfach koordinierten Cobalt(II)-Komplexen als tetragonal-gestreckte Komplexe mit sehr schwachem axialen Ligandenfeld beschrieben werden (holoedrische Symmetrie des Ligandenfelds [161]). Man beobachtet die gleiche Anzahl von Spalttermen wie bei trigonal-bipyramidalen Systemen, aber es ergeben sich häufig deutlich unterschiedliche Aufspaltungsmuster mit entsprechend unterschiedlichen Polarisationsrichtungen. Wie bei allen vorher beschriebenen Symmetrien, so findet auch hier eine Mischung von F- und P-Termen statt. In einer regelmäßigen C_{4v} -Koordination (alle Winkel 90° , Bindungslängen aller L_{eq} gleich) liefert der 4F -Term fünf Spaltterme: (geordnet nach aufsteigender Energie) $^4A_2 < ^4E < ^4B_2 < ^4E < ^4B_1$. Der 4P -Term spaltet in zwei Niveaus auf: $^4E < ^4A_2$ [168]. Bei einer verzerrten Anordnung können die Banden im Spektrum nicht eindeutig den Spalttermen aus C_{4v} -bzw. D_{3h} -Symmetrie zugeordnet werden. Der Übergang ist meist fließend [161]. Abb. 12-5 zeigt das Korrelationsdiagramm für ein fünffach koordiniertes Co^{2+} -Ion. Die Termabfolge ist sowohl für eine trigonal-bipyramidale (b) wie auch für eine quadratisch-pyramidale Anordnung (c) der Liganden dargestellt. Die Umwandlung der Spaltterme und die Änderung ihrer Energien beim Übergang von der einen zur anderen Symmetrie sind schematisch dargestellt.

T_d -Symmetrie. Vierfach koordinierte, tetraedrische oder pseudotetraedrische Cobalt(II)-Komplexe, insbesondere mit Sauerstoff als Ligand, zeigen eine typische blaue Farbe („Cobalt-Blau“). Bei anderen Ligatorkernen (z.B. Dipivaloylmethan-Derivate) kann sich die Farbe der $[\text{CoL}_4]$ -Chromophore aber auch nach rosarot verschieben [161]. Aufgrund der räumlichen Anordnung der Liganden ist die Aufspaltung gegenüber der von oktaedrischen Komplexen kleiner und invertiert (vgl. Abb. 12-6). So erhält man bei tetraedrisch koordiniertem Cobalt(II) ausschließlich „*high-spin*“-Komplexe mit einem 4A_2 -Grundterm und einer weiteren Termabfolge von $E(^4T_2) < E(^4T_1) < E(^4T_1(P))$ (vgl. Abb. 12-6). Die Übergänge $^4T_1 \leftarrow ^4A_2$ und $^4T_{1g}(P) \leftarrow ^4A_2$ erscheinen als breite Absorptionsbanden im nahen IR-Bereich.

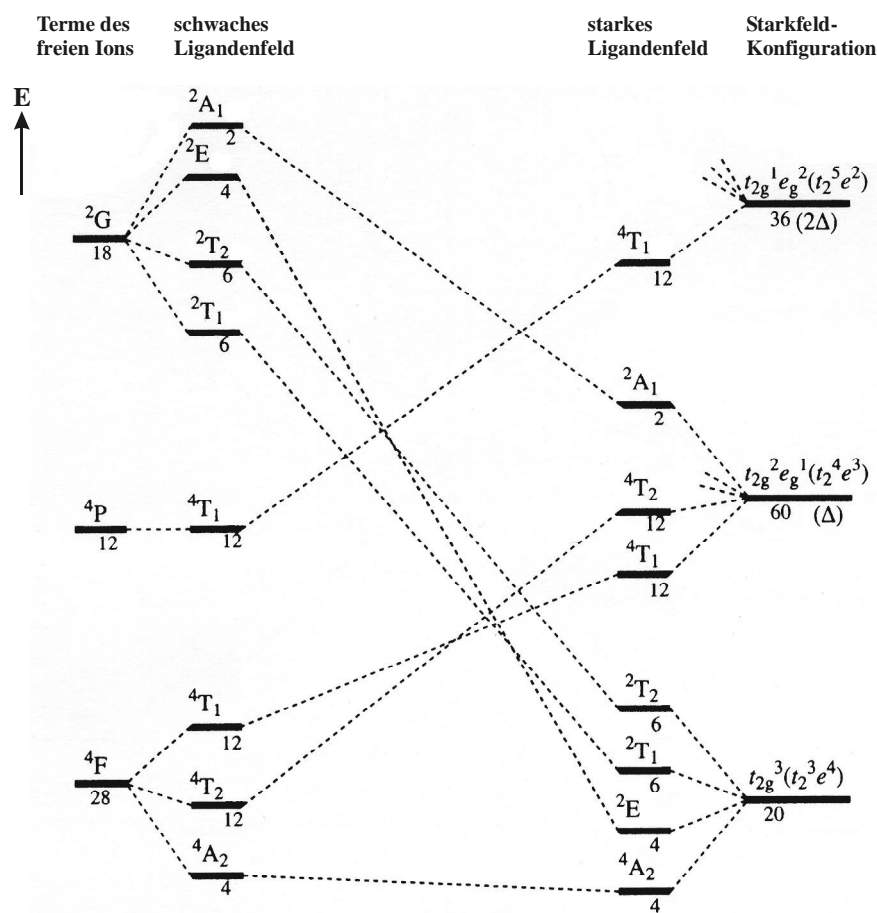


Abb. 12-6 Korrelationsdiagramm für ein freies und tetraedrisch koordiniertes Co²⁺-Ion im schwachen und starken Ligandenfeld aus [160]. Das Diagramm ist nicht maßstäblich. Die Nummern unter den Termen kennzeichnen deren Gesamtentartung.

Die Energieaufspaltung Δ_T zwischen dem e- und t₂-Orbitalsatz im Kristallfeld mit tetraedrischer Symmetrie T_d errechnet sich nach Gl. 12.2

$$\Delta_T = \frac{4}{3} e_\sigma - \frac{16}{9} e_\pi \tag{Gl. 12.2}$$

Mit Gl. 12.4 für $10Dq = \Delta_o$ und unter der Annahme, dass die Wechselwirkungsenergie aus einer σ -Bindung etwa viermal größer ist als die der π -Bindung (vgl. Abschnitt 12.4), erhält man für die Größe der Ligandenfeldaufspaltung in tetraedrisch koordiniertem Ligandenfeld nach Gl. 12.3 (vgl. Kapitel 4):

$$\Delta_T = \frac{4}{9} \Delta_o \tag{Gl. 12.3}$$

12.4 Das Bindungsmodell

Das *Angular-Overlap-Model (AOM)* beschreibt die Energieaufspaltung der d-Orbitale in Übergangsmetall-Komplexen ausgehend von der MO-Betrachtung der einzelnen Metall-Ligand-Wechselwirkungen. Diese besitzen aufgrund der großen Energiedifferenz zwischen den Ligandenorbitalen und den d-Orbitalen des Metalls einen nur schwach kovalenten Charakter. Bei der Energieaufspaltung der d-Orbitale im Rahmen des AOM wird die Erfüllung des *Franck-Condon-Prinzips* [169] vorausgesetzt, was bedeutet, dass die elektronischen Zustände unabhängig von den Schwingungszuständen betrachtet werden. Der grundlegende Unterschied des AOM im Vergleich zur klassischen Ligandenfeldtheorie besteht in der Zerlegung des Gesamtligandenfeldes, ausgedrückt durch die Parameter $10Dq$ oder Δ , in Beiträge, die jeder einzelne Ligand liefert. Entsprechend dieser Anlehnung an die MO-Theorie setzen sich die Beiträge aus Größen zur Parametrisierung der σ -, π - und δ -Wechselwirkungen zwischen Ligand und Zentralteilchen zusammen. Die entsprechenden Wechselwirkungsenergien (Wechselwirkungsparameter) werden mit e_σ , e_π und e_δ abgekürzt. Die Größe der Energien nimmt in der Reihenfolge $e_\sigma > e_\pi > e_\delta$ ab.¹ Für streng homoleptische [CoO₆]-Chromophore kann bei regulär oktaedrischer Geometrie $10Dq$ durch e_σ und e_π ausgedrückt werden (vgl. Gl. 12.4).

$$10Dq = 3 \cdot e_\sigma - 4 \cdot e_\pi \quad \text{Gl. 12.4}$$

Der Term $3 e_\sigma$ entspricht dabei der Energie des e_g -Orbitalsatzes. Durch die σ -Wechselwirkung dieser beiden d-Orbitale mit den σ -Orbitalen der sechs Liganden kommt es zu einer Destabilisierung der d-Orbitale. Im Komplex sind die d_z^2 - und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale σ -antibindend (vgl. Kapitel 4). Der zweite Term entspricht der Energie des t_{2g} -Orbitalsatzes. Im Falle von sechs Sauerstoffionen als Liganden führt die π -Wechselwirkung zwischen den Ligandenorbitalen mit π -Symmetrie (z.B. jeweils zwei p-Orbitale an einem O²⁻) und dem xy-, xz- und yz-Orbital des Zentralteilchens zur Destabilisierung der letzteren um den Betrag $4 e_\pi$. In Abb. 12-7 ist dieser Sachverhalt schematisch dargestellt (vgl. z.B. [10, 160]).

Die Wechselwirkungsenergien e_σ und e_π sind proportional zum Überlappungsintegral zwischen dem jeweiligen Orbital des Zentralatoms und des Liganden. In Abhängigkeit vom Abstand $d(\text{Co-O})$ nehmen sie für jede Kombination aus Zentralteilchen (hier: Co²⁺) und Ligand (hier: O²⁻) ganz bestimmte Werte ein.

¹ Die Energien werden in cm^{-1} angegeben. Aufgrund seiner marginalen Bedeutung wird im Rahmen dieser Arbeit e_δ nicht berücksichtigt.

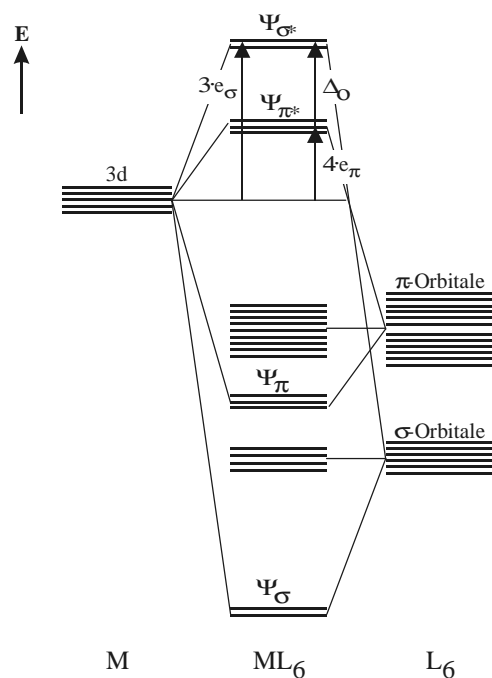


Abb. 12-7 Veranschaulichung der σ - und π -Wechselwirkungen im $[\text{ML}_6]$ -Chromophor. Wechselwirkung zwischen Orbitalen des Zentralteilchens und der sechs Sauerstoff-Liganden (nach [102]).

Die Überlappungsintegrale, d.h. die Wechselwirkungsenergien sind aber nicht nur vom Abstand $d(\text{Co-O})$ abhängig, auch die Koordinationsverhältnisse an den Liganden haben einen erheblichen Einfluss auf die räumliche Anordnung der Liganden-Orbitale und somit auf die Größe der Überlappungsintegrale. Dieser sog. „*second sphere ligand field effect*“ ist erst in neuerer Zeit systematisch diskutiert worden [12].¹ In Rahmen dieser Arbeit werden Modellrechnungen, bei denen nur der isolierte Chromophor berücksichtigt wird, als „*isotrope*“ Modellrechnungen, bzw. Simulationen bezeichnet. Wird die zweite Koordinationssphäre, d.h. die Koordinationszahl am Sauerstoff und davon abhängig, dessen Hybridisierung über unterschiedliche (anisotrope) π -Wechselwirkungen mitberücksichtigt, so werden sie unter „*anisotropen*“ Simulationen zusammengefasst.

¹ Neben dem „*second-sphere-ligand-field-effect*“ wird in der Literatur ein weiterer Effekt diskutiert, der die Winkelabhängigkeit des Überlappungsintegrals beschreibt („*misdirected valence*“). Insbesondere bei den hier behandelten Co(II)-Phosphaten, bei denen der Sauerstoff-Ligand noch mit Phosphor koordiniert ist und diese stark kovalente P-O-Bindung die Richtung der σ -Bindung und damit auch die Ausrichtung der verbleibenden Hybrid- und p-Orbitale des Sauerstoff-Liganden festlegt, erhält man in der theoretischen Betrachtung stark abweichende Ergebnisse, wenn „*misdirected valence*“-Effekte mit berücksichtigt werden. Da diese Winkelabhängigkeit des Überlappungsintegrals ein wesentlicher Bestandteil des AOM ist, wird im Rahmen dieser Arbeit auf die zusätzliche Diskussion der „*misdirected valence*“ verzichtet. Das von uns gewählte Bindungsmodell mit π -Anisotropie hängt mit diesem Effekt nur indirekt zusammen.

Je nach der Koordinationszahl am Sauerstoff ergibt sich für O^{2-} ein stark verändertes π -Bindungsverhalten. An $\text{O}^{[2]}$ stehen zwei Orbitale für π -Wechselwirkungen mit einem Metallion zur Verfügung. Vierfach koordinierter Sauerstoff ($\text{O}^{[4]}$) wird dem Modell zufolge keine π -Wechselwirkungen eingehen können. In Abb. 12-8 ist dieser Sachverhalt schematisch dargestellt.

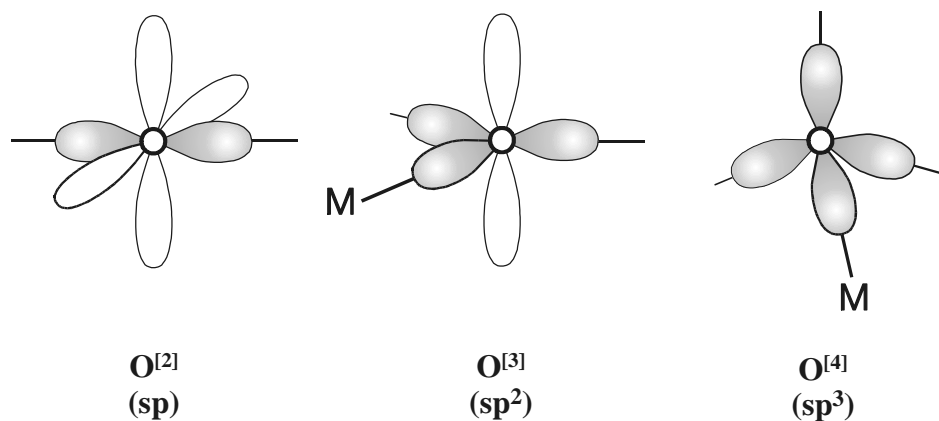


Abb. 12-8 Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse zwischen dem Übergangsmetall (M), Phosphor und Sauerstoff in Abhängigkeit von der Koordinationszahl (Hybridisierung) des Sauerstoffes. Die grau unterlegten Orbitale symbolisieren die Hybridorbitale des Sauerstoffes. Zusätzlich sind die p-Orbitale dargestellt.

Bei „isotropen“ Modellrechnungen werden für jeden Sauerstoffliganden, unabhängig von seiner Koordinationszahl, eine σ -Wechselwirkung und zwei π -Wechselwirkungen (π_x, π_y) angenommen. Jedem Sauerstoffligand wird demnach eine „sp-Hybridisierung“ zugeordnet (vgl. Abb. 12-8; $\text{O}^{[2]}$) und die Wechselwirkungsenergien jedes Liganden werden mit $e_\sigma \sim d(\text{Co-O})^{-5}$ und $e_{\pi,x} = e_{\pi,y} = 1/4 e_\sigma$ in den Rechnungen berücksichtigt (vgl. Abschnitt 12.6).

Bei den „anisotropen“ Rechnungen fließt die zweite Koordinationssphäre um die Liganden in die Simulationen ein. In Abhängigkeit von der Hybridisierung werden die Wechselwirkungsenergien $e_{\pi,x}$ und/oder $e_{\pi,y}$ gleich null gesetzt. Bei dreifach koordiniertem Sauerstoff ($\text{O}^{[3]}$) wird die π_x -Wechselwirkung nicht berücksichtigt, bei vierfach koordiniertem Sauerstoff ($\text{O}^{[4]}$) werden beide Wechselwirkungsenergien, $e_{\pi,x}$ und $e_{\pi,y}$, gleich null gesetzt. Das Liganden-Koordinatensystem¹ wird so definiert, dass die Ausrichtung der σ -Orbitale durch die Richtung der M-O-Bindung vorgegeben wird.

¹ Das Koordinatensystem wird dabei so definiert, dass das π_x -Orbital parallel zu der Ebene steht, die durch die Atome Co-O-P aufgespannt wird, das π_y -Orbital steht senkrecht zur Co-O-P-Ebene.

(vgl. auch Anhang A: CAMMAG-Eingabe-Files).

12.5 Modellierung der Spektren

Zur Modellierung der Remissionsspektren wurden verschiedene Serien von Modellrechnungen mit dem Computerprogramm CAMMAG (PC-Version 4.0) [13, 14, 55] auf der Grundlage des „*Angular Overlap Model*“ (AOM, [9, 10]) durchgeführt. Die Rechnungen setzen sich aus zwei Teilen zusammen. Dabei werden zunächst im Programmteil „SETUP“ Gitterkonstanten der Verbindung, die Elektronenkonfiguration sowie die Koordinationsgeometrie von Zentralatom und sämtlichen Liganden festgelegt. Bei „anisotroper“ Rechnung wird zusätzlich die zweite Koordinationssphäre durch die Aufnahme der Atomlagen derjenigen Phosphoratome, die an Liganden-Sauerstoffatome gebunden sind, berücksichtigt. Mit diesem Eingabefile erstellt das Programm einige Hilfefiles, die für die weitere Rechnung notwendig sind. Im zweiten Teil „RUN“ erfolgt die Eingabe der AOM Parameter. Zur besseren Orientierung ist je ein Beispiel eines Eingabefiles für „SETUP“ und „RUN“ im Anhang A dokumentiert.

Die Modellierung des Spektrums von $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ wird in Abschnitt 12.7 ausführlich und exemplarisch für die Vorgehensweise dargestellt.

12.6 AOM-Parameter

Neben den bereits genannten Energien e_σ und e_π zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Zentralteilchen und den einzelnen Liganden werden im Programm CAMMAG zur Parametrisierung auch noch die sog. Basissätze für die jeweilige Elektronenkonfiguration des Zentralteilchens, die *Racah-Parameter* B und C^1 , die *Spin-Bahnkopplungskonstante* ζ sowie der *Stevens-Orbital-Reduktionsfaktor* k verwendet. Da jede Metall-Ligand-Bindung im AOM einzeln berücksichtigt wird, würde sich eine große Anzahl von Parametern ergeben; für ein Chromophor $[\text{CoO}_6]$ folgten sechs σ - und zwölf π -Wechselwirkungsparameter. Daher werden den Modellrechnungen zur Vereinfachung verschiedene zusätzliche Annahmen zugrundegelegt, die im folgenden kurz zusammengefasst werden.

Basissätze. Wie in der Ligandenfeldtheorie üblich, geht auch das AOM-Modell von einer schwachen Wechselwirkung zwischen Ligand und Zentralteilchen aus. Demnach ergeben sich die Elektronenzustände des Zentralteilchens aus den Zuständen des freien Ions unter Berücksichtigung des durch die Liganden verursachten Störpotentials. Im Programm CAMMAG werden jeweils die vollständigen Basissätze, d.h. alle für das freie Ion möglichen Elektronenkonfigurationen, berücksichtigt² (vgl. Tabelle 12-2).

¹ vgl. Abschnitt 12.2: Ligandenfeldtheoretische Überlegungen zu Co^{2+} .

² Für eine vollständige Beschreibung der elektronischen Zustände in Abhängigkeit von der interelektronischen Abstoßung sei auf Lehrbücher der Atomspektroskopie und Koordinationschemie verwiesen [31, 160].

Tabelle 12-2 Basissätze in der „Schwachfeldnäherung“
für freie Übergangsmetallkationen in Abhängigkeit von der Elektronenkonfiguration¹

Elektronen- konfiguration	Komplette Basissätze für die Übergangsmetallkationen
d ¹ , d ⁹	² D
d ² , d ⁸	¹ S, ¹ D, ¹ G, ³ P, ³ F
d ³ , d ⁷	² P, ² D ₁ , ² D ₂ , ² F, ² G, ² H, ⁴ P, ⁴ F (Co ²⁺)
d ⁴ , d ⁶	¹ S ₁ , ¹ S ₂ , ¹ D ₁ , ¹ D ₂ , ¹ F, ¹ G ₁ , ¹ G ₂ , ¹ I, ³ P ₁ , ³ P ₂ , ³ D, ³ F ₁ , ³ F ₂ , ³ G, ³ H, ⁵ D
d ⁵	² S, ² P, ² D ₁ , ² D ₂ , ² D ₃ , ² F ₁ , ² F ₂ , ² G ₁ , ² G ₂ , ² H, ² I, ⁴ P, ⁴ D, ⁴ F, ⁴ G, ⁶ S

Racah-Parameter. Sofern nicht anders vermerkt, wurden in den Modellrechnungen der vorliegenden Arbeit *Racah-Parameter* verwendet, die 82% der Werte des freien, gasförmigen Co²⁺-Ions betragen. In der Literatur wird Bo mit 1120 cm⁻¹ und C/B = 3,9 angegeben [159]. So wurde in den Simulationen in der Regel B = 918,4 cm⁻¹ und C = 3581,8 cm⁻¹ verwendet. In einigen Fällen (CaCo₃(P₂O₇)₂, SrCo₂(PO₄)₂, CoSO₄ bzw. Co₃(PO₄)₂, LiCoPO₄) führte eine weitere Reduzierung der effektiven *Racah-Parameter* auf 78 bzw. 76% des Wertes des freien Ions zu einer verbesserten Anpassung der Modellrechnungen an die beobachteten Elektronenspektren.

Spin-Bahn-Kopplungskonstante. In den CAMMAG-Simulationen wurde in allen Fällen angenommen, dass die *Spin-Bahn-Kopplungskonstante* ζ so wie die interelektronische Abstoßungsparameter gegenüber dem Wert des freien gasförmigen Co²⁺-Ions verringert ist ($\zeta_0 = 515$ cm⁻¹ [159], $\beta = k$). Für ζ wurde dabei der sog. *Stevens-Orbital-Reduktionsfaktor* $k = 0,82$ verwendet. In der Regel wurde bei den Modellrechnungen mit $\zeta = 422,3$ cm⁻¹ gerechnet. Bei Verwendung eines anderen Wertes wird wie bei B und C speziell darauf hingewiesen.

Wechselwirkungsenergien. e_σ und e_π stellen zusammen mit den interelektronischen Abstoßungsparametern B und C sowie den jeweiligen Koordinationsgeometrien die grundlegenden Größen zur Parametrisierung der beobachteten Spektren dar. Da für den allgemeinen Fall eines pseudooktaedrischen Komplexes für jeden Ligand drei Wechselwirkungsparameter e_σ , $e_{\pi,x}$ und $e_{\pi,y}$, also insgesamt 18 Parameter zu berücksichtigen sind, ist die Anpassung der Spektren überparametrisiert. Selbst bei bandenreichen Spektren und hoher Auflösung sind niemals so viele elektronische Übergänge zu beobachten. Um trotz-

¹ Da im nachfolgenden Kapitel auch die Elektronenspektren der Übergangsmetallkationen Mn²⁺ (d⁵), Fe²⁺ (d⁶), Ni²⁺ (d⁸) und Cu²⁺ (d⁹) diskutiert werden, wurden der Vollständigkeit halber auch deren Basissätze in der Tabelle 12-2 mit aufgenommen.

dem eine sinnvolle Modellierung der d-Elektronenniveaus für die Cobalt(II)-Verbindungen zu erreichen, wird die Zahl der frei wählbaren Parameter durch die Einführung verschiedener halbempirischer Beziehungen verringert. So ergaben experimentelle Untersuchungen zur Druckabhängigkeit von UV/VIS-Spektren [170, 171] sowie theoretische Betrachtungen [172] einen Zusammenhang von $10Dq \sim d(\text{ML})^{-n}$ mit $4 \leq n \leq 6$. In Anlehnung an frühere CAMMAG-Betrachtungen innerhalb unserer Arbeitsgruppe [79, 102, 132, 173] erwies sich eine Abhängigkeit von der maximalen Wechselwirkungsenergie und der Bindungslänge von $e_\sigma \sim d(\text{Co-O})^{-5}$ als brauchbar. Mit dieser Beziehung lassen sich in Komplexen mit chemisch gleichen Liganden alle e_σ über einen einzigen Wert, den $e_{\sigma,\text{max}}$ -Wert für die kleinste Bindungslänge $d(\text{Co-O})_{\text{min}}$, ausdrücken.

Bei den „isotropen“ Modellrechnungen wurde auf die Unterscheidung von $e_{\pi,x}$ und $e_{\pi,y}$ verzichtet und stattdessen eine „isotrope“ Wechselwirkung zwischen Ligand und Metall durch die Einführung von $e_{\pi,\text{iso}}$ angenommen. Eine weitere Reduzierung der Parameteranzahl ergibt sich aus der empirischen Beziehung $e_\sigma \approx 4 \cdot e_\pi$. Die genannten Einschränkungen führen letztlich dazu, dass eine Anpassung der Spektren im Rahmen des AOM ebenso durch nur zwei Parameter (B und $e_{\sigma,\text{max}}$) möglich ist, wie im einfachen „Zwei-Parameter-Modell“ (B und $10Dq$) in der „klassischen“ Ligandenfeldtheorie [160].

Diese Äquivalenz gilt allerdings nur dann, wenn die Bindungsverhältnisse zwischen Metall und Sauerstoff durch „isotrope“ Wechselwirkungen beschrieben werden können, anderenfalls führt die Anisotropie zwischen $e_{\pi,x}$ und $e_{\pi,y}$ zu weiteren Parametern. Wie unter Abschnitt 12.4 beschrieben, kann eine sp-Hybridisierung und somit eine σ -Wechselwirkung zwischen Metall und Sauerstoff über ein sp-Orbital und π -Wechselwirkungen über zwei gleichwertige („isotrope“) p-Orbitale nur dann angenommen werden, wenn die Koordinationszahl des Sauerstoffatoms zwei beträgt. Die meisten der behandelten oxidischen Verbindungen zeigen jedoch für Sauerstoff Koordinationszahlen, die von zwei verschieden sind. Gleichbedeutend damit ist eine Kondensation der Metall-Sauerstoff-Polyeder in den Strukturen. Ein Sauerstoffatom verbrückt dann zwei oder mehr Metallzentren. In einem solchen Fall wird nach unserem einfachen Modell eine sp^2 - bzw. sp^3 -Hybridisierung angenommen (vgl. Abb. 12-8). Die beiden π -Wechselwirkungen werden in den Rechnungen dann entweder unterschiedlich bewertet oder bleiben sogar vollständig unberücksichtigt („anisotrope“ Modellrechnungen, vgl. Abschnitt 12.4).

12.7 Cobalt(II)-cyclotetrametaphosphat $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$

12.7.1 Remissionsspektrum

Man erkennt im Elektronenspektrum von $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ die drei erwarteten Absorptionsbanden (vgl. Abschnitt 12.3, O_h -Symmetrie), deren Schwerpunkte bei 7300, 13900 und 19900 cm^{-1} liegen (vgl. Abb. 12-9). Den Banden lassen sich durch Vergleich mit einem Spektrum von $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ aus [160] Elektronen-Übergänge zuordnen (vgl. Tabelle 12-3). Der intensitätsschwache, aber scharfe Peak im infraroten Bereich bei 4500 cm^{-1} , der z.T. auch in den folgenden Spektren zu erkennen ist, kann vermutlich auf eine Oberschwingung von an der Probe adsorbiertem Wasser zurückgeführt werden [174].

Im sichtbaren Bereich des Spektrums liegt ein Absorptionsmaximum im Bereich von ca. 17000 cm^{-1} (588 nm) bis 22000 cm^{-1} (455 nm). Die Substanz absorbiert im gelben und grün-blauen Wellenlängenbereich, was das rosarote Aussehen des $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ -Pulvers erklärt. Rote, wie auch violette Komponenten des sichtbaren Lichts werden von $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ kaum absorbiert.¹

Tabelle 12-3 Beobachtete d-d-Übergänge für $[\text{CoO}_6]$ in $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ und $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

d-d Übergänge der Folge- terme	$[\text{CoO}_6]$ beobachtete d-d Übergänge / cm^{-1} (Schwerpunkte)	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ beobachtete d-d Übergänge / cm^{-1} aus [160]
${}^4\text{T}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$	7300	8100
${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$	13900	16000
${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$	19900	21600

Im Vergleich zum $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Spektrum sind bei $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ alle drei beobachteten Banden zu kleineren Wellenzahlen verschoben („rotverschoben“). Entsprechend der Einordnung von O^{2-} im Vergleich zu H_2O in der spektrochemischen Reihe ergibt sich im Phosphat ein schwächeres Ligandenfeld. Der ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ -Übergang erscheint als breite Bande im Bereich zwischen 17000-23000 cm^{-1} mit einer angedeuteten, aber nicht aufgelösten Strukturierung. Die leichte tetragonale Verzerrung des $[\text{Co}(1)\text{O}_6]$ -Oktaeders (vgl. Abb. 12-10) liefert eine kleine Aufspaltung des ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ -Terms in einen zweifach entarteten ${}^4\text{E}_g$ -Term und einen nicht entarteten ${}^4\text{A}_{2g}$ -Term, wobei ${}^4\text{A}_{2g}(\text{P}) < {}^4\text{E}_g(\text{P})$ (vgl. Abb. 12-4). Die Breite der spin-erlaubten Absorptionsbanden ergibt sich aus der Überlagerung der reinen d-d-Übergänge mit Änderungen von Schwingungszuständen (*Franck-Condon-Prinzip*).²

¹ Eine genaue Vorhersage der Farbe aus den Energien der Absorptionsbanden ist nur begrenzt möglich, da zum farblichen Eindruck auch die Form, Breite und Intensität der Banden im sichtbaren Bereich wesentlich beitragen.

² *Franck-Condon-Prinzip*: Die Änderung des Elektronenzustandes erfolgt viel schneller, als die Änderung des Kernabstandes [169]. Wegen eines starren Kerngerüsts, gelangt das Elektron bei einem vertikalen Übergang vom Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustandes in die angeregten Schwingungszustände des elektronisch angeregten Zustandes.

Unter Zuhilfenahme des *Tanabe-Sugano-Diagramms* [160, 161, 175] für d^7 -Systeme (vgl. Abb. 12-1) kann der Ligandenfeldstärkeparameter $10Dq$ abgeleitet werden. Hierzu werden im Diagramm bei den entsprechenden Termkurven zu dem Wert für das charakteristische Energieverhältnis der Übergänge ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$ und ${}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$ ($19900 \text{ cm}^{-1} / 7300 \text{ cm}^{-1} = 2,73$) die beiden Werte für E/B gesucht, die das gleiche Verhältnis aufweisen. Dieses Verhältnis der Termkurven findet man im Diagramm bei $Dq/B = 8,0$. Für den Termübergang nach ${}^4T_{2g}(F)$ (7300 cm^{-1}) erhält man ein E/B -Verhältnis von ebenfalls 8,0, d.h. $7300 \text{ cm}^{-1}/B = 8,0$. Damit bestimmt sich B zu 913 cm^{-1} und für den Feldstärkeparameter $10Dq$ erhält man mit $Dq/B = 8,0$ einen Wert von 7300 cm^{-1} .

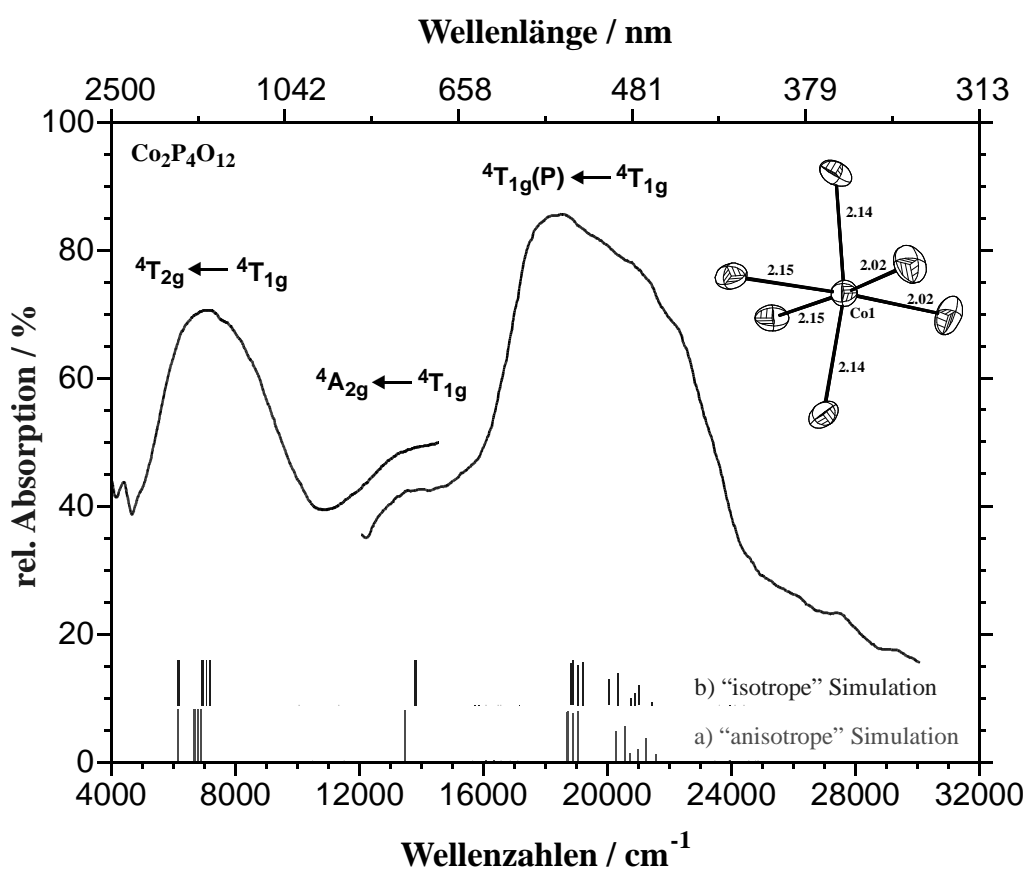


Abb. 12-9 Remissionsspektrum von $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. Messung am Pulver bei 295 K.

Die Linien am unteren Rand markieren die berechneten Übergänge mit den Parametern $B = 918,4 \text{ cm}^{-1}$; $C/B = 3,9$; $\zeta = 422,3 \text{ cm}^{-1}$ mit $\beta = 0,82$; a) „anisotrope“ Modellrechnung bei $e_{\sigma, \text{max.}} = 3800 \text{ cm}^{-1}$; b) „isotrope“ Modellrechnung bei $e_{\sigma, \text{max.}} = 4500 \text{ cm}^{-1}$; Termsymbole für O_h -Symmetrie.

Für die folgenden Verbindungen, bei denen eine graphische Bestimmung von $10Dq$ nach dem „Zwei-Parameter-Modell“ unter Zuhilfenahme des *Tanabe-Sugano-Diagramms* (vgl. Abb. 12-1) möglich ist, wird auf eine explizite Beschreibung dieser zum Tetrametaphosphat analogen Auswertung verzichtet. Die Ergebnisse dieser Auswertung für alle weiteren Co(II) -Verbindungen sind in Tabelle 12-12 zusammengefasst.

12.7.2 Struktur und Modellrechnungen

Für die AOM-Rechnungen sind die Bindungsverhältnisse innerhalb der $[\text{CoO}_n]$ -Polyeder und die Koordinationszahlen der Sauerstoffliganden von Bedeutung. Im Rahmen dieses Kapitels ist die Strukturbeschreibung des $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, wie auch die der nachfolgenden Verbindungen, auf die erste und zweite Koordinationssphäre des Cobalts beschränkt. Die vollständige Beschreibung der Vernetzung der Polyeder, sowie eine detaillierte Strukturbeschreibung der hier behandelten Co(II)-Verbindungen ist bei den jeweils angegebenen Referenzen nachzulesen.

Cobalttetrametaphosphat besitzt zwei kristallographisch unterschiedliche Co-Lagen [112]. Beide Co^{2+} sind durch sechs terminale O^{2-} aus $[\text{P}_4\text{O}_{12}]$ -Einheiten pseudooktaedrisch koordiniert (vgl. Abb. 12-10). Die $[\text{Co}(2)\text{O}_6]$ -Gruppe weist eine zentrosymmetrische Struktur mit zwei kurzen ($d(\text{Co-O}) = 2,01 \text{ \AA}$) und vier langen Bindungen ($d(\text{Co-O}) \approx 2,11 \text{ \AA}$) auf (PG.: O_h). Der $[\text{Co}(1)\text{O}_6]$ -Chromophor besitzt vier längere ($d(\text{Co-O}) \approx 2,15 \text{ \AA}$) und zwei kürzere, cis-ständige Bindungen ($d(\text{Co-O}) = 2,02 \text{ \AA}$), entsprechend einer azentrischen, orthorhombisch-verzerrten oktaedrischen Koordinationssphäre.

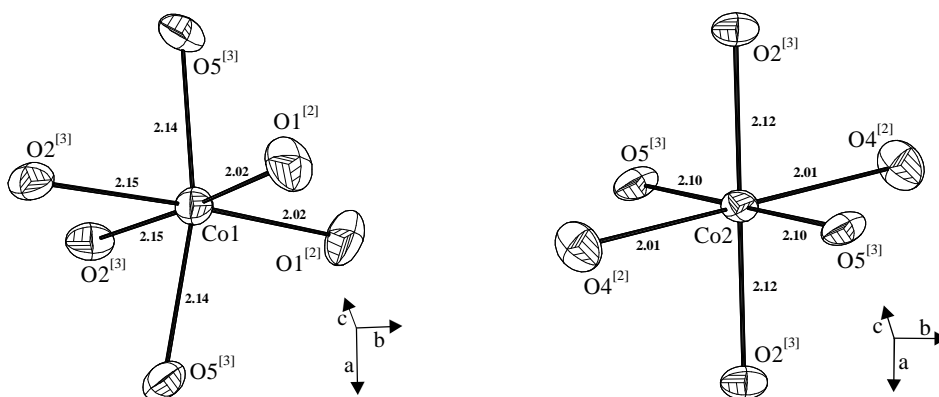


Abb. 12-10 $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. Koordinationspolyeder der zwei kristallographisch unterschiedlichen Co^{2+} .

Darstellung der Schwingungsellipsoide (90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Strukturdaten aus [112]. Die Zahlen in Klammern über den Sauerstoff-Liganden geben deren Koordinationszahl an. Das $[\text{Co}(2)\text{O}_6]$ -Oktaeder ist zentrosymmetrisch.

Beide $[\text{CoO}_6]$ -Oktaeder sind alternierend über gemeinsame Kanten verknüpft (jeweils über O_5 und O_2). Aufgrund des Verknüpfungsmusters ergibt sich für jeden verbrückenden Sauerstoff eine lange Bindung zum Cobalt ($d(\text{Co-O}) \geq 2,10 \text{ \AA}$) und eine Koordinationszahl von drei (O_2, O_5), während nicht verbrückende Sauerstoffliganden kurze Bindungslängen und $\text{CN} = 2$ aufweisen (O_1, O_4 ; $d(\text{Co-O}) \leq 2,02 \text{ \AA}$).¹ Der Koordinationspolyeder von Co_1 und Co_2 , sowie die Koordinationszahlen der Sauerstoffliganden sind in Abb. 12-10 wiedergegeben.

¹ Für eine vollständige Strukturbeschreibung vgl. [112].

In den AOM-Betrachtungen zu $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ wurden nur der Chromophor $[\text{Co}(1)\text{O}_6]$ behandelt. Auf die Berücksichtigung des Oktaeders $[\text{Co}(2)\text{O}_6]$ wurde verzichtet, da man voraussetzen kann, dass zentrosymmetrisch koordiniertes Cobalt (vgl. Abb. 12-10) nach der *Laporte-Regel*¹ [32] nicht nennenswert zum beobachteten Spektrum beiträgt bzw. nur Banden mit erheblich niedrigeren Intensitäten liefert.²

Startwerte für die Rechnungen sind die für das Co^{2+} -Ion angegebenen Literaturwerte [159] ($\zeta = 515 \text{ cm}^{-1}$; $B = 1120 \text{ cm}^{-1}$; $C/B = 3,9$). Um die berechneten Übergänge den Beobachtungen anzupassen, wurden die Parameter $e_{\sigma, \text{max}}$ und β (k) variiert. In Abb. 12-11 sind die so berechneten Energieniveaus den beobachteten Bandenlagen gegenübergestellt. Um den Einfluss der verschiedenen AOM-Parameter auf die Energie der berechneten Übergänge zu verstehen, wurden zwei Serien „anisotroper“ Simulationen durchgeführt.

Zunächst wurde bei einem konstanten Wert $e_{\sigma, \text{max}} = 3800 \text{ cm}^{-1}$ für den Chromophor $[\text{Co}(1)\text{O}_6]$ die Energie der d-Elektronenzustände als Funktion der interelektronischen Abstoßung berechnet (vgl. Abb. 12-11, a-f). Dann wurde für β (k) = 0,82 der Einfluss von $e_{\sigma, \text{max}}$ auf die Bandenlagen untersucht (vgl. Abb. 12-11, g-m). Bei Variation von β (k) findet eine Rotverschiebung des ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ -Zustandes um ca. 9000 cm^{-1} statt, wenn die interelektronische Abstoßung in den Rechnungen verkleinert wird.

Bei konstantem $e_{\sigma, \text{max}}$ (3800 cm^{-1}) und Variation von β von 1,20 bis 0,65 verändern sich die Lagen des ${}^4\text{T}_{2g}$ -Zustandes ($\sim 6800 \text{ cm}^{-1}$) und des ${}^4\text{A}_{2g}$ -Zustandes ($\sim 13500 \text{ cm}^{-1}$) kaum, da die Energien dieser Terme nahezu unabhängig von der interelektronischen Abstoßung sind (vgl. Abb. 12-3, b).³

Die Vergrößerung von $e_{\sigma, \text{max}}$ von 2800 cm^{-1} auf 5500 cm^{-1} hingegen bewirkt eine Blauverschiebung aller drei Zustände, wobei die beiden T-Zustände um ca. 5000 cm^{-1} verschoben werden, während die ${}^4\text{A}_{2g}$ -Bande um 10000 cm^{-1} energiereicher wird.

¹ *LAPORTE-Regel*: Elektronenübergänge im gleichen Orbitalsatz sind verboten bzw. es resultiert kein elektrischer Dipol bei Übergängen zwischen Übergängen gleicher Parität [32].

Auf alle Übergangsmetallkomplexe bezogen, bedeutet dies zunächst, dass alle Ligandenfeldübergänge „Laporte“-verboten sind, was deren geringe Intensität erklärt. Bei allen d-Orbitalen sind die unterschiedlichen Paritäten inversionssymmetrisch angeordnet. Sie besitzen eine gerade Wellenfunktion. Bei d-Elektronenübergängen findet daher immer ein sog. $g \rightarrow g$ -Übergang statt, aus dem keine Änderung des Dipolmomentes resultiert. Dass solche Übergänge dennoch, wenn auch mit geringer Intensität, stattfinden, liegt unter anderem daran, dass sich das Zentralatom in einem Störfeld mit niedrigerer als sphärischer Symmetrie befindet, ausgelöst durch die Abwesenheit eines Symmetriezentrums im Komplex oder durch die Störung der vorhandenen Inversionssymmetrie durch Schwingungen. Ist das Koordinationsoktaeder azentrisch, sind den d-Orbitalen Anteile von p-Orbitalen, die eine ungerade Wellenfunktion besitzen, beigemischt. Daher gilt das Paritätsverbot für solche Komplexe nicht streng.

² Zur Komplettierung der AOM-Betrachtungen befindet sich eine Darstellung der berechneten Übergänge für den zentrosymmetrischen Oktaeder $[\text{Co}(2)\text{O}_6]$ in Abb. 15-1.

³ Mit $\beta = B/B_0$ sind Werte für $\beta > 1$ normalerweise nicht sinnvoll. Bezüglich B_0 ergeben sich aber erhebliche Unsicherheiten für Co^{2+} (vgl. Angaben zu B_0 in [159] und [160]).

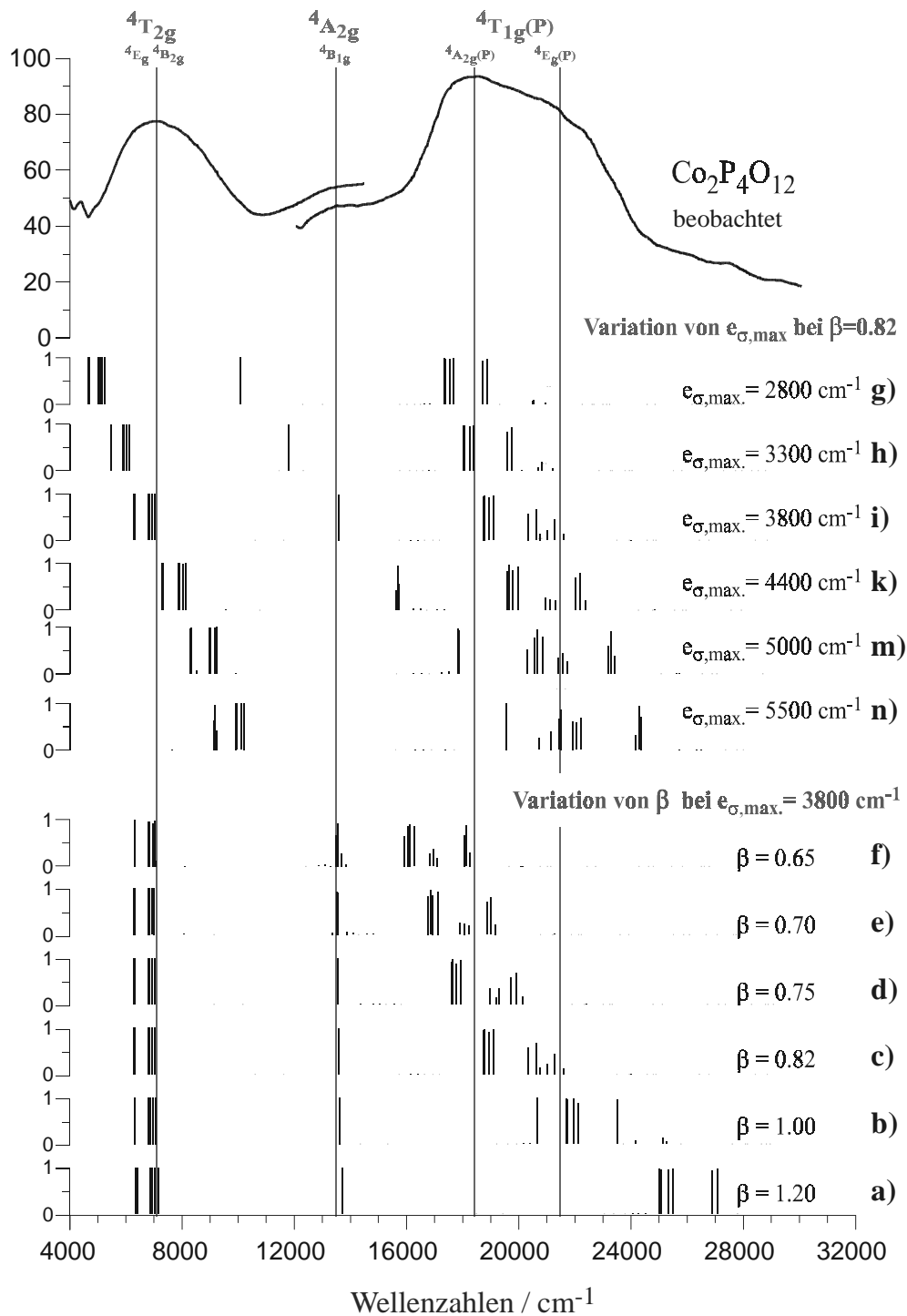


Abb. 12-11 Berechnete Energieniveaus für Co^{2+} in $[\text{Co}(1)\text{O}_6]$ bei Variation von β und $e_{\sigma,\text{max}}$.

Ergebnisse der „Anisotrope“ Modellrechnung. Die durchgezogenen Linien markieren die für $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ beobachteten Bandenlagen. Die Länge der einzelnen Markierungen veranschaulicht den „Quartett-Charakter“ des betreffenden Energieniveaus. Für den Racah-Parameter C wurde immer $C/B = 3,90$, analog zum freien gasförmigen Co^{2+} , angenommen. Die Spinbahnkopplungskonstante ζ wurde analog zu B variiert ($\zeta = k \zeta_0$ bzw. $B = \beta \cdot B_0$, wobei ζ_0 bzw. B_0 jeweils die Werte des freien gasförmigen Ions darstellen).

Da im Übergang ${}^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}$ der Energiebetrag $10Dq$ zweimal enthalten ist (vgl. Abschnitt 12.3), wird auch verständlich, dass eine Änderung von $e_{\sigma, \max}$ einen doppelt so großen Einfluss auf die Bandenlage des ${}^4A_{2g}$ -Terms hat.¹ Die berechnete Aufspaltung der beiden T-Zustände beträgt ca. 1400 cm^{-1} und nimmt mit steigendem $e_{\sigma, \max}$ zu. Eine optimale Anpassung der berechneten an die beobachteten Elektronenübergänge erhält man bei $e_{\sigma, \max} = 3800 \text{ cm}^{-1}$ und $\beta = 0,82$ (vgl. Rechnung c, i bzw. Abb. 12-9, a). Die Bandenlagen der drei Übergänge werden durch die Simulation gut wiedergegeben. Selbst die Größe der ${}^4T_{1g}(P)$ -Aufspaltung wird durch die Lage des ${}^4A_{2g}$ -Terms bei 19800 cm^{-1} und des 4E_g -Terms bei 21000 cm^{-1} zufriedenstellend wiedergegeben. Darüber hinaus liefert die Simulation einen für D_{4h} -Symmetrie typischen Split des ${}^4T_{2g}$ -Term in einen zweifach entarteten 4E_g -Term und einen einfach entarteten ${}^4B_{2g}$ -Term (vgl. Abschnitt 12.3), der im Spektrum nicht zu erkennen ist. Bei „isotroper“ Simulation liefert die Rechnung mit $\beta = 0,82$ und $e_{\sigma, \max} = 4500 \text{ cm}^{-1}$ die beste Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum (vgl. Abb. 12-9, b). Abgesehen von dem großen Unterschied in den $e_{\sigma, \max}$ -Werten unterscheiden sich beide Simulationen bei dieser Verbindung in der Güte der Anpassung kaum voneinander.

Für alle in diesem Kapitel behandelten Verbindungen sind die Serien der CAMMAG-Rechnungen bei Variation der Parameter $e_{\sigma, \max}$ und β im Anhang abgebildet (vgl. Abschnitt 15.3). Außerdem sind für $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ und jede nachfolgend besprochene Verbindung die berechneten Wechselwirkungsenergien $e_{\sigma, \max}$ aus „isotroper“ und „anisotroper“ Modellrechnung den zur besseren Vergleichbarkeit jeweils auf $d = 2,00 \text{ \AA}$ normierten Wechselwirkungsenergien $e_{\sigma, \text{norm}}$ in Tabelle 12-13 gegenübergestellt.

Zur Berechnung des Ligandenfeldstärkeparameters $10Dq$ aus der „isotropen“ Simulation nach Gl. 12.4 mit der empirischen Beziehung $e_{\pi} = \frac{1}{4} e_{\sigma}$ benutzt man das arithmetische Mittel der e_{σ} -Werte jedes einzelnen Liganden ($e_{\sigma, \text{av}}$) aus der CAMMAG-Rechnung mit der besten Übereinstimmung. Demnach ergibt sich $10Dq = 3 \cdot e_{\sigma, \text{av}} - 4 \cdot \frac{1}{4} \cdot e_{\sigma, \text{av}} = 2 \cdot e_{\sigma, \text{av}}$. Da bei der „anisotropen“ Betrachtungsweise einige e_{π} -Parameter auf null gesetzt werden, muss man auch hier das arithmetische Mittel aller e_{π} -Werte für jeden Liganden für die Berechnung des Feldstärkeparameters verwenden. Für $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ erhält man bei „isotroper“ Rechnung mit $e_{\sigma, \text{av}} = 3672 \text{ cm}^{-1}$ einen Wert für $10Dq = 7344 \text{ cm}^{-1}$. Auf Grundlage der „anisotropen“ Anpassung erhält man mit $e_{\sigma, \text{av}} = 3114 \text{ cm}^{-1}$ und $e_{\pi, \text{av}} = 547 \text{ cm}^{-1}$ eine Ligandenfeldaufspaltung von $10Dq = 7152 \text{ cm}^{-1}$.

Für alle folgenden Verbindungen wird auf eine detaillierte Beschreibung dieser zum $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ jeweils analogen Auswertungen verzichtet. Die Ergebnisse der Auswertungen nach dem „Zwei-Parameter-Modell“ und der Simulationen mit und ohne Berücksichtigung anisotroper π -Wechselwirkungen sind in Tabelle 12-12 zusammengefasst.

¹ Von der Elektronenkonfiguration $t_{2g}^5 e_g^2$ im ${}^4T_{1g}$ -Grundterm nach $t_{2g}^3 e_g^5$ im ${}^4A_{2g}$ -Term gehen zwei Elektronen über (vgl. Abb. 12-3).

12.8 Calcium-cobalt(II)-diphosphat CaCoP_2O_7

12.8.1 Remissionsspektrum

Das Spektrum ist dem von $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ sehr ähnlich (vgl. Abb. 12-12). Die Schwerpunkte der bei O_h -Symmetrie erwarteten drei Absorptionsbanden liegen bei 7000 cm^{-1} (${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}$), 13700 cm^{-1} (${}^4\text{A}_{2g} \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}$) und 19100 cm^{-1} (${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}$). Der offensichtlichste Unterschied zum Spektrum von $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ besteht im deutlich erkennbaren Einschnitt in der Bande des ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ Übergangs bei 19000 cm^{-1} . Die rosa-violette Farbe des Pulvers von CaCoP_2O_7 steht im Einklang mit der starken Absorptionsbande bei $600\text{--}465\text{ nm}$, ähnlich wie beim $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$.

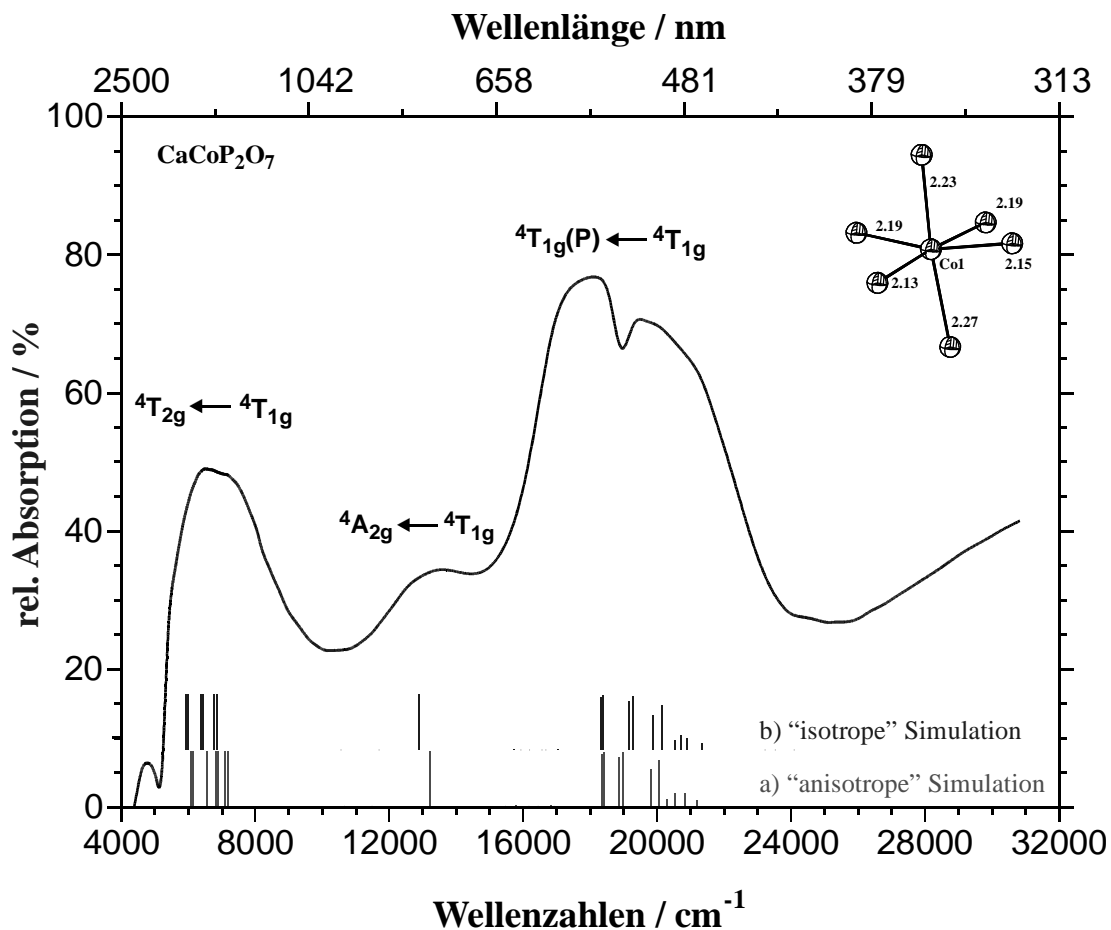


Abb. 12-12 Remissionsspektrum von CaCoP_2O_7 . Messung am Pulver bei 295 K .

Die Linien am unteren Rand markieren die berechneten Übergänge mit den Parametern $B = 918,4\text{ cm}^{-1}$; $C/B = 3,9$; $\zeta = 422,3\text{ cm}^{-1}$ und $\beta = 0,82$; a) „anisotrope“ Modellrechnung bei $e_{\sigma,\text{max.}} = 3000\text{ cm}^{-1}$; b) „isotrope“ Modellrechnung bei $e_{\sigma,\text{max.}} = 4100\text{ cm}^{-1}$; Termsymbole für O_h -Symmetrie.

12.8.2 Struktur und Modellrechnungen

Die Struktur von CaCoP_2O_7 weist eine kristallographisch unabhängige Position für Co^{2+} auf. Calcium(II) (d^0) hat keinen Einfluss auf die Farbe der Verbindung. Farbbestimmend ist allein das Co^{2+} -Ion in seiner verzerrt oktaedrischen Umgebung. Cobalt(II) ist in der $[\text{CoO}_6]$ -Einheit verzerrt quadratisch-planar von vier Sauerstoffatomen umgeben ($2,13 \leq d(\text{Co}-\text{O}(2-5)) \leq 2,19 \text{ \AA}$), während die axialen Sauerstoffatome mit $d(\text{Co}-\text{O}6) = 2,23 \text{ \AA}$ und $d(\text{Co}-\text{O}2) = 2,27 \text{ \AA}$ sehr lange Bindungen aufweisen. Neben dieser tetragonalen Verzerrung weist das Koordinationspolyeder durch die leichten angularen Verzerrungen eine orthorhombische Komponente auf (vgl. Abb. 12-13). Je zwei $[\text{CoO}_6]$ -Einheiten sind über eine „lange“ Kante ($\text{O}2-\text{O}2$) miteinander verknüpft. Mit Ausnahme des Brückensauerstoffatoms in der Diphosphat-Einheit ($\text{O}7$), sind alle Sauerstoffatome neben ihrer kovalenten Bindung zum Phosphor aus den $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Gruppen an der Koordinationsphäre von zwei Metallzentren beteiligt und besitzen daher eine Koordinationszahl von drei. $\text{O}2$ und $\text{O}6$, die jeweils eine lange Bindung zum Cobalt zeigen, gehören sogar zusätzlich zur Koordinationsphäre von Calcium und sind somit vierfach koordiniert.¹ Der Koordinationspolyeder von $\text{Co}1$, sowie die Koordinationszahlen der Sauerstoffliganden sind in Abb. 12-13 wiedergegeben.

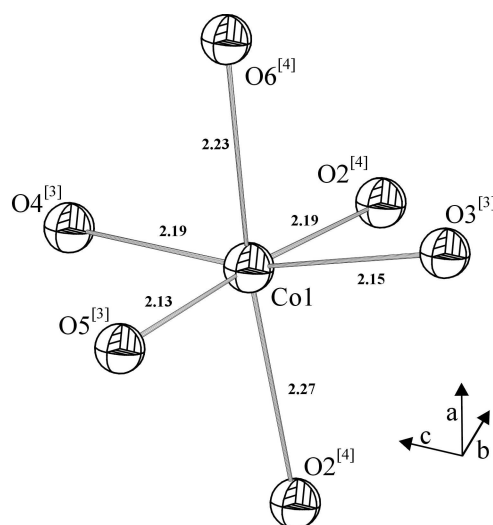


Abb. 12-13 CaCoP_2O_7 . Koordinationspolyeder. Darstellung der Schwingungsellipsoide (90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Strukturdaten aus [48]. Die Zahlen in Klammern über den Sauerstoffliganden geben deren Koordinationszahl an.

¹ Für eine vollständige Strukturbeschreibung vgl. [48].

Die mittlere (Co-O)-Bindungslänge von CaCoP_2O_7 ($d_{\text{av}}(\text{Co-O}) = 2,19 \text{ \AA}$) ist im Vergleich zu den anderen hier untersuchten Verbindungen ($d_{\text{av}}(\text{Co-O}) = 2,11 \text{ \AA}$) sehr groß. So könnten die großen Bindungslängen über eine teilweise Besetzung der Co-Lage mit Ca^{2+} -Ionen erklärt werden. Da die Kristallstrukturbestimmung für diese Verbindung vermutlich fehlerhaft ist, wird die auf $2,00 \text{ \AA}$ normierte Wechselwirkungsenergie (vgl. Tabelle 12-13) bei vergleichenden Betrachtungen nicht berücksichtigt (vgl. Abschnitt 12.18).

Die beste Übereinstimmung mit dem beobachteten Spektrum ergibt sich bei $\beta = 0,82$ und $e_{\sigma,\text{max}} = 3000 \text{ cm}^{-1}$ („anisotrope“ Rechnung, vgl. Abb. 12-12, a) bzw. $e_{\sigma,\text{max}} = 4100 \text{ cm}^{-1}$ („isotrope“ Rechnung, vgl. Abb. 12-12, b). Da im CaCoP_2O_7 keiner der Sauerstoffliganden zweifach koordiniert ist, drei davon sogar eine Koordinationszahl von vier aufweisen (vgl. Abb. 12-13), fällt bei der „anisotropen“ Modellrechnung der größte Anteil der π -Wechselwirkungen weg. So kommt es zu der erheblichen Differenz in den beiden $e_{\sigma,\text{max}}$ -Werten. Abgesehen von der besseren Übereinstimmung der berechneten Energien des ${}^4\text{T}_{2\text{g}}$ - und ${}^4\text{A}_{2\text{g}}$ -Zustandes bei der „anisotropen“ Rechnung, ist im Peak-Muster der beiden Simulationsarten kein wesentlicher Unterschied zu erkennen (vgl. Abb. 12-12 a) und b)).

12.9 Calcium-cobalt(II)-diphosphat $\text{CaCo}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

12.9.1 Remissionsspektrum

Wie bei $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ und CaCoP_2O_7 findet man im Remissionsspektrum von $\text{CaCo}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ die erwarteten drei Übergänge für Cobalt(II) in oktaedrischer Umgebung (vgl. Abb. 12-3) Die Schwerpunkte der Absorptionsbanden befinden sich bei 7400 cm^{-1} (${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}$), 14200 cm^{-1} (${}^4\text{A}_{2g} \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}$) und 19200 cm^{-1} (${}^4\text{T}_{1g} \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}$) (vgl. Abb. 12-14). Die Energien wie auch die Form der Absorptionsbanden stimmen mit denen des Tetrametaphosphats annähernd überein. Die für den farblichen Eindruck verantwortliche starke Absorptionsbande bei 590-455 nm verleiht dem Pulver von $\text{CaCo}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ eine im Vergleich zu $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ nahezu identische rosarote Farbe.¹

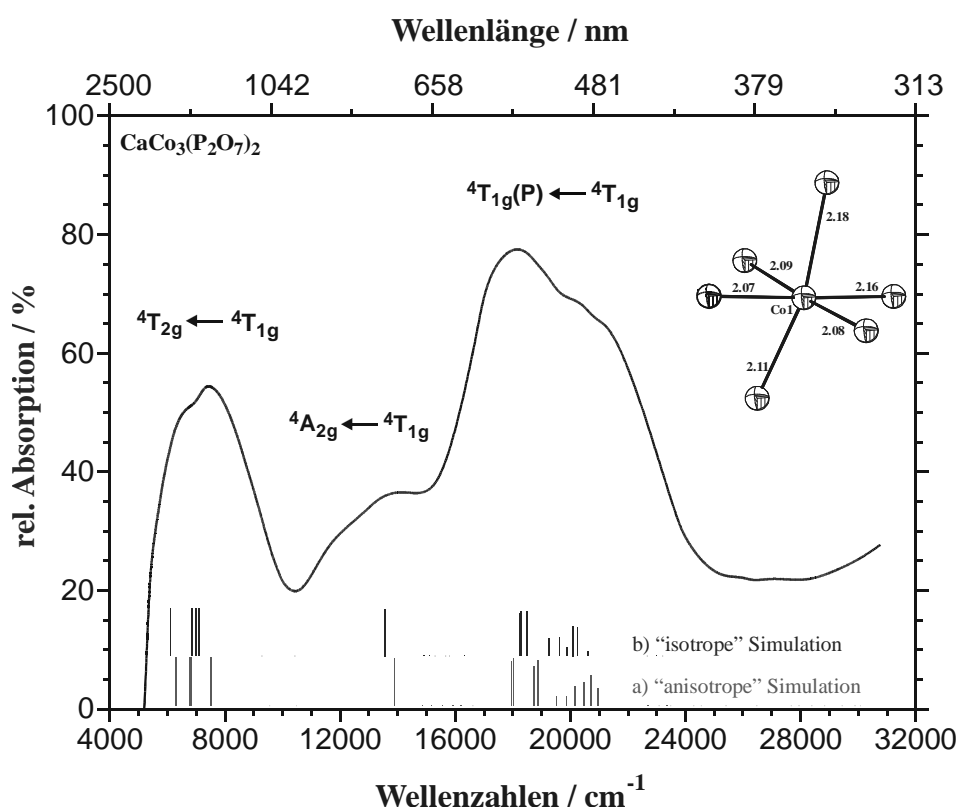


Abb. 12-14 Remissionsspektrum von $\text{CaCo}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Messung am Pulver bei 295 K.

Die Linien am unteren Rand markieren die berechneten Übergänge mit den Parametern $B = 873,6\text{ cm}^{-1}$; $C/B = 3,9$; $\zeta = 401,7\text{ cm}^{-1}$ mit $\beta = 0,78$; a) „anisotrope“ Modellrechnung für Co1 bei $e_{\sigma,\text{max.}} = 3300\text{ cm}^{-1}$; b) „isotrope“ Modellrechnung für Co1 bei $e_{\sigma,\text{max.}} = 4200\text{ cm}^{-1}$; Termsymbole für O_h -Symmetrie.

¹ Die offiziellen Bezeichnung des $\text{CaCo}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ist Calcium-tricobalt(II)-bisdiphosphat. Auf die Verwendung des offiziellen Namens wird im Rahmen dieser Arbeit. Wie CaCoP_2O_7 wird $\text{CaCo}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ als Calcium-cobalt(II)-diphosphat bezeichnet. Da immer die Formel der Verbindung mitgenannt wird, kann es nicht zu Verwechslungen kommen.

12.9.2 Struktur und Modellrechnungen

$\text{CaCo}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ besitzt zwei kristallographisch unterschiedliche Cobalt-Lagen [150]. Beide Co^{2+} -Ionen sind durch sechs terminale Sauerstoffatome aus $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Einheiten verzerrt oktaedrisch koordiniert (vgl. Abb. 12-15). Wie bei $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ besitzt auch hier das $[\text{Co}(2)\text{O}_6]$ -Oktaeder eine zentrosymmetrische Struktur mit vier langen ($d(\text{Co}-\text{O}6) = 2,16 \text{ \AA}$; ($d(\text{Co}-\text{O}7) = 2,11 \text{ \AA}$) und zwei kurzen Bindungen ($d(\text{Co}-\text{O}2) = 2,06 \text{ \AA}$). Die $[\text{Co}(1)\text{O}_6]$ -Einheit weist dagegen sehr heterogene Bindungslängen auf. Während die „axialen“ Sauerstoffliganden O1 und O3 mit $d(\text{Co}-\text{O}) \approx 2,08 \text{ \AA}$ kurze Bindungslängen zeigen, sind die jeweils cis-ständigen „äquatorialen“ Sauerstoffliganden mit $d(\text{Co}-\text{O}) \leq 2,11 \text{ \AA}$ für O3 bzw. $d(\text{Co}-\text{O}) \geq 2,16 \text{ \AA}$ für O5 und O6 mit Cobalt(II) verknüpft.

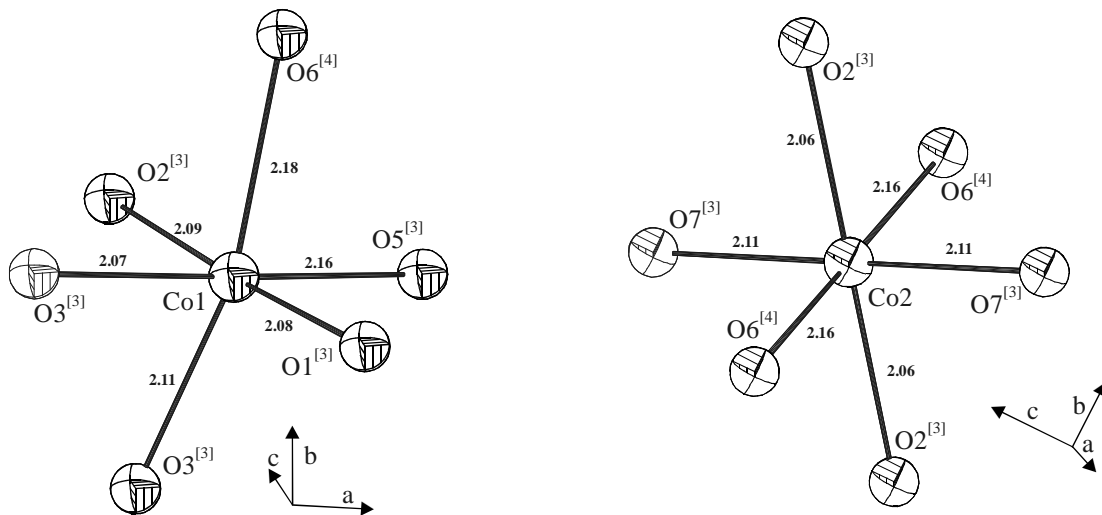


Abb. 12-15 $\text{CaCo}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Koordinationspolyeder. Darstellung der Schwingungsellipsoide (90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Strukturdaten aus [150]. Die Zahlen in Klammern über den Sauerstoffliganden geben deren Koordinationszahl an.

Beide $[\text{CoO}_6]$ -Oktaeder sind alternierend über die Sauerstoffatome O2 und O6 kantenverknüpft und bilden entlang der b-Achse unendliche Zickzack-Ketten, die eine große Ähnlichkeit zu den Oktaederketten in $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ besitzen. Parallel zur a-Achse sind diese Ketten über O6 und O7 bzw. O6 und O5 mit $[\text{CaO}_8]$ -Einheiten zu Schichten und über Diphosphat-Gruppen zwischen diesen Schichten zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Alle Sauerstoffliganden sind neben ihrer kovalenten Bindung zum Phosphor in den $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Gruppen an der Koordinationsphäre von mindestens zwei Metallzentren beteiligt und besitzen daher eine Koordinationszahl von drei. O6, welches eine lange Bindung zum Cobalt zeigt, gehört sogar zusätzlich zur Koordinationsphäre von Calcium

und ist somit vierfach koordiniert.¹ Die Koordinationspolyeder von Co_1 und Co_2 , sowie die Koordinationszahlen der Sauerstoffliganden sind in Abb. 12-15 dargestellt.

Wie beim $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, so wurde auch hier bei der Abstimmung der berechneten d-d-Übergänge mit den beobachteten Banden auf die Berücksichtigung des zentrosymmetrischen Oktaeders $[\text{Co}(2)\text{O}_6]$ verzichtet (*Laporte-Regel*; vgl. Abschnitt 12.7.2).² Setzt man eine Anisotropie der π -Wechselwirkungen voraus, so erhält man eine optimale Anpassung der berechneten an die beobachteten Elektronenübergänge für den $[\text{Co}(1)\text{O}_6]$ -Chromophor bei $e_{\sigma,\text{max}} = 3300\text{cm}^{-1}$ mit $\beta = 0,78$ (vgl. Abb. 12-14, a und Abb. 15-3). Die Bandenlagen der drei Übergänge, wie auch die Verbreiterung der ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ -Bande werden durch die Simulation gut wiedergegeben. Für die „isotrope“ Simulation erhält man die beste Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum bei $e_{\sigma,\text{max}} = 4200\text{cm}^{-1}$ mit $\beta = 0,78$ (vgl. Abb. 12-14, b).

¹ Für eine vollständige Strukturbeschreibung vgl. [150].

² Zur Komplettierung der AOM-Betrachtungen befindet sich eine Darstellung der berechneten Übergänge für den zentrosymmetrischen Oktaeder $[\text{Co}(2)\text{O}_6]$ in Abb. 15-3.

12.10 Cobalt(II)-silicophosphat Co₂Si(P₂O₇)₂

12.10.1 Remissionsspektrum

Wie bei den bisher behandelten Spektren, so erkennt man auch im Remissionsspektrum von Co₂Si(P₂O₇)₂ (vgl. Abb. 12-16) drei Absorptionsbanden bei 7100, 12700 bzw. 19300 cm⁻¹, die den Termen für O_h-Symmetrie ⁴T_{2g}, ⁴A_{2g} und ⁴T_{1g}(P) zugeordnet werden können. Zusätzlich ist eine deutliche Aufspaltung sowohl des ⁴T_{1g}(P)-, als auch ⁴T_{2g}(F)-Zustandes zu erkennen. Grund für diese Aufspaltung ist die von einem regulären Oktaeder abweichende Koordinationsgeometrie der [CoO₆]-Einheit (vgl. Abb. 12-17). In gestaucht oktaedrischer Umgebung (D_{4h}-Symmetrie) werden die Entartungen dieser Terme teilweise aufgehoben (vgl. Abschnitt 12.3). Entsprechend der aus Abb. 12-3 ersichtlichen Termabfolge für Co²⁺ in tetragonal verzerrtem Ligandenfeld (Stauchung entlang der z-Achse) werden die beobachteten Absorptionsbanden den Spaltermen für D_{4h}-Symmetrie zugeordnet (vgl. Tabelle 12-4). Dabei ist zunächst aber noch keine Aussage über die energetische Lage der einzelnen d-d-Übergänge möglich. Erst durch die Zuordnung der Banden mit Hilfe von CAMMAG-Rechnungen lassen sich die Terme entsprechend ihrem Entartungsgrad nach energetischer Abfolge ordnen (vgl. Abschnitt 12.10.2).

Die für den farblichen Eindruck verantwortliche starke Absorptionsbande liegt beim Silicophosphat-Pulver bei 670-430 nm. Im Vergleich zu den bisher besprochenen pinkfarbenen Verbindungen Co₂P₄O₁₂, CaCo₂P₂O₇ und CaCo₃(P₂O₇)₂, werden beim Silicophosphat auch orange-rote Komponenten des Lichtes absorbiert und für das Pulver ergibt sich eine mehr blau-violett dominierte Farbe (fliederfarben).

Tabelle 12-4 Co₂Si(P₂O₇)₂: Aufspaltung der Atomterme der d⁷-Konfiguration in Störfeldern unterschiedlicher Symmetrie (K_h, O_h, und D_{4h}). Zuordnung der Banden des Remissionsspektrums von Co₂Si(P₂O₇)₂

K _h	O _h	D _{4h}	Bandenlage/cm ⁻¹ (Multiplizität)	
			beobachtet	berechnet ^{a)}
⁴ P	⁴ T _{1g}	⁴ E _g	20400	19770-20530 (8)
		⁴ A _{2g}	17100	16600-16700 (4)
⁴ F	⁴ A _{2g}	⁴ B _{1g}	12700	12800-12900 (4)
		⁴ B _{2g}	8000	7550-7600 (4)
	⁴ T _{1g}	⁴ E _g	6200	5400-5650 (8)
		⁴ A _{2g} + ⁴ E _g		<4000 (12) ^{b)}

a) „anisotrope“ Simulation

b) elektronischer Grundzustand

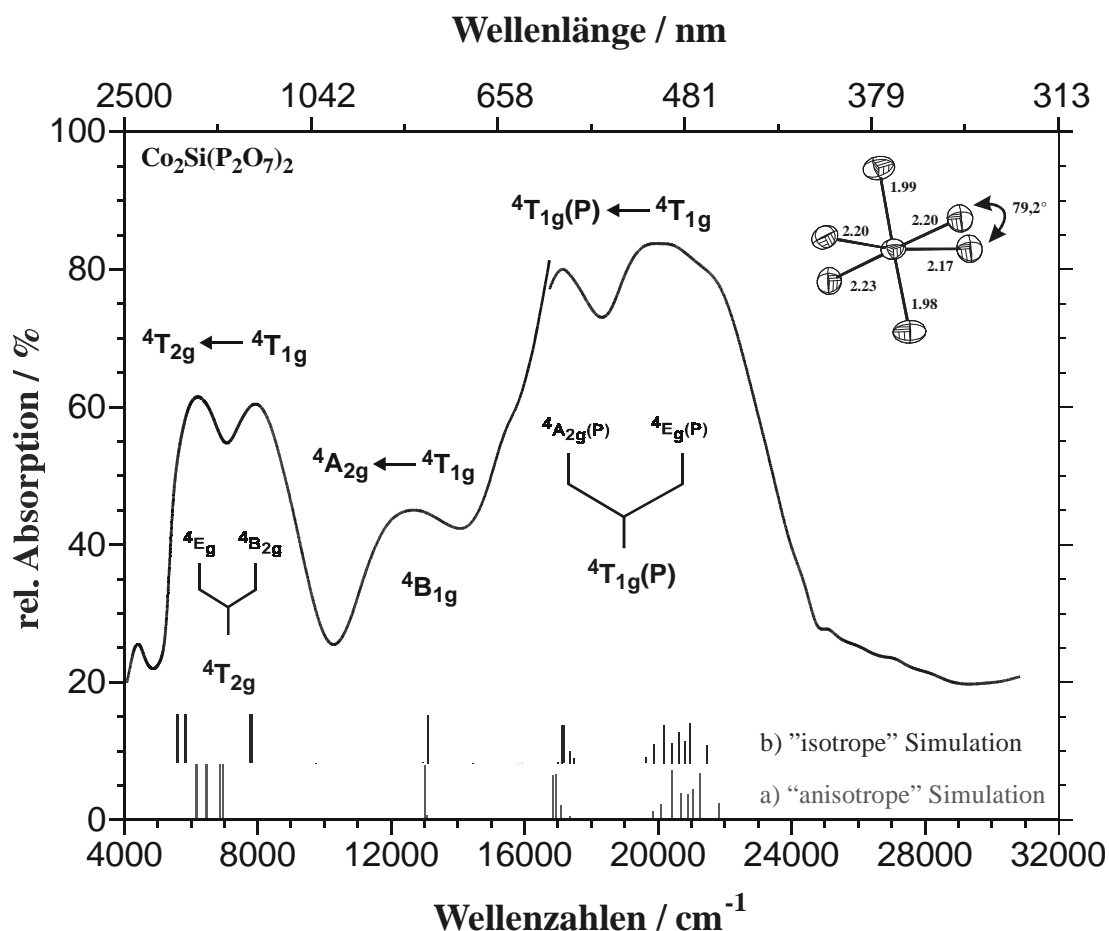


Abb. 12-16 Remissionsspektrum von $\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Messung am Pulver bei 295 K.

Die Linien am unteren Rand markieren die berechneten Übergänge mit den Parametern $B = 918,4 \text{ cm}^{-1}$; $C/B = 3,9$; $\zeta = 422,3 \text{ cm}^{-1}$ mit $\beta = 0,82$; a) „anisotrope“ Modellrechnung bei $\epsilon_{\sigma, \text{max.}} = 4000 \text{ cm}^{-1}$; b) „isotrope“ Modellrechnung bei $\epsilon_{\sigma, \text{max.}} = 4650 \text{ cm}^{-1}$; Termsymbole für O_h - und D_{4h} -Symmetrie.

12.10.2 Struktur und Modellrechnungen

Eine vollständige Beschreibung der kristallographischen Struktur des Silicophosphats befindet sich in Abschnitt 11.3.3. Zur leichteren Interpretation des Remissionsspektrums soll an dieser Stelle noch einmal auf die wichtigsten Strukturmerkmale hingewiesen werden.

Die Struktur von $\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ weist eine kristallographisch unabhängige Metallage auf, in der das Co^{2+} durch sechs O^{2-} tetragonal verzerrt oktaedrisch koordiniert mit vier langen ($d(\text{Co}-\text{O}) \approx 2,23 \text{ \AA}$) und zwei kurzen Bindungen ($d(\text{Co}-\text{O}) \approx 1,98 \text{ \AA}$), wobei sich die beiden kürzesten C-O-Bindungen in einem Winkel von $\angle(\text{O}2-\text{Co}-\text{O}5) = 175,3^\circ$ nahezu gegenüberliegen. Neben der radialen Verzerrung des gestauchten Oktaeders ($d_{\text{min}}(\text{Co}-\text{O}) = 1,98 \text{ \AA}$; $d_{\text{max}}(\text{Co}-\text{O}) = 2,23 \text{ \AA}$), liegt eine starke angulare Verzerrung mit einem Winkel $\angle(\text{O}6, \text{Co}, \text{O}6) = 79,2^\circ$ in der Äquatorialebene der $[\text{CoO}_6]$ -Gruppe vor (vgl. Abb. 12-17). Der kleine Winkel resultiert aus der Kantenverknüpfung zweier $[\text{CoO}_6]$ -Oktaeder über die Sauerstoffatome $\text{O}6^{[3]}$ und $\text{O}6^{[3]}$ zu einer $[\text{Co}_2\text{O}_{10}]$ -Einheit (vgl. Abb. 11-6), die über vier

Ecken ($\text{O}3^{[3]}$) mit weiteren Dimeren zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind. Zusätzlich sind alle Sauerstoffatome des Doppeloktaeders mit Diphosphatgruppen koordiniert (vgl. Abb. 11-7), sodass sich für O2 und O5 eine Koordinationszahl von zwei ergibt (sp-Hybridisierung, e_{σ^-} , e_{π,x^-} und e_{π,y^-} -Wechselwirkungen), während O3 und O6, die jeweils mit einem weiteren Metallzentrum verknüpft sind, dreifach koordiniert sind (sp²-Hybridisierung, e_{σ^-} , und e_{π,x^-} -Wechselwirkungen)

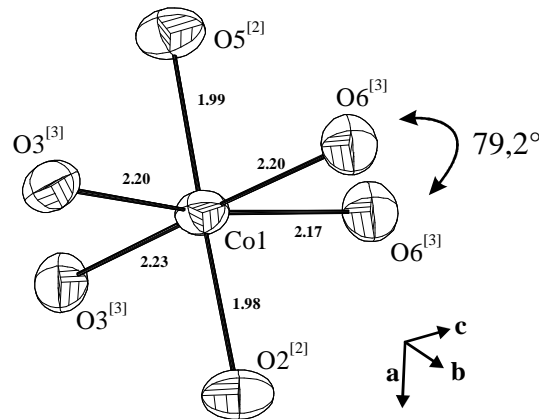


Abb. 12-17 $\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Koordinationspolyeder des Co^{2+} . Darstellung der Schwingungsellipsoide (90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Strukturdaten siehe Kapitel 11.

In Abb. 12-16 ist das Elektronenspektrum von $\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ den berechneten Übergängen gegenübergestellt. Für die „isotrope“ Simulation erhält man die beste Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum bei $e_{\sigma,\text{max}} = 4650\text{cm}^{-1}$ mit $\beta = 0,82$ (vgl. Abb. 12-16, b). Sowohl die Bandenlagen der drei Übergänge, als auch die Aufspaltung der ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ - und ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ - Banden werden durch die Simulation gut wiedergegeben. Bei gleichem β -Wert erhält man unter Berücksichtigung der anisotropen π -Wechselwirkungen einen „best-fit“ bei $e_{\sigma,\text{max}} = 4000\text{cm}^{-1}$ (vgl. Abb. 12-16, a). Zwar können auch hier die Bandenlagen gut wiedergegeben werden, aber der auffälligste Unterschied zur „isotropen“ Rechnung ist, dass die Aufspaltung der ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ -Bande in die Spaltterme ${}^4\text{E}_g$ und ${}^4\text{B}_{2g}$ in der „anisotropen“ Simulation nicht wiedergegeben wird (vgl. Abschnitt 12.18).

12.11 β -Cobalt(II)-sulfat CoSO_4

12.11.1 Remissionsspektrum

Wie bei $\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, erkennt man im Remissionsspektrum von CoSO_4 neben den drei Absorptionsbanden bei 7300 cm^{-1} (${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}$), 13800 cm^{-1} (${}^4\text{A}_{2g} \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}$) und 19100 cm^{-1} (${}^4\text{T}_{2g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}$), eine deutliche Aufspaltung der Tripletzustände aufgrund der ebenfalls gestauchten oktaedrischen Symmetrie des Ligandenfeldes (vgl. Abb. 12-19). Die Zuordnung der Banden erfolgte mit Hilfe der CAMMAG-Rechnung nach energetischer Abfolge und entsprechend ihrem Entartungsgrad analog der aus Abb. 12-3 ersichtlichen Termabfolge für Co^{2+} in gestaucht oktaedrischer Umgebung (vgl. Tabelle 12-5). Die farbbestimmende Absorptionsbande für das Sulfat liegt bei ca. 670-435 nm. Pulver von $\beta\text{-CoSO}_4$ ist blau gefärbt.

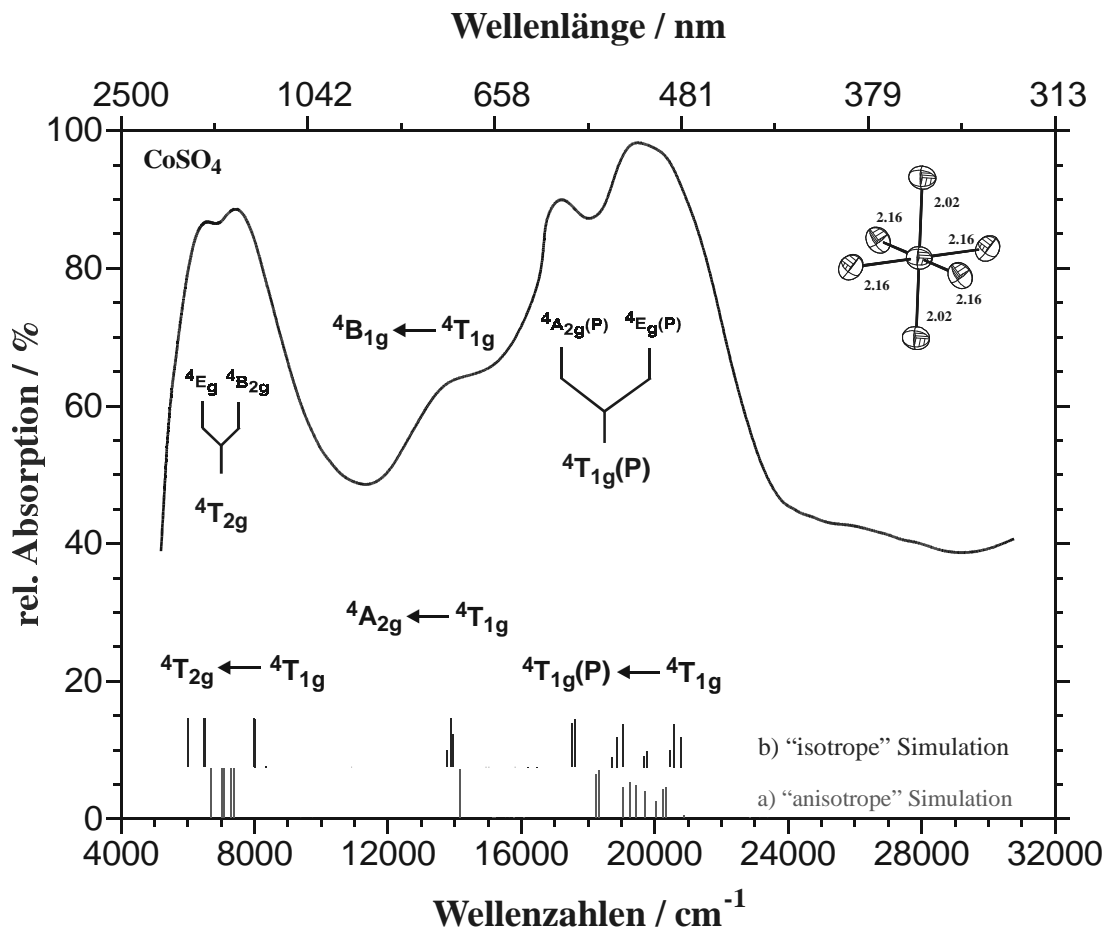


Abb. 12-18 Remissionsspektrum von CoSO_4 . Messung am Pulver bei 295 K.

Die Linien am unteren Rand markieren die berechneten Übergänge mit den Parametern $B = 873,6\text{ cm}^{-1}$; $C/B = 3,9$; $\zeta = 401,70\text{ cm}^{-1}$ mit $\beta = 0,78$; a) „anisotrope“ Modellrechnung bei $e_{\sigma,\text{max.}} = 3700\text{ cm}^{-1}$; b) „isotrope“ Modellrechnung bei $e_{\sigma,\text{max.}} = 4600\text{ cm}^{-1}$. Termsymbole für O_h - und D_{4h} -Symmetrie.

Tabelle 12-5 $\beta\text{-CoSO}_4$: Aufspaltung der Atomterme der d^7 -Konfiguration in Störfeldern unterschiedlicher Symmetrie (K_h , O_h , und D_{4h}). Zuordnung der Banden des Remissionsspektrums von $\beta\text{-CoSO}_4$.

K_h	O_h	D_{4h}	Bandenlage/ cm^{-1} (Multiplizität)	
			beobachtet	berechnet ^{a)}
4P	$^4T_{1g}$	4E_g	19800	18890-20820 (8)
		$^4A_{2g}$	17200	17547-17631 (4)
4F	$^4A_{2g}$	$^4B_{1g}$	13800	13907-13981 (4)
	$^4T_{2g}$	$^4B_{2g}$	7500	7996-8050 (4)
		4E_g	6600	6016-6544 (8)
	$^4T_{1g}$	$^4A_{2g} + ^4E_g$	-	<4000 (12) ^{b)}

a) „isotrope“ Simulation

b) elektronischer Grundzustand

12.11.2 Struktur und Modellrechnungen

In $\beta\text{-CoSO}_4$ gibt es nur eine kristallographisch unabhängige Lage für Co^{2+} , auf der es gestauchte oktaedrisch koordiniert vorliegt. Die Sauerstoffatome O2 bilden mit $d(\text{Co-O2}) = 2,16 \text{ \AA}$ die annähernd regulär quadratisch-planare Basisfläche ($\angle(\text{O2-Co-O2}) = 79,6$ bzw. $100,4^\circ$), während zwei O1 mit $d(\text{Co-O1}) 2,02 \text{ \AA}$, die sich im Winkel von $\angle(\text{O1-Co-O1}) = 180^\circ$ gegenüberliegen, die Oktaederspitzen darstellen (vgl. Abb. 12-19).

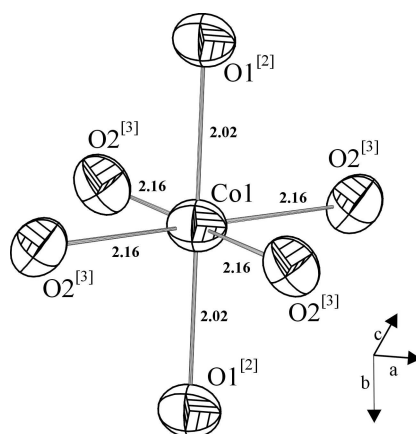


Abb. 12-19 CoSO_4 . Koordinationspolyeder des Co^{2+} . Darstellung der Schwingungsellipsoide (90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Strukturdaten aus [151].

Die $[\text{CoO}_6]$ -Einheiten sind über gegenüberliegende Kanten der Basisfläche ($\angle(\text{O2-Co-O2}) = 79,6^\circ$) zu Oktaederketten entlang der c-Achse verknüpft. Diese Ketten sind mit isolierten $[\text{SO}_4]$ -Tetraedern über O1 und O2 zu einem dreidimensionalen Netzwerk

eckenverknüpft. Neben der kovalenten Bindung zum Schwefel, sind die Sauerstoffatome der Basisfläche (O2) an der Koordination von zwei weiteren Metallzentren beteiligt (CN = 3), während O1 nur mit einem Cobalt koordiniert und eine Koordinationszahl von CN = 2 aufweist.¹

Während unter Berücksichtigung der anisotropen π -Wechselwirkungen für den Sauerstoff O2 (CN = 3) die CAMMAG-Simulation mit $e_{\sigma, \max} = 3700 \text{ cm}^{-1}$ und $\beta = 0,78$ die beste Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten d-d-Übergängen liefert (vgl. Abb. 12-18, a), berechnen „isotrope“ Modellrechnungen bei gleichem β -Wert die optimalste Anpassung bei $e_{\sigma, \max} = 4600 \text{ cm}^{-1}$. Beide Simulationen geben die Lagen der beobachteten Banden mit guter Übereinstimmung wieder. Auch hier ist erneut auffällig, dass die berechneten Aufspaltungen der Triplett-Zustände bei der „anisotropen“ im Vergleich zur „isotropen“ Rechnung weniger stark ausfallen. Besonders beim Übergang ${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}$ fällt die berechnete Aufspaltung des ${}^4\text{T}_{2g}$ -Zustandes so gering aus, dass die Zuordnung der Spalterme aus Tabelle 12-5 daher auf die „isotrope“ Modellrechnung bezogen wurde, die ein dem Spektrum entsprechendes Splitting berechnet (vgl. Abb. 12-18, b).

¹ Für eine vollständige Strukturbeschreibung vgl. [151].

12.12 Lithium-cobalt(II)-orthophosphat LiCoPO₄

12.12.1 Remissionsspektrum

Wie bei Co₂Si(P₂O₇)₂ und CoSO₄ erkennt man auch im Remissionsspektrum von LiCoPO₄ neben den drei Absorptionsbanden für O_h-Symmetrie bei 7000 cm⁻¹ (⁴T_{2g}←⁴T_{1g}), 12800 cm⁻¹ (⁴A_{2g}←⁴T_{1g}) und 19000 cm⁻¹ (⁴T_{2g}(P)←⁴T_{1g}), eine deutliche Aufspaltung der Triplettzustände (vgl. Abb. 12-20). In diesem Fall wird die Entartung dieser Zustände weniger durch eine radiale Verzerrung, sondern durch ein stark angular-verzerrtes Ligandenfeld hervorgerufen. Entsprechend der aus Abb. 12-3 ersichtlichen Termabfolge für Co²⁺ in tetragonal verzerrtem Ligandenfeld, werden die beobachteten Absorptionsbanden den Spaltermen für D_{4h}-Symmetrie zugeordnet (vgl. Tabelle 12-6). Auch hier ist eine Term-Zuordnung der Banden nur mit Hilfe der CAMMAG-Rechnung entsprechend ihrem Entartungsgrad nach energetischer Abfolge möglich (vgl. Abschnitt 12.12.2).

Die farbbestimmende Absorptionsbande von LiCoPO₄ liegt bei 625-455 nm. Das Pulver weist eine rot-violette Färbung auf.

Tabelle 12-6 LiCoPO₄: Aufspaltung der Atomterme der d⁷-Konfiguration in Störfeldern unterschiedlicher Symmetrie (K_h, O_h, und D_{4h}). Zuordnung der Banden des Remissionsspektrums von LiCoPO₄.

K _h	O _h	D _{4h}	Bandenlage/cm ⁻¹ (Multiplizität)	
			beobachtet	berechnet ^{a)}
⁴ P	⁴ T _{1g}	⁴ A _{2g} ^{c)}	20000	18530-20100 (4)
		⁴ E _g ^{c)}	17300	17930-18270 (8)
⁴ F	⁴ A _{2g}	⁴ B _{1g}	13000	12970-12980 (4)
		⁴ B _{2g} ^{d)}	8000	7970-8030 (4)
	⁴ T _{2g}	⁴ E _g ^{d)}	6000	5700-5830 (8)
		⁴ T _{1g}	⁴ A _{2g} + ⁴ E _g	-

a) „anisotrope“ Simulation

b) elektronischer Grundzustand

c) Im Vergleich zu dem in Abb. 12-3 (d) (gestauchter Oktaeder) dargestellten Aufspaltungsmuster sind die ⁴T_{1g}(P)-Spaltermen invertiert.

d) Im Vergleich zu dem in Abb. 12-3 (c) (gestreckter Oktaeder) dargestellten Aufspaltungsmuster sind die ⁴T_{2g}-Spaltermen invertiert.

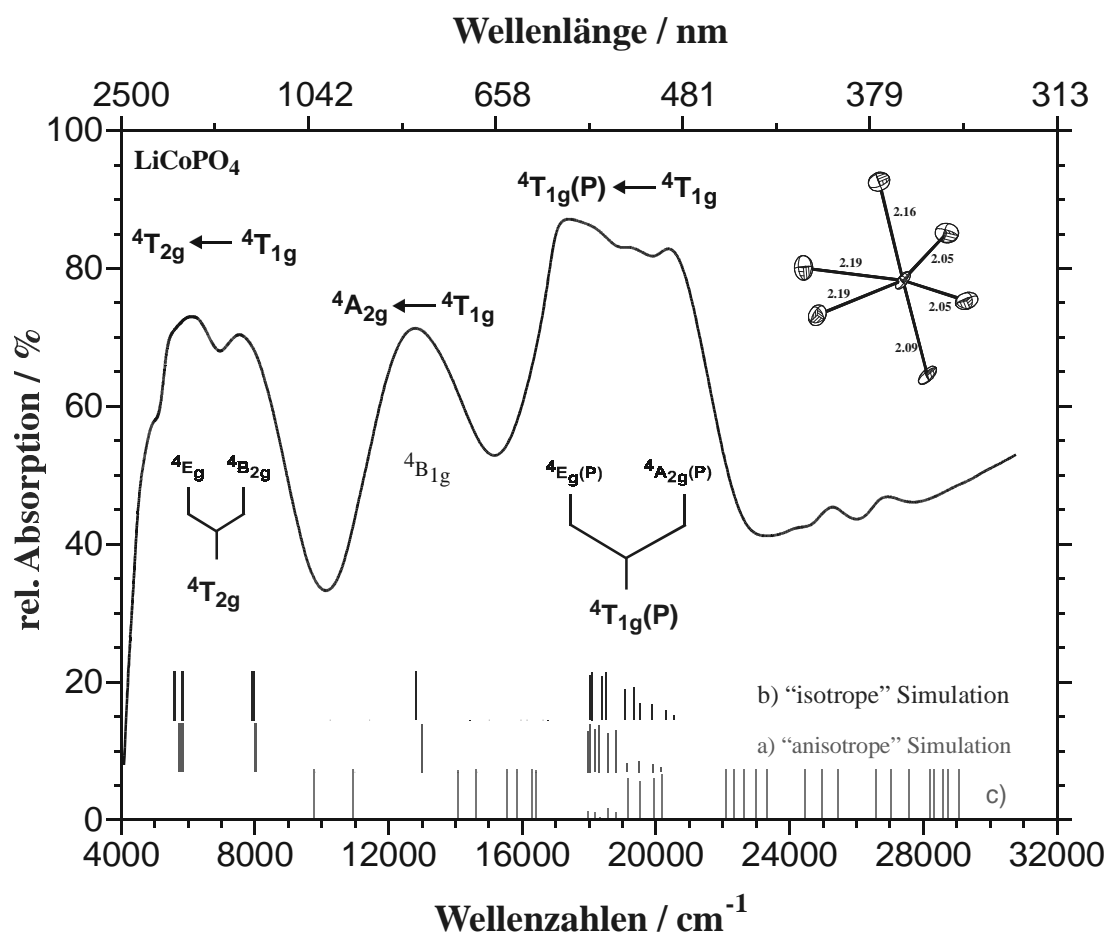


Abb. 12-20 Remissionsspektrum von LiCoPO_4 . Messung am Pulver bei 295 K.

Die Linien am unteren Rand markieren die berechneten Übergänge mit den Parametern $B = 918,4 \text{ cm}^{-1}$; $C/B = 3,9$; $\zeta = 422,3 \text{ cm}^{-1}$; a) „anisotrope“ Modellrechnung bei $e_{\sigma, \text{max}} = 3000 \text{ cm}^{-1}$ mit $\beta = 0,76$; b) „isotrope“ Modellrechnung bei $e_{\sigma, \text{max}} = 4450 \text{ cm}^{-1}$ mit $\beta = 0,78$; c) berechnete spinverbotene Übergänge für die „anisotrope“ Simulation. Termsymbole für O_h - und D_{4h} -Symmetrie.

12.12.2 Struktur und Modellrechnungen

LiCoPO_4 besitzt eine kristallographisch unabhängige Cobalt-Lage, in der Co^{2+} von sechs Sauerstoffatomen aus $[\text{PO}_4]$ -Einheiten stark radial und angular verzerrt koordiniert ist. Die vier Sauerstoffatome O3 bilden mit $d(\text{Co-O3}) = 2,05 \text{ \AA}$ und $\angle(\text{O3-Co-O3}) = 116,3^\circ$ bzw. $d(\text{Co-O3}) = 2,19 \text{ \AA}$ und $\angle(\text{O3-Co-O3}) = 67,4^\circ$ eine rautenförmig verzerrte Grundfläche. O1 ($d(\text{Co-O1}) = 2,16 \text{ \AA}$) und O2 ($d(\text{Co-O2}) = 2,09 \text{ \AA}$) liegen sich mit einem Winkel von $\angle(\text{O3-Co-O3}) = 179,3^\circ$ nahezu gegenüber und bilden die Oktaederspitzen (vgl. Abb. 12-21).

Die $[\text{CoO}_6]$ -Einheiten sind abwechselnd verkippt über O3 eckenverknüpft und bilden parallel zur bc-Ebene unendlich lange Schichten, die über Ketten von $[\text{LiO}_6]$ -Oktaedern zu

einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind. Alle Sauerstoffatome des $[\text{CoO}_6]$ -Oktaeders sind jeweils mit zwei weiteren Metallzentren koordiniert, sodass sich für jeden Sauerstoff eine Koordinationszahl von vier ergibt (vgl. Abb. 12-21).¹

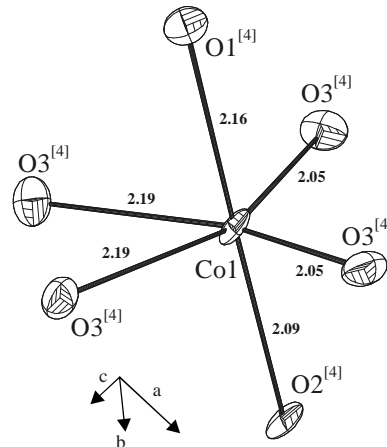


Abb. 12-21 LiCoPO_4 . Koordinationspolyeder des Co^{2+} . Darstellung der Schwingungsellipsoide (90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Strukturdaten aus [152].

In Abb. 12-20 ist das Elektronenspektrum von LiCoPO_4 den berechneten Übergängen gegenübergestellt. Für die „isotrope“ Simulation erhält man die beste Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum bei $e_{\sigma, \max} = 4450 \text{ cm}^{-1}$ mit $\beta = 0,78$ (vgl. Abb. 12-20, b). Sowohl die Bandenlagen der drei Übergänge, als auch die Aufspaltung der ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ - und ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ - Banden werden durch die Simulation sehr gut wiedergegeben. Bei Berücksichtigung der anisotropen π -Wechselwirkungen ergibt sich die beste Übereinstimmung bei $e_{\sigma, \max} = 3000 \text{ cm}^{-1}$ mit $\beta = 0,76$ (vgl. Abb. 12-20, a). Auch hier werden die Bandenlagen sehr gut simuliert, wobei aber die Aufspaltung des ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ -Term weniger deutlich ausfällt als bei der „isotropen“ Modellrechnung. Gleichzeitig berechnet das Programm CAMMAG eine Vielzahl von spinverbotenen Übergängen (Abb. 12-20, c). Deutlich sichtbar wird die Überlagerung von spinerlaubten mit spinverbotenen Übergängen ab ca. 19000 cm^{-1} . So kann sowohl die ungewöhnliche Form der ${}^4\text{A}_{2g}(\text{P})$ -Bande als auch die Feinstruktur des Spektrums im UV-Bereich erklärt werden.

¹ Für eine vollständige Strukturbeschreibung vgl. [152].

12.13 Strontium-cobalt(II)-diphosphat SrCoP₂O₇

12.13.1 Remissionsspektrum

Das Spektrum von SrCoP₂O₇ entspricht dem typischen Muster eines [CoO₅]-Chromophors in quadratisch pyramidalen Koordination (vgl. Abschnitt 12.3). Mit Hilfe der CAMMAG-Rechnung werden die beobachteten Absorptionsbanden aus Abb. 12-22 entsprechend der in Abb. 12-5 (c) ersichtlichen Termabfolge den Spalttermen für C_{4v}-Symmetrie zugeordnet (vgl. Tabelle 12-7).

SrCoP₂O₇ zeigt in seinen Absorptionsbanden eine starke Aufspaltung, insbesondere des ⁴T_{2g}-Terms (bei O_h-Symmetrie¹). Wegen fehlender Zentrosymmetrie ist die Bande des ⁴A_{2g}-Übergangs im Vergleich zu [CoO₆]-Chromophoren mit oktaedrischer Symmetrie wesentlich intensiver. Aufgrund des schwächeren Ligandenfeldes des fünffach koordinierten Cobalts ist das Spektrum gegenüber den [CoO₆]-Komplexen um ca. 1500 cm⁻¹ rotverschoben. SrCoP₂O₇ zeigt ausgeprägten Dichroismus, der sich im polarisierten Einkristallspektrum widerspiegelt (vgl. Abb. 12-22), in dem auch die Aufhebung der Entartung des ⁴E(P)-Terms deutlich zu erkennen ist. Die farbbestimmende Absorptionsbande von SrCoP₂O₇ liegt bei ca. 670-400 nm. Die Rotverschiebung des Spektrums führt zur stärkeren Absorption gelber und orangeroter Komponenten des Lichtes. Während das Pulver eine wenig aussagekräftige grau-violette Färbung aufweist, erscheinen die Kristalle je nach Polarisationsrichtung des eingestrahlteten Lichtes entweder türkis oder violett.

Tabelle 12-7 SrCoP₂O₇. Aufspaltung der Atomterme der d⁷-Konfiguration in Störfeldern unterschiedlicher Symmetrie (K_h, O_h, und C_{4v}). Zuordnung der Banden des Remissionsspektrums von SrCoP₂O₇.

K _h	O _h	C _{4v}	Bandenlage/cm ⁻¹ (Multiplizität)	
			beobachtet	berechnet ^{a)}
⁴ P	⁴ T _{1g}	⁴ A ₂	22000	20670-21460 (4)
		⁴ E	17300	17351-19170 (8)
⁴ F	⁴ A _{2g}	⁴ B ₁	11200	11306-11316 (4)
		⁴ E	7000	6500-6923 (8)
	⁴ T _{2g}	⁴ B ₂	4100	4616-4698 (4)
		⁴ T _{1g}	⁴ A ₂ + ⁴ E	

a) „isotrope“ Simulation

b) elektronischer Grundzustand

¹ [CoO₅] kann als tetragonal-gestreckter [CoO₆]-Komplex mit sehr schwachem axialen Ligandenfeld angesehen werden (holoedrische Symmetrie).

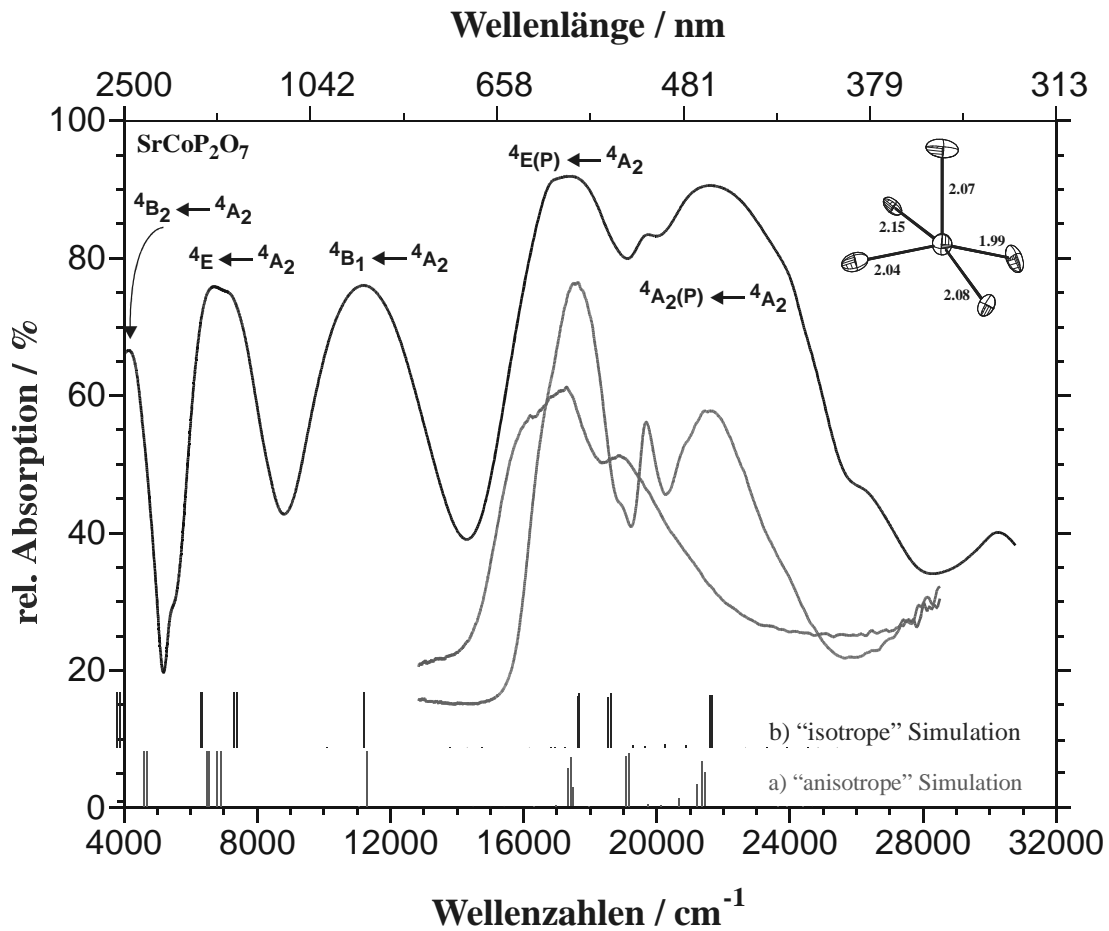


Abb. 12-22 Remissionsspektrum von SrCoP_2O_7 . Messung am Pulver bei 295 K.

Die Linien am unteren Rand markieren die berechneten Übergänge mit den Parametern $B = 918,4 \text{ cm}^{-1}$; $C/B = 3,9$; $\zeta = 422,3 \text{ cm}^{-1}$ mit $\beta = 0,82$; a) „anisotrope“ Modellrechnung bei $e_{\sigma, \text{max.}} = 4100 \text{ cm}^{-1}$; b) „isotrope“ Modellrechnung bei $e_{\sigma, \text{max.}} = 5200 \text{ cm}^{-1}$; Das Polarisationspektrum im Bereich von 13000 cm^{-1} bis 29000 cm^{-1} bezieht sich auf allgemeine Skalenteile (zwei unterschiedliche Polarisations Ebenen an zwei Einkristallen). Termsymbole für C_{4v} -Symmetrie.

12.13.2 Struktur und Modellrechnungen

In SrCoP_2O_7 gibt es nur eine kristallographisch unabhängige Lage für Co^{2+} , auf der es fünffach koordiniert vorliegt. Vier Sauerstoffatome ($1,99 \text{ \AA} \leq d(\text{Co-O}) \leq 2,15 \text{ \AA}$) bilden eine verzerrt quadratisch-planare Basisfläche, während das fünfte Sauerstoffatom in einem Abstand von $d = 2,07 \text{ \AA}$ die Spitze der tetragonalen Pyramide bildet (vgl. Abb. 12-23). Die Sauerstoffatome der isolierten $[\text{CoO}_5]$ -Polyeder gehören zu fünf verschiedenen Diphosphatgruppen. Gemeinsam bilden $[\text{CoO}_5]$ - und $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Einheiten ein dreidimensionales Netzwerk mit Kanälen entlang der kristallographischen a- und b- Achse. An den Kreuzungspunkten der Kanäle sitzen die achtfach koordinierte Strontiumionen. $[\text{SrO}_8]$ -Polyeder sind mit der $[\text{CoO}_5]$ -Einheit über die Sauerstoffatome O2 und O3 bzw. O3 und

O7 kantenverknüpft. Weitere $[\text{SrO}_8]$ -Einheiten sind über O1 bzw. O6 eckenverknüpft, sodass jeder Sauerstoff der $[\text{CoO}_5]$ -Einheit an der Koordination eines weiteren Metallzentrums beteiligt ist (CN = 3).¹

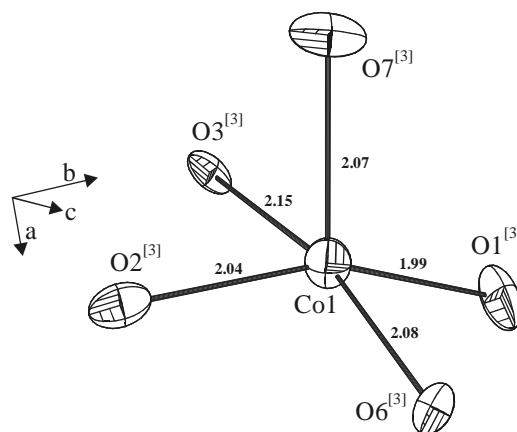


Abb. 12-23 SrCoP_2O_7 . Koordinationspolyeder des Co^{2+} . Darstellung der Schwingungsellipsoide (90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Strukturdaten aus [49].

Die beste Übereinstimmung mit dem beobachteten Spektrum ergibt sich bei $\beta = 0,82$ und $e_{\sigma, \max} = 4100 \text{ cm}^{-1}$ („anisotrope“ Rechnung, vgl. Abb. 12-22, a) bzw. $e_{\sigma, \max} = 5100 \text{ cm}^{-1}$ („isotrope“ Rechnung, vgl. Abb. 12-22, b). Diese beiden im Spektrum abgebildeten Simulationen unterscheiden sich zum Teil erheblich. Insgesamt spiegelt die anisotrope Rechnung die beobachteten Spektren gerade im Bereich der aufgespalteten ${}^4T_{2g}$ -Bande (4B_2 und 4E) besser wider. Auch die Aufspaltung der 4E -Bande, die im Polarisationspektrum deutlich wiedergegeben wird, simuliert die „anisotrope“ Rechnung sehr gut.

¹ Für eine vollständige Strukturbeschreibung vgl. [49].

12.14 Barium-cobalt(II)-diphosphat BaCoP₂O₇

12.14.1 Remissionsspektrum von BaCoP₂O₇

Das Spektrum von BaCoP₂O₇ gleicht dem von SrCoP₂O₇ und zeigt ebenfalls das Aufspaltungsmuster für C_{4v}-Symmetrie (vgl. Abschnitt 12.3 und Abb. 12-5 (c)). Mit Hilfe der CAMMAG-Rechnung werden die beobachteten Absorptionsbanden aus Abb. 12-24 für ein Störfeld mit quadratisch-pyramidaler Symmetrie zugeordnet (vgl. Tabelle 12-8).

Das Spektrum von BaCoP₂O₇ zeigt wie das des Strontiumcobaltdiphosphats weitere typische Merkmale für ein [CoO₅]-Chromophor, die sich zum einen in der großen Intensität des ⁴A_{2g}-Übergangs, zum anderen in der Rotverschiebung gegenüber [CoO₆]-Komplexen um ca. 1300 cm⁻¹ widerspiegeln.

Die für den farblichen Eindruck verantwortliche starke Absorptionsbande liegt für BaCo₂P₇O₇ bei 670-435 nm. Auch hier bewirkt die Rotverschiebung des Spektrums eine stärkere Absorption orange-gelber Komponenten des sichtbaren Lichtes und führt zur blau-violetten Farbe des Bariumcobaltphosphat-Pulvers.

Tabelle 12-8 BaCoP₂O₇. Aufspaltung der Atomterme der d⁷-Konfiguration in Störfeldern unterschiedlicher Symmetrie (K_h, O_h, und C_{4v}). Zuordnung der Banden des Remissionsspektrums von BaCoP₂O₇.

K _h	O _h	C _{4v}	Bandenlage/cm ⁻¹ (Multiplizität)	
			beobachtet	berechnet ^{a)}
⁴ P	⁴ T _{1g}	⁴ A ₂ ^{b)}	20800 ^{b)}	19764-21022 (4) ^{b)}
		⁴ E ^{b)}	17000 ^{b)}	19056-19153 (4) ^{b)}
				17929-17971 (4) ^{b)}
⁴ F	⁴ A _{2g}	⁴ B ₁	11500	11306-11316 (4)
		⁴ E	7200	6500-6923 (8)
	⁴ T _{2g}	⁴ B ₂	4300	4616-4698 (4)
		⁴ T _{1g}	⁴ A ₂ + ⁴ E	

a) „anisotrope“ Simulation

b) eine genaue Zuordnung ist durch weitere Aufspaltung des E_g-Terms nicht möglich

c) elektronischer Grundzustand

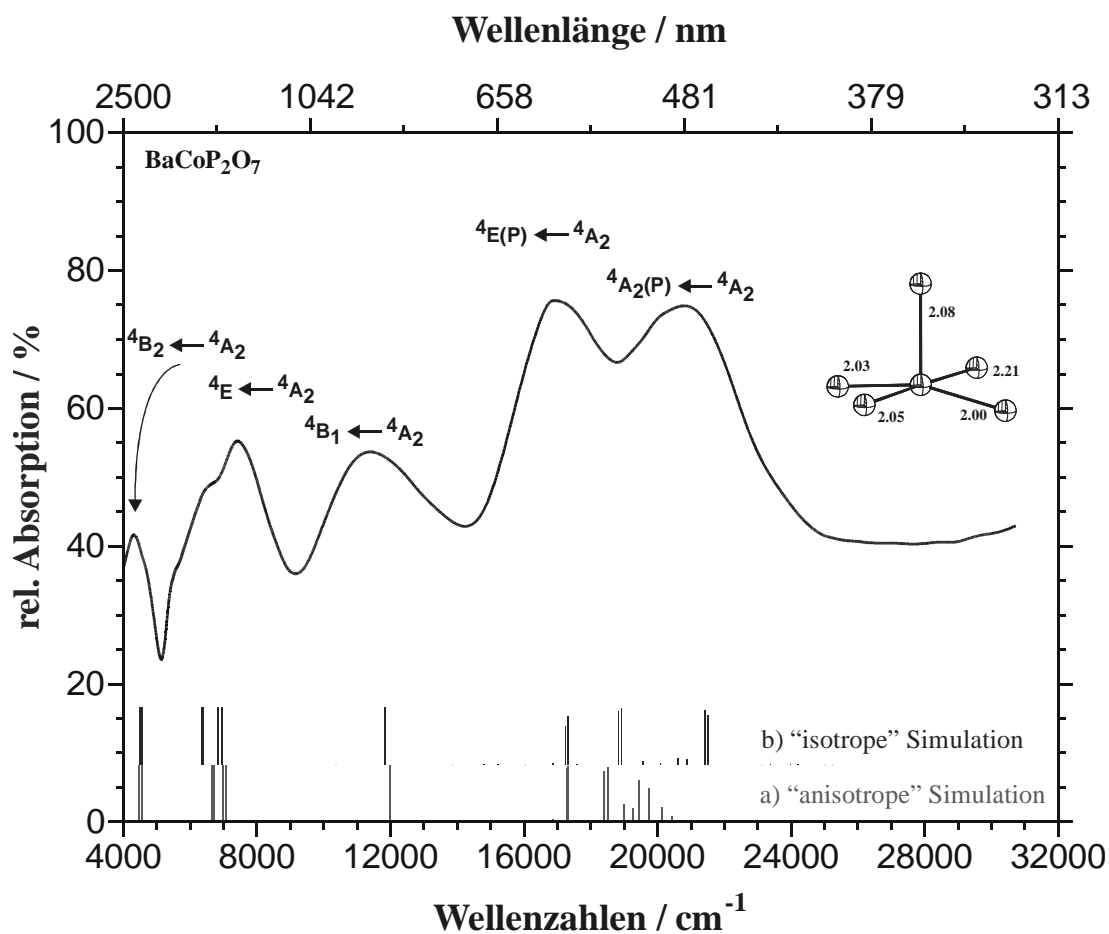


Abb. 12-24 Remissionsspektrum von BaCoP_2O_7 . Messung am Pulver bei 295 K.

Die Linien am unteren Rand markieren die berechneten Übergänge mit den Parametern $B = 918,4 \text{ cm}^{-1}$; $C/B = 3,9$; $\zeta = 422,3 \text{ cm}^{-1}$ mit $\beta = 0,82$; a) „anisotrope“ Modellrechnung bei $e_{\sigma, \text{max.}} = 3300 \text{ cm}^{-1}$; b) „isotrope“ Modellrechnung bei $e_{\sigma, \text{max.}} = 4600 \text{ cm}^{-1}$. Termsymbole für C_{4v} -Symmetrie.

12.14.2 Struktur und Modellrechnungen

In BaCoP_2O_7 findet sich ebenfalls nur eine kristallchemische Position für Co^{2+} , welches quadratisch-pyramidal koordiniert ist mit $2,00 \text{ \AA} \leq d(\text{Co-O}) \leq 2,21 \text{ \AA}$. Das Co^{2+} -Kation liegt dabei nicht im Zentrum der Pyramide, sondern ist deutlich zur Basisfläche hin verschoben. Der sechste Sauerstoff, der nicht mehr in die Koordinationssphäre einbezogen wird, befindet sich im Abstand $d = 3,05 \text{ \AA}$ auf der anderen Seite der Basisfläche (PG.: C_1). Die Bariumionen sind durch 10 Sauerstoffatome koordiniert. In BaCoP_2O_7 bilden je zwei $[\text{CoO}_5]$ -Einheiten über eine gemeinsame „lange“ Kante $[\text{Co}_2\text{O}_{10}]$ -Dimere, wobei die Spitze der einen zur Basisfläche der anderen Pyramide gehört (vgl. Abb. 12-25). Entlang der a-Achse sind diese Dimere derart gestapelt, dass jeweils eine Kante der Basisfläche der Pyramide durch eine Diphosphatgruppe mit der gegenüberliegenden Kante der Basisfläche der entsprechenden Pyramide im anderen Dimer verknüpft ist. Es entstehen isolierte

Stränge aus $[\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{14}]^{4-}$ -Einheiten. Eine Diphosphatgruppe verknüpft zwei benachbarte Co^{2+} -Kationen chelatartig. Zwischen den Strängen laufen in der ab-Ebene Schichten aus $[\text{BaO}_{10}]$ -Einheiten. Jede dieser Einheiten ist über vier Kanten mit benachbarten $[\text{BaO}_{10}]$ -Gruppen verbunden.¹ Die Sauerstoffatome zeigen ein vergleichbares Koordinationsverhalten wie in CaCoP_2O_7 . Es gibt auch hier neben den kovalenten Bindungen zum Phosphor Kontakte zu zwei (O7 ; $\text{CN} = 3$) bzw. drei Metallzentren (O1 , O2 , O5 ; $\text{CN} = 4$).

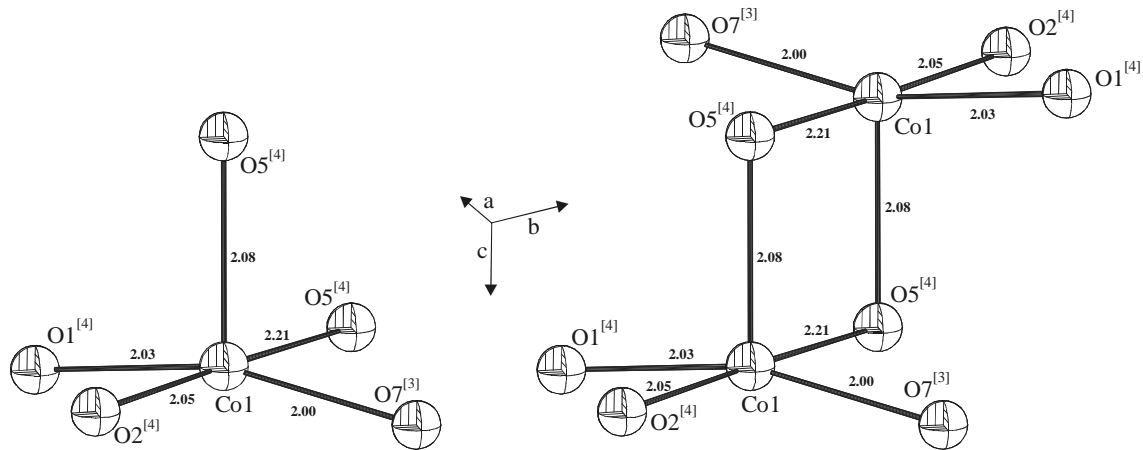


Abb. 12-25 BaCoP_2O_7 . Koordinationspolyeder des Co^{2+} . Darstellung der Schwingungsellipsoide (90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Strukturdaten aus [50].

Die Kristallstruktur von BaCoP_2O_7 zeigt Unsicherheiten bezüglich der Atomlagen von Cobalt. Bei der analogen Nickel-Verbindung gibt es Hinweise auf eine inkommensurable Struktur. Da die Kristallstrukturbestimmung für diese Verbindung vermutlich fehlerhaft ist, wird die auf $2,00 \text{ \AA}$ normierte Wechselwirkungsenergie (vgl. Tabelle 12-13) bei vergleichenden Betrachtungen nicht berücksichtigt (vgl. Abschnitt 12.18).

Für die „isotrope“ Simulation erhält man die beste Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum bei $e_{\sigma, \max} = 4600 \text{ cm}^{-1}$ mit $\beta = 0,82$ (vgl. Abb. 12-24, b) Bei Berücksichtigung der anisotropen π -Wechselwirkungen ergibt sich die beste Übereinstimmung bei $e_{\sigma, \max} = 3300 \text{ cm}^{-1}$ bei gleichem Wert für β (vgl. Abb. 12-24, a). Die Bandenlagen im IR-Bereich des Spektrums werden mit diesen CAMMAG-Parametern sehr gut simuliert. Im VIS-Bereich kann zwar die Bandenbreite des gesplitteten ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ -Terms zufriedenstellend nachvollzogen werden (besonders bei „isotroper“ Rechnung), die Größe der Aufspaltung kann aber auch bei Variation von β (vgl. Abb. 15-8) nicht wiedergegeben werden.

¹ Für eine vollständige Strukturbeschreibung vgl. [50].

12.15 Cobalt(II)-orthophosphat Co₃(PO₄)₂

12.15.1 Remissionsspektrum

Das Spektrum von Co₃(PO₄)₂ zeigt Absorptionsbanden bei 5800, 11000 und 1900 cm⁻¹ und besitzt ein für D_{3h}-Symmetrie typisches Aufspaltungsmuster (vgl. Abschnitt 12.3 und Abb. 12-5 (b)). Mit Hilfe der CAMMAG-Rechnung werden die beobachteten Absorptionsbanden aus Abb. 12-26 für ein Störfeld mit trigonal-bipyramidaler Symmetrie zugeordnet (vgl. Tabelle 12-9).

Abb. 12-26 zeigt die Remissionsspektren zweier verschieden farbiger, guinierreiner Orthophosphat-Präparate, die mit gleicher Präparationsmethode hergestellt wurden (vgl. Abschnitt 6.5.3). Trotz identischer Aufnahmebedingungen differieren die Guinier-Muster beider Proben leicht. Im Diagramm der Probe 1 sind bis zu höheren Beugungswinkeln noch Reflexe zu erkennen, was auf eine bessere Kristallisation hindeutet. Dieses Präparat ist intensiv violett gefärbt (obere Kurve). Probe 2 besitzt einen grau-violetten Farbton (untere Kurve) und zeigt besonders im Bereich zwischen 4000-8000 cm⁻¹ eine geringere Auflösung der Banden. Das Spektrum ist gegenüber oktaedrisch koordiniertem Co²⁺ stark rotverschoben (ca. 2000 cm⁻¹) und zeigt wegen fehlender Zentrosymmetrie des [CoO₅]-Chromophors eine intensive Bande für den ⁴E'←⁴A₂'-Übergang bei 10300 cm⁻¹.

Die für den farblichen Eindruck verantwortliche starke Absorptionsbande liegt für Co₃(PO₄)₂ bei 670-455 nm. Auch hier bewirkt die Rotverschiebung des Spektrums eine stärkere Absorption orange-gelber Komponenten des sichtbaren Lichtes und führt zur blau-violetten Farbe von Cobaltorthophosphat-Pulver.

Tabelle 12-9 Co₃(PO₄)₂. Aufspaltung der Atomterme der d⁷-Konfiguration in Störfeldern unterschiedlicher Symmetrie (K_h und D_{3h}). Zuordnung der Banden des Remissionsspektrums von Co₃(PO₄)₂.

K _h	D _{3h}	Bandenlage/cm ⁻¹ (Multiplizität)	
		beobachtet	berechnet ^{a)}
⁴ P	⁴ A ₂ ' ^{b)}	20200 ^{b)}	19785-20174 (4) ^{b)}
	⁴ E'' ^{b)}	17000 ^{b)}	17720-18267 (8) ^{b)}
⁴ F	⁴ E'	10300	8667-10925 (8)
	⁴ E''	5000	4967-5806 (8)
	⁴ A ₁ ', ⁴ A ₂ ''	-	2245-2337 (4), 4616-4698 (4) ^{c)}
	⁴ A ₂ '	-	<4000 (2) ^{b)}

a) „anisotrope“ Simulation

b) im Vergleich zu dem in Abb. 12-5 (b) (D_{3h}-Symmetrie) dargestellten Aufspaltungsmuster sind die ⁴P-Spalterme invertiert

c) eine genaue Zuordnung ist nicht möglich

d) elektronischer Grundzustand

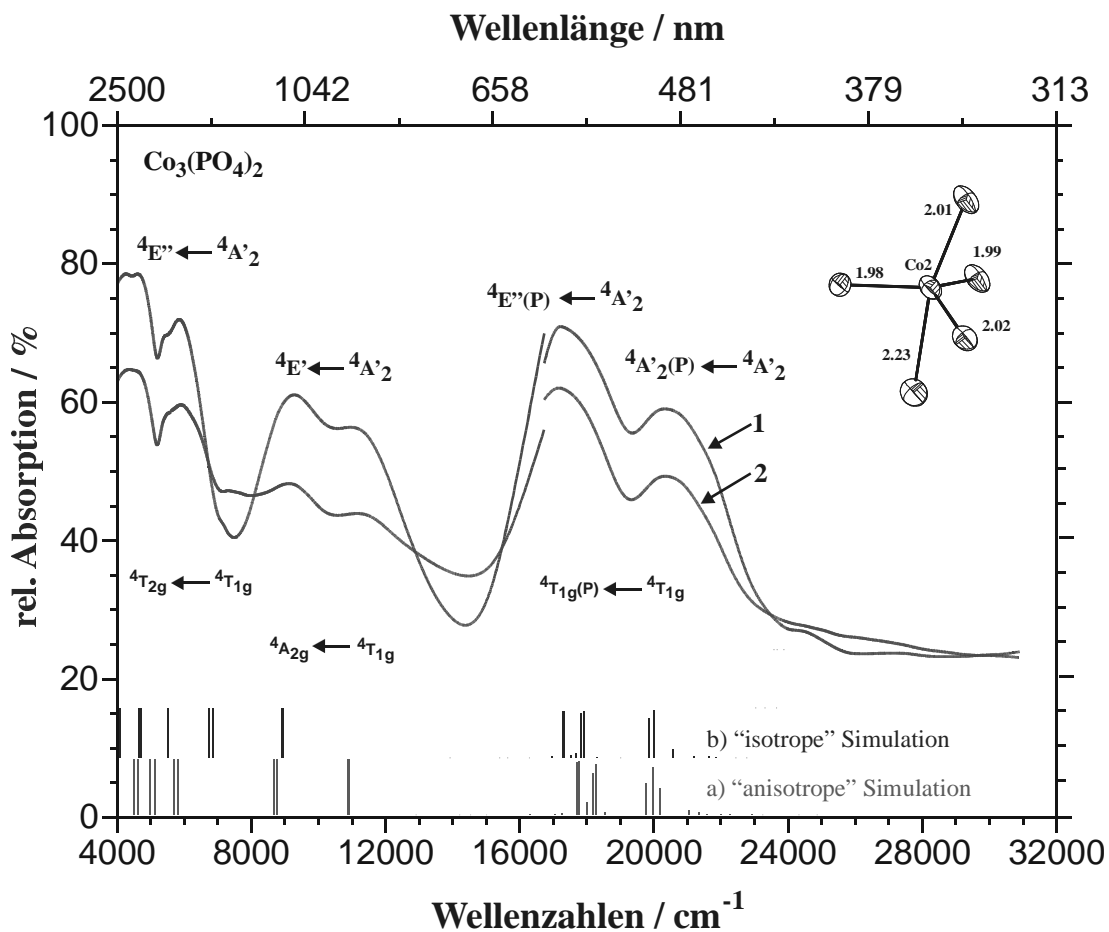


Abb. 12-26 Remissionsspektrum von $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_3$. Messungen am Pulver bei 295 K.

Die Linien am unteren Rand markieren die berechneten Übergänge für $\text{Co}2$ mit den Parametern $B = 851,2 \text{ cm}^{-1}$; $C/B = 3,9$; a) „anisotrope“ Modellrechnung bei $e_{\sigma, \text{max.}} = 3900 \text{ cm}^{-1}$ mit; b) „isotrope“ Modellrechnung bei $e_{\sigma, \text{max.}} = 4300 \text{ cm}^{-1}$ mit $\beta = 0,82$; Termsymbole für D_{3h} und O_h -Symmetrie.

12.15.2 Struktur und Modellrechnungen

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ besitzt zwei kristallographisch unterschiedliche Cobalt-Lagen. $\text{Co}1$ ist durch sechs O^{2-} aus $[\text{PO}_4]$ -Einheiten pseudooktaedrisch koordiniert und weist eine zentrosymmetrische Struktur mit $d(\text{Co}-\text{O}1) = 2,06 \text{ \AA}$, $d(\text{Co}-\text{O}2) = 2,14 \text{ \AA}$ und $d(\text{Co}-\text{O}4) = 2,17 \text{ \AA}$ auf (angenäherte Symmetrie: O_h). $\text{Co}2$ ist in einer $[\text{Co}(2)\text{O}_5]$ -Einheit sowohl angular als auch radial verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert (angenäherte Symmetrie: D_{3h}). Die Bindungslängen im $[\text{Co}(2)\text{O}_5]$ -Polyeder sind stark heterogen und bewegen sich zwischen $1,98 \text{ \AA} \leq d(\text{Co}-\text{O}) \leq 2,23 \text{ \AA}$ (vgl. Abb. 12-27).

Die $[\text{Co}(2)\text{O}_5]$ -Einheiten bilden über eine gemeinsame Kante ($\text{O}3$ und $\text{O}3$) $[\text{Co}(2)_2\text{O}_{10}]$ -Dimere. Die $[\text{Co}(1)\text{O}_6]$ -Oktaeder verknüpfen diese Dimere über zwei Kanten (jeweils $\text{O}1$ und $\text{O}2$) und zwei Ecken (jeweils $\text{O}4$) zu Schichten entlang der bc -Ebene. Mit isolierten $[\text{PO}_4]$ -Einheiten sind die Cobalt-Polyeder über zwei Ecken ($\text{O}4$ bzw. $\text{O}1$) und eine Kante

(O4 und O1) zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft.¹ Neben ihrer kovalenten Bindung zu Phosphor sind alle Sauerstoffatome der $[\text{Co}(1)\text{O}_6]$ - und $[\text{Co}(2)\text{O}_5]$ -Einheit an der Koordinationssphäre eines weiteren Metallzentrums beteiligt und besitzen daher eine Koordinationszahl von drei (vgl. Abb. 12-27).

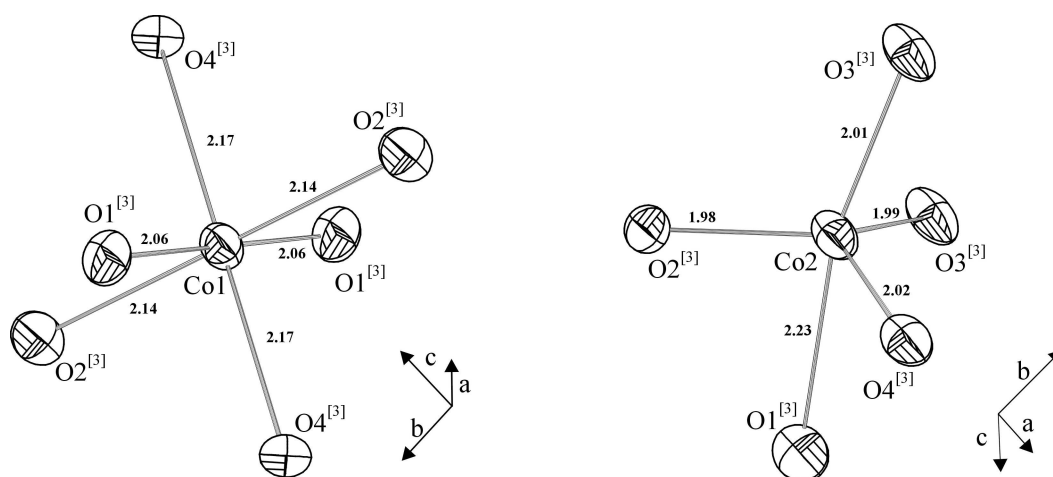


Abb. 12-27 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$. Koordinationspolyeder der zwei kristallographisch unterschiedlichen Co^{2+} . Darstellung der Schwingungsellipsoide (90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Strukturdaten aus [105].

Wie bei $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ und $\text{CaCo}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ wurde auch hier bei der Abstimmung der berechneten d-d-Übergänge mit den beobachteten Banden auf die Berücksichtigung des zentrosymmetrischen Oktaeders $[\text{Co}(1)\text{O}_6]$ verzichtet (*Laporte-Regel*; vgl. Abschnitt 12.7.2).² Setzt man eine Anisotropie der π -Wechselwirkungen voraus, so erhält man eine optimale Anpassung der berechneten an die beobachteten Elektronenübergänge für den $[\text{Co}(2)\text{O}_5]$ -Chromophor bei $e_{\sigma, \max} = 3900 \text{ cm}^{-1}$ mit $\beta = 0,76$ (vgl. Abb. 12-26, a). Die Bandenlagen der drei Hauptübergänge, wie auch die Verbreiterung der ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ -Bande werden durch die Simulation sehr gut wiedergegeben. Sogar die Aufspaltung der Duplett-Zustände ${}^4\text{E}'$ und ${}^4\text{E}''$ aufgrund radialer und angularer Verzerrung des $[\text{Co}(2)\text{O}_5]$ -Polyeders, werden simuliert.

Für die „isotrope“ Simulation erhält man die beste Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum bei $e_{\sigma, \max} = 4300 \text{ cm}^{-1}$ mit $\beta = 0,82$ (vgl. Abb. 12-26, b). Während mit der „anisotropen“ Rechnung alle beobachteten Banden erklärt werden können, berechnet die „isotrope“ Anpassung keinen Übergang bei 10300 cm^{-1} .

¹ Für eine vollständige Strukturbeschreibung vgl. [105].

² Zur Komplettierung der AOM-Betrachtungen befindet sich eine Darstellung der berechneten Übergänge für den zentrosymmetrischen Oktaeder $[\text{Co}(1)\text{O}_6]$ in Abb. 15-9.

12.16 α -Cobalt(II)-diphosphat Co₂P₂O₇

12.16.1 Remissionsspektrum

Das Remissionsspektrum von Co₂P₂O₇ zeigt Absorptionsbanden, die sowohl vom [Co(1)O₆]- als auch vom [Co(2)O₅]-Chromophor stammen („Mischspektrum“). Neben den drei Absorptionsbanden bei 7000 cm⁻¹ (⁴T_{2g}←⁴T_{1g}), 12100 cm⁻¹ (⁴A_{2g}←⁴T_{1g}) und 19500 cm⁻¹ (⁴T_{2g}(P)←⁴T_{1g}), ist eine deutliche Bande bei 4200 cm⁻¹ zu erkennen, die nicht dem [Co(1)O₆]zugeordnet werden kann. Die Bande bei 16000-24000 cm⁻¹ besitzt eine für O_h- bzw. D_{4h}-Symmetrie ungewöhnliche Form, die durch Überlagerung mit d-d-Übergängen aus Co²⁺ im quadratisch-pyramidalen Störfeld zu erklären ist (vgl. Abb. 12-9). Weiterhin ist die Koordinationsgeometrie von [Co(2)O₅] für die Rotverschiebung des Übergangs ⁴A_{2g}←⁴T_{1g} (O_h-Symmetrie) verantwortlich.

Entsprechend der aus Abb. 12-3 (O_h) und Abb. 12-5 (c) (C_{4v}) ersichtlichen Termabfolgen werden die beobachteten Absorptionsbanden den Spaltermen für O_h- und C_{4v}-Symmetrie zugeordnet (vgl. Tabelle 12-10). Die Zuordnung der Terme erfolgte mit Hilfe der CAMMAG-Rechnung entsprechend ihrem Entartungsgrad nach energetischer Abfolge.

Die farbbestimmende Absorptionsbande von Co₂P₂O₇ liegt bei 660-420 nm. Das Pulver zeigt eine blau-violette Farbe.

Tabelle 12-10 Co₂P₂O₇. Aufspaltung der Atomterme der d⁷-Konfiguration in Störfeldern unterschiedlicher Symmetrie (K_h, O_h, und C_{4v}). Zuordnung der Banden des Remissionsspektrums von Co₂P₂O₇.

K _h	O _h (Co1)	Bandenlage/cm ⁻¹ (Multiplizität)		C _{4v} (Co2)	Bandenlage/cm ⁻¹ (Multiplizität)	
		beobachtet	berechnet ^{a)}		beobachtet	berechnet ^{a)}
⁴ P	⁴ T _{1g}	19500	18796-19910 (12)	⁴ A ₂	21500	20441-21470 (4)
				⁴ E ^{b)}	17300 ^{b)}	17711-19882 (8) ^{b)}
				⁴ B ₁	12100	11807-11828 (4)
⁴ F	⁴ A _{2g}	12100	12835-12841 (4)	⁴ E ^{b)}	7000 ^{b)}	5881-8539 (8) ^{b)}
	⁴ T _{2g}	7000	5647-7516 (12)	⁴ B ₂	4300	3860-3952 (4)
	⁴ T _{1g}		<4000 (12) ^{b)}	⁴ A ₂ + ⁴ E		<4000 (12) ^{c)}

a) „anisotrope“ Simulation

b) durch Symmetrierniedrigung im [Co(2)O₅]-Polyeder sind die ⁴E-Zustände aufgespalten

c) elektronischer Grundzustand

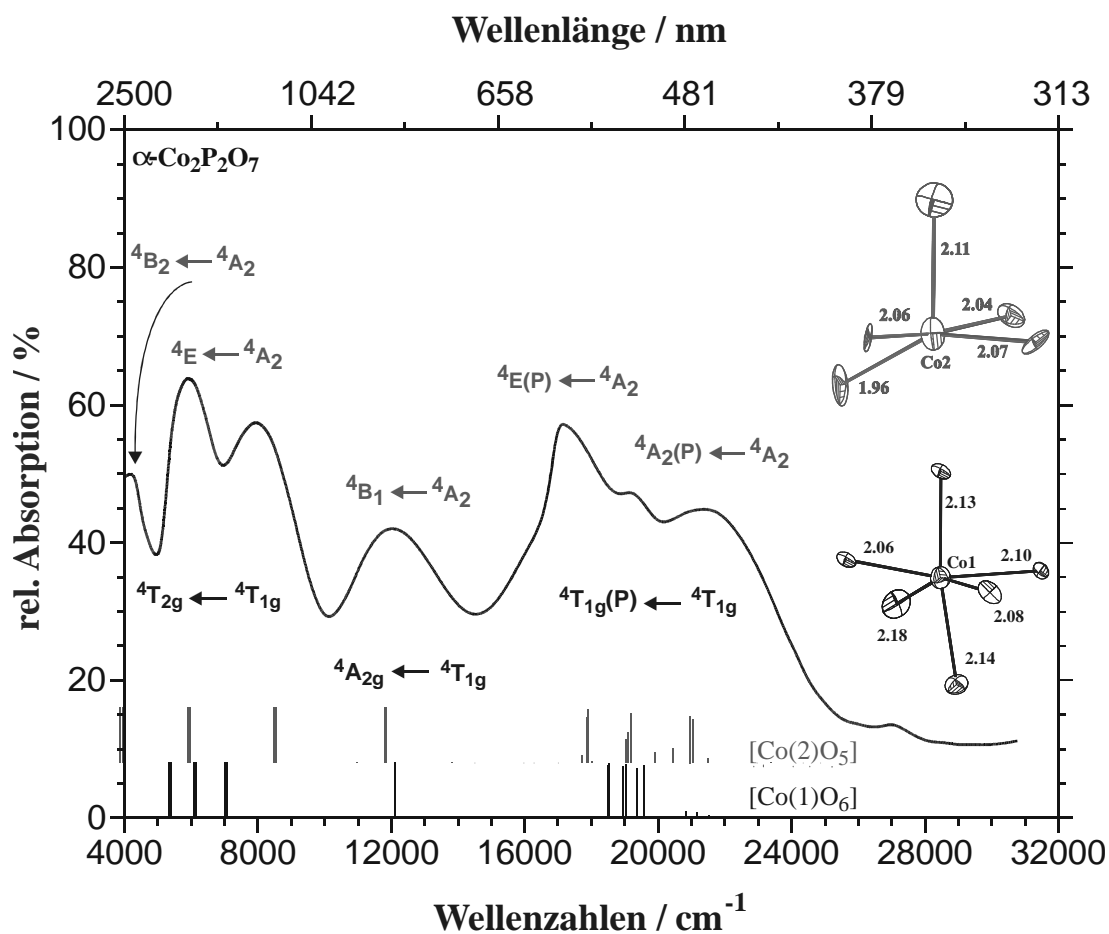


Abb. 12-28 Remissionsspektrum von $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Messung am Pulver bei 295 K.

Die Linien am unteren Rand markieren die berechneten Übergänge mit den Parametern $B = 918,4 \text{ cm}^{-1}$; $C/B = 3,9$; $\zeta = 422,3 \text{ cm}^{-1}$ mit $\beta = 0,82$. $[\text{Co}(1)\text{O}_6]$: „anisotrope“ Modellrechnung für Co1 bei $e_{\sigma,\text{max.}} = 3100 \text{ cm}^{-1}$; $[\text{Co}(2)\text{O}_5]$: „anisotrope“ Modellrechnung für Co2 bei $e_{\sigma,\text{max.}} = 4100 \text{ cm}^{-1}$; Termsymbole für O_h - (Co1) und C_{4v} (Co2)-Symmetrie.

12.16.2 Struktur und Modellrechnungen

$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ besitzt zwei kristallographisch unabhängige Cobalt-Lagen. Co(1) ist durch sechs terminale O^{2-} aus $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Einheiten oktaedrisch koordiniert mit stark angularer (z.B. $\angle(\text{O7-Co}(2)\text{-O3}) = 158,2^\circ$; $\angle(\text{O4-Co}(1)\text{-O4}) = 77,0^\circ$) und radialer Verzerrung ($2,06 \text{ \AA} \leq d(\text{Co}(1)\text{-O}) \leq 2,18 \text{ \AA}$). Co(2) ist von fünf O^{2-} quadratisch-pyramidal umgeben. O2, O3, O5 und O6 bilden die quadratische Basisfläche, wobei O5 aus dieser Ebene stark ausgedreht ist ($\angle(\text{O7-Co}(2)\text{-O5}) = 115,0^\circ$) (Abb. 12-29).

Die $[\text{Co}(1)\text{O}_6]$ -Oktaeder sind über eine gemeinsame Kante (O4 und O4) zu Dimeren verknüpft. Vier $[\text{Co}(2)\text{O}_5]$ -Einheiten sind an den $[\text{Co}(1)_2\text{O}_{10}]$ -Einheiten über die Kanten O2-O3 und O6-O7 koordiniert und bilden mit ihnen zusammen entlang der b-Achse Metallpolyeder-Schichten, welche über Diphosphatgruppen zu einem dreidimensionalen

Netzwerk verknüpft sind.¹

Mit Ausnahme von O5 (CN = 2) sind alle Sauerstoffatome der $[\text{Co}(1)\text{O}_6]$ - und $[\text{Co}(2)\text{O}_5]$ -Einheit neben ihrer kovalenten Bindung zu Phosphor an der Koordinationssphäre eines weiteren Metallzentrums beteiligt und besitzen daher eine Koordinationszahl von drei.

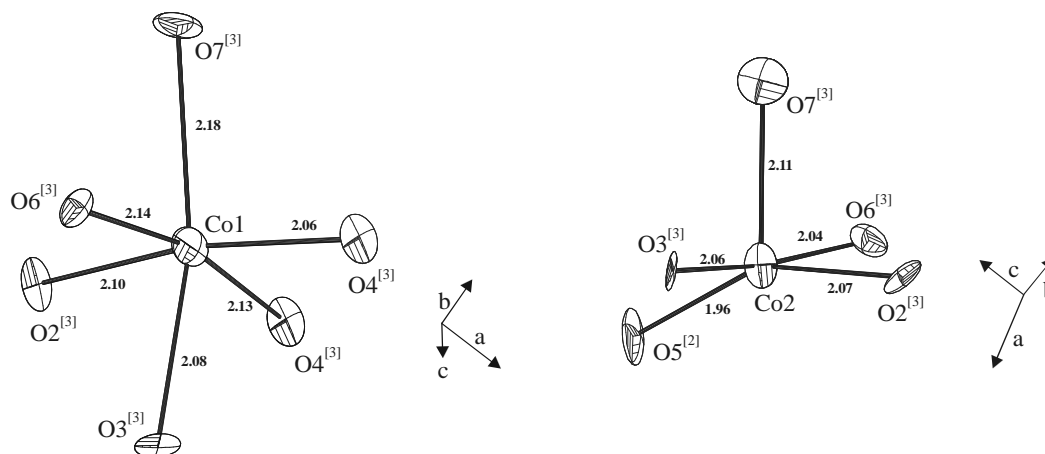


Abb. 12-29 $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Koordinationspolyeder der zwei kristallographisch unterschiedlichen Co^{2+} . Darstellung der Schwingungsellipsoide (90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Strukturdaten aus [106].

Setzt man eine Anisotropie der π -Wechselwirkungen voraus, so erhält man eine optimale Anpassung der berechneten an die beobachteten Elektronenübergänge mit $\beta = 0,82$ für $[\text{Co}(1)\text{O}_6]$ bei $e_{\sigma,\text{max}} = 3100\text{cm}^{-1}$ und für $[\text{Co}(2)\text{O}_5]$ bei $e_{\sigma,\text{max}} = 3100\text{cm}^{-1}$ (vgl. Abb. 12-28). Sowohl Lage, als auch Breite der einzelnen Absorptionsbanden werden durch die Simulationen sehr gut wiedergegeben. Sogar die Aufspaltung der beiden Duplett-Zustände (${}^4\text{E}$) aufgrund radialer und angularer Verzerrung des $[\text{Co}(2)\text{O}_5]$ -Polyeders werden gut simuliert. Für die „isotrope“ Simulation erhält man bei gleichem Wert für β die beste Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum bei $e_{\sigma,\text{max}} = 3800\text{cm}^{-1}$ (Co1) bzw. $e_{\sigma,\text{max}} = 5400\text{cm}^{-1}$ (Co2). Die berechneten Übergänge für die „isotrope“ Simulation sind nicht in Abb. 12-28 aufgenommen, aber in Abb. 15-10 der „anisotropen“ Simulation gegenübergestellt. Während mit der „anisotropen“ Rechnung alle beobachteten Banden erklärt werden können, berechnet die „isotrope“ Anpassung keinen Übergang bei 4300cm^{-1} .

¹ Für eine vollständige Strukturbeschreibung vgl. [106].

12.17 Strontium-dicobalt(II)-orthophosphat SrCo₂(PO₄)₂

12.17.1 Remissionsspektrum

Auch im Falle von SrCo₂(PO₄)₂ zeigt das Spektrum Absorptionsbanden, die sowohl vom [Co(1)O₅] als auch vom [Co(2)O₄] stammen („Mischspektrum“). Die drei Banden bei 4500 cm⁻¹ (⁴T₂←⁴A₂), 12100 cm⁻¹ (⁴T₁←⁴A₂) und 18400 cm⁻¹ (⁴T₁(P)←⁴A₂) sind dem tetraedrisch koordiniertem [Co(2)O₄]-Chromophor zuzuordnen (T_d-Symmetrie), welches ein im Vergleich zur O_h-Symmetrie invertiertes Aufspaltungsmuster zeigt (vgl. Abschnitt 12.3). Die Überlagerung mit d-d-Übergängen aus dem [Co(1)O₅]-Polyeder führt zur Verbreiterung und Strukturierung dieser Banden. Die zusätzlichen Maxima können dem Co1 in seiner trigonal-bipyramidalen Koordination zugeordnet werden (vgl. Abb. 12-30). Entsprechend der aus Abb. 12-5 (b) (D_{3h}) ersichtlichen Termabfolge werden die beobachteten Absorptionsbanden den Spalttermen für D_{3h}-Symmetrie zugeordnet. Tabelle 12-11 sind die beobachteten und berechneten Banden für Co1 und Co2 zusammengefasst. Die Zuordnung der Terme erfolgte mit Hilfe der CAMMAG-Rechnung entsprechend ihrem Entartungsgrad nach energetischer Abfolge.

Die Koordinationsgeometrien von Co1 (D_{3h}) und Co2 (T_d) führen zu einer sehr starken Rotverschiebung des gesamten Spektrums. Die farbbestimmende Absorptionsbande von SrCo₂(PO₄)₂ liegt bei 710-440 nm. Das Pulver zeigt eine sehr brillante, dunkelblaue Farbe.

Tabelle 12-11 SrCo₂(PO₄)₂. Aufspaltung der Atomterme der d⁷-Konfiguration in Störfeldern unterschiedlicher Symmetrie (K_h, D_{3h} (Co1), T_d (Co2)). Zuordnung der Banden des Remissionsspektrums von SrCo₂(PO₄)₂.

K _h	D _{3h} (Co1)	Bandenlage/cm ⁻¹ (Multiplizität)		T _d (Co2)	Bandenlage/cm ⁻¹ (Multiplizität)	
		beobachtet	berechnet ^{a)}		beobachtet	berechnet ^{a)}
⁴ P	⁴ A ₂ ' ^{b)}	21200	21689-22388 (8)	⁴ T ₁ (P)	18400	18513-19804 (12)
	⁴ E'' ^{b)}	16900	16374-17488 (8)			
⁴ F	⁴ E'	8100	7218-9640 (8)	⁴ T ₁	7500	7365-9141 (12)
	⁴ E''	6500	5187-6073 (8)			
	⁴ A ₁ ', ⁴ A ₂ ''	4300	2668-4056 (8) ^{c)}	⁴ T ₂	4500	3879-5272 (12)
	⁴ A ₂ '	<3000	(4) ^{d)}			

a) „anisotrope“ Simulation

b) im Vergleich zu dem in Abb. 12-5 (b) (D_{3h}-Symmetrie) dargestellten Aufspaltungsmuster sind die ⁴P-Spalterme invertiert

c) eine genaue Zuordnung ist nicht möglich

d) elektronischer Grundzustand

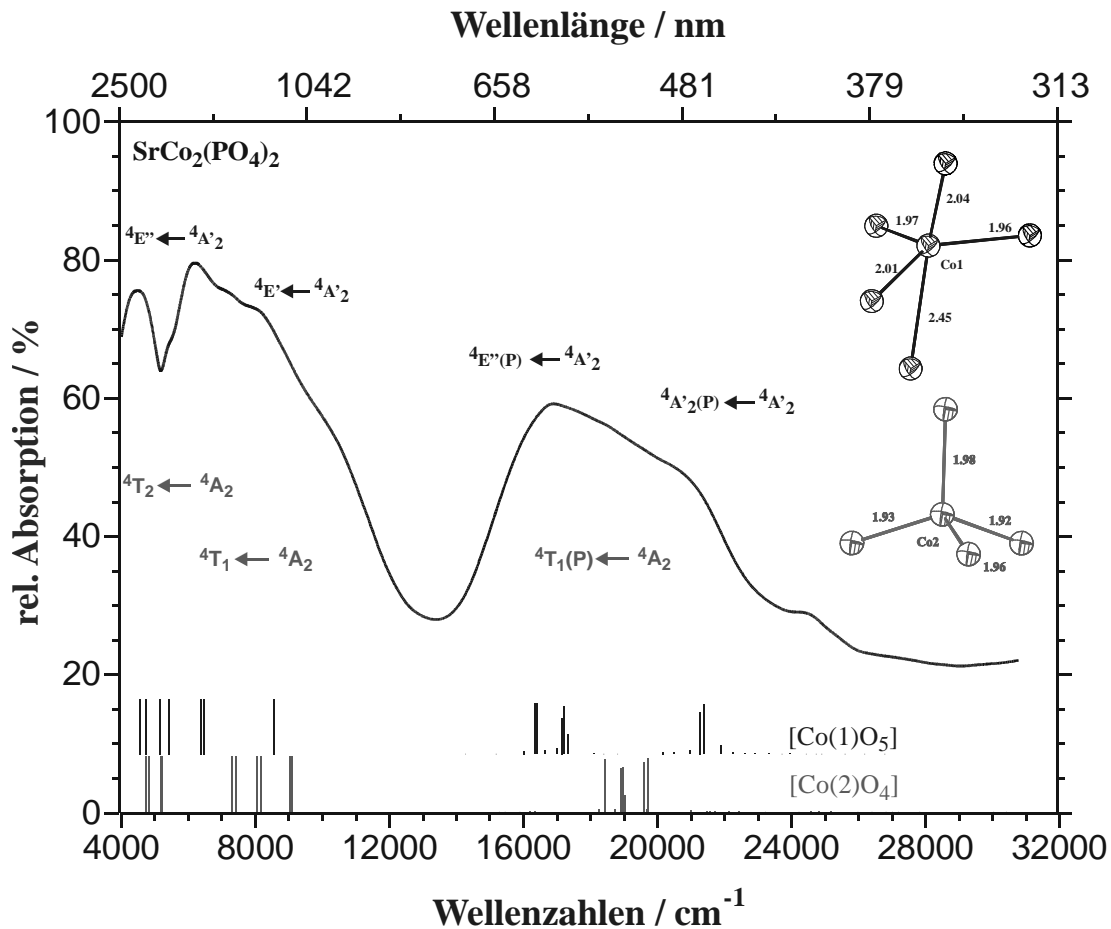


Abb. 12-30 Remissionsspektrum von $\text{SrCo}_2(\text{PO}_4)_2$. Messung am Pulver bei 295 K.

Die Linien am unteren Rand markieren die berechneten Übergänge mit den Parametern $B = 873,6 \text{ cm}^{-1}$; $C/B = 3,9$; $\zeta = 401,7 \text{ cm}^{-1}$ mit $\beta = 0,78$. $[\text{Co}(1)\text{O}_5]$: „anisotrope“ Rechnung für Co1 bei $e_{\sigma, \text{max.}} = 4400 \text{ cm}^{-1}$; $[\text{Co}(2)\text{O}_4]$: „anisotrope“ Rechnung für Co2 bei $e_{\sigma, \text{max.}} = 4600 \text{ cm}^{-1}$; Termsymbole für T_d - und D_{3h} -Symmetrie.

Zur Bestimmung der Ligandenfeldstabilisierungsenergie nach dem „Zwei-Parameter“-Modell wird das charakteristische Energieverhältnis der Übergänge ${}^4T_1 \leftarrow {}^4A_2$ (7500 cm^{-1}) und ${}^4T_2 \leftarrow {}^4A_2$ (4500 cm^{-1}) zugrundegelegt. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe des *Tanabe-Sugano*-Diagramms für eine d^3 -Elektronenkonfiguration ($t_{2g}^3 e_g^0$) [160], die dem elektronischen Zustand eines d^7 -Systems in tetraedrischer Koordination entspricht ($e^4 t_2^3$). Mit $\beta = 467 \text{ cm}^{-1}$ erhält man eine Ligandenfeldaufspaltung $\Delta_T = 4587 \text{ cm}^{-1}$.

12.17.2 Struktur und Modellrechnungen

$\text{SrCo}_2(\text{PO}_4)_2$ besitzt zwei kristallographisch unabhängige Cobalt-Lagen. Co(1) ist durch fünf O^{2-} stark radial verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert ($1,96 \text{ \AA} \leq d(\text{Co}(1)\text{-O}) \leq 2,45 \text{ \AA}$). Co(2) ist von vier O^{2-} nahezu regulär tetraedrisch umgeben. (vgl. Abb. 12-31). $[\text{Co}(1)\text{O}_5]$ -Einheiten bilden über Kantenverknüpfung (O4, O4)

$[\text{Co}(1)_2\text{O}_{10}]$ -Dimere, die mit je zwei $[\text{Co}(2)\text{O}_4]$ -Tetraedern über O5 eckenverknüpft sind. Diese isolierten Polyeder-Baugruppen sind entlang der a-Achse gestapelt und mit $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern zu Schichten parallel zur ab-Ebene verknüpft. Durch Koordination mit $[\text{SrO}_8]$ -Polyedern zwischen diesen Schichten entsteht ein dreidimensionales Netzwerk.¹

Mit Ausnahme von O7, welches neben der Koordination von Co1 und P1 zusätzlich noch an der Koordination von zwei Sr^{2+} beteiligt ist (CN = 4), sind die übrigen Sauerstoffatome der $[\text{Co}(1)\text{O}_5]$ - und $[\text{Co}(2)\text{O}_4]$ -Einheit neben ihrer kovalenten Bindung zu Phosphor an der Koordinationssphäre eines weiteren Metallzentrums beteiligt und besitzen daher eine Koordinationszahl von drei.

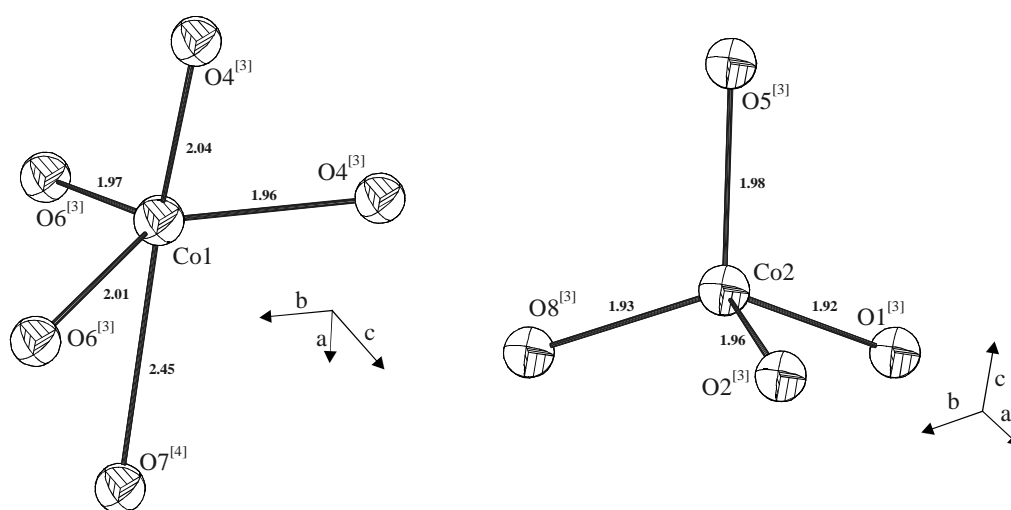


Abb. 12-31 $\text{SrCo}_2\text{P}(\text{PO}_7)_2$. Koordinationspolyeder der zwei kristallographisch unterschiedlichen Co^{2+} . Darstellung der Schwingungsellipsoide (90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Strukturdaten aus [52]

Unter Berücksichtigung anisotroper π -Wechselwirkungen liefern CAMMAG-Rechnungen mit $\beta = 0,78$ für $[\text{Co}(1)\text{O}_5]$ bei $e_{\sigma,\text{max}} = 4400\text{cm}^{-1}$ und für $[\text{Co}(2)\text{O}_4]$ bei $e_{\sigma,\text{max}} = 4600\text{cm}^{-1}$ optimale Anpassung der berechneten an die beobachteten Elektronenübergänge (vgl. Abb. 12-30). Für die „isotrope“ Simulation erhält man bei gleichem Wert für β die beste Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum bei $e_{\sigma,\text{max}} = 4800\text{cm}^{-1}$ (Co1) bzw. $e_{\sigma,\text{max}} = 5000\text{cm}^{-1}$ (Co2). Die berechneten Übergänge für die „isotrope“ Simulation sind nicht in Abb. 12-30 aufgenommen, aber in Abb. 15-11 der „anisotropen“ Simulation gegenübergestellt.

Nach Gl. 12.2 errechnet sich aus der „anisotropen“ Simulation eine Ligandenfeldstabilisierung von $\Delta_{\text{T}} = 3856\text{cm}^{-1}$, mit „isotroper“ Modellrechnung erhält man $\Delta_{\text{T}} = 4191\text{cm}^{-1}$ (vgl. Tabelle 12-12).

¹ Für eine vollständige Strukturbeschreibung vgl. [52].

12.18 Diskussion der Ergebnisse und Ausblick

[CoO₆] (O_h-Symmetrie). Während die Remissionsspektren von $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (Abb. 12-9) und $\text{CaCo}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (Abb. 12-14) ein annähernd gleiches Aufspaltungsmuster zeigen, ist beim CaCoP_2O_7 im ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}$ -Übergang ein deutlicher Einschnitt zu erkennen (Abb. 12-12). Bei $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ und CaCoP_2O_7 kommt die leicht verzerrt-oktaedrische Koordination des Co^{2+} durch die Bandenverbreiterung und andeuteten Strukturierung des ${}^4\text{T}_{2g}(\text{P})$ -Übergangs zum Ausdruck. Die Aufspaltung des ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ -Terms in CaCoP_2O_7 könnte durch niedersymmetrische Komponenten im Ligandenfeld verursacht werden. Zwar bewirkt eine durch tetragonale Verzerrung hervorgerufene Aufhebung der Entartung beim ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ -Term generell eine größere Aufspaltung als beim ${}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$ -Term [176], gegen eine Betrachtung des CaCoP_2O_7 -Spektrums nach D_{4h} -Symmetrie spricht jedoch der nicht einmal andeutungsweise aufgespaltene ${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}$ -Übergang.

Die ungewöhnliche Form des ${}^4\text{T}_{2g}(\text{P})$ -Terms kann aber auch in der Überlagerung von spin-erlaubten und spinverbotenen Übergängen begründet sein. Solche Wechselwirkungen bewirken in der Regel einen Einschnitt in der Bandenform („*intensity stealing*“ [160]).

[CoO₆] (D_{4h}-Symmetrie). In Kombination mit der radialen Verzerrung bewirkt die Stauchung des [CoO₆]-Oktaeders im $\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (Abb. 12-16) und $\beta\text{-CoSO}_4$ (Abb. 12-18) eine stärkere Wechselwirkung der Liganden mit dem Zentralteilchen entlang der z-Achse, welche zu einer Aufspaltung der Zustände bei gleichzeitiger Rotverschiebung der Banden gegenüber dem $[\text{Co}_{\text{aq}}]^{2+}$ -Komplex führt. Die Aufspaltung des ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ -Zustandes ist wie erwartet deutlich größer als die des ${}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$ -Zustandes.

Wie im Spektrum von LiCoPO_4 (Abb. 12-20) zu erkennen, kann die Entartung der Triplett-Zustände auch durch eine starke angulare Verzerrung aufgehoben werden. Die Effekte der radialen und angularen Verzerrung überlagern sich beim LiCoPO_4 und bewirken eine invertierte energetische Lage der ${}^4\text{T}$ -Spaltermen. Für diese Verbindung liefert die Simulation unter Berücksichtigung der π -Anisotropie eine weniger gute Übereinstimmung mit den beobachteten d-d-Übergängen. Eine Zuordnung der Terme für D_{4h} -Symmetrie ist nur mit der „isotropen“ Simulation möglich (vgl. Tabelle 12-6).

[CoO₅] (C_{4v}-Symmetrie). Die Koordinationsgeometrie von SrCoP_2O_7 (Abb. 12-22) und BaCoP_2O_7 (Abb. 12-25) spiegelt sich in dem beobachteten Aufspaltungsmuster der Elektronenspektren wider. Wegen fehlender Zentrosymmetrie ist die Bande des ${}^4\text{A}_{2g}$ -Übergangs (O_h-Symm.) im Vergleich zur oktaedrischen Koordination wesentlich intensiver. Die Spektren von fünffach koordiniertem Cobalt sind gegenüber den [CoO₆]-Spektren aufgrund des schwächeren Ligandenfeldes um ca. 1500 cm^{-1} rotverschoben.

Für SrCoP_2O_7 , welches ausgeprägten Dichroismus zeigt, konnte durch polarisierte Einkristallspektren eine bessere Auflösung in der Aufspaltung des ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ -Terms erzielt werden. Bei $\text{BaCo}_2\text{P}_2\text{O}_7$ konnte allerdings die mit CAMMAG-Simulation erhaltene Aufspaltung des ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ -Terms (O_h-Symm.) durch die Aufhebung der Entartung des Duplett-Spalterms (${}^4\text{E}$) nicht den beobachteten Banden zugeordnet werden (vgl. Tabelle 12-8).

[CoO₅] (D_{3h}-Symmetrie). Das Elektronenspektrum von $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ (Abb. 12-26) unterscheidet sich wesentlich von den Spektren von SrCoP_2O_7 und BaCoP_2O_7 und zeigt ein Aufspaltungsmuster für D_{3h}-Symmetrie. An den Remissionsspektren zweier Pulver von Cobalt(II)-orthophosphat wird ersichtlich, wie stark der farbliche Eindruck einer Substanz von seinem Kristallisationsgrad abhängt. Obwohl beide Proben im identischen Wellenlängenbereich absorbieren, zeigen sie doch stark unterschiedliche Farben (dunkelviolett bzw. grau-violett; vgl. Abschnitt 12.15.1). Während unter Berücksichtigung der π -Anisotropie alle beobachteten Übergänge sehr gut wiedergegeben werden können, gelingt mit der „isotropen“ Modellrechnung keine Anpassung, die alle Banden im Spektrum von $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ erklärt.

[CoO₆]/[CoO₅]. In $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ liegen nebeneinander [CoO₆]- und [CoO₅]-Einheiten vor. Während Co(1) oktaedrisch koordiniert vorliegt, kann man die 5er-Koordination durch C_{4v} annähern. Das Spektrum von $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Abb. 12-28) wird durch das [Co(2)O₅]-Chromophor dominiert und ist um ca. 1000 cm⁻¹ rotverschoben. Alle beobachteten Banden lassen sich durch eine CAMMAG-Simulation, die nur Co(2) berücksichtigt, erklären. An der Peakform der Triplett-Banden (O_h-Sym.) wird jedoch deutlich, dass das [Co(2)O₅]-Spektrum von Übergängen aus dem [Co(1)O₆]-Chromophor überlagert wird.

[CoO₅]/[CoO₄]. Auch beim $\text{SrCo}_2(\text{PO}_4)_2$ (Abb. 12-30) liegen zwei unterschiedlich koordinierte Co²⁺ nebeneinander vor, deren d-d-Übergänge sich im Spektrum überlagern. Während die Koordination von [Co(1)O₅] durch D_{3h} angenähert werden kann, weist die [Co(2)O₄]-Einheit eine nahezu regulär tetraedrische Umgebung auf (T_d-Symmetrie) und zeigt ein zur O_h-Symmetrie invertiertes Aufspaltungsmuster in den ⁴F-Spaltermen mit einer Termabfolge ⁴A₂ < ⁴T₂ < ⁴T₁ < ⁴T₁(P) (vgl. Abschnitt 12.3). CAMMAG-Rechnungen, die für die berechneten d-d-Übergänge von Co(1) und Co(2) ein sehr verschiedenes Aufspaltungsmuster berechnen, zeigen deutlich, dass O7, trotz seines großen Bindungsabstandes ($d(\text{Co1-O7}) = 2,45 \text{ \AA}$), mit zur Koordinationsphäre von Co(1) gezählt werden muss.

Während Pulver der Co(II)-Phosphate mit nahezu regulär-oktaedrisch koordiniertem Co²⁺ rosa sind, gewinnt die Absorption orange-gelber Komponenten des sichtbaren Lichts bei Symmetrierniedrigung des [CoO₆]-Chromophors und besonders beim Übergang zu 5-fach- oder sogar 4-fach-koordiniertem Cobalt immer mehr an Bedeutung. Die Spektren eines [CoO₅]- bzw. [CoO₄]-Chromophors sind aufgrund des schwächeren Ligandenfeldes um ca. 1500 cm⁻¹ rotverschoben und es findet ein Farbwechsel von rosa nach rot- bis blauviolett statt. Eine genaue Korrelation zwischen der Lage der Absorptionsbande des ⁴T_{1g}(P) ← ⁴T_{1g}-Übergangs (für O_h-Symm.) und der Farbe von Pulvern der Cobalt(II)-phosphate ist allerdings nicht möglich, da zum farblichen Eindruck sowohl die Form, Breite und Intensität der Banden im sichtbaren Bereich, als auch der Kristallisationsgrad und die Korngröße der Pulver beitragen (vgl. $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, s.o.). Zur systematischen

Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Struktur und Farbe scheinen die Aufnahmen von Einkristallspektren unumgänglich.

Tabelle 12-12 Berechnete Ligandenfeldstärkeparameter 10Dq

Verbindung	Chromophor	Tanabe-Sugano ^{a)}		AOM,aniso ^{b)}		AOM,iso ^{c)}	
		10Dq/cm ⁻¹	B /cm ⁻¹	10Dq/cm ⁻¹	B (β)/cm ⁻¹	10Dq/cm ⁻¹	B (β)/cm ⁻¹
Co ₂ P ₄ O ₁₂	[Co(1)O ₆]	7300	913	7152	918 (0,82)	7344	918 (0,82)
CaCoP ₂ O ₇	[Co(1)O ₆]	6913	875	7066	918 (0,82)	7078	918 (0,82)
CaCo ₃ (P ₂ O ₇) ₂	[Co(1)O ₆]	7455	868	7627	874 (0,78)	7547	874 (0,78)
Co ₂ Si(P ₂ O ₇) ₂	[Co(1)O ₆]	7446	866	7405	918 (0,82)	6764	918 (0,82)
CoSO ₄	[Co(1)O ₆]	7300	885	7358	874 (0,78)	7446	874 (0,78)
LiCoPO ₄	[Co(1)O ₆]	7000	875	7713	851 (0,76)	7627	874 (0,78)
SrCoP ₂ O ₇	[Co(1)O ₅]	–	–	7157	918 (0,82)	7263	918 (0,82)
BaCoP ₂ O ₇	[Co(1)O ₅]	–	–	6683	918 (0,82)	6766	918 (0,82)
Co ₃ (PO ₄) ₂	[Co(2)O ₅]			7070	851 (0,82)	6836	918 (0,82)
Co ₂ P ₂ O ₇	[Co(1)O ₆]	7000	933	6824	918 (0,82)	6926	918 (0,82)
	[Co(2)O ₅]	–	–	7360	918 (0,82)	7385	918 (0,82)
SrCo ₂ (PO ₄) ₂	[Co(1)O ₅]	–	–	6516	874 (0,78)	6432	918 (0,82)
	[Co(2)O ₄]	4587 ^{e)}	467	4191 ^{e)}	874 (0,78)	3856 ^{e)}	918 (0,82)

a) graphische Auswertung mit dem TANABE-SUGANO-Diagramm

b) Auswertung auf Grundlage der AOM-Simulationen; „anisotrope“ Rechnung

d) Auswertung auf Grundlage der AOM-Simulationen; „isotrope“ Rechnung

e) Ligandenfeldaufspaltung für T_d-Symmetrie Δ_T

Die aus den CAMMAG-Rechnungen für jeden Sauerstoff erhaltenen Wechselwirkungsenergien e_{σ} , $e_{\pi,x}$ und $e_{\pi,y}$ wurden auf die klassischen Ligandenfeldparameter 10Dq und B zurückgerechnet und in Tabelle 12-12 denen der graphischen Auswertung mit Hilfe von *Tanabe-Sugano*-Diagrammen gegenübergestellt. Für die einzelnen Verbindungen sind die 10Dq-Werte aus der klassischen graphischen Auswertung mit denen aus der Reduzierung der e_{σ} - und e_{π} -Parameter aus CAMMAG-Rechnungen vergleichbar.

Obwohl sich alle bestimmten Ligandenfeldstabilisierungsenergien auf oktaedrische Koordination beziehen, liefert diese klassische „Zwei-Parameter“-Auswertung eine sehr starke

Streuung der 10Dq-Werte, unabhängig davon, ob die graphische Auswertung, die „isotrope“ oder die „anisotrope“ Rechnung für die Bestimmung von 10Dq herangezogen wird (ca. $6400 \text{ cm}^{-1} \leq 10Dq \leq 7700 \text{ cm}^{-1}$). Da alle Sauerstoffliganden der [CoO_n]-Chromophore, mit Ausnahme vom CoSO₄, aus Phosphatgruppen stammen, ist diese große Streuung in den 10Dq-Werten chemisch nicht nachvollziehbar.

Erst durch die Ligandenfeldbetrachtungen im Rahmen des „*Angular-Overlap*“-Modell, die eine Differenzierung in den σ - und π -Wechselwirkungen und so eine variable Behandlung der e_{σ} - und e_{π} -Parameter mit der Berücksichtigung der realen Koordinationsgeometrie und π -Anisotropie zulässt, werden vergleichbare und damit chemisch plausible Anpassungsparameter erhalten (vgl. Tabelle 12-13).

Die im Spektrum beobachtete Aufspaltung der Terme wird verursacht durch die jeweilige Geometrie des Koordinationspolyeders, die Anisotropie in der π -Wechselwirkung und die Spin-Bahn-Kopplung. Die im Rahmen der AOM durchgeführten Berechnungen zeigen eine sehr gute Korrelation zwischen der Geometrie der Chromophore [CoO_n] (radiale und angulare Verzerrung der ersten Koordinationssphäre) und den beobachteten Elektronenspektren mit nur einem Anpassungsparameter $e_{\sigma, \text{max}}$ zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Co²⁺ und O²⁻. Mit den von GLAUM [102], MAAB [177] untersuchten und im Rahmen dieser Arbeit behandelten Verbindungen der 3d-Übergangsmetall-Phosphate und -Sulfate, kann gezeigt werden, dass das AOM für Verbindungen mit niedersymmetrischen Koordinationspolyedern ein sehr gutes Modell darstellt.

Eine kritische Sichtung der für die Anpassungen erhaltenen maximalen σ -Wechselwirkungsenergien $e_{\sigma, \text{max}}$, die zur besseren Vergleichbarkeit auf einen mittleren (Co-O)-Abstand von 2,00 Å normierten ($e_{\sigma, \text{norm}}$) wurden, zeigt aber, dass sich die aus „isotropen“ Modellrechnungen erhaltenen $e_{\sigma, \text{norm}}$ -Parameter zwar für die jeweilige Cobalt(II)-oxoverbindung eine Anpassung erlauben, aber zu unterschiedlich sind, um sie auf andere Verbindungen übertragen und Vorhersagen bezüglich der erwarteten d-d-Übergänge und deren Farbe treffen zu können ($4128 \text{ cm}^{-1} \leq e_{\sigma, \text{norm}} \leq 5084 \text{ cm}^{-1}$; vgl. Tabelle 12-13).

Bei Berücksichtigung anisotroper π -Wechselwirkungen werden bei einigen der besprochenen Verbindungen zwar einzelne Aufspaltungen in den Spektren etwas schlechter wiedergegeben, aber man erhält damit $e_{\sigma, \text{norm}}$ -Werte für die verschiedenen Verbindungen, die untereinander wesentlich besser vergleichbar sind ($3417 \text{ cm}^{-1} \leq e_{\sigma, \text{norm}} \leq 3998 \text{ cm}^{-1}$; vgl. Tabelle 12-13). Aus den normierten e_{σ} -Werten der untersuchten Co(II)-Verbindungen¹ wird eine mittlere Energie für die σ -Wechselwirkung in [CoO_x]-Chromophoren von 3780 cm^{-1} bestimmt.

¹ Da es Unsicherheiten bezüglich der Kristallstrukturen von Ca₂P₂O₇ und BaCoP₂O₇ gibt (vgl. Abschnitt 12.8 bzw. 12.14), wurden die normierten Wechselwirkungsenergien bei der Ermittlung dieses Parameters nicht berücksichtigt.

Tabelle 12-13 Gegenüberstellung der e_σ -Werte aus isotropen und anisotropen CAMMAG-Rechnungen

Verbindung	Chromophor	Bindungs- länge $d_{\text{min.}} / \text{Å}$	anisotrope Rechnung		isotrope Rechnung	
			$e_{\sigma, \text{max.}} / \text{cm}^{-1}$	$e_{\sigma, \text{norm.}} / \text{cm}^{-1}$	$e_{\sigma, \text{max.}} / \text{cm}^{-1}$	$e_{\sigma, \text{norm.}} / \text{cm}^{-1}$
$\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$[\text{Co}(1)\text{O}_6]$	2,015	3800	3947	4500	4659
CaCoP_2O_7	$[\text{Co}(1)\text{O}_6]$	2,126	3000	4110	4100	5565
$\text{CaCo}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	$[\text{Co}(1)\text{O}_6]$	2,068	3300 ^{a)}	3901 ^{a)}	4200 ^{a)}	4965 ^{a)}
$\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	$[\text{Co}(1)\text{O}_6]$	1,983	4000	3833	4650	4456
CoSO_4	$[\text{Co}(1)\text{O}_6]$	2,016	3700 ^{a)}	3850 ^{a)}	4600 ^{a)}	4787 ^{a)}
LiCoPO_4	$[\text{Co}(1)\text{O}_6]$	2,053	3000 ^{b)}	3417 ^{b)}	4450 ^{a)}	5072 ^{a)}
SrCoP_2O_7	$[\text{Co}(1)\text{O}_5]$	1,991	4100	3998	5200	5084
BaCoP_2O_7	$[\text{Co}(1)\text{O}_5]$	1,997	3300	3275	4600	4566
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	$[\text{Co}(2)\text{O}_5]$	1,977	3900 ^{b)}	3681 ^{b)}	4300	4058
$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$[\text{Co}(1)\text{O}_6]$	2,059	3100	3584	3800	4459
	$[\text{Co}(2)\text{O}_5]$	1,955	4100	3659	5400	4967
$\text{SrCo}_2(\text{PO}_4)_2$	$[\text{Co}(1)\text{O}_5]$	1,963	4400 ^{a)}	3977 ^{a)}	4800	4367
	$[\text{Co}(2)\text{O}_4]$	1,925	4600 ^{a)}	3780 ^{a)}	5000	4128

a) CAMMAG-Rechnung mit $\beta = 0,78$ b) CAMMAG-Rechnung mit $\beta = 0,76$

Die von „anisotropen“ Simulationen berechneten Aufspaltungsmuster sind in einigen Fällen schlechter als die durch „isotrope“ Simulation ermittelten. Das ist ein Hinweis darauf, dass beim Übergang von der „isotropen“ zur „anisotropen“ Rechnung mit dem hier verwendeten Bindungsmodell (vgl. Abschnitt 12.4) Wechselwirkungsbetrachtungen eingeführt werden, welche die tatsächliche Bindungssituation nicht vollständig beschreiben.

Aufgrund der geringen Anzahl der voneinander unabhängigen Parameter, ist das hier verwendete Modell chemisch anschaulich und sehr plausibel. Es liefert darüber hinaus sowohl eine sehr gute Korrelation zu den beobachteten Spektren, als auch vergleichbare normierte Wechselwirkungsparameter. Eine π -Wechselwirkung in Abhängigkeit von der Koordinationszahl des Sauerstoffatoms entweder voll zu berücksichtigen oder gänzlich zu vernachlässigen, ist offensichtlich eine zu ungenaue Beschreibung des Zusammenspiels zwischen σ - und π -Anteil in der Metall-Sauerstoff-Bindung.

Auf eine weitere Differenzierung in der Stärke der π -Wechselwirkung wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit verzichtet, da dieses Modell mit einer sehr einfachen und überschaubaren Parametrisierung sehr gute Ergebnisse liefert. Eine exakte Behandlung der π -Anisotropie, z.B. über den Hybridisierungsgrad des Sauerstoffliganden nach REINEN [12] würde zwar möglicherweise ein bessere Anpassung liefern, sie erweist sich aber als wesentlich aufwendiger in der Berücksichtigung alle Komponenten, die zur Anisotropie

beitragen, zumal bei Hybridisierungsberechnungen über „*misdirected valence*“ [12] auf die erneute Einführung von Näherungen nicht verzichtet werden kann, wenn, wie im Falle der Co(II)-Phosphate, keine hochsymmetrischen Koordinationen vorliegen.

Neben diesem erheblichen Mehraufwand für eine mathematische Berechnung des Hybridisierungsgrads, fehlt bis jetzt eine gute experimentelle Basis, um diese Vorgehensweise zu rechtfertigen.

Wie am Beispiel von SrCoP_2O_7 gezeigt (vgl. Abb. 12-22), werden durch die Messung von polarisierten Einkristallspektren mehr Informationen zugänglich. So können auch spinverbotene Übergänge gut sichtbar gemacht werden. Neben der besseren Messmethodik mit Tieftemperatur-Einkristallspektren muss die Basis der untersuchten Verbindungen insbesondere auf Silicate und quaternäre Phosphate ausgeweitet werden, um zusätzliches experimentelles Material zu Verfeinerung des hier verwendeten Modells zu erhalten.

13 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden systematische Untersuchungen an Phosphiden und wasserfreien Phosphaten des Cobalts durchgeführt. Zunächst lag der Schwerpunkt auf der Synthese und der thermochemischen Charakterisierung der Phosphide und Phosphate aufgrund nicht vorhandener thermodynamischer Daten und unbekannter Phasenbeziehungen im System Co/P/O. Dabei bot sich die Methode des chemischen Transports sowohl zur Präparation phasenreiner Verbindungen, als auch zur Eruiierung relevanter Gleichgewichte bei der Abscheidung der Phosphide aus der Gasphase an. Darüber hinaus gelang über einen sog. „Kurzwegtransport“ die Präparation neuer ternärer Übergangsmetall(II)-verbindungen $M_2Si(P_2O_7)_2$ ($M = Mn-Cu$). Aufgrund der Vielzahl von phasenrein präparierten und kristallographisch charakterisierten, farbintensiven Co(II)-Phosphaten schien eine Untersuchung der d-Elektronenübergänge im Rahmen des „*Angular Overlap*“-Modells, welches im Gegensatz zur klassischen Ligandenfeldtheorie die reale Koordinationsgeometrie berücksichtigt, besonders vielversprechend. So beschäftigte sich der abschließende Teil der vorliegenden Arbeit mit dem Zusammenhang zwischen Farben und Kristallstrukturen von Cobalt(II)-Oxoverbindungen.

Thermodynamische Daten. Grundlage für den kritischen Vergleich der Ergebnisse chemischer Transportexperimente mit den Aussagen thermodynamischer Modellrechnungen (CVTRANS) ist ein in sich konsistenter Satz thermodynamischer Daten. Während einige dieser Werte den Tabellenwerken und der vorangegangenen Diplomarbeit entnommen werden konnten, forderten die Daten von $CoP_{3,s}$ ($\Delta_B H^\circ_{298} = -49,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $S^\circ = 15,6 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), welches nach kritischem Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen isothermer Temperexperimente und Transportversuche als etwas zu instabil erscheint, eine graphische Neuauswertung nach der *Methode des zweiten Hauptsatzes* ($\Delta_B H^\circ_{298} = -51,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $S^\circ = 14,3 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

Die Abschätzung der Daten der Cobalt(II)-phosphate erfolgte unter der Annahme, dass sich die Bildung der ternären Verbindungen aus den binären Komponenten CoO_s und $P_4O_{10,s}$ als „Feststoff-Säure-Base-Reaktion“ auffassen lässt. Die Abschätzung der „Neutralisationswärme“ birgt zwar eine Fehlerquelle, hat aber an der Bildungsenthalpie nur einen Anteil von 10-20%. Mit der Näherung, dass für Feststoffreaktionen $\Delta_R S = 0$ und $\Delta_R C_p = 0$ gilt, erhält man S°_{298} , A, B, C, und D für die wasserfreien Phosphate additiv aus den entsprechenden Daten der binären Oxide gemäß ihrem stöchiometrischen Verhältnis in der Säure-Base-Reaktion. Die so erhaltenen „Rohdaten“ wurden anschließend durch Vergleich mit den Ergebnissen der Gleichgewichtsuntersuchungen innerhalb der Fehlergrenzen leicht modifiziert.

Tabelle Z-1 Thermodynamischen Daten und relative Neutralisationswärmern der Cobalt(II)-phosphate

Cobalt(II)-phosphat	$\Delta_B H_{298}^\circ$ /kcal·mol ⁻¹	S_{298}° /cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	A ^{a)} /cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	B ^{a)} /cal·mol ⁻¹ ·K ⁻²	C ^{a)} /cal·K·mol ⁻¹	$\Delta_R H_{298/n}(\text{CoO}) \cdot$ /kcal·mol ⁻²
Co ₃ (PO ₄) _{2,s}	-629,8	65,29	52,516	44,93	-2,512	-32,1
Co ₂ P ₂ O _{7,s}	-561,1	52,64	40,976	42,89	-2,912	-24,7
Co ₂ P ₄ O _{12,s}	-959,6	79,98	58,872	81,70	-6,624	-23,1

$$a) C_p(T) = A + B \cdot 10^{-3} \cdot T + C \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$$

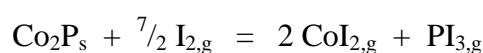
CT der Cobaltphosphide. Neben CoP [6] sind Co₂P, CoP₂ und CoP₃ über chemischen Transport mit Iod als Transportmittel von heiß nach kalt, im Sinne eines endothermen Transports über die Gasphase kristallisierbar. Wider Erwarten, aber in Übereinstimmung mit den Modellrechnungen, ist auch Co₂P mit Iod zu transportieren und zeigt zudem noch einen hohen Transporteffekt (vgl. Tabelle Z-3). CoP₂ ist metastabil bezüglich des Zerfalls in CoP und CoP₃. Das Diphosphid kann aber unter experimentellen Bedingungen, die eine Übersättigung der Gasphase begünstigen (niedrige Transporttemperaturen, großer Temperaturgradient) aus dieser abgeschieden werden. CoP₃ kann nur in einem kleinen Temperaturbereich ($900^\circ\text{C} \leq \bar{T} \leq 950^\circ\text{C}$) und mit geringem Transporteffekt phasenrein aus der Gasphase abgeschieden werden. Bei höheren Temperaturen, welche eine für größere Transportraten in genügend hohe Flüchtigkeit des transportrelevanten CoI_{2,g} zulassen, reicht der Partialdruck p(P₄) nicht aus, um eine Zersetzung in CoP unter Freisetzung von P_{4,g} zu verhindern. Tritt CoP_s als zusätzlicher Bodenkörper auf, findet bei niedrigen Temperaturen dessen Transport im ersten stationären Zustand statt. Oberhalb von $T = 870^\circ\text{C}$ wandert CoP₃ vor dem Monophosphid zur Senkenseite.

Im Bereich hoher Phosphorpartialdrücke findet der Transport von CoP₃ (und CoP) im wesentlichen über die Phosphoriodide statt, wobei P₂I_{4,g} bei hohen Transporttemperaturen ($\bar{T} \geq 870^\circ\text{C}$) das dominierende Transportmittel darstellt, während PI_{3,g} bei Temperaturen von $\bar{T} < 870^\circ\text{C}$ transportbestimmend ist (vgl. Tabelle Z-2).

Tabelle Z-2 CT von CoP₃ mit Iod. Relevante Transportgleichgewichte

Transporttemperatur	$\bar{T} < 870^\circ\text{C}$	$\bar{T} \geq 870^\circ\text{C}$
1. stationärer Zustand	$\text{CoP}_s + \frac{2}{3} \text{PI}_{3,g} = \text{CoI}_{2,g} + \frac{5}{12} \text{P}_{4,g}$	$\text{CoP}_{3,s} + \frac{1}{2} \text{P}_2\text{I}_{4,g} = \text{CoI}_{2,g} + \text{P}_{4,g}$
2. stationärer Zustand	$\text{CoP}_{3,s} + \frac{2}{3} \text{PI}_{3,g} = \text{CoI}_{2,g} + \frac{11}{12} \text{P}_{4,g}$	$\text{CoP}_s + \frac{1}{2} \text{P}_2\text{I}_{4,g} = \text{CoI}_{2,g} + \frac{1}{2} \text{P}_{4,g}$

Im metallreichen System dient ausschließlich I_{2,g} zur Überführung von Co₂P in die Gasphase:



Zusammen mit den Ergebnissen aus [6] geben die experimentellen Parameter aus Tabelle Z-3 die günstigsten Bedingungen für den phasenreinen Transport der Phosphide wieder.

Tabelle Z-3 Günstigste Bedingungen für den Transport der verschiedenen Phosphide

Phosphid	$C(I_2) / \text{mg} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\Delta T / ^\circ\text{C}$	$\bar{T} / ^\circ\text{C}$	$\dot{m}_{\text{max}} / \text{mg} \cdot \text{h}^{-1}$
Co_2P	12,5	100	1000	7,4
CoP	15,0	100	1000	8,1
CoP_2	12,5	200	700	2,0
CoP_3	15,0	100	900	3,0

Phasendreieck Co/P/O. Durch isotherme Temperversuche in geschlossenen Quarzglasampullen mit Iod als Mineralisator ($V = 20 \text{ cm}^3$, $m(I_2) = 30 \text{ mg}$, $\Sigma n(\text{Co}, \text{P}, \text{O}) = 4 \text{ mmol}$ bei gegebenen Molzahlverhältnis) wurden die im System Cobalt-Phosphor-Sauerstoff geltenden Gleichgewichtsbeziehungen für $T=800^\circ\text{C}$ experimentell bestimmt. Mit thermodynamischen Modellrechnungen unter Verwendung der in Tabelle Z-1 angegebenen Daten der Cobalt(II)-phosphate können alle experimentell bestimmten Gleichgewichtslinien nachvollzogen werden (vgl. Abb. Z-1).

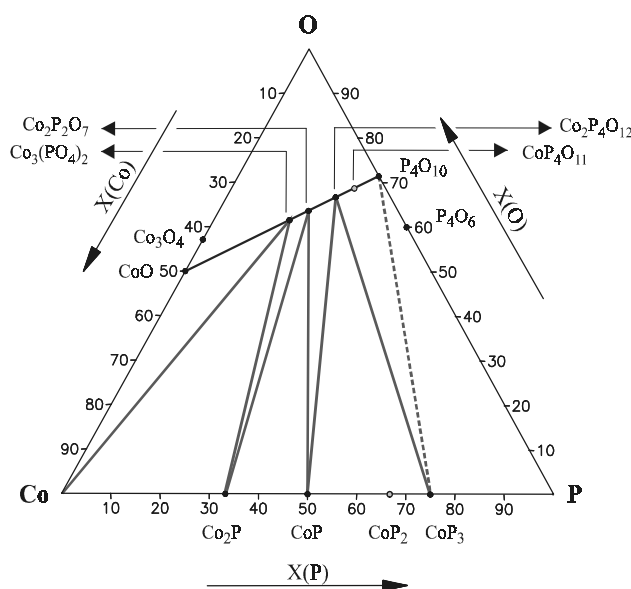


Abb. Z-1 Phasengrenzen im System Co/P/O

Röntgenkristallographische Untersuchungen. Die Kristallstruktur von $\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ und der isotypen Verbindungen $\text{M}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$ und Cu) wurde geklärt (monoklin, $C2/c$, $R1_{\text{max}} = 0,023$). Die Silicophosphate weisen eine gestauch-oktaedrische Koordination um die M^{2+} -Ionen auf. Cu^{2+} weicht dieser Anordnung allerdings aus und zeigt eine für ein „Jahn-Teller“-aktives Ion typische gestreckt-oktaedrische Koordination. Die $[\text{MO}_6]$ -Einheiten bilden über eckenverknüpfte $[\text{M}_2\text{O}_{10}]$ -Dimere eine zweidimensionale Struktur aus. Die Übergangsmetall-Silicophosphate $\text{M}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ zeichnen sich durch nur eine kristallographisch unabhängige Metalllage in einer asymmetrischen $[\text{MO}_6]$ -Einheit aus. Sie stellen interessante Modellsubstanzen für spektroskopische Untersuchungen dar, weil das spektroskopische Verhalten vollständig auf dieses eine Kation in seiner koordinativen Umgebung (stark gestauchtes bzw. gestrecktes Oktaeder) zurückzuführen ist.

d-Elektronenspektren. In umfangreichen Arbeiten wurde die Farbigkeit von Cobalt(II)-phosphaten und CoSO_4 untersucht. Die im Rahmen des „*Angular Overlap*“-Modells (AOM) durchgeführten Berechnungen gestatten eine sehr gute Korrelation zwischen der Geometrie der Chromophore $[\text{CoO}_n]$ (radiale und angulare Verzerrung der ersten Koordinationssphäre) und den beobachteten Elektronenspektren mit nur einem Anpassungsparameter $e_{\sigma,\text{max}}$ zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Co^{2+} und O^{2-} . Nur unter Berücksichtigung anisotroper π -Wechselwirkungen, im Sinne eines „*second-sphere-ligand-field effect*“, liefern AOM-Rechnungen Wechselwirkungsparameter $e_{\sigma,\text{norm}}$, die auf andere Cobalt(II)-oxoverbindungen übertragbar sind. Aufgrund der sehr guten Übereinstimmung zwischen beobachtete und berechneten d-Elektronenübergängen ist die Ableitung einer mittleren σ -Wechselwirkungsenergie einer Co-O-Bindung mit $d(\text{Co-O}) = 2,00 \text{ \AA}$ möglich und wurde zu $e_{\sigma,\text{av}} = 3780 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Mit dieser Wert für $e_{\sigma,\text{av}}(2,00 \text{ \AA})$ ist erstmals eine Vorhersage der d-Elektronenenergien von Cobalt(II)-Oxoverbindungen möglich.

14 Verzeichnisse

14.1 Literaturverzeichnis

- [1] A. R. WEST:
„*Grundlagen der Festkörperchemie*“
Verlag Chemie, Weinheim (1992).
- [2] C. N .R. RAO, J. GOPALAKRISHNAN:
„*New directions in solid state chemistry*“
Cambridge University Press, Cambridge, U. K. (1986).
- [3] P. T. NGUYEN, A. W. SLEIGHT, N. ROBERTS, W. W. WARREN:
„*Modeling of Extended Defects in the Vanadium Phosphate Catalyst for Butane Oxidation, (VO)₂P₂O₇*“
J. Solid State Chem. **122** (1996).
- [4] G. D. STUCKY, D. E. COX, M.M. EDDY, T. E. GIER, N. L. KEDER:
„*Inclusion Tuning of Nonlinear Optical Materials: Sorbates in the KTiOPO₄ (KTP) Structure*“
Inorg. Chem. **27** (1988) 1856.
- [5] C. GLEITZER:
„*Anhydrous iron phosphates and oxophosphates*“
Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **28** (1991) 77.
- [6] A. SCHMIDT:
„*Zum chemischen Transport der Cobaltphosphide CoP, CoP₂ und CoP₃ – Experimente und thermodynamische Rechnungen*“
Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen (1992).
- [7] H. SCHÄFER:
„*Chemische Transportreaktionen*“
Verlag Chemie, Weinheim (1962).
- [8] H. SCHLÄFER UND G. GLIEMANN:
„*Einführung in die Ligandenfeldtheorie*“
Akad. Verlagsges., Frankfurt/M. (1967).
- [9] C. K. JØRGENSEN, R. PAPPALARDO, H.-H. SCHMIDTKE:
„*Do the Ligand Field Parameters in Lanthanides Represent Weak Covalent Bonding.*“
J. Chem. Phys. **39** (1963) 1422.

- [10] E. LARSEN, G. N. LA MAR:
„*The Angular Overlap Model- How to use and why*“
J. Chem. Ed. **51** (1974) 633.
- [11] D. E. RICHARDSON:
„*The Angular Overlap Model as a Unified Bonding Model for Main Group and Transition Metal Compounds*“
J. Chem. Ed. **70** (1993) 372.
- [12] D. REINEN, M. ATANASOV, S. L. LEE:
„*Second sphere ligand field effects on Oxygen ligator atoms and experimental evidence- the transition metal-oxygen bond in oxidic solids*“
Coord. Chem. Rev. **175** (1998) 91.
- [13] D. A. CRUSE, J. E. DAVIES, J. H. HARDING, M. GERLOCH, D. J. MACKEY, R. F. MCMEEKING:
„*CAMMAG, a Fortran Programm*“
Cambridge (1980).
- [14] M. GERLOCH, R. SLADE:
„*Ligand Field Parameters*“
Cambridge Univ. Press (1973).
- [15] R. BUNSEN:
„*Vulkanische Exhalationen*“
J. Prakt. Chem. **56** (alte Folge) (1852) 53.
- [16] L. MOND, C. LANGER, F. QUINCKE:
„*Actions of Carbon Monooxide on Nickel*“
J. Chem. Soc. **57** (1890) 749.
- [17] A. E. VAN ARKEL, J. H. DE BOER:
„*Darstellung von reinem Titanium-, Zirkonium-, Hafnium- und Thoriummetall*“
Z. Anorg. Chem. **148** (1925) 345.
- [18] I. BARIN, O. KNACKE:
„*Thermochemical Properties of Inorganic Substances*“
Springer Verlag, Berlin, New York, Heidelberg (1973).
- [19] O. KNACKE, O. KUBASCHEWSKI, K. HESSELMANN:
„*Thermochemical Properties of Inorganic Substances*“
Springer Verlag, Berlin, New York, Heidelberg (1991).

- [20] M. LENZ:
„Der chemische Transport von Wolfram, WO₂ und den Phosphiden und Phosphaten des Molybdäns mit dem Transportmittel HgBr₂ sowie Gleichgewichtsuntersuchungen in Dreistoffsystem Mo/P/O“
Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen (1995).
- [21] H. SCHÄFER:
„Der Chemische Transport und die Löslichkeit des Bodenkörpers in der Gasphase“
Z. Anorg. Allg. Chem. **400** (1973) 242.
- [22] B. I. NOLÄNG:
„Equilibrium Pressure Calculation by Bengt Noläng, EPCBN“
Universität Uppsala, Schweden.
- [23] B. I. NOLÄNG, N. W. RICHARDSON:
„The transport flux function- a new method for predicting the rate of chemical transport in closed systems. I. Theory“
J. Cryst. Growth **34** (1976) 198.
- [24] O. TRAPPE, R. GLAUM:
Abstracts P-A47
12th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Saint Malo, April 22-25 (1997).
- [25] R. GLAUM, O. TRAPPE:
„Das Computerprogramm CVTrans zur Modellierung chemischer Transportexperimente“. (Programm und Beschreibung im Internet:
<http://za0510pc5.chemie.uni-bonn.de/akglhome/cvt/cvtmain.htm>)
Justus-Liebig-Universität Giessen (1995).
- [26] H. J. SCHWEIZER:
„Transportexperimente mit Rutilvertretern, ein neues Modell zur Berechnung des chemischen Transports in Systemen mit komplizierten Phasenverhältnissen sowie Strukturuntersuchungen an β -NbO₂“
Dissertation, Justus-Liebig Universität Giessen (1983).
- [27] R. GRUEHN, H. J. SCHWEIZER:
„Feststoffpräparation durch chemischen Transport– Interpretation und Steuerung mit dem kooperativen Transportmodell“
Angew. Chem. **95** (1983) 80.
- [28] G. KRABBES, H. OPPERMAN, E. WOLF:
„Application of thermodynamic Models to Chemical Transport Reactions with Systems containing several Coexisting Solid Phases or Phases with a Homogeneity Range“
J. Cryst. Growth **64** (1983) 353.

- [29] G. KRABBES, W. BIEGER, K.-H. SOMMER, T. SÖHNEL:
„Gmin-Version 4.01 im Programmpaket Tragmin zur Gleichgewichtsberechnung“
IFW Dresden, Institut für Anorganische Chemie, Dresden.
- [30] J. H. VAN VLECK:
„The Group Relation between the Mulliken and Slater-Pauling Theories of Valence“
J. Chem. Phys. **3** (1935) 807.
- [31] L. H. GADE:
„Koordinationschemie“
WILEY-VCH-Verlag, 1. Auflage, Weinheim (1998).
- [32] I.-P. LORENZ:
„Werkheft Naturwissenschaft (12): Gruppentheorie und Molekülsymmetrie, Anwendung auf Schwingungs- und Elektronenzustände“
Attempo Verlag, Tübingen (1992).
- [33] D. WALD:
„Gruppentheorie für Chemiker“
VCH Verlagsges., Weinheim (1985).
- [34] G. SCHMIDT, R. GRUEHN:
„Zum Absorptions- und Desorptionsverhalten von Quarzglas gegenüber Wasser“
J. Cryst. Growth **57** (1982) 585.
- [35] V. PLIES, T. KOHLMANN, R. GRUEHN:
„Eine Methode zur kontinuierlichen Bestimmung von Transportraten– Experimente im System $\text{GeO}_2/\text{WO}_2/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NiSO}_4/\text{PbSO}_4/\text{PbCl}_2$ “
Z. Anorg. Allg. Chem. **568** (1989) 62.
- [36] V. PLIES:
unveröffentlicht
Justus Liebig Universität Gießen (1991).
- [37] PLOTIT:
„PlotIT for Windows 3.2“
Scientific Programming Enterprises (1996).
- [38] E. MICHEL:
„Nichtstationäre Chemische Transportvorgänge – Untersuchungen am System $\text{NiSO}_4/\text{PbCl}_2$ “,
Staatsexamensarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen (1984).

- [39] J. BURGGRAF:
„Experimente und Modellrechnungen zum chemischen Transport mit dem Transportmittel $SbBr_3$ in den Systemen Mo/O und W/O“
Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen (2001).
- [40] H. SCHÄFER:
„Reaktionen zwischen festen Stoffen und Gasen; Chemischer Transport, gasförmige Halogenidkomplexe und ihre Anwendung bei Synthesen“
Z. Chem. **10** (1977) 362.
- [41] G. BRAUER:
„Handbuch der präparativen anorganischen Chemie“
Ferdinand-Enke-Verlag, Stuttgart, 3. Aufl. (1975) 1664.
- [42] R. ROSS:
„Experimente und Modellrechnungen zum chemischen Transport von Oxoniobaten(V) der 3d-Metalle sowie elektronenmikroskopischen Untersuchungen zur Realstruktur neuer Nb_2O_5 -reicher Phasen“
Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen (1990).
- [43] M. SPIEB:
„Untersuchungen des Hochtemperaturverhaltens und des chemischen Transports einiger wasserfreier Sulfate von Metallen der 3. und 4. Hauptgruppe sowie der 1., 2., 7. und 8. Nebengruppe“
Dissertation, Justus-Liebig-Universität Giessen (1978).
- [44] S. RUNDQVIST, N. O. ERSSON:
„Structure and Bonding in skutterudite-type phosphide“
Ark. Kemi, **30** (1969) 103.
- [45] E. THILO, I. GRUNZE:
„Produkte und Verlauf der Entwässerung saurer Phosphate der zweiwertigen Ionen des Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd und Hg“
Z. Anorg. Allg. Chem. **290** (1957) 209.
- [46] G. O. MÜLLER:
„Lehrbuch der angewandten Chemie“
S. Hirzel-Verlag, Leipzig, Bd. III (1987).
- [47] BASSET AND BETWELL:
„Studies of Phosphates, Part I-III“
J. Chem. Soc., Bd. II (1933) 854.
- [48] D. RIOU, P. LABBE, M. GOREAUD:
„Les pyrophosphates $A(II)_xMP_2O_7$: Synthèse et étude structurale de $CaCoP_2O_7$ “
C. R. Acad. Paris, Series II **307** (1988) 1751.

- [49] D. RIOU, B. RAVENAU:
„*The Structure of SrCoP₂O₇*“
Acta Crystallogr. **C 47** (1991) 1708.
- [50] D. RIOU, P. LABBE, M. GOREAUD:
„*Les pyrophosphates A(II)_xMP₂O₇: Synthèse et étude structurale de BaCoP₂O₇ et BaNiP₂O₇*“
C. R. Acad. Paris, Series II **307** (1988) 903.
- [51] L. K.-H. LIU, P.-F. SHIH, T.-M. CHEN:
„*AM₃(P₂O₇)₂ (A = alkaline earth metals, M = Fe, Co, Ni): diphosphates containing infinite chains of edge-sharing MO₆ octahedra*“
Inorg. Chem. **32** (1993) 4373.
- [52] B. ELBALI, A. BOUKHARI, E. M. HOLT, J. ARIDE:
„*Strontium Dicobalt Phosphate*“
J. Crystallogr. Spectrosc. Res. **23** (1993) 1001.
- [53] S. APINITIS, U. SEMALIS:
„*Synthesis and X-Ray diffraction study of the lithium cobalt double orthophosphate LiCoPO₄*“
Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Kim Ser. **3** (1990) 283.
- [54] G. KORTÜM:
„*Reflexionspektroskopie: Grundlagen, Methodik, Anwendungen*“
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1969).
- [55] M. GERLOCH:
„*Magnetism and Ligand-Field Analysis*“
Cambridge University Press, Cambridge U. K. (1983).
- [56] M. GERLOCH, R. F. J. MCMEEKING:
„*Paramagnetic Properties of Unsymmetrical Transition-metal Complexes*“
J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1975) 2443.
- [57] BEDIENUNGSANLEITUNG:
„*PVSUPQ (EDAX-Analysensystem)*“
Firma Philips (1986).
- [58] PROGRAMMBESCHREIBUNG:
„*EDAX-Analysensystem*“
Firma Philips (1986).
- [59] H. KRISCHNER:
„*Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*“
Vieweg Braunschweig, 4. Auflage (1990).

- [60] C. GIACOVAZZO, D. MONACO, D. VITERBO, F. SCORDARI, G. GILLI, G. ZANATI:
„*Fundamentals of Crystallography*“
International Union of Crystallography, Oxford University Press, New York
(1992).
- [61] J. SOOSE:
„*SOS-Programme zur Auswertung von Guinier-Aufnahmen*“
Staatsexamensarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen (1980).
- [62] K. YVON, W. JEITSCHKO, E. PARTHÉ:
„*Lazy-Pulverix—A program to calculate theoretical X-ray and neutron diffraction
powder patterns*“
J. Appl. Crystallogr. **10** (1977) 73.
- [63] R. HÜBENTHAL:
„*Gina, Version 2.6*“
Justus-Liebig-Universität Gießen (1992).
- [64] C. GIACOVACCO, H. L. MONACO, D. VITERBO, F. SCORDARI, G. GILLI, G. ZANOTTI,
M. CATTI:
„*Fundamentals of Crystallography*“
International Union of Crystallography, Oxford University Press (1992).
- [65] A. C. PATTERSON:
„*A Direct Method for the Determination of the Components of Interatomic
Distances in Crystals*“
Z. Kristallogr. **A90** (1935) 517.
- [66] G. M. SHELDRIK:
„*SHELXS-86, Programm for Crystal Structure Determination*“
Universität Göttingen (1986).
- [67] G. M. SHELDRIK:
„*SHELXS-93, Programm for the Refinement of Crystal Structures*“
Universität Göttingen (1993).
- [68] A. C. T. NORTH, D. C. PHILLIPS, F. S. MATHEWS:
„*A Semi-Empirical Method of Absorption Correction*“
Acta Crystallogr. **A24** (1968) 351.
- [69] W. HERRENDORF:
„*Programm zur Optimierung der Kristallgestalt für die numerische Absorptions-
korrektur anhand geeigneter ψ -abgetasteter Reflexe*“
Dissertation, Universität Karlsruhe (1993).

- [70] I. BARIN, O. KNACKE:
„*Thermochemical Properties of Inorganic Substances*“
Springer-Verlag, Heidelberg (1977).
- [71] B. I. NOLÄNG:
„*Fredacs – Free Energy Data for chemical Substances*“
Chem. Inst. Univ. Uppsala, Schweden (1978).
- [72] O. KUBASCHEWSKI; C. B. ALCOCK:
„*Metallurgical Thermochemistry*“
5th Edition, Pergamon Press (1979).
- [73] O. KNACKE, O. KUBASCHEWSKI, K. HESSELMANN:
„*Thermochemical Properties of Inorganic Substances*“
Springer-Verlag, Heidelberg (1991).
- [74] O. KUBASCHEWSKI, C. B. ALCOCK, P. J. SPENCER:
„*Materials Thermochemistry*“
6th Edition, Pergamon Press (1993).
- [75] A. SCHMIDT, R. GLAUM:
„*Zum chemischen Transport von CoP mit Iod, Experimente und Modellrechnungen*“
Z. Anorg. Allg. Chemie, **621** (1995) 1693.
- [76] C. E. MYERS:
„*Vaporisation Behavior of Cobalt Phosphides: The Solid Two-Phases Regions CoP₃-CoP and CoP-Co₂P*“
High Temp. Sci. **6** (1974) 309.
- [77] R. GLAUM:
„*Darstellung und Kristallisation von Phosphiden und wasserfreien Phosphaten der Übergangsmetalle mittels chemischer Transportreaktionen – Thermochemische, röntgenographische und magnetochemische Untersuchungen*“
Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen (1990).
- [78] R. GLAUM, M. WALTER-PETER, D. ÖZALP, R. GRUEHN:
„*Zum chemischen Transport von Pyrophosphaten M₂P₂O₇ (M = Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd)–Die erstmalige Darstellung von Chrom(II)-Pyrophosphat*“
Z. Anorg. Allg. Chem. **601** (1991) 145.
- [79] M. GERK:
„*Charakterisierung der magnetischen und elektronenspektroskopischen Eigenschaften von Phosphaten M₂P₂O₇ (M²⁺ = Cr–Zn, Cd, Mg) und MP₂O₇ (M⁴⁺ = Ti, Ge, Sn, Zr) sowie chemischer Transport der Diphosphate α-Mg₂P₂O₇ und Mn₂P₂O₇ und Kristallstrukturverfeinerung von σ-Ni₂P₂O₇, β'-Mn₃(PO₄)₂ und α-Cr₂P₂O₇*“
Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen (1996).

- [80] A. FINCH, P. J. GARDNER, I. H. WOOD:
„*Thermochemistry of Phosphorus Iodides*“
J. Chem. Soc. A (1965) 746.
- [81] A. FINCH, P. J. GARDNER, K. K. SEN GUPTA:
„*Thermochemical Studies on Phosphorus Iodides*“
J. Chem. Soc. A (1969) 2958.
- [82] A. FINCH, P. J. GARDNER, A. HAMEED:
„*The Phosphorus-Phosphorus Bond Energy in Diphosphorus Tetra-Iodide*“
J. Inorg. Nucl. Chem. **32** (1970) 2869.
- [83] G. KRABBES, H. OPPERMANN:
„*Gleichgewichtsuntersuchungen im Dampf des Cobalt(II)-iodides*“
Z. Anorg. Allg. Chem. **444** (1978) 125.
- [84] W. BILTZ, M. HEIMBRECHT:
„*Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 89. Über die Phosphide des Kobalts*“
Z. Anorg. Allg. Chem. **241** (1939) 349.
- [85] F. WEIBKE, G. SCHRAG:
„*Die Bildungswärmen der niederen Phosphide einiger Schwermetalle*“
Z. Elektrochem. **47** (1941), 222.
- [86] G. KORTÜM, H. LACHMANN:
„*Einführung in die chemische Thermodynamik*“
Verlag Chemie, Weinheim (1981).
- [87] I. BARIN, O. KNACKE:
„*Thermochemical Properties of Inorganic Substances*“
Springer Verlag, Berlin (1973).
- [88] R. C. WEAST, M. J. ASTLE, W. H. BEYER:
„*CRC-Handbook of Chemistry and Physics*“
67th Edition, CRC-Press, Boca Raton, Florida (1987).
- [89] R. GLAUM, R. GRUEHN:
„*Zum chemischen Transport von Vanadiummonophosphid*“
Z. Anorg. Allg. Chem. **568** (1989) 73.
- [90] R. GLAUM, R. GRUEHN:
„*Zum chemischen Transport von Chrom- und Manganmonophosphid mit Iod - Experimente und Modellrechnungen*“
Z. Anorg. Allg. Chem. **573** (1989) 24.

- [91] D. ÖZALP:
„Darstellung und chemischer Transport von Phosphiden und Phosphaten des Kupfers. Eingrenzung der Bildungsenthalpien der Kupferphosphide“
Dissertation, Justus-Liebig-Universität Giessen (1993).
- [92] A. SCHMIDT, R. GLAUM:
„Zum chemischen Transport von Cobaltmonophosphid mit Iod. Experimente und thermodynamische Modellrechnungen“
Z. Anorg. Allg. Chem. **621** (1995) 1693.
- [93] R. GRUEHN, R. GLAUM:
„Neues zum chemischen Transport als Methode zur Präparation und thermochemischen Untersuchungen von Festkörpern“
Angew. Chem. **112** (2000) 706.
- [94] R. NEDDERMANN, R. WARTCHOW, M. BINNEWIES:
„Chemischer Transport intermetallischer Phasen VI – Der chemische Transport von Cr(Ge) (Mischkristall), Cr₃Ge, Cr₅Ge₃, Cr₁₁Ge₈, CrGe, Cr₁₁Ge₁₉ und Ge(Cr) (Mischkristall)“
Z. anorg. allg. Chemie **624** (1998) 733.
- [95] K. CZEKAY:
„Reaktivität und chemischer Transport von Eisenphosphiden“
Staatsexamensarbeit, Justus-Liebig-Universität Giessen (1999).
- [96] J. ACKERMANN, A. WOLD:
„The Preparation and Characterization of the Cobalt Skutterudites CoP₃, CoAs₃ and CoSb₃“
J. Cryst. Growth **9** (1971) 17.
- [97] H. SCHÄFER:
„Thermodynamische Gesichtspunkte bei der Auswahl chemischer Transportvorgänge“
J. Cryst. Growth **9** (1971) 17.
- [98] F. REINAUER, R. GLAUM, R. GRUEHN:
„Preparation and chemical vapour transport of mixed valent titanium(III, IV)-phosphates. With a note on the crystal structure of titanium(IV)-orthophosphate Ti₅P₄O₂₀“
Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **31** (1994) 779.
- [99] F. REINAUER:
„Untersuchungen im Dreistoffsystem Titan/Phosphor/Sauerstoff mit einem Seitenblick auf Titan(III)-silicophosphat“
Dissertation, Justus-Liebig-Universität Giessen (1998).

- [100] R. BENDER:
„*Gleichgewichtsuntersuchungen im System Ta/P/O und Zr/P/O*“
Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Giessen (1997).
- [101] U. KAISER:
„*Darstellung und Kristallisation von wasserfreien Germanium- und Vanadiumphosphaten*“
Dissertation, Justus-Liebig-Universität Giessen (1996).
- [102] R. GLAUM:
„*Neue Untersuchungen an wasserfreien Phosphaten der Übergangsmetalle*“
Habilitationsschrift, Justus-Liebig-Universität Giessen (1999).
- [103] H. MATHIS:
„*Präparative Untersuchungen im Dreistoffsystem W/P/O und Untersuchungen zum Transportverhalten von MoP_2 und β - WP_2* “
Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität (1994).
- [104] M. BLUM:
„*Untersuchungen der Gleichgewichtsbeziehungen im System Nickel/ Phosphor/ Sauerstoff und chemischer Transport der Phosphate und Phosphide des Nickels*“
Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Giessen (1997).
- [105] J. B. ANDERSON, E. KOSTINER, M. C. MILLER, J. R. REA:
„*The Crystal Structure of Cobalt Orthophosphate $Co_3(PO_4)_2$* “
J. Sol. State Chem. **14** (1975) 372.
- [106] J. B. FORSYTH, C. WILKINSON, S. PETERS, B. M. WANKLYN:
„*The magnetic structure of cobalt diphosphate $Co_2P_2O_7$* “
J. Phys. **C** (1989) 169.
- [107] N. KRISHNAMACHARI, C. CALVO:
„*The Crystal Structure of Cobalt Diphosphate*“
Acta Crystallogr. **B 24** (1982) 1968.
- [108] J. B. FORSYTH, C. WILKINSON, S. PASTER, H. EFFENBERGER:
„*The antiferromagnetic structure of triclinic copper(II) phosphate*“
J. Phys. **C2** (1990) 1609.
- [109] A. EL BELGHITTI, A. BOUKHARI:
„*beta-Dicobaltpyrophosphate*“
Acta Crystallogr. **C50** (1994) 482.
- [110] D. KOBASHI, S. KOHARA, J. YAMAKAWA, A. KAWAHARA:
„*Structure d'un diphosphate synthétique de cobalt: $Co_2P_2O_7$* “
Acta Crystallogr. **C53** (1997) 1523.

- [111] A. G. NORD:
„*The Structure of Cobalt(II)tetrametaphosphate, $Co_2P_4O_{12}$* “
Cryst. Struct. Comm. **11** (1982) 1467.
- [112] A. OLBERTZ, D. STACHEL:
„*Redetermination of the Crystal Structure of Nickel Cyclotetraphosphate $Ni_2P_4O_{12}$ and of Cobalt Cyclotetraphosphate, $Co_2P_2O_{12}$* “
Z. Kristallogr. **213** (1998) 241.
- [113] A. OLBERTZ, D. STACHEL, I. SVOBODA, H. FUESS:
„*Crystal structure of cobalt ultraphosphate, CoP_4O_{11}* “
Z. Kristallogr. **208** (1993) 374.
- [114] M. WEIL, R. GLAUM:
„*Contributions on Thermal Behaviour and Crystal Chemistry of Anhydrous Phosphates. XXI. Crystallization of Ultraphosphates via the Gas Phase-Crystal Structures of MP_4O_{11} ($M = Fe, Zn, Cd$)*“
Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **35** (1998) 495.
- [115] S. RUNDQVIST, P.C. NAWAPONG:
„*Crystal Structure Refinement of some MnP-type Phosphides*“
Acta Chem. Scand. **19** (1965) 1006.
- [116] S. RUNDQVIST:
„*The Structure of Co_2P , Ru_2P and Related Phases*“
Acta Chem. Scand. **14** (1960) 1961.
- [117] W. JEITSCHKO, U. FLÖRKE, U. D. SCHOLZ:
„*Ambient Pressure Synthesis, Properties and Structure Refinements of VP_4 and CoP_2* “
J. Solid State Chem. **52** (1984)320.
- [118] S. SASAKI, K. FUJINO, Y. TAKEUCHI:
„*X-Ray Determination of Electron-Density Distributions in Oxides MgO , MnO , CoO and NiO , and Atomic Scattering Factors of their Constituent Atoms*“
Proc. Jpn. Acad. **55** (1979) 43.
- [119] X. LIN, C. T. PREWITT:
„*High-temperature X-Ray Diffraction Study of Co_3O_4 : Transition from Normal to Disordered Spinel*“
Physics and Chemistry of Minerals (Germany) **17** (1990) 168.
- [120] L. GMELIN:
„*Handbook of Inorganic Chemistry*“
Springer Verlag, Berlin (1987).

- [121] J. HAGLUND, F. FERNANDEZ GUILLERMET, G. GRIMVAL, M. KORLING:
„*Theory of Bonding of Transition-metal Carbides and Nitrides*“
Phys. Rev. **48** (1993) 11685.
- [122] O. KUBASCHWESKI, E. L. EVANS, C. B. ALCOCK:
„*Metallurgical Thermochemistry*“
4th Edition, Pergamon Press, Oxford (1967).
- [123] S. RUNDQVIST:
„*X-ray investigations of Mn₃P, Mn₂P and Ni₂P*“
Acta Chem. Scand. **16** (1962) 992.
- [124] S. RUNDQVIST:
„*X-ray investigations of the ternary system Fe-B-P*“
Acta Chem. Scand. **16** (1962) 1.
- [125] E. LARSSON:
„*An X-ray investigation of the Ni-P System and the crystal structures of NiP and NiP₂*“
Ark. Kem. **23** (1965) 335.
- [126] M. TROJAN, D. BRANDOVA, J. FABRY, J. HYBLER, K. JUREK, V. PETRICEK:
„*Structure of condensed cadmium(II) silicate phosphate*“
Acta Crystallogr. **C43** (1987) 2038.
- [127] R. GLAUM, A. SCHMIDT:
„*Cobalt Silicon Diphosphat, Co₂Si(P₂O₇)₂*“
Acta Crystallogr. **C52** (1996) 762.
- [128] N. MIDDLEMISS, C. CALVO:
„*Oxovanadium(IV) Diphosphatosilicate*“
Acta Crystallogr. **B32** (1976) 2896.
- [129] C. E. RICE, W. R. ROBINSON, B. C. TOFIELD:
„*Crystal Structure of a condensed Phosphatosilicate, Oxovanadium(IV)-diphosphatomonosilicate VO(SiP₂O₈)*“
Inorg. Chem. **15** (1976) 345.
- [130] A. LECLAIRE, M. LAMIRE, B. RAVEAU:
„*Mo₄P₆Si₂O₂₅, an Mo^{III} Phosphosilicate closely related to V₃P₅SiO₁₉: Oxygen Non-Stoichiometry in Silicophosphates*“
Acta Crystallogr. **C44** (1988) 1181.
- [131] A. LECLAIRE, J. C. MONIER, B. RAVEAU:
„*The Structure of CsMo₃P_{5.8}Si₂O₂₅*“
Acta Crystallogr. **C41** (1985) 1719.

- [132] M. GRUB:
„Beiträge zur Kristallchemie von Phosphaten des $Fe^{2+}_3Fe^{3+}_4(PO_4)_6$ -Strukturtyps und verwandten Verbindungen. Präparation, Kristallstrukturen, magnetische und optische Eigenschaften von Phosphaten $M^{2+}_3M^{3+}_4(PO_4)_6$ ($M^{2+} = Mg, Zn, Cu, Co, Ni$; $M^{3+} = Cr, In, Fe$) und $Cu_3In(PO_4)_4$ sowie Kristallstrukturverfeinerungen von $C-Cr(PO_3)_3$ und $CdCr_2(P_2O_7)_2$ “
Dissertation, Universität Gießen (1998).
- [133] S. BOUDIN, A. GRANDIN, A. LECLAIRE, M. M. BOREL, B. RAVEAU:
„ $CdV_2(P_2O_7)_2$ “
Acta Crystallogr. **C50** (1994) 840.
- [134] S.-J. HWU, E. D. WILLIS:
„A Layered Framework Characterized by Two Independent Tunnels: The Single Crystal Structure of Strontium Vanadium (III) Pyrophosphate, $SrV_2(P_2O_7)_2$ “
J. Solid State Chem. **93** (1991) 69.
- [135] A. BOUTFESSI, A. BOUKHARI, E. M. HOLT:
„Strontium (II) Diiron (III) Pyrophosphate“
Acta Crystallogr. **C51** (1995) 346.
- [136] A. BOUTFESSI, A. BOUKHARI, E. M. HOLT:
„Lead (II) Diiron (III) Pyrophosphate and Barium Diiron (III) Pyrophosphate“
Acta Crystallogr. **C52** (1996) 1594.
- [137] S. WANG, S.-J. HWU:
„A new Barium Titanium (III) Pyrophosphate“
Solid State Chem. **90** (1991) 31.
- [138] L. BENHAMADA, A. GRANDIN, M. M. BOREL, A. LECLAIRE, B. RAVEAU:
„Structure of Barium Vanadium (II) Diphosphate“
Acta Crystallogr. **C47** (1991) 2437.
- [139] A. LECLAIRE, J. CHARDON, M. M. BOREL, A. GRANDIN, B. RAVEAU:
„A new Molybdenum(II) Phosphate: $BaMo_2P_4O_{14}$ Isotypic with $BaM_2P_4O_{14}$ ($M = Ti^{III}, V^{III}$)“
Z. Anorg. Allg. Chem. **617** (1992) 127.
- [140] A. BOUTFESSI, A. BOUKHARI, E. M. HOLT:
„Copper (II) Diiron (II) Pyrophosphate“
Acta Crystallogr. **C52** (1996) 1597.
- [141] M. IJJAALI, G. VENTURINI, R. GERARDIN, B. MALAMAN, C. GLEITZER:
„Synthesis, structure and physical properties of a mixed-valence iron diphosphate $Fe_3(P_2O_7)_2$: First example of trigonal prismatic Fe^{2+} with O^{2-} -ligands“
Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **28** (1991) 983.

- [142] R. GLAUM:
„Beiträge zum thermischen Verhalten wasserfreier Phosphate. IX. Darstellung und Kristallstruktur von $Cr_6(P_2O_7)_4$. Ein gemischtvalentes Pyrophosphat mit zwei- und dreiwertigem Chrom“
Z. Anorg. Allg. Chem. **616** (1992) 46.
- [143] M. GRUB:
„Zur Substitution von Chrom(II) in wasserfreien Phosphaten“
Diplomarbeit, Universität Giessen (1995).
- [144] L. K. EL BOUAANANI:
„Contribution à l'étude des propriétés structurales et magnétiques des phosphates et silicophosphates de fer“
Ph. D. Thesis, Univ. Nancy (2000).
- [145] G. S. SMITH, L. E. ALEXANDER:
„Refinement of the atomic parameters of α -quarz“
Acta Crystallogr. **16** (1963) 462.
- [146] H. MAYER:
„Die Kristallstruktur von $Si_5O(PO_4)_6$ “
Monatsh. Chem. **105** (1977) 46.
- [147] U. KAISER, R. GLAUM:
„Beiträge zum thermischen Verhalten wasserfreier Phosphate. XI. – Darstellung und Kristallstruktur einer triklinen Modifikation von GeP_2O_7 “
Z. Anorg. Allg. Chem. **620** (1994) 1755.
- [148] E. DOWTY:
„ATOMS 5.0 – A Computer Program for Displaying Atomic Structures“
Kingsport (1999).
- [149] M. O'KEEFFE:
„Modern Perspectives in Inorganic Crystal Chemistry“
NATO ASI Series C **382**, Ed. E. Parthé, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht (1992).
- [150] K.-H. LI, P.-F. SHIH, T.-M. CHEN:
„ $AM_3(P_2O_7)_2$ ($A =$ alkaline earth metals, $M = Fe, Co, Ni$): diphosphates containing infinite chains of edge-sharing MO_6 octahedra“
Inorg. Chemistry **32** (1993) 4373.
- [151] M. WILDNER:
„Crystal structure refinements of $CoSO_4$ and $NiSO_4$: very short interpolyhedra O-O contacts“
Z. Kristallogr. **191** (1990) 223.

- [152] F. KUBEL:
„Crystal structure of lithium cobalt double orthophosphate, LiCoPO_4 “
Z. Kristallogr. **209** (1996) 755.
- [153] M. F. HAZENKAMP, A. C. STÜCKL, E. CAVALLI, H. U. GÜDEL:
„Optical Spectroscopy and Density Functional Calculations of Chromium (V)-Doped YVO_4 and YPO_4 : Influence of the Second Coordination Sphere“
Inorg. Chem. **39** (2000) 251.
- [154] G. RACAH:
„Theory of Complex Spectra. II“
Physic. Rev. **62** (1942) 438.
- [155] J. S. GRIFFITH:
„The Theory of Transition Metal Ions“
Cambridge University Press (1961).
- [156] E. U. CONTON, G. H. SHORTLEY:
„The Theory of Atomic Spectra“
2nd ed., Cambridge University Press, London-New York (1953).
- [157] C. E. MOORE:
„Atomic Energy Levels“
Nat. Bur. Standards Civ. **467**, Vol.1 (1949), Vol.2 (1952), Vol.3 (1958).
- [158] LANDOLT-BÖRNSTEIN:
„Physikalisch Chemische Tabellen“
5. Auflage, Walther A. Roth, Springer, Berlin (1998).
- [159] B. N. FIGGIS:
„Introduction to Ligand Fields“
Krieger Publishing Company (1986), Malabar, Florida.
- [160] B. N. FIGGIS, M. A. HITCHMAN:
„Ligand Field Theory and its Applications“
WILEY-VCH-Verlag, New York (2000).
- [161] A. B. P. LEVER:
„Inorganic Electronic Spectroscopy“
ELSEVIER, 2nd Edition, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1984).
- [162] J. FERGUSON, T. E. WOOD, K. KNOX:
„Crystal-Fields Spectra of d^3 , d^7 Ions. II. KCoF_3 , CoCl_2 , CoBr_2 , and CoWO_4 “
J. Chem. Phys. **39** (1963) 881.

- [163] J. FERGUSON, T. E. WOOD:
„*Electronic Absorption Spectra of Tetragonal and Pseudotetragonal Cobalt(II). II. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$* “
Inorg. Chem. **14** (1975) 184.
- [164] M. GOODGAME, P.J. HAYWARD:
„*Hydrated Complexes of Manganese(II) and Cobalt(II) Halides with Heterocyclic Ligands*“
J. Chem. Soc. **A** (1971) 3406.
- [165] R. A. J. DRIESSEN, F. B. HULSBERGEN, W. J. VERMIN, J. REEDIJK:
„*Synthesis, Structure, Spectroscopy and Magnetism of Transition-Metal Compounds with Bridging Hexafluorosilicate Groups. Crystal and Molecular Structure with catena-(μ -Hexafluorosilicato)tetrakis(N-vinylimidazole)cobalt(II)*“
Inorg. Chem. **21** (1982) 3594.
- [166] I. BERTINI, M. CIAMPOLINI, D. GATTESCHI:
„*Single-Crystal Polarized Electronic Spectra of a CoN_5 Chromophore*“
Inorg. Chem. **12** (1973) 693.
- [167] I. BERTINI, D. GATTESCHI, A. SCOZZAFAVA:
„*Ligand Field Interpretation of High-Spin Trigonal-Bipyramidal Cobalt(II) Complexes*“
Inorg. Chem. **14** (1975) 812.
- [168] M. CIAMPOLINI, I. BERTINI:
„*A Ligand-field Model for High-spin Five-Coordinate Complexes of Cobalt(II)*“
J. Chem. Soc. (**A**) 1968.
- [169] G. WEDLER:
„*Lehrbuch der physikalischen Chemie*“
WILEY-VCH-Verlag, 2. Auflage, Weinheim (1985).
- [170] S. MINOMURA, H. G. DRICKAMER:
„*Effect of Pressure on the Spectra of Transition Metal Ions in MgO and Al_2O_3* “
J. Chem. Phys. **35** (1961) 903.
- [171] H. G. DRICKAMER, C. W. FRANK:
„*Elektronic Transition and the High Pressure Chemistry and Physics of Solids*“
Chapman and Hall (1973) London.
- [172] M. BERMEJO, L. PUEYO:
„*On the R_{ML} dependence of $10Dq$* “
J. Chem. Phys. **78** (1983) 854.

- [173] A. SCHMIDT:
„*Fortschritte in der Festkörperchemie des zweiwertigen Chroms*“
Dissertation, Universität Giessen (1998).
- [174] M. A. HITCHMAN, M. LICHON, R. G. McDONALD, P. W. SMITH, R. STRANGER:
„*Crystal and Molecular Structure of Chromium(II) Sulphate Pentahydrate and Single-crystal Electronic Spectra and Bonding of CrSO₄·5H₂O, CuSO₄·5H₂O and CuSO₄·5D₂O*“
J. Chem. Soc. Dalton Trans (1987) 1817.
- [175] M. GERLOCH, E. C. CONSTABLE:
„*Transition Metal Chemistry – The Valenz Shell in d-Block Chemistry*“
Verlag Chemie, Weinheim (1994).
- [176] D. REINEN:
persönliche Mitteilung
Phillips-Universität Marburg (1999).
- [177] K. MAAß:
„*Neues von quaternären Phosphaten der zweiwertigen 3d-Übergangsmetalle. Darstellung, Kristallstrukturen und spektroskopische Charakterisierung von quaternären Chrom(II)-phosphaten und isotypen Verbindungen mit einer ausführlichen Behandlung der Farben von Nickel(II)-oxoverbindungen*“
Dissertation, Universität Giessen (2002).

14.2 Abbildungsverzeichnis

Abb. 4-1	Polardiagramme der Winkelfunktion ψ für die d-Orbitale aus [31].	15
Abb. 4-2	Energieniveaus der fünf 3d-Orbitale bei verschiedener geometrischer Ligandenanordnung.	17
Abb. 4-3	Räumliche Lage der d-Orbitale zu tetraedrisch koordinierten Liganden.	18
Abb. 4-4	Aufspaltungsmuster der 3d-Orbitale bei unterschiedlicher Symmetrie des Ligandenfelds.	18
Abb. 5-1	Schematische Darstellung der Ausheiz- und Gasbefüllungsapparatur.	19
Abb. 5-2	Presswerkzeug und Apparat.	21
Abb. 5-3	Temperaturprofil eines Zweizonenofens, Solltemperatur 650→550°C.	22
Abb. 5-4	Schematisierte Messanordnung der Transportwaage.	24
Abb. 5-5	Schematisierte Darstellung der Hebelverhältnisse am Korundbalken der Transportwaage.	26
Abb. 7-1	Strahlengang in einer Guinier-Kamera vom Typ FR552 der Firma ENRAF-NONIUS [60].	42
Abb. 8-1	Experimentell bestimmten Phosphor-Dampfdrücke für die Dissoziation von CoP_3 .	54
Abb. 8-2	Berechnete Koexistenzdrücke von P_{2g} und P_{4g} über einem Bodenkörper $\text{Co}/\text{Co}_2\text{P}$.	54
Abb. 8-3	Durch Temporexperimente abgesicherte normierte Bildungsenthalpien der Cobaltphosphate.	62
Abb. 9-1	CT von CoP_3 und CoP_2 mit Iod. Masse/Zeit-Diagramm des Versuchs A3 ($\bar{T} = 850^\circ\text{C}$).	69
Abb. 9-2	Transportraten von CoP_3 , CoP_2 und CoP in Abhängigkeit von der mittleren Temperatur \bar{T} .	70
Abb. 9-3	Experimentelle und berechnete Transportraten von CoP_3 in Abhängigkeit von $\text{C}(\text{I}_2)$.	73
Abb. 9-4	Gasphasenzusammensetzung im System $\text{CoP}_3 / \text{I} / \text{H}$ in Abhängigkeit von der Temperatur.	76
Abb. 9-5	Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_p aus Gl. 9.4 von der Temperatur.	77
Abb. 9-6	Zusammensetzung der Gasphase im System $\text{CoP}_3 / \text{I} / \text{H}$ in Abhängigkeit von $\text{C}(\text{I}_2)$.	79
Abb. 9-7	Verlauf der Transportraten von Co_2P in Abhängigkeit von $\text{C}(\text{I}_2)$.	81
Abb. 9-8	Transportraten von Co_2P in Abhängigkeit von der mittleren Temperatur \bar{T} .	83
Abb. 9-9	CT von Co_2P mit Iod. Masse/Zeit-Diagramm des Versuchs B9-2 ($\bar{T} = 600^\circ\text{C}$).	85
Abb. 9-10	CT von Co_2P mit Iod. Masse/Zeit-Diagramm der Versuchsreihe B11 ($\bar{T} = 800^\circ\text{C}$).	86
Abb. 9-11	CT von Co_2P mit Iod. Masse/Zeit-Diagramm der Versuchsreihe B12 ($\bar{T} = 900^\circ\text{C}$).	87
Abb. 9-12	Gasphasenzusammensetzung im System $\text{Co}_2\text{P} / \text{I} / \text{H}$ in Abhängigkeit von $\text{C}(\text{I}_2)$.	89
Abb. 9-13	Gasphasenzusammensetzung im System $\text{Co}_2\text{P} / \text{I} / \text{H}$ in Abhängigkeit von der Temperatur.	89
Abb. 10-1	Gleichgewichtsbeziehungen im System $\text{Co}/\text{P}/\text{O}$ bei 800°C (Vorreaktion: 500°C , 24h).	97
Abb. 11-1	Guinier-Diagramm von $\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.	106
Abb. 11-2	Guinier-Diagramm von $\text{Mn}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.	116
Abb. 11-3	Guinier-Diagramm von $\text{Fe}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.	116
Abb. 11-4	Guinier-Diagramm von $\text{Ni}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.	117
Abb. 11-5	Guinier-Diagramm von $\text{Cu}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.	117
Abb. 11-6	$\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Darstellung des gestauchten $[\text{CoO}_6]$ -Oktaeders und des $[\text{Co}_2\text{O}_{10}]$ -Dimeres.	127
Abb. 11-7	$\text{M}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($\text{M} = \text{Mn-Cu, Cd}$). Darstellung der $[\text{M}_2\text{O}_{10}]$ -Doppeloktaeder.	127
Abb. 11-8	$\text{M}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($\text{M} = \text{Mn-Cu, Cd}$). Polyederdarstellung mit Blick entlang $[100]$.	129
Abb. 11-9	$\text{M}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($\text{M} = \text{Mn-Cu, Cd}$). Polyederdarstellung mit Blick entlang $[010]$.	129
Abb. 11-10	$\text{M}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Vergleich der Bindungslängen in den verschiedenen $[\text{MO}_6]$ -Oktaedern.	130
Abb. 11-11	$\text{M}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Darstellung der Metall-Sauerstoff-Bindungsabstände $d(\text{M-O})$.	131
Abb. 11-12	$\text{M}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Gegenüberstellung der Gitterkonstanten ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd}$).	132
Abb. 12-1	Tanabe-Sugano-Diagramm für d^7 -Konfiguration in oktaedrischem Ligandenfeld.	137
Abb. 12-2	„ <i>high-spin</i> “ und „ <i>low-spin</i> “-Konfiguration des Cobalt(II)-Ions.	138
Abb. 12-3	Termabfolge und mögliche Übergänge in Cobalt(II)-„ <i>high-spin</i> “-Komplexen.	140

Abb. 12-4	Korrelationsdiagramm für die Elektronenzustände von Co^{2+} in Koordinationspolyedern	142
Abb. 12-5	Korrelationsdiagramm für ein d^7 -Ion in „ <i>high-spin</i> “-Symmetrie.	143
Abb. 12-6	Korrelationsdiagramm für ein freies und tetraedrisch koordiniertes Co^{2+} -Ion	145
Abb. 12-7	Veranschaulichung der σ - und π -Wechselwirkungen im $[\text{ML}_6]$ -Chromophor.....	147
Abb. 12-8	Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse	148
Abb. 12-9	Remissionsspektrum von $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. Messung am Pulver bei 295 K.....	153
Abb. 12-10	$\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. Koordinationspolyeder der zwei kristallographisch unterschiedlichen Co^{2+}	154
Abb. 12-11	Berechnete Energieniveaus für Co^{2+} in $[\text{Co}(\text{O})_6]$ bei Variation von β und $e_{\sigma,\text{max}}$	156
Abb. 12-12	Remissionsspektrum von CaCoP_2O_7 . Messung am Pulver bei 295 K.....	158
Abb. 12-13	CaCoP_2O_7 . Koordinationspolyeder. Darstellung der Schwingungsellipsoide	159
Abb. 12-14	Remissionsspektrum von $\text{CaCo}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Messung am Pulver bei 295 K.....	161
Abb. 12-15	$\text{CaCo}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Koordinationspolyeder. Darstellung der Schwingungsellipsoide	162
Abb. 12-16	Remissionsspektrum von $\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Messung am Pulver bei 295 K.....	165
Abb. 12-17	$\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Koordinationspolyeder des Co^{2+} . Darstellung der Schwingungsellipsoide	166
Abb. 12-18	Remissionsspektrum von CoSO_4 . Messung am Pulver bei 295 K.....	167
Abb. 12-19	CoSO_4 . Koordinationspolyeder des Co^{2+} . Darstellung der Schwingungsellipsoide	168
Abb. 12-20	Remissionsspektrum von LiCoPO_4 . Messung am Pulver bei 295 K.	171
Abb. 12-21	LiCoPO_4 . Koordinationspolyeder des Co^{2+} . Darstellung der Schwingungsellipsoide.....	172
Abb. 12-22	Remissionsspektrum von SrCoP_2O_7 . Messung am Pulver bei 295 K.....	174
Abb. 12-23	SrCoP_2O_7 . Koordinationspolyeder des Co^{2+} . Darstellung der Schwingungsellipsoide	175
Abb. 12-24	Remissionsspektrum von BaCoP_2O_7 . Messung am Pulver bei 295 K.....	177
Abb. 12-25	BaCoP_2O_7 . Koordinationspolyeder des Co^{2+} . Darstellung der Schwingungsellipsoide.....	178
Abb. 12-26	Remissionsspektrum von $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_3$. Messungen am Pulver bei 295 K.....	180
Abb. 12-27	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$. Koordinationspolyeder der zwei kristallographisch unterschiedlichen Co^{2+}	181
Abb. 12-28	Remissionsspektrum von $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Messung am Pulver bei 295 K.	183
Abb. 12-29	$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Koordinationspolyeder der zwei kristallographisch unterschiedlichen Co^{2+}	184
Abb. 12-30	Remissionsspektrum von $\text{SrCo}_2(\text{PO}_4)_2$. Messung am Pulver bei 295 K.....	186
Abb. 12-31	$\text{SrCo}_2\text{P}(\text{PO}_7)_2$. Koordinationspolyeder der zwei kristallographisch unterschiedlichen Co^{2+} ..	187
Abb. 15-1	Berechnete Energieniveaus für Co^{2+} in $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ bei Variation der Bindungsparameter.....	238
Abb. 15-2	Berechnete Energieniveaus für Co^{2+} in CaCoP_2O_7 bei Variation der Bindungsparameter.	240
Abb. 15-3	Berechnete Energieniveaus für Co^{2+} in $\text{CaCo}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ bei Variation der Bindungsparameter.	242
Abb. 15-4	Berechnete Energieniveaus für Co^{2+} in $\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ bei Variation der Bindungsparameter.	244
Abb. 15-5	Berechnete Energieniveaus für Co^{2+} in CoSO_4 bei Variation der Bindungsparameter.....	246
Abb. 15-6	Berechnete Energieniveaus für Co^{2+} in LiCoPO_4 bei Variation der Bindungsparameter.	248
Abb. 15-7	Berechnete Energieniveaus für Co^{2+} in SrCoP_2O_7 bei Variation der Bindungsparameter.....	250
Abb. 15-8	Berechnete Energieniveaus für Co^{2+} in BaCoP_2O_7 bei Variation der Bindungsparameter.	252
Abb. 15-9	Berechnete Energieniveaus für Co^{2+} in $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ bei Variation der Bindungsparameter.	254
Abb. 15-10	Berechnete Energieniveaus für Co^{2+} in $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bei Variation der Bindungsparameter.	256
Abb. 15-11	Berechnete Energieniveaus für Co^{2+} in $\text{SrCo}_2(\text{PO}_4)_2$ bei Variation der Bindungsparameter.	258

14.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 6-1	Kaufliche Chemikalien.....	32
Tabelle 8-1	Relativer Anteil der Reaktionsenthalpie der Cobaltphosphate an der Bildungsenthalpie	60
Tabelle 8-2	Normierte Bildungsenthalpien und Molenbrüche $X(\text{PO}_{2,5})$ der Cobaltphosphate.....	61
Tabelle 8-3	Aufstellung der Minimal- und Maximalwerte der Bildungsenthalpien der Cobaltphosphate.	63
Tabelle 8-4	Zusammenstellung der verwendeten thermodynamischen Daten	64
Tabelle 9-1	Transportrate und Abscheidungsreihenfolge in Abhängigkeit von \bar{T}	69
Tabelle 9-2	Einfluss der Transportmittelkonzentration $C(\text{I}_2)$ auf \dot{m} (CoP_3).....	72
Tabelle 9-3	Einfluss der Konzentration $C(\text{I}_2)$ auf die Transportrate \dot{m} von Co_2P	80
Tabelle 9-4	Einfluss der mittleren Temperatur \bar{T} auf die Transportrate \dot{m} von Co_2P	82
Tabelle 9-5	Destillationsgeschwindigkeit von $\text{CoI}_{2,1}$ bei Experiment B9 ($\bar{T} = 600^\circ\text{C}$).	85
Tabelle 10-1	Isotherme Temperexperimente ($T = 800^\circ\text{C}$) im Dreistoffsystem Co/P/O	95
Tabelle 10-2	Phasenverhältnisse im System Co/P/O bei $T = 800^\circ\text{C}$	100
Tabelle 11-1	Zusammenstellung von Diphosphaten mit der Summenformel $\text{AB}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	103
Tabelle 11-2	Experimente zur Darstellung der Silicophosphate	104
Tabelle 11-3	$\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Indizierung einer Guinier-Aufnahme.	106
Tabelle 11-4	Kristallographische Daten von $\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	107
Tabelle 11-5	Lageparameter von $\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Raumgruppe $C 2/c$	108
Tabelle 11-6	$\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{Å}^2$	108
Tabelle 11-7	$\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Abstände $d(\text{Co}-\text{O})$, $d(\text{O}-\text{O})$ [Å] und Winkel $\angle(\text{O},\text{Co},\text{O})$ [°]	109
Tabelle 11-8	$\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Abstände $d(\text{Si}-\text{O})$, $d(\text{O}-\text{O})$ [Å] und Winkel $\angle(\text{O},\text{Si},\text{O})$ [°].....	109
Tabelle 11-9	$\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Abstände $d(\text{P}-\text{O})$, $d(\text{O}-\text{O})$ [Å] und Winkel $\angle(\text{O},\text{P},\text{O})$ [°]	109
Tabelle 11-10	$\text{Mn}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Indizierung einer Guinier-Aufnahme.	112
Tabelle 11-11	$\text{Fe}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Indizierung einer Guinier-Aufnahme.	113
Tabelle 11-12	$\text{Ni}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Indizierung einer Guinier-Aufnahme.	114
Tabelle 11-13	$\text{Cu}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Indizierung einer Guinier-Aufnahme.	115
Tabelle 11-14	Kristallographische Daten von $\text{Mn}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	118
Tabelle 11-15	Kristallographische Daten von $\text{Ni}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	119
Tabelle 11-16	Kristallographische Daten von $\text{Cu}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	120
Tabelle 11-17	Lageparameter von $\text{Mn}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Raumgruppe $C 2/c$	121
Tabelle 11-18	$\text{Mn}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{Å}^2$	121
Tabelle 11-19	$\text{Mn}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Abstände $d(\text{Mn}-\text{O})$, $d(\text{O}-\text{O})$ [Å] und Winkel $\angle(\text{O},\text{Mn},\text{O})$ [°].....	122
Tabelle 11-20	$\text{Mn}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Abstände $d(\text{Si}-\text{O})$, $d(\text{O}-\text{O})$ [Å] und Winkel $\angle(\text{O},\text{Si},\text{O})$ [°]	122
Tabelle 11-21	$\text{Mn}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Abstände $d(\text{P}-\text{O})$, $d(\text{O}-\text{O})$ [Å] und Winkel $\angle(\text{O},\text{P},\text{O})$ [°]	122
Tabelle 11-22	Lageparameter von $\text{Ni}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	123
Tabelle 11-23	$\text{Ni}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{Å}^2$	123
Tabelle 11-24	$\text{Ni}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Abstände $d(\text{Ni}-\text{O})$, $d(\text{O}-\text{O})$ [Å] und Winkel $\angle(\text{O},\text{Ni},\text{O})$ [°]	124
Tabelle 11-25	$\text{Ni}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Abstände $d(\text{Si}-\text{O})$, $d(\text{O}-\text{O})$ [Å] und Winkel $\angle(\text{O},\text{Si},\text{O})$ [°].....	124
Tabelle 11-26	$\text{Ni}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Abstände $d(\text{P}-\text{O})$, $d(\text{O}-\text{O})$ [Å] und Winkel $\angle(\text{O},\text{P},\text{O})$ [°].....	124
Tabelle 11-27	Lageparameter von $\text{Cu}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	125
Tabelle 11-28	$\text{Cu}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{Å}^2$	125
Tabelle 11-29	$\text{Cu}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Abstände $d(\text{Cu}-\text{O})$, $d(\text{O}-\text{O})$ [Å] und Winkel $\angle(\text{O},\text{Cu},\text{O})$ [°]	126
Tabelle 11-30	$\text{Cu}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Abstände $d(\text{Si}-\text{O})$, $d(\text{O}-\text{O})$ [Å] und Winkel $\angle(\text{O},\text{Si},\text{O})$ [°].....	126

Tabelle 11-31	$\text{Cu}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Abstände $d(\text{P}-\text{O})$, $d(\text{O}-\text{O})$ [Å] und Winkel $\angle(\text{O},\text{P},\text{O})$ [°].....	126
Tabelle 12-1	Einteilung der Co(II)-Verbindungen nach der Koordinationsgeometrie.	134
Tabelle 12-2	Basissätze in der „Schwachfeldnäherung“.....	150
Tabelle 12-3	Beobachtete d-d-Übergänge für $[\text{CoO}_6]$ in $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ und $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	152
Tabelle 12-4	$\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$: Aufspaltung der Atomterme der d^7 -Konfiguration.....	164
Tabelle 12-5	β - CoSO_4 : Aufspaltung der Atomterme der d^7 -Konfiguration.....	168
Tabelle 12-6	LiCoPO_4 : Aufspaltung der Atomterme der d^7 -Konfiguration.....	170
Tabelle 12-7	SrCoP_2O_7 . Aufspaltung der Atomterme der d^7 -Konfiguration.....	173
Tabelle 12-8	BaCoP_2O_7 . Aufspaltung der Atomterme der d^7 -Konfiguration.....	176
Tabelle 12-9	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$. Aufspaltung der Atomterme der d^7 -Konfiguration.....	179
Tabelle 12-10	$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Aufspaltung der Atomterme der d^7 -Konfiguration.....	182
Tabelle 12-11	$\text{SrCo}_2(\text{PO}_4)_2$. Aufspaltung der Atomterme der d^7 -Konfiguration.....	185
Tabelle 12-12	Berechnete Ligandenfeldstärkeparameter $10Dq$	190
Tabelle 12-13	Gegenüberstellung der e_σ -Werte aus isotropen und anisotropen CMMAG-Rechnungen.....	192
Tabelle 15-1	Übersicht zur Parametrisierung der Energieniveaus von Co^{2+} in $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	239
Tabelle 15-2	e_π -Wechselwirkungsenergien in $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ bei „anisotroper“ Simulation.....	239
Tabelle 15-3	Parametrisierung der Energieniveaus von Co^{2+} in CaCoP_2O_7	241
Tabelle 15-4	e_π -Wechselwirkungsenergien in CaCoP_2O_7 bei „anisotroper“ Simulation.....	241
Tabelle 15-5	Parametrisierung der Energieniveaus von Co^{2+} in $\text{CaCo}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	243
Tabelle 15-6	e_π -Wechselwirkungsenergien in $\text{CaCo}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ bei „anisotroper“ Simulation.....	243
Tabelle 15-7	Parametrisierung der Energieniveaus von Co^{2+} in $\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	245
Tabelle 15-8	e_π -Wechselwirkungsenergien in $\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ bei „anisotroper“ Simulation.....	245
Tabelle 15-9	Parametrisierung der Energieniveaus von Co^{2+} in CoSO_4	247
Tabelle 15-10	e_π -Wechselwirkungsenergien in CoSO_4 bei „anisotroper“ Simulation.....	247
Tabelle 15-11	Parametrisierung der Energieniveaus von Co^{2+} in LiCoPO_4	249
Tabelle 15-12	e_π -Wechselwirkungsenergien in LiCoPO_4 bei „anisotroper“ Simulation.....	249
Tabelle 15-13	Parametrisierung der Energieniveaus von Co^{2+} in SrCoP_2O_7	251
Tabelle 15-14	e_π -Wechselwirkungsenergien in SrCoP_2O_7 bei „anisotroper“ Simulation.....	251
Tabelle 15-15	Parametrisierung der Energieniveaus von Co^{2+} in BaCoP_2O_7	253
Tabelle 15-16	e_π -Wechselwirkungsenergien in BaCoP_2O_7 bei „anisotroper“ Simulation.....	253
Tabelle 15-17	Parametrisierung der Energieniveaus von Co^{2+} in $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	255
Tabelle 15-18	e_π -Wechselwirkungsenergien in $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ bei „anisotroper“ Simulation.....	255
Tabelle 15-19	Parametrisierung der Energieniveaus von Co^{2+} in $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$	257
Tabelle 15-20	e_π -Wechselwirkungsenergien in $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bei „anisotroper“ Simulation.....	257
Tabelle 15-21	Parametrisierung der Energieniveaus von Co^{2+} in $\text{SrCo}_2(\text{PO}_4)_2$	259
Tabelle 15-22	e_π -Wechselwirkungsenergien in $\text{SrCo}_2(\text{PO}_4)_2$ bei „anisotroper“ Simulation.....	259

14.4 Verwendete Computerprogramme

Zum Anfertigen dieser Arbeit wurden die folgenden Programme benutzt:

Programm	Kurzbeschreibung	Literatur
LAZY-PULVERIX	Berechnung von Röntgendiagramm- daten mit Indizierung aus Strukturdaten	[62]
GINA	Graphische Darstellung simulierter Beu- gungsdiagramme	[63]
SOS1	Korrektur der ausgemessenen 2θ -Beu- gungswinkel	[61]
SOS2	Bestimmung der <i>Miller'schen Indices</i> und Gitterkonstanten	[61]
PLOTIT FOR WINDOWS 3.2	Graphische Darstellung und Auswertung von Messdaten	[37]
ATOMS	Graphische Darstellung von Koordi- nationspolyedern und Kristallstrukturen	[148]
SHELXS-86	Aufstellen eines unbekanntes Struktur- modells	[66]
SHELXL-93	Verfeinerung eines Strukturmodells	[67]
CVTRANS	Berechnung von Gleichgewichtslagen und Bodenkörperzusammensetzungen; Simu- lation des Transportgeschehens	[24, 25]
CAMMAG 4.0	Modellierung der symmetrieabhängigen Termabfolgen	[13, 14]
MICROSOFT WORD 97	Textverarbeitung, Layout	Microsoft Corp. © 1983-97
CORELDRAW 9.0	Graphik- und Zeichenprogramm	Corel Corp. © 1988-99

15 Anhang

15.1 Eingabefiles für Cammag-Rechnungen

Beispiel für eine Cammag-Rechnung von $\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ mit „isotroper“ π -Wechselwirkung

Eingabefile für SETUP

```
TITL Co2Si(PO7)2 [CoO6] gest. Oktaeder
CELL 16.897,4.9442,12.2950,90.0,103.418,90.0
CONF 2 7
BASE 4F 4P 2P 2D1 2D2 2F 2G 2H
Co 0.2467,0.1499,0.6298
O2 0.1426,0.3448,0.6193
O5 0.3460,-.0690,0.6324
O6a 0.2961,0.4725,0.5464
O3a 0.3076,0.3037,0.7963
O6b 0.2039,0.0275,0.4536
O3b 0.1925,-.1963,0.7037
```

```
XREF 2 1 4
```

```
MULT 1
```

```
LGND 1 2 1 4
LGND 2 3 1 4
LGND 3 4 1 2
LGND 4 5 1 2
LGND 5 6 1 2
LGND 6 7 1 2
```

```
END
```

Kommentare

Titelzeile

Gitterkonstanten

Elektronenkonfiguration $3d^7$

Kompletter Basissatz für $3d^7$

Festlegung des molekularen Koordinatensystems: Die z-Achse zeigt von Atom (Co) in Richtung Atom 2 (O2). Die y-Achse liegt senkrecht zur Ebene durch die Atome 2, 1 und 4. Die x-Achse steht senkrecht auf y und z.

Festlegung des molekularen Koordinatensystems: Die z-Achse zeigt von Atom 1 (Co) in Richtung Atom 2 (O2). Die y-Achse liegt senkrecht zur Ebene durch die Atome 2, 1 und 4. Die x-Achse steht senkrecht auf y und z.

Zähligkeit der Ligandenpositionen; bei zentrosymmetrischen Komplexen kann bei „MULT 2“ die Hälfte der Liganden eingespart werden

Festlegung der Liganden mit ihrem jeweiligen Koordinatensystem. Atom 2 (O2) wird als Ligand 1 definiert, die z-Achse des Ligandenkoordinatensystems (Richtung der σ -Bindung) zeigt auf das Zentralteilchen (Atom 1, Co). Die y-Achse liegt senkrecht auf der Ebene durch die Atome 2, 1 und 4, während die x-Achse senkrecht auf y und z steht.

Ende des Eingabefiles

Eingabefile für RUN (isotr. Rechnng.)

```

TITL Co2Si(P2O7)2 [CoO6] gest. Oktaeder

CALC 2

LATT 1

B 1120
C 4368

ZETA 515

LIST 1 1 0 0 1 1 1 1 0 0 0 1 1

K 1.0

ESIG 1 4600
EPIX 1 0
EPIY 1 0
ESIG 2 0
EPIX 2 0
EPIY 2 0
ESIG 3 0
EPIX 3 0
EPIY 3 0
ESIG 4 0
EPIX 4 0
EPIY 4 0
ESIG 5 0
EPIX 5 0
EPIY 5 0
ESIG 6 0
EPIX 6 0
EPIY 6 0

LINK 9 8 0.25
LINK 10 8 0.25
LINK 13 8 0.983
LINK 14 8 0.246
LINK 15 8 0.246
LINK 18 8 0.645
LINK 19 8 0.161
LINK 20 8 0.161
LINK 23 8 0.592
LINK 24 8 0.148
LINK 25 8 0.148
LINK 28 8 0.592
LINK 29 8 0.148
LINK 30 8 0.148
LINK 33 8 0.553
LINK 34 8 0.138
LINK 35 8 0.138

TEMP 500 450 400 350 300 250 200 150 100 80 60

END

```

Kommentare:

Titelzeile

Berechnet Eigenwerte und magnetische Suszeptibilitäten. „CALC 3“ liefert g-Werte.

monoklines Koordinatensystem

Racah-Parameter B und C

Spin-Bahn-Kopplungskonstante ζ

Bestimmt den Umfang des Ausgabefiles

Stevens-Orbital-Reduktionsparameter

e_{σ} , $e_{\pi,x}$ und $e_{\pi,y}$ für die Liganden 1 bis 6. In diesen Rechnungen wird nur e_{σ} von Ligand (1) ($=e_{\sigma,max}$) unabhängig variiert. Alle weiteren Wechselwirkungsparameter e_{σ} , $e_{\pi,x}$ und $e_{\pi,y}$ sind mit $e_{\sigma}(1)$ durch die Befehlszeilen „LINK“ verknüpft.

Parameter 9, $e_{\pi,x}(1)$, ergibt sich aus Parameter 8, $e_{\sigma}(1)$ durch Multiplikation mit 0,25 entsprechend der Beziehung $e_{\pi,x}=e_{\pi,y}=0.25 \cdot e_{\sigma}$. Bei einem regulären Oktaeder würden sich alle weiteren Parameter aufgrund gleicher Bindungslängen immer durch Multiplikation mit Faktor 1 (für e_{σ}) bzw. Faktor 0,25 (für $e_{\pi,x}$ und $e_{\pi,y}$) ergeben. In diesem Fall müssen die σ - und π -Wechselwirkungen entsprechend der Beziehung $e_{\sigma} \sim d^{-5}$ in Relation zu den größeren Bindungslängen reduziert werden.

Temperaturen, für die magnetische Suszeptibilitäten berechnet werden.

Ende des Eingabefiles

Beispiel für eine Cammag-Rechnung von $\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ mit anisotroper π -Wechselwirkung**Eingabefile für SETUP**

```
TITL Co2Si(PO7)2 [CoO6] gest. Oktaeder
CELL 16.897,4.9442,12.2950,90.0,103.418,90.0
CONF 2 7
BASE 4F 4P 2P 2D1 2D2 2F 2G 2H
```

```
1 CO1 0.24670 0.14994 0.62975
2 O2 0.14261 0.34470 0.61930
3 P1 0.12470 0.63442 0.63418
4 O5 0.34594 -0.06900 0.63241
5 P2 0.36464 -0.33091 0.58521
6 O6a 0.29611 0.47250 0.54639
7 P2 0.36464 0.66909 0.58521
8 O3a 0.30755 0.30380 0.79627
9 P1 0.37530 0.13442 0.86582
10 O6b 0.20389 0.02750 0.45361
11 P2 0.13536 -0.16909 0.41479
12 O3b 0.19245 -0.19620 0.70373
13 P1 0.12470 -0.36558 0.63418
```

```
XREF 2 1 6
```

```
MULT 1
```

```
LGND 1 2 1 3
LGND 2 4 1 5
LGND 3 6 1 7
LGND 4 8 1 9
LGND 5 10 1 11
LGND 6 12 1 13
```

```
END
```

Kommentare:

Titelzeile

Gitterkonstanten

Elektronenkonfiguration $3d^7$

Kompletter Basissatz für $3d^7$

Positionen von Zentralteilchen und Liganden unter der Annahme eines isolierten Oktaeders $[\text{CoO}_6]$. **Die 2. Koordinationssphäre kann durch die Aufnahme der an den Sauerstoff-Atomen koordinierten Phosphor-Atome bei der Festlegung des einzelnen Liganden-Koordinatensystems berücksichtigt werden (s. u.).**

Festlegung des molekularen Koordinatensystems: Die z-Achse zeigt von Atom 1 (Co) in Richtung Atom 2 (O2). Die y-Achse liegt senkrecht zur Ebene durch die Atome 2, 1 und 6 (O6a). Die x-Achse steht senkrecht auf y und z.

Zähligkeit der Ligandenpositionen; bei zentrosymmetrischen Komplexen kann bei „MULT 2“ die Hälfte der Liganden eingespart werden.

Festlegung der Liganden mit ihrem jeweiligen Koordinatensystem. Atom 2 (O2) wird als Ligand 1 definiert, die z-Achse des Ligandenkoordinatensystems (Richtung der σ -Bindung) zeigt auf das Zentralteilchen (Atom 1, Co), **die y-Achse (Richtung der π_y -Bindung), liegt senkrecht auf der Ebene durch die Atome 2, 1 und 3 (P1), während die x-Achse (Richtung der π_x -Bindung) senkrecht auf y und z steht.**

Ende des Eingabefiles

Eingabefile für RUN (anisotr. Rechnng.)

```

TITL Co2Si(P2O7)2 [CoO6] gest. Oktaeder

CALC 2

LATT 1

B 1120
C 4368

ZETA 515

LIST 1 1 0 0 1 1 1 1 0 0 0 1 1

K 1.0

ESIG 1 4600
EPIX 1 0
EPIY 1 0
ESIG 2 0
EPIX 2 0
EPIY 2 0
ESIG 3 0
EPIX 3 0
EPIY 3 0
ESIG 4 0
EPIX 4 0
EPIY 4 0
ESIG 5 0
EPIX 5 0
EPIY 5 0
ESIG 6 0
EPIX 6 0
EPIY 6 0

LINK 9 8 0.25
LINK 10 8 0.25
LINK 13 8 0.983
LINK 14 8 0.246
LINK 15 8 0.246
LINK 18 8 0.645
LINK 19 8 0
LINK 20 8 0.161
LINK 24 8 0
LINK 25 8 0.148
LINK 23 8 0.592
LINK 28 8 0.591
LINK 29 8 0
LINK 30 8 0.148
LINK 33 8 0.553
LINK 34 8 0
LINK 35 8 0.138

TEMP 500 450 400 350 300 250 200 150 100 80 60

END

```

Kommentare:

Titelzeile

Berechnet Eigenwerte und magnetische Suszeptibilitäten. „CALC 3“ liefert g-Werte.

monoklines Kristallsystem

Racah-Parameter B und C

Spin-Bahn-Kopplungskonstante ζ

Bestimmt den Umfang des Ausgabe-
files

Stevens-Orbital-Reduktionsfaktor

e_{σ} , $e_{\pi,x}$ und $e_{\pi,y}$ für die Liganden 1 bis 6. In diesen Rechnungen wird nur e_{σ} von Ligand (1) ($= e_{\sigma,max}$) unabhängig variiert. Alle weiteren Wechselwirkungsparameter e_{σ} , $e_{\pi,x}$ und $e_{\pi,y}$ sind mit $e_{\sigma}(1)$ durch die Befehlszeilen „LINK“ verknüpft.

Parameter 9, $e_{\pi,x}(1)$, ergibt sich aus Parameter 8, $e_{\sigma}(1)$ durch Multiplikation mit 0,25 entsprechend der Beziehung $e_{\pi,x}=e_{\pi,y}=e_{\sigma,x}$. 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. In diesem Fall müssen die σ - und π -Wechselwirkungen gemäss der Beziehung $e_{\sigma} \sim d^{-5}$ in Relation zu den größeren Bindungslängen reduziert werden. **Zur Berücksichtigung der anisotropen π -Wechselwirkung werden die $e_{\pi,x}$ -Werte bei dreifach koordiniertem Sauerstoff und zusätzlich die $e_{\pi,y}$ -Werte bei vierfach koordiniertem Sauerstoff auf null gesetzt.** Bei $\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ sind O2 und O5 zweifach koordiniert, die restlichen Sauerstoffe jeweils dreifach koordiniert.

Temperaturen, für die magnetische Suszeptibilitäten berechnet werden.

Ende des Eingabefiles

15.2 Messdaten der Remissionspektren

15.2.1 $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$

ν/cm^{-1}	λ/nm	Abs.	ν/cm^{-1}	λ/nm	Abs.	ν/cm^{-1}	λ/nm	Abs.
30769	325	90,6	17241	580	59,8	7017	1425	60,8
30303	330	91,0	16949	590	61,3	6896	1450	60,8
29850	335	91,1	16666	600	70,5	6779	1475	60,2
29411	340	91,2	16000	625	74,5	6666	1500	59,5
28985	345	91,3	15384	650	77,9	6557	1525	58,5
28571	350	91,1	14814	675	80,0	6451	1550	57,8
28169	355	91,3	14285	700	81,1	6349	1575	57,2
27777	360	91,0	13793	725	81,0	6250	1600	57,1
27397	365	90,8	13333	750	80,3	6153	1625	57,1
27027	370	90,7	12903	775	79,5	6060	1650	57,4
26666	375	90,6	12500	800	79,0	5970	1675	58,1
26315	380	90,5	12121	825	79,2	5882	1700	59,0
25974	385	90,2	11764	850	79,5	5797	1725	60,3
25641	390	90,3	11428	875	80,4	5714	1750	61,7
25316	395	90,1	11111	900	81,4	5633	1775	63,4
25000	400	89,8	10810	925	82,8	5555	1800	65,1
24691	405	89,4	10526	950	83,5	5479	1825	67,2
24390	410	89	10256	975	83,9	5405	1850	69,8
24096	415	87,9	10000	1000	83,3	5333	1875	73,2
23809	420	87,0	9756	1025	81,9	5263	1900	76,5
23255	430	83,3	9523	1050	80,0	5194	1925	79,9
22727	440	79,8	9302	1075	77,5	5128	1950	82,1
22222	450	75,6	9090	1100	74,8	5063	1975	83,4
21739	460	73,3	8888	1125	72,1	5000	2000	83,7
21276	470	71,8	8695	1150	69,7	4878	2050	83,4
20833	480	70,5	8510	1175	67,3	4761	2100	82,8
20408	490	69,7	8333	1200	65,2	4651	2150	81,8
20000	500	68,8	8163	1225	63,3	4545	2200	80,9
19607	510	66,9	8000	1250	62,0	4444	2250	80,8
19230	520	65,5	7843	1275	61,0	4347	2300	79,5
18867	530	64,8	7692	1300	60,3	4255	2350	80,0
18518	540	63,2	7547	1325	59,9	4166	2400	80,8
18181	550	61,5	7407	1350	59,7	4081	2450	81,8
17857	560	60,5	7272	1375	59,8	4000	2500	82,4
17543	570	59,6	7142	1400	60,3			

15.2.2 CaCoP₂O₇

ν/cm^{-1}	λ/nm	Abs.	ν/cm^{-1}	λ/nm	Abs.	ν/cm^{-1}	λ/nm	Abs.
30769	325	39,8	17241	580	73	7018	1424	46,5
30303	330	38,7	16949	590	69,8	6897	1449	46,7
29851	334	37,3	16667	599	64,3	6780	1474	46,9
29412	339	36,2	16000	625	43,8	6667	1499	47,2
28986	344	35	15385	649	35,2	6557	1525	47,2
28571	350	33,5	14815	674	32,2	6452	1549	47,4
28169	355	32,2	14286	699	32	6349	1575	47
27778	359	31	13793	725	32,7	6250	1600	46,5
27397	365	29,8	13333	750	32,8	6154	1624	45,3
27027	370	28,7	12903	775	31,8	6061	1649	44,3
26667	374	27,5	12500	800	30,5	5970	1675	42,7
26316	379	26,8	12121	825	27,8	5882	1700	41,1
25974	385	25,6	11765	849	25,6	5797	1725	39,3
25641	390	25,1	11429	874	23,4	5714	1750	37,1
25316	395	25,2	11111	900	22,2	5634	1774	34,9
25000	400	25	10811	924	21,2	5556	1799	32,5
24691	405	25,5	10526	950	21,1	5479	1825	30,5
24390	410	25,8	10256	975	21	5405	1850	27,5
24096	415	26	10000	1000	21	5333	1875	21,8
23810	419	26,5	9756	1025	21,8	5263	1900	13,2
23256	429	30,3	9524	1049	22,7	5195	1924	4,8
22727	440	37,4	9302	1075	24,3	5128	1950	1,4
22222	450	46,2	9091	1099	25,6	5063	1975	1
21739	460	53,7	8889	1124	27	5000	2000	2,7
21277	469	60,8	8696	1149	29,5	4878	2050	4,4
20833	480	63,7	8511	1174	31,3	4762	2099	4,8
20408	490	66	8333	1200	33,5	4651	2150	4,7
20000	500	68,2	8163	1225	35,2	4545	2200	3,7
19608	509	68,6	8000	1250	38,7	4444	2250	1
19231	519	69,6	7843	1275	40,5	4348	2299	-1,5
18868	529	61,4	7692	1300	42,4			
18519	539	74	7547	1325	44			
18182	549	75,2	7407	1350	45,2			
17857	560	75	7273	1374	45,8			
17544	569	74,3	7143	1399	46,5			

15.2.3 CaCO₃(P₂O₇)₂

ν/cm^{-1}	λ/nm	Abs.	ν/cm^{-1}	λ/nm	Abs.	ν/cm^{-1}	λ/nm	Abs.
30769	325	27,7	16666	599	61,1	6557	1525	50,0
30303	330	26,1	16000	625	46,4	6451	1549	49,3
29850	334	24,8	15384	649	37,6	6349	1575	48,2
29411	340	23,8	14814	675	36,2	6250	1600	47,0
28985	344	22,9	14285	700	36,6	6153	1625	45,3
28571	349	22,2	13793	725	36,5	6060	1650	43,3
28169	355	21,8	13333	750	35,5	5970	1675	41,5
27777	359	21,8	12903	774	33,5	5882	1699	39,2
27397	365	21,9	12500	800	31,8	5797	1725	37,0
27027	369	22,0	12121	825	30,2	5714	1749	34,2
26666	374	21,8	11764	849	28,5	5633	1774	31,8
26315	379	21,7	11428	875	26,2	5555	1799	29,3
25974	384	22,2	11111	900	23,5	5479	1825	26,3
25641	389	22,3	10810	925	21,0	5405	1850	22,9
25316	394	22,5	10526	949	19,7	5333	1875	16,0
25000	400	23,2	10256	975	20,0	5263	1899	7,7
24691	404	24,4	10000	1000	21,3	5194	1925	0,0
24390	410	26,0	9756	1024	24,3			
24096	414	28,1	9523	1049	27,7			
23809	420	30,5	9302	1074	31,7			
23255	430	39,0	9090	1100	35,3			
22727	440	47,4	8888	1124	38,7			
22222	450	54,7	8695	1150	41,7			
21739	460	60,7	8510	1175	44,8			
21276	469	64,8	8333	1200	47,3			
20833	480	65,8	8163	1225	49,6			
20408	490	68,4	8000	1250	51,3			
20000	500	69,2	7843	1275	52,8			
19607	510	70,0	7692	1299	53,7			
19230	519	72,9	7547	1324	54,3			
18867	530	74,9	7407	1350	54,5			
18518	539	77,0	7272	1375	54,1			
18181	549	77,7	7142	1400	53,1			
17857	560	77,2	7017	1424	52,1			
17543	569	75,7	6896	1449	51,4			
17241	579	73,3	6779	1475	51,0			
16949	590	69,1	6666	1499	50,6			

15.2.4 $\text{CoSi}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

ν/cm^{-1}	λ/nm	Abs.	ν/cm^{-1}	λ/nm	Abs.	ν/cm^{-1}	λ/nm	Abs.
30769	325	20,3	16666	600	76,6	6666	1500	56,9
30303	330	19,6	16666	600	80,8	6557	1525	58,3
29850	335	19,4	16000	625	61,2	6451	1550	59,4
29411	340	19,2	15384	650	58,3	6349	1575	60,2
28985	345	19,2	14814	675	46,8	6250	1600	60,7
28571	350	19,7	14285	700	41,6	6153	1625	61
28169	355	20,7	13793	725	41,8	6060	1650	60,9
27777	360	21,2	13333	750	43,2	5970	1675	60,5
27397	365	21,8	12903	775	44,4	5882	1700	59,7
27027	370	23,1	12500	800	44,6	5797	1725	58,6
26666	375	23,1	12121	825	44	5714	1750	57
26315	380	23,7	11764	850	42,4	5633	1775	55,2
25974	385	24,7	11428	875	39,1	5555	1800	53,1
25641	390	25,2	11111	900	35	5479	1825	50,5
25316	395	25,9	10810	925	30	5405	1850	47,3
25000	400	27,7	10526	950	26,4	5333	1875	41,7
24691	405	26,5	10256	975	24,6	5263	1900	35,2
24390	410	32,8	10000	1000	25,3	5194	1925	28,7
24096	415	36,8	9756	1025	28,2	5128	1950	25,1
23809	420	40,5	9523	1050	32,4	5063	1975	23,4
23255	430	52	9302	1075	37,2	5000	2000	22,5
22727	440	62,1	9090	1100	41,9	4878	2050	21,5
22222	450	71,7	8888	1125	46,4	4761	2100	21,4
21739	460	78	8695	1150	50,1	4651	2150	21,8
21276	470	79,7	8510	1175	53,7	4545	2200	22,8
20833	480	81,5	8333	1200	56,5	4444	2250	24,4
20408	490	83,2	8163	1225	58,5	4347	2300	25,2
20000	500	83,2	8000	1250	59,7	4255	2350	24,8
19607	510	83,3	7843	1275	60	4166	2400	23,5
19230	520	81,9	7692	1300	59,6	4081	2450	21,2
18867	530	78,2	7547	1325	58,6	4000	2500	19,4
18518	540	73,1	7407	1350	57,4			
18181	550	72	7272	1375	56			
17857	560	74,2	7142	1400	54,7			
17543	570	77	7017	1425	54,1			
17241	580	79,1	6896	1450	54,4			
16949	590	80,2	6779	1475	55,5			

15.2.5 β -CoSO₄

ν/cm^{-1}	λ/nm	Abs.	ν/cm^{-1}	λ/nm	Abs.	ν/cm^{-1}	λ/nm	Abs.
30769	325	0,7	16666	600	46,3	6666	1500	46,7
30303	330	-0,3	16666	600	39,4	6557	1525	46,8
29850	335	-1,0	16000	625	31,1	6451	1550	46,5
29411	340	-1,3	15384	650	26,5	6349	1575	45,9
28985	345	-1,3	14814	675	24,9	6250	1600	44,8
28571	350	-1,0	14285	700	24,3	6153	1625	43,2
28169	355	-0,3	13793	725	23,6	6060	1650	41,0
27777	360	0,3	13333	750	21,3	5970	1675	38,8
27397	365	0,5	12903	775	17,7	5882	1700	35,9
27027	370	1,3	12500	800	14,3	5797	1725	32,9
26666	375	1,7	12121	825	11,0	5714	1750	29,9
26315	380	2,2	11764	850	9,2	5633	1775	26,6
25974	385	2,6	11428	875	8,5	5555	1800	24,0
25641	390	2,8	11111	900	8,7	5479	1825	20,5
25316	395	2,9	10810	925	9,3	5405	1850	16,6
25000	400	3,3	10526	950	10,3	5333	1875	11,0
24691	405	4,0	10256	975	12,0	5263	1900	4,4
24390	410	4,3	10000	1000	13,5	5194	1925	-1,1
24096	415	5,3	9756	1025	16,0			
23809	420	5,8	9523	1050	18,4			
23255	430	10,3	9302	1075	21,5			
22727	440	18,2	9090	1100	24,7			
22222	450	27,3	8888	1125	28,3			
21739	460	38,0	8695	1150	31,6			
21276	470	46,1	8510	1175	35,2			
20833	480	51,5	8333	1200	38,2			
20408	490	56,3	8163	1225	41,4			
20000	500	57,5	8000	1250	44,2			
19607	510	58,3	7843	1275	46,2			
19230	520	58,3	7692	1300	47,7			
18867	530	54,8	7547	1325	48,5			
18518	540	48,8	7407	1350	48,7			
18181	550	47,2	7272	1375	48,3			
17857	560	47,2	7142	1400	47,7			
17543	570	49,0	7017	1425	46,8			
17241	580	50,3	6896	1450	46,5			
16949	590	49,5	6779	1475	46,5			

15.2.6 LiCoPO₄

ν/cm^{-1}	λ/nm	Abs.	ν/cm^{-1}	λ/nm	Abs.	ν/cm^{-1}	λ/nm	Abs.
30769	325	0,7	16666	600	46,3	6666	1500	46,7
30303	330	-0,3	16666	600	39,4	6557	1525	46,8
29850	335	-1,0	16000	625	31,1	6451	1550	46,5
29411	340	-1,3	15384	650	26,5	6349	1575	45,9
28985	345	-1,3	14814	675	24,9	6250	1600	44,8
28571	350	-1,0	14285	700	24,3	6153	1625	43,2
28169	355	-0,3	13793	725	23,6	6060	1650	41,0
27777	360	0,3	13333	750	21,3	5970	1675	38,8
27397	365	0,5	12903	775	17,7	5882	1700	35,9
27027	370	1,3	12500	800	14,3	5797	1725	32,9
26666	375	1,7	12121	825	11,0	5714	1750	29,9
26315	380	2,2	11764	850	9,2	5633	1775	26,6
25974	385	2,6	11428	875	8,5	5555	1800	24,0
25641	390	2,8	11111	900	8,7	5479	1825	20,5
25316	395	2,9	10810	925	9,3	5405	1850	16,6
25000	400	3,3	10526	950	10,3	5333	1875	11,0
24691	405	4,0	10256	975	12,0	5263	1900	4,4
24390	410	4,3	10000	1000	13,5	5194	1925	-1,1
24096	415	5,3	9756	1025	16,0			
23809	420	5,8	9523	1050	18,4			
23255	430	10,3	9302	1075	21,5			
22727	440	18,2	9090	1100	24,7			
22222	450	27,3	8888	1125	28,3			
21739	460	38,0	8695	1150	31,6			
21276	470	46,1	8510	1175	35,2			
20833	480	51,5	8333	1200	38,2			
20408	490	56,3	8163	1225	41,4			
20000	500	57,5	8000	125	44,2			
19607	510	58,3	7843	1275	46,2			
19230	520	58,3	7692	1300	47,7			
18867	530	54,8	7547	1325	48,5			
18518	540	48,8	7407	1350	48,7			
18181	550	47,2	7272	1375	48,3			
17857	560	47,2	7142	1400	47,7			
17543	570	49,0	7017	1425	46,8			
17241	580	50,3	6896	1450	46,5			
16949	590	49,5	6779	1475	46,5			

15.2.7 SrCoP₂O₇

ν/cm^{-1}	λ/nm	Abs.	ν/cm^{-1}	λ/nm	Abs.	ν/cm^{-1}	λ/nm	Abs.
30769	325	38,2	16667	599	90,9	6557	1525	75,5
30303	330	41,2	16000	625	76,6	6452	1549	74,4
29851	334	38,7	15385	649	58,0	6349	1575	72,2
29412	339	36,6	14815	674	42,0	6250	1600	69,0
28986	344	35,0	14286	699	37,6	6154	1624	64,9
28571	350	34,2	13793	725	42,0	6061	1649	60,0
28169	355	33,9	13333	750	49,7	5970	1675	54,1
27778	359	34,9	12903	775	57,8	5882	1700	48,2
27397	365	37,7	12500	800	65,0	5797	1725	42,2
27027	370	41,0	12121	825	70,6	5714	1750	36,9
26667	374	43,9	11765	849	74,0	5634	1774	33,0
26316	379	46,3	11429	874	75,9	5556	1799	30,4
25974	385	46,9	11111	900	76,2	5479	1825	29,4
25641	390	48,2	10811	924	75,2	5405	1850	28,7
25316	395	53,0	10526	950	73,0	5333	1875	26,2
25000	400	59,5	10256	975	69,9	5263	1900	21,5
24691	405	65,6	10000	1000	65,5	5195	1924	19,2
24390	410	70,2	9756	1025	60,4	5128	1950	20,4
24096	415	76,3	9524	1049	54,8	5063	1975	24,5
23810	419	79,4	9302	1075	49,1	5000	2000	29,5
23256	429	83,5	9091	1099	44,7	4878	2050	38,0
22727	440	87,5	8889	1124	42,6	4762	2099	45,2
22222	450	89,8	8696	1149	42,7	4651	2150	51,2
21739	460	90,7	8511	1174	45,4	4545	2200	56,3
21277	469	90,5	8333	1200	49,5	4444	2250	61,2
20833	480	88,7	8163	1225	53,5	4348	2299	64,5
20408	490	84,5	8000	1250	58,3	4255	2350	66,1
20000	500	82,6	7843	1275	63,0	4167	2399	66,7
19608	509	84,3	7692	1300	67,2	4082	2449	66,5
19231	519	79,1	7547	1325	70,5	4000	2500	66,0
18868	529	80,6	7407	1350	72,7			
18519	539	83,8	7273	1374	74,4			
18182	549	88,3	7143	1399	75,1			
17857	560	91,0	7018	1424	75,2			
17544	569	92,0	6897	1449	75,5			
17241	580	91,9	6780	1474	75,8			
16949	590	91,5	6667	1499	75,9			

15.2.8 BaCoP₂O₇

ν/cm^{-1}	λ/nm	Abs.	ν/cm^{-1}	λ/nm	Abs.	ν/cm^{-1}	λ/nm	Abs.
30769	325	48,5	16667	599	81,2	6557	1525	54,3
30303	330	47,5	16000	625	71	6452	1549	53,8
29851	334	47,3	15385	649	58,5	6349	1575	53,0
29412	339	46,8	14815	674	49,8	6250	1600	51,5
28986	344	46,0	14286	699	47,9	6154	1624	50,4
28571	350	46,2	13793	725	49,2	6061	1649	48,9
28169	355	46,0	13333	750	51,2	5970	1675	47,6
27778	359	45,8	12903	775	53,2	5882	1700	46,2
27397	365	45,9	12500	800	55,7	5797	1725	45,0
27027	370	46,0	12121	825	57,6	5714	1750	43,6
26667	374	46,0	11765	849	58,8	5634	1774	42,7
26316	379	46,0	11429	874	59,4	5556	1799	42,2
25974	385	46,3	11111	900	59,0	5479	1825	40,8
25641	390	46,3	10811	924	57,5	5405	1850	39,6
25316	395	46,7	10526	950	55,0	5333	1875	36,5
25000	400	47,0	10256	975	52,0	5263	1900	32,7
24691	405	48,0	10000	1000	48,8	5195	1924	29,7
24390	410	49,3	9756	1025	45,7	5128	1950	28,8
24096	415	51,0	9524	1049	43,0	5063	1975	29,8
23810	419	52,9	9302	1075	41,6	5000	2000	31,8
23256	429	56,7	9091	1099	41,4	4878	2050	36,4
22727	440	62,2	8889	1124	42,3	4762	2099	40,2
22222	450	69,8	8696	1149	44,5	4651	2150	42,8
21739	460	75,9	8511	1174	46,9	4545	2200	44,2
21277	469	79,8	8333	1200	49,4	4444	2250	46,2
20833	480	80,8	8163	1225	52,3	4348	2299	47,2
20408	490	79,9	8000	1250	55,1	4255	2350	47,2
20000	500	78,9	7843	1275	57,6	4167	2399	45,7
19608	509	75,7	7692	1300	59,3	4082	2449	44,0
19231	519	73,8	7547	1325	60,5	4000	2500	42,5
18868	529	71,8	7407	1350	61,0			
18519	539	72,8	7273	1374	60,3			
18182	549	74,9	7143	1399	58,8			
17857	560	77,7	7018	1424	57,0			
17544	569	79,8	6897	1449	55,7			
17241	580	81,0	6780	1474	54,9			
16949	590	81,3	6667	1499	54,7			

15.2.9 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$

ν/cm^{-1}	λ/nm	Abs.	ν/cm^{-1}	λ/nm	Abs.	ν/cm^{-1}	λ/nm	Abs.
30769	325	14,5	16666	599	38,3	6557	1525	59,8
30303	330	14,2	16000	625	34,7	6451	1549	62,3
29850	334	14,2	15384	649	30,4	6349	1575	64,5
29411	340	13,9	14814	675	27,3	6250	1600	66,3
28985	344	13,8	14285	700	26,9	6153	1625	67,8
28571	349	14,0	13793	725	29,0	6060	1650	68,9
28169	355	14,4	13333	750	33,0	5970	1675	69,8
27777	359	14,8	12903	774	37,7	5882	1699	70,3
27397	365	15,2	12500	800	41,5	5797	1725	70,5
27027	369	15,5	12121	825	45,2	5714	1749	70,5
26666	374	15,4	11764	849	47,8	5633	1774	70,4
26315	379	15,3	11428	875	49,6	5555	1799	70,2
25974	384	15,2	11111	900	50,6	5479	1825	70,0
25641	389	15,5	10810	925	51,2	5405	1850	69,6
25316	394	16,7	10526	949	51,8	5333	1875	68,9
25000	400	18,3	10256	975	52,4	5263	1899	68,2
24691	404	19,9	10000	1000	53,2	5194	1925	67,8
24390	410	20,7	9756	1024	54,1	5128	1950	68,1
24096	414	21,2	9523	1049	54,9	5063	1975	68,9
23809	420	21,7	9302	1074	55,6	5000	2000	70,0
23255	430	25,1	9090	1100	55,8	4878	2049	72,4
22727	440	29,0	8888	1124	55,7	4761	2099	73,9
22222	450	33,3	8695	1150	55,0	4651	2149	74,8
21739	460	36,5	8510	1175	53,8	4545	2199	75,2
21276	469	38,0	8333	1200	52,4	4444	2250	75,5
20833	480	39,2	8163	1225	50,4	4347	2300	75,7
20408	490	39,7	8000	1250	48,4	4255	2350	75,5
20000	500	40,1	7843	1275	46,7	4166	2399	75,2
19607	510	40,4	7692	1299	45,4	4081	2449	74,8
19230	519	40,8	7547	1324	44,9	4000	2500	74,6
18867	530	41,9	7407	1350	45,0			
18518	539	43,2	7272	1375	45,9			
18181	549	44,2	7142	1400	47,4			
17857	560	45,1	7017	1424	49,5			
17543	569	45,7	6896	1449	51,5			
17241	579	46,2	6779	1475	54,1			
16949	590	46,5	6666	1499	57,0			

15.2.10 α -Co₂P₂O₇

ν/cm^{-1}	λ/nm	Abs.	ν/cm^{-1}	λ/nm	Abs.	ν/cm^{-1}	λ/nm	Abs.
30769	325	11,2	16666	599	43,8	6557	1525	56,0
30303	330	10,8	16000	625	38,5	6451	1549	58,0
29850	334	10,6	15384	649	32,7	6349	1575	59,8
29411	340	10,7	14814	675	29,5	6250	1600	61,4
28985	344	10,6	14285	700	29,5	6153	1625	62,7
28571	349	11,0	13793	725	32,0	6060	1650	63,5
28169	355	11,0	13333	750	35,5	5970	1675	63,8
27777	359	11,7	12903	774	38,8	5882	1699	63,9
27397	365	12,8	12500	800	41,2	5797	1725	63,5
27027	369	13,8	12121	825	42,2	5714	1749	62,7
26666	374	13,2	11764	849	41,9	5633	1774	61,7
26315	379	13,2	11428	875	40,0	5555	1799	60,4
25974	384	13,7	11111	900	37,3	5479	1825	58,2
25641	389	14,0	10810	925	33,7	5405	1850	55,6
25316	394	15,0	10526	949	31,0	5333	1875	52,0
25000	400	16,7	10256	975	29,2	5263	1899	47,7
24691	404	18,5	10000	1000	29,2	5194	1925	43,8
24390	410	21,0	9756	1024	31,5	5128	1950	40,8
24096	414	24,4	9523	1049	34,9	5063	1975	38,9
23809	420	27,0	9302	1074	39,2	5000	2000	38,2
23255	430	33,8	9090	1100	43,6	4878	2049	38,3
22727	440	38,9	8888	1124	47,5	4761	2099	39,7
22222	450	42,6	8695	1150	50,9	4651	2149	41,3
21739	460	44,8	8510	1175	53,8	4545	2199	43,2
21276	469	44,9	8333	1200	55,8	4444	2250	46,2
20833	480	44,5	8163	1225	56,9	4347	2300	49,0
20408	490	43,2	8000	1250	57,5	4255	2350	49,9
20000	500	42,7	7843	1275	57,4	4166	2399	50,0
19607	510	45,5	7692	1299	56,7	4081	2449	49,8
19230	519	47,7	7547	1324	55,8	4000	2500	49,5
18867	530	46,8	7407	1350	54,6			
18518	539	47,8	7272	1375	53,2			
18181	549	50,6	7142	1400	51,9			
17857	560	53,5	7017	1424	51,2			
17543	569	55,9	6896	1449	51,2			
17241	579	57,2	6779	1475	52,2			
16949	590	57,6	6666	1499	53,8			

15.2.11 SrCo₂(PO₄)₂

ν/cm^{-1}	λ/nm	Abs.	ν/cm^{-1}	λ/nm	Abs.	ν/cm^{-1}	λ/nm	Abs.
30769	325	16,5	16666	600	53,6	6557	1525	72,3
30303	330	16,1	16000	625	49,3	6451	1550	73,0
29850	335	16,0	15384	650	41,3	6349	1575	73,6
29411	340	15,8	14814	675	32,5	6250	1600	74,0
28985	345	15,6	14285	700	25,7	6153	1625	74,0
28571	350	15,9	13793	725	22,7	6060	1650	73,7
28169	355	16,0	13333	750	22,2	5970	1675	72,7
27777	360	16,4	12903	775	23,0	5882	1700	71,2
27397	365	16,7	12500	800	24,5	5797	1725	69,1
27027	370	17,0	12121	825	27,7	5714	1750	67,2
26666	375	17,2	11764	850	31,5	5633	1775	65,0
26315	380	17,5	11428	875	36,2	5555	1800	63,7
25974	385	17,8	11111	900	40,4	5479	1825	62,8
25641	390	18,9	10810	925	44,3	5405	1850	62,2
25316	395	20,2	10526	950	47,5	5333	1875	61,0
25000	400	21,3	10256	975	49,8	5263	1900	59,4
24691	405	22,9	10000	1000	51,8	5194	1925	58,2
24390	410	23,5	9756	1025	53,5	5128	1950	58,6
24096	415	23,5	9523	1050	55,2	5063	1975	60,5
23809	420	23,6	9302	1075	57,0	5000	2000	62,3
23255	430	25,1	9090	1100	59,0	4878	2050	65,9
22727	440	27,4	8888	1125	61,0	4761	2100	68,2
22222	450	31,4	8695	1150	62,7	4651	2150	69,6
21739	460	36,7	8510	1175	64,5	4545	2200	70,0
21276	470	41,0	8333	1200	65,9	4444	2250	70,0
20833	480	43,4	8163	1225	67,0	4347	2300	69,8
20408	490	44,8	8000	1250	67,4	4255	2350	69,0
20000	500	45,7	7843	1275	67,7	4166	2400	67,6
19607	510	47,0	7692	1300	67,9	4081	2450	65,5
19230	520	48,1	7547	1325	68,3	4000	2500	63,3
18867	530	49,3	7407	1350	69,0			
18518	540	50,5	7272	1375	69,5			
18181	550	51,2	7142	1400	69,9			
17857	560	52,0	7017	1425	70,2			
17543	570	52,7	6896	1450	70,4			
17241	580	53,2	6779	1475	70,9			
16949	590	53,7	6666	1500	71,5			

15.3 Variationen der CAMMAG-Parameter

15.3.1 Cobalt(II)-cyclotetrametaphosphat $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$

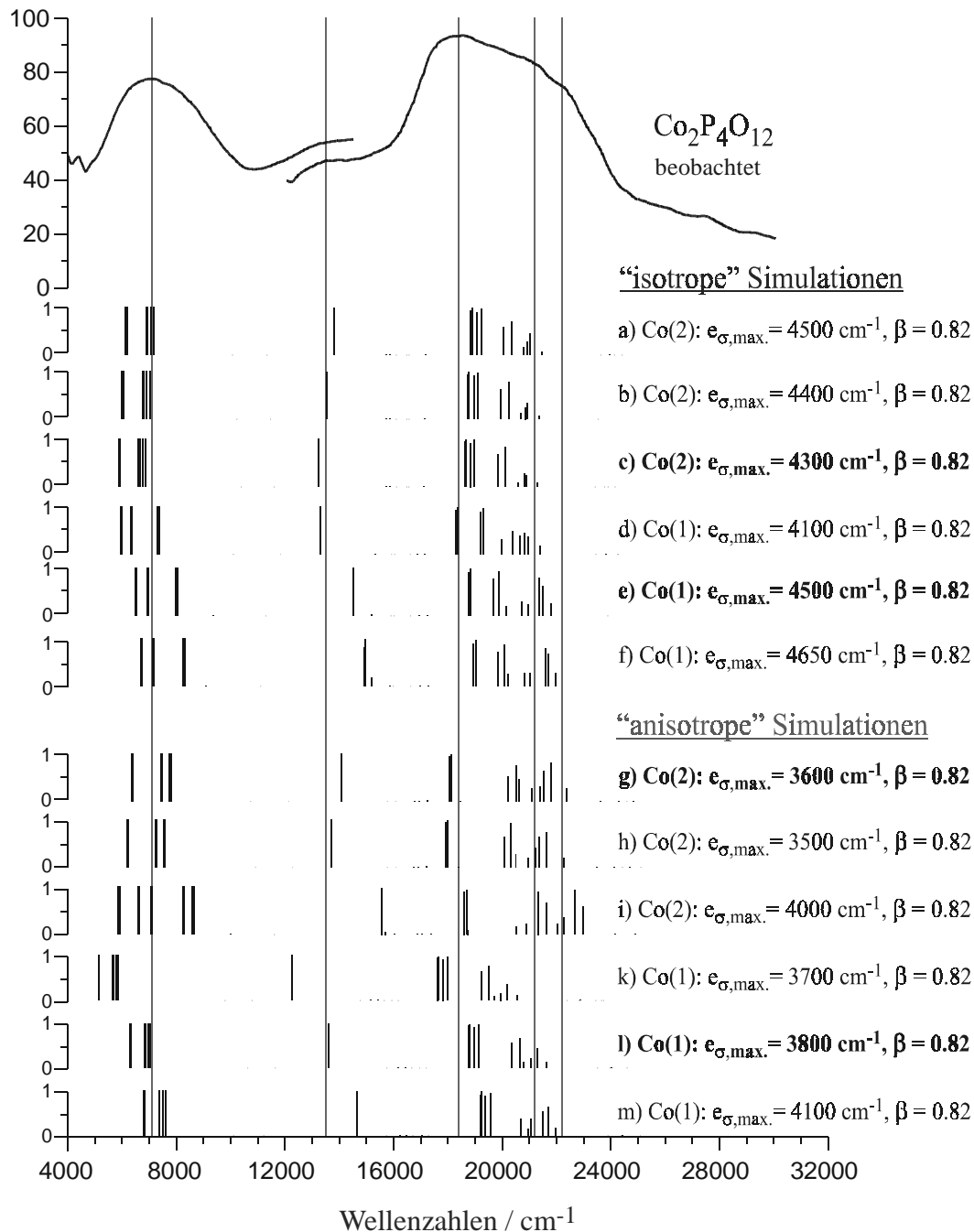


Abb. 15-1 Berechnete Energieniveaus für Co^{2+} in $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ bei Variation der Bindungsparameter. Die grauen durchgezogenen Linien markieren die für $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ beobachteten Bandenlagen. Die Länge der einzelnen Markierungen veranschaulicht den „Quartett-Charakter“ des betreffenden Energieniveaus.

Tabelle 15-1 Übersicht zur Parametrisierung der Energieniveaus von Co^{2+} in $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$

Simulation	Chromophor	$e_{\sigma,\max}$	$e_{\pi,x}$	$e_{\pi,y}$	B	C	ζ	β	
[a/i] ¹⁾		/cm ⁻¹	/cm ⁻¹	/cm ⁻¹	/cm ⁻¹	/cm ⁻¹	/cm ⁻¹		
a)	i	[Co(2)O ₆]	4500	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
b)	i	[Co(2)O ₆]	4400	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
c)	i	[Co(2)O ₆]	4300	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
d)	i	[Co(1)O ₆]	4100	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
e)	i	[Co(1)O ₆]	4500	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
f)	i	[Co(1)O ₆]	4650	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
g)	a	[Co(2)O ₆]	3600	2)	2)	918,4	3581,8	422,3	0,82
h)	a	[Co(2)O ₆]	3500	2)	2)	918,4	3581,8	422,3	0,82
i)	a	[Co(2)O ₆]	4000	2)	2)	918,4	3581,8	422,3	0,82
k)	a	[Co(1)O ₆]	3700	2)	2)	918,4	3581,8	422,3	0,82
l)	a	[Co(1)O ₆]	3800	2)	2)	918,4	3581,8	422,3	0,82
m)	a	[Co(1)O ₆]	4100	2)	2)	918,4	3581,8	422,3	0,82

Die grau unterlegten Zeilen kennzeichnen die mit dem Spektrum am besten übereinstimmenden Simulationen

1) a = „anisotrope“ Modellrechnung; i = „isotrope“ Modellrechnung

2) siehe Tabelle 15-2

Tabelle 15-2 e_{π} -Wechselwirkungsenergien in $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ bei „anisotroper“ Simulation

[Co(1)O ₆]	O1 ^[2]	O1 ^[2]	O5 ^[3]	O5 ^[3]	O2 ^[3]	O2 ^[3]
$e_{\pi,x}/\text{cm}^{-1}$	0,25 σ	0,25 σ	0	0	0	0
$e_{\pi,y}/\text{cm}^{-1}$	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ
[Co(2)O ₆]	O4 ^[2]	O4 ^[2]	O5 ^[3]	O5 ^[3]	O2 ^[3]	O2 ^[3]
$e_{\pi,x}/\text{cm}^{-1}$	0,25 σ	0,25 σ	0	0	0	0
$e_{\pi,y}/\text{cm}^{-1}$	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ

Die Zahlen hinter den Liganden kennzeichnen deren Koordinationszahl

15.3.2 Calcium-cobalt(II)-diphosphat CaCoP_2O_7

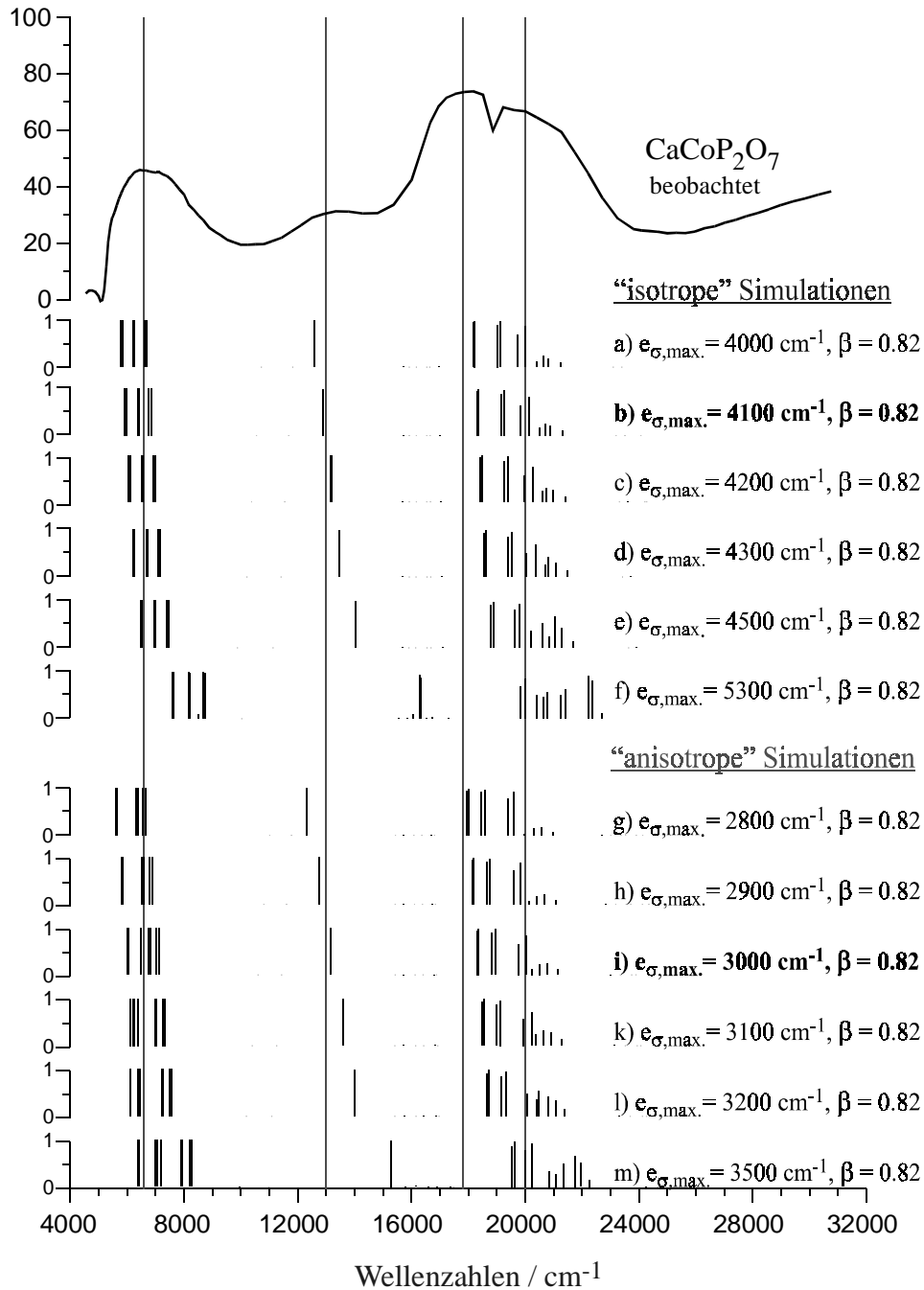


Abb. 15-2 Berechnete Energieniveaus für Co^{2+} in CaCoP_2O_7 bei Variation der Bindungsparameter. Die grauen durchgezogenen Linien markieren die für CaCoP_2O_7 beobachteten Bandenlagen. Die Länge der einzelnen Markierungen veranschaulicht den „Quartett-Charakter“ des betreffenden Energieniveaus.

Tabelle 15-3 Parametrisierung der Energieniveaus von Co^{2+} in CaCoP_2O_7

Simulation [a/i] ¹⁾	Chromophor	$e_{\sigma,\text{max}}$ /cm ⁻¹	$e_{\pi,x}$ /cm ⁻¹	$e_{\pi,y}$ /cm ⁻¹	B /cm ⁻¹	C /cm ⁻¹	ζ /cm ⁻¹	β	
a)	i	[Co(1)O ₆]	4000	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
b)	i	[Co(1)O ₆]	4100	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
c)	i	[Co(1)O ₆]	4200	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
d)	i	[Co(1)O ₆]	4300	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
e)	i	[Co(1)O ₆]	4500	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
f)	i	[Co(1)O ₆]	5300	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
g)	a	[Co(1)O ₆]	2800	2)	2)	918,4	3581,8	422,3	0,82
h)	a	[Co(1)O ₆]	2900	2)	2)	918,4	3581,8	422,3	0,82
i)	a	[Co(1)O ₆]	3000	2)	2)	918,4	3581,8	422,3	0,82
k)	a	[Co(1)O ₆]	3100	2)	2)	918,4	3581,8	422,3	0,82
l)	a	[Co(1)O ₆]	3200	2)	2)	918,4	3581,8	422,3	0,82
m)	a	[Co(1)O ₆]	3500	2)	2)	918,4	3581,8	422,3	0,82

Die grau unterlegten Zeilen kennzeichnen die mit dem Spektrum am besten übereinstimmenden Simulationen

1) a = „anisotrope“ Modellrechnung; i = „isotrope“ Modellrechnung

2) siehe Tabelle 15-4

Tabelle 15-4 e_{π} -Wechselwirkungsenergien in CaCoP_2O_7 bei „anisotroper“ Simulation

[Co(1)O ₆]	O5 ^[3]	O3 ^[3]	O2 ^[4]	O4 ^[3]	O6 ^[4]	O2 ^[4]
$e_{\pi,x}$ /cm ⁻¹	0	0	0	0	0	0
$e_{\pi,y}$ /cm ⁻¹	0,25 σ	0,25 σ	0	0,25 σ	0	0

Die Zahlen hinter den Liganden kennzeichnen deren Koordinationszahl

15.3.3 Calcium-tricobalt(II)-diphosphat $\text{CaCo}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

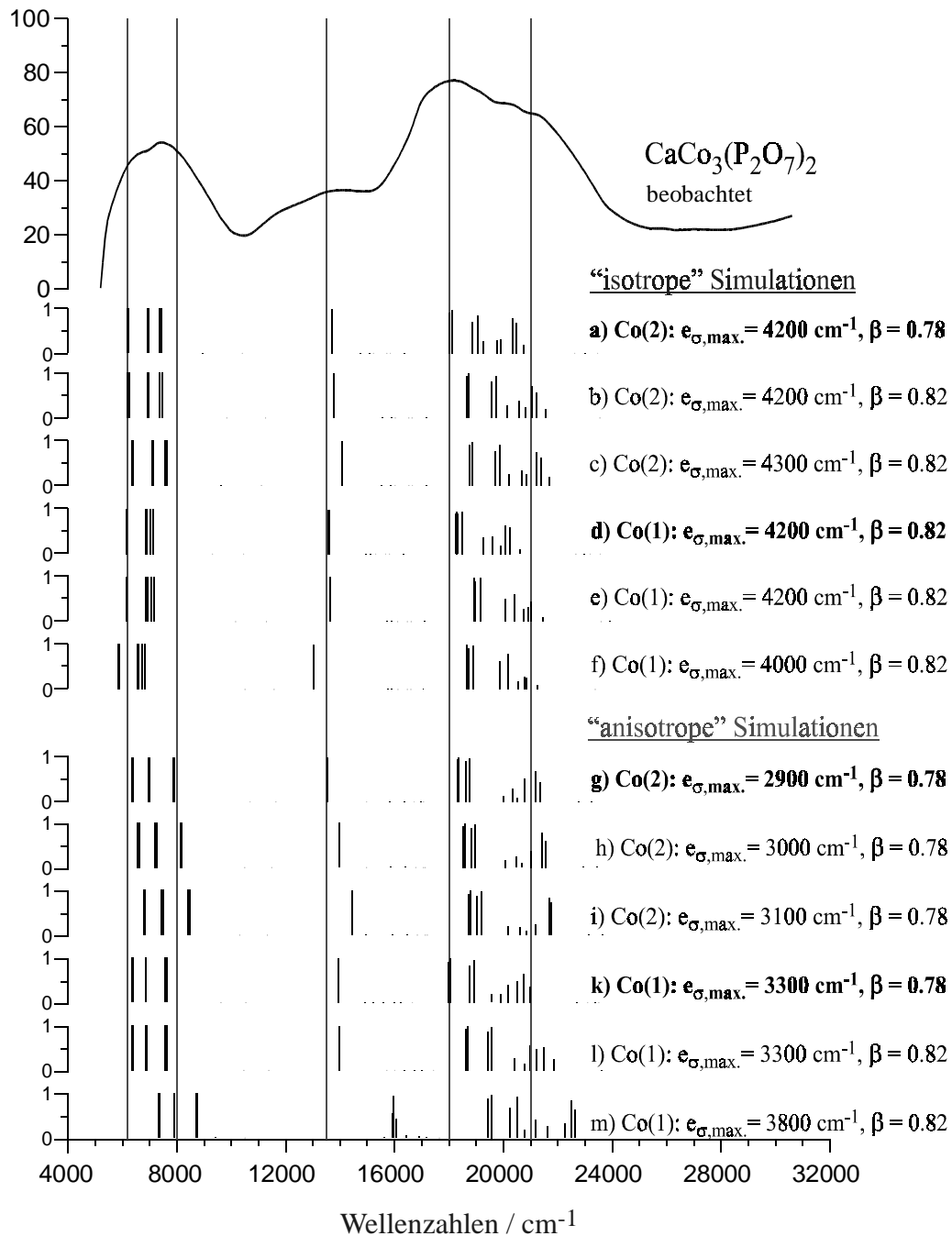


Abb. 15-3 Berechnete Energieniveaus für Co^{2+} in $\text{CaCo}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ bei Variation der Bindungsparameter. Die grauen durchgezogenen Linien markieren die für $\text{CaCo}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ beobachteten Bandenlagen. Die Länge der einzelnen Markierungen veranschaulicht den „Quartett-Charakter“ des betreffenden Energieniveaus.

Tabelle 15-5 Parametrisierung der Energieniveaus von Co^{2+} in $\text{CaCo}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Simulation [a/i] ¹⁾	Chromophor	$\epsilon_{\sigma,\text{max}}$ /cm ⁻¹	$\epsilon_{\pi,x}$ /cm ⁻¹	$\epsilon_{\pi,y}$ /cm ⁻¹	B /cm ⁻¹	C /cm ⁻¹	ζ /cm ⁻¹	β	
a)	i	[Co(2)O ₆]	4200	0,25 σ	0,25 σ	873,6	3407,0	401,7	0,78
b)	i	[Co(2)O ₆]	4200	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
c)	i	[Co(2)O ₆]	4300	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
d)	i	[Co(1)O ₆]	4200	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
e)	i	[Co(1)O ₆]	4200	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
f)	i	[Co(1)O ₆]	4000	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
g)	a	[Co(2)O ₆]	2900	2)	2)	873,6	3407,0	401,7	0,78
h)	a	[Co(2)O ₆]	3000	2)	2)	873,6	3407,0	401,7	0,78
i)	a	[Co(2)O ₆]	3100	2)	2)	873,6	3407,0	401,7	0,78
k)	a	[Co(1)O ₆]	3300	2)	2)	873,6	3407,0	401,7	0,78
l)	a	[Co(1)O ₆]	3300	2)	2)	918,4	3581,8	422,3	0,82
m)	a	[Co(1)O ₆]	3800	2)	2)	918,4	3581,8	422,3	0,82

Die grau unterlegten Zeilen kennzeichnen die mit dem Spektrum am besten übereinstimmenden Simulationen

1) a = „anisotrope“ Modellrechnung; i = „isotrope“ Modellrechnung

2) siehe Tabelle 15-6

Tabelle 15-6 ϵ_{π} -Wechselwirkungsenergien in $\text{CaCo}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ bei „anisotroper“ Simulation

[Co(1)O ₆]	O3 ^[3]	O1 ^[3]	O2 ^[3]	O3 ^[3]	O5 ^[3]	O6 ^[4]
$\epsilon_{\pi,x}/\text{cm}^{-1}$	0	0	0	0	0	0
$\epsilon_{\pi,y}/\text{cm}^{-1}$	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ	0
[Co(2)O ₆]	O2 ^[3]	O2 ^[3]	O7 ^[3]	O7 ^[3]	O6 ^[4]	O6 ^[4]
$\epsilon_{\pi,x}/\text{cm}^{-1}$	0	0	0	0	0	0
$\epsilon_{\pi,y}/\text{cm}^{-1}$	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ	0	0

Die Zahlen hinter den Liganden kennzeichnen deren Koordinationszahl

15.3.4 Cobalt(II)-silicophosphat $\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

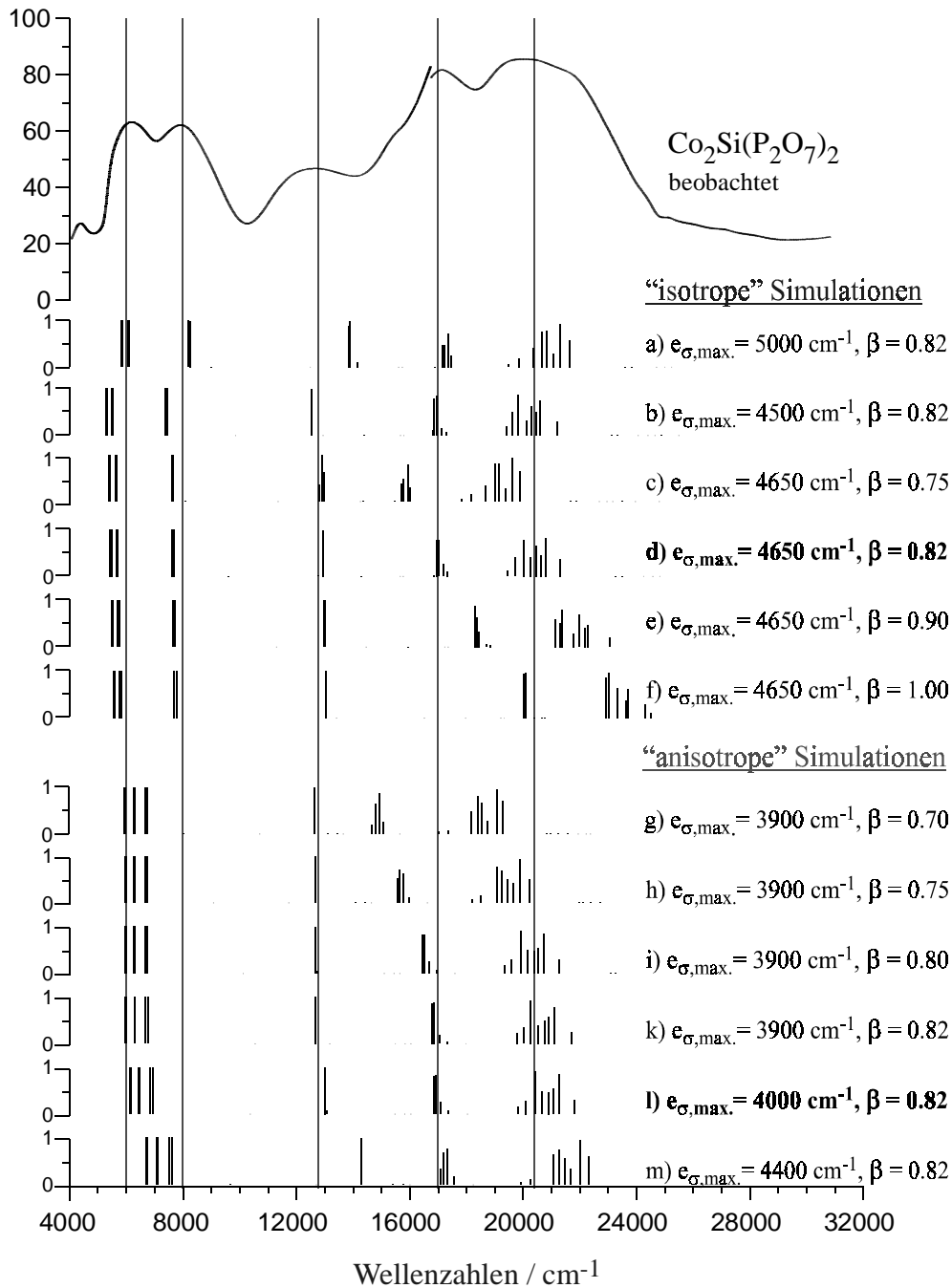


Abb. 15-4 Berechnete Energieniveaus für Co^{2+} in $\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ bei Variation der Bindungsparameter. Die grauen durchgezogenen Linien markieren die für $\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ beobachteten Bandenlagen. Die Länge der einzelnen Markierungen veranschaulicht den „Quartett-Charakter“ des betreffenden Energieniveaus.

Tabelle 15-7 Parametrisierung der Energieniveaus von Co^{2+} in $\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Simulation [a/i] ¹⁾	Chromophor	$e_{\sigma,\text{max}}$ /cm ⁻¹	$e_{\pi,x}$ /cm ⁻¹	$e_{\pi,y}$ /cm ⁻¹	B /cm ⁻¹	C /cm ⁻¹	ζ /cm ⁻¹	β	
a)	i	[Co(1)O ₆]	5000	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
b)	i	[Co(1)O ₆]	4500	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
c)	i	[Co(1)O ₆]	4650	0,25 σ	0,25 σ	840,0	3276,0	386,3	0,75
d)	i	[Co(1)O ₆]	4650	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
e)	i	[Co(1)O ₆]	4650	0,25 σ	0,25 σ	1008,0	3931,2	463,5	0,90
f)	i	[Co(1)O ₆]	4650	0,25 σ	0,25 σ	1120,0	4368,0	515,0	1,00
g)	a	[Co(1)O ₆]	3900	2)	2)	784,0	3057,6	360,5	0,70
h)	a	[Co(1)O ₆]	3900	2)	2)	840,0	3276,0	386,3	0,75
i)	a	[Co(1)O ₆]	3900	2)	2)	896,0	3494,4	412,0	0,80
k)	a	[Co(1)O ₆]	3900	2)	2)	918,4	3581,8	422,3	0,82
l)	a	[Co(1)O ₆]	4000	2)	2)	918,4	3581,8	422,3	0,82
m)	a	[Co(1)O ₆]	4400	2)	2)	918,4	3581,8	422,3	0,82

Die grau unterlegten Zeilen kennzeichnen die mit dem Spektrum am besten übereinstimmenden Simulationen

1) a = „anisotrope“ Modellrechnung; i = „isotrope“ Modellrechnung

2) siehe Tabelle 15-8

Tabelle 15-8 e_{π} -Wechselwirkungsenergien in $\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ bei „anisotroper“ Simulation

[Co(1)O ₆]	O2 ^[2]	O5 ^[2]	O6 ^[3]	O3 ^[3]	O6 ^[3]	O3 ^[3]
$e_{\pi,x}$ /cm ⁻¹	0,25 σ	0,25 σ	0	0	0	0
$e_{\pi,y}$ /cm ⁻¹	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ

Die Zahlen hinter den Liganden kennzeichnen deren Koordinationszahl

15.3.5 β -Cobalt(II)-sulfat CoSO_4

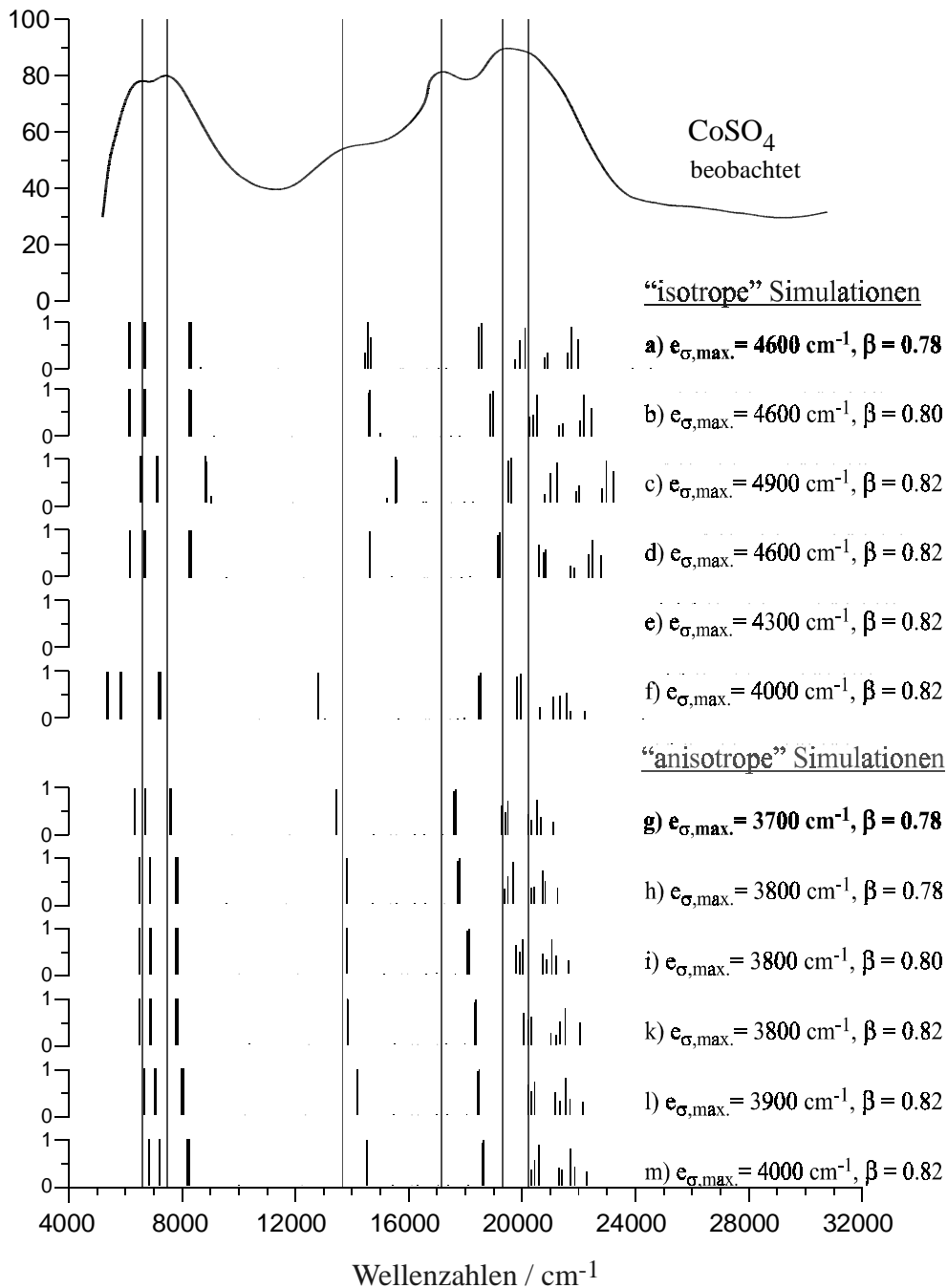


Abb. 15-5 Berechnete Energieniveaus für Co^{2+} in CoSO_4 bei Variation der Bindungsparameter. Die grauen durchgezogenen Linien markieren die für CoSO_4 beobachteten Bandenlagen. Die Länge der einzelnen Markierungen veranschaulicht den „Quartett-Charakter“ des betreffenden Energieniveaus.

Tabelle 15-9 Parametrisierung der Energieniveaus von Co^{2+} in CoSO_4

Simulation [a/i] ¹⁾	Chromophor	$e_{\sigma,\max}$ /cm ⁻¹	$e_{\pi,x}$ /cm ⁻¹	$e_{\pi,y}$ /cm ⁻¹	B /cm ⁻¹	C /cm ⁻¹	ζ /cm ⁻¹	β	
a)	i	[Co(1)O ₆]	4600	0,25 σ	0,25 σ	873,6	3407,0	401,7	0,78
b)	i	[Co(1)O ₆]	4600	0,25 σ	0,25 σ	896,0	3494,4	412,0	0,80
c)	i	[Co(1)O ₆]	4900	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
d)	i	[Co(1)O ₆]	4600	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
e)	i	[Co(1)O ₆]	4300	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
f)	i	[Co(1)O ₆]	4000	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
g)	a	[Co(1)O ₆]	3700	2)	2)	873,6	3407,0	401,7	0,78
h)	a	[Co(1)O ₆]	3800	2)	2)	873,6	3407,0	401,7	0,78
i)	a	[Co(1)O ₆]	3800	2)	2)	896,0	3494,4	412,0	0,80
k)	a	[Co(1)O ₆]	3800	2)	2)	918,4	3581,8	422,3	0,82
l)	a	[Co(1)O ₆]	3900	2)	2)	918,4	3581,8	422,3	0,82
m)	a	[Co(1)O ₆]	4000	2)	2)	918,4	3581,8	422,3	0,82

Die grau unterlegten Zeilen kennzeichnen die mit dem Spektrum am besten übereinstimmenden Simulationen

1) a = „anisotrope“ Modellrechnung; i = „isotrope“ Modellrechnung

2) siehe Tabelle 15-10

Tabelle 15-10 e_{π} -Wechselwirkungsenergien in CoSO_4 bei „anisotroper“ Simulation

[Co(1)O ₆]	O2 ^[3]	O2 ^[3]	O2 ^[3]	O2 ^[3]	O1 ^[2]	O1 ^[2]
$e_{\pi,x}/\text{cm}^{-1}$	0	0	0	0	0,25 σ	0,25 σ
$e_{\pi,y}/\text{cm}^{-1}$	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ

Die Zahlen hinter den Liganden kennzeichnen deren Koordinationszahl

15.3.6 Lithium-cobalt(II)-orthophosphat LiCoPO_4

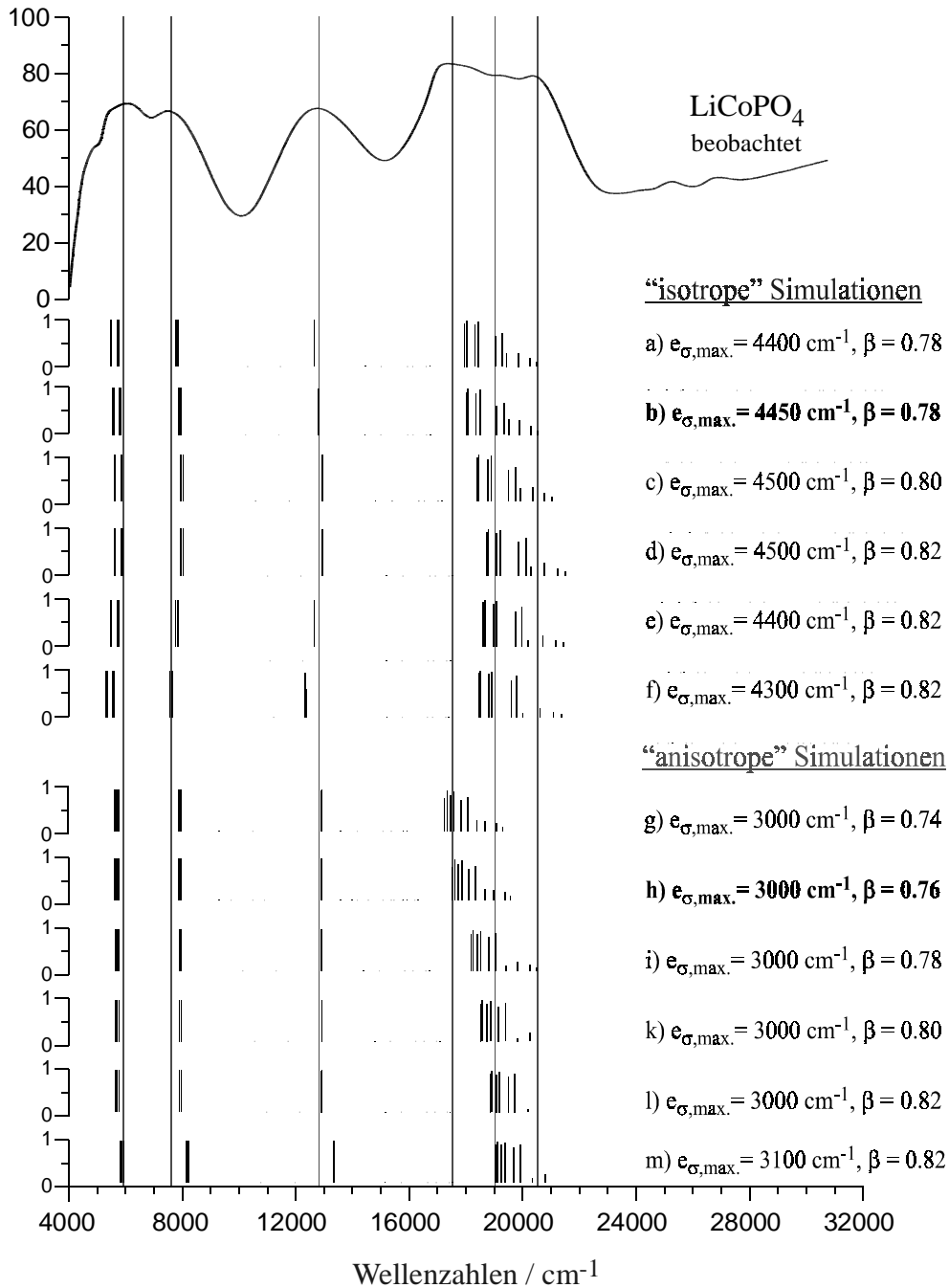


Abb. 15-6 Berechnete Energieniveaus für Co^{2+} in LiCoPO_4 bei Variation der Bindungsparameter. Die grauen durchgezogenen Linien markieren die für LiCoPO_4 beobachteten Bandenlagen. Die Länge der einzelnen Markierungen veranschaulicht den „Quartett-Charakter“ des betreffenden Energieniveaus.

Tabelle 15-11 Parametrisierung der Energieniveaus von Co^{2+} in LiCoPO_4

Simulation [a/i] ¹⁾	Chromophor	$e_{\sigma,\text{max}}$ /cm ⁻¹	$e_{\pi,x}$ /cm ⁻¹	$e_{\pi,y}$ /cm ⁻¹	B /cm ⁻¹	C /cm ⁻¹	ζ /cm ⁻¹	β	
a)	i	[Co(1)O ₆]	4400	0,25 σ	0,25 σ	873,6	3407,0	401,7	0,78
b)	i	[Co(1)O ₆]	4450	0,25 σ	0,25 σ	873,6	3407,0	401,7	0,78
c)	i	[Co(1)O ₆]	4500	0,25 σ	0,25 σ	896,0	3494,4	412,0	0,80
d)	i	[Co(1)O ₆]	4500	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
e)	i	[Co(1)O ₆]	4400	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
f)	i	[Co(1)O ₆]	4300	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
g)	a	[Co(1)O ₆]	3000	²⁾	²⁾	381,1	3232,3	381,1	0,74
h)	a	[Co(1)O ₆]	3000	²⁾	²⁾	851,2	3319,7	391,4	0,76
i)	a	[Co(1)O ₆]	3000	²⁾	²⁾	873,6	3407,0	401,7	0,78
k)	a	[Co(1)O ₆]	3000	²⁾	²⁾	896,0	3494,4	412,0	0,80
l)	a	[Co(1)O ₆]	3000	²⁾	²⁾	918,4	3581,8	422,3	0,82
m)	a	[Co(1)O ₆]	3100	²⁾	²⁾	918,4	3581,8	422,3	0,82

Die grau unterlegten Zeilen kennzeichnen die mit dem Spektrum am besten übereinstimmenden Simulationen

1) a = „anisotrope“ Modellrechnung; i = „isotrope“ Modellrechnung

2) siehe Tabelle 15-12

Tabelle 15-12 e_{π} -Wechselwirkungsenergien in LiCoPO_4 bei „anisotroper“ Simulation

[Co(1)O ₆]	O3 ^[4]	O3 ^[4]	O2 ^[4]	O1 ^[4]	O3 ^[4]	O3 ^[4]
$e_{\pi,x}/\text{cm}^{-1}$	0	0	0	0	0	0
$e_{\pi,y}/\text{cm}^{-1}$	0	0	0	0	0	0

Die Zahlen hinter den Liganden kennzeichnen deren Koordinationszahl

15.3.7 Strontium-cobalt(II)-diphosphat SrCoP_2O_7

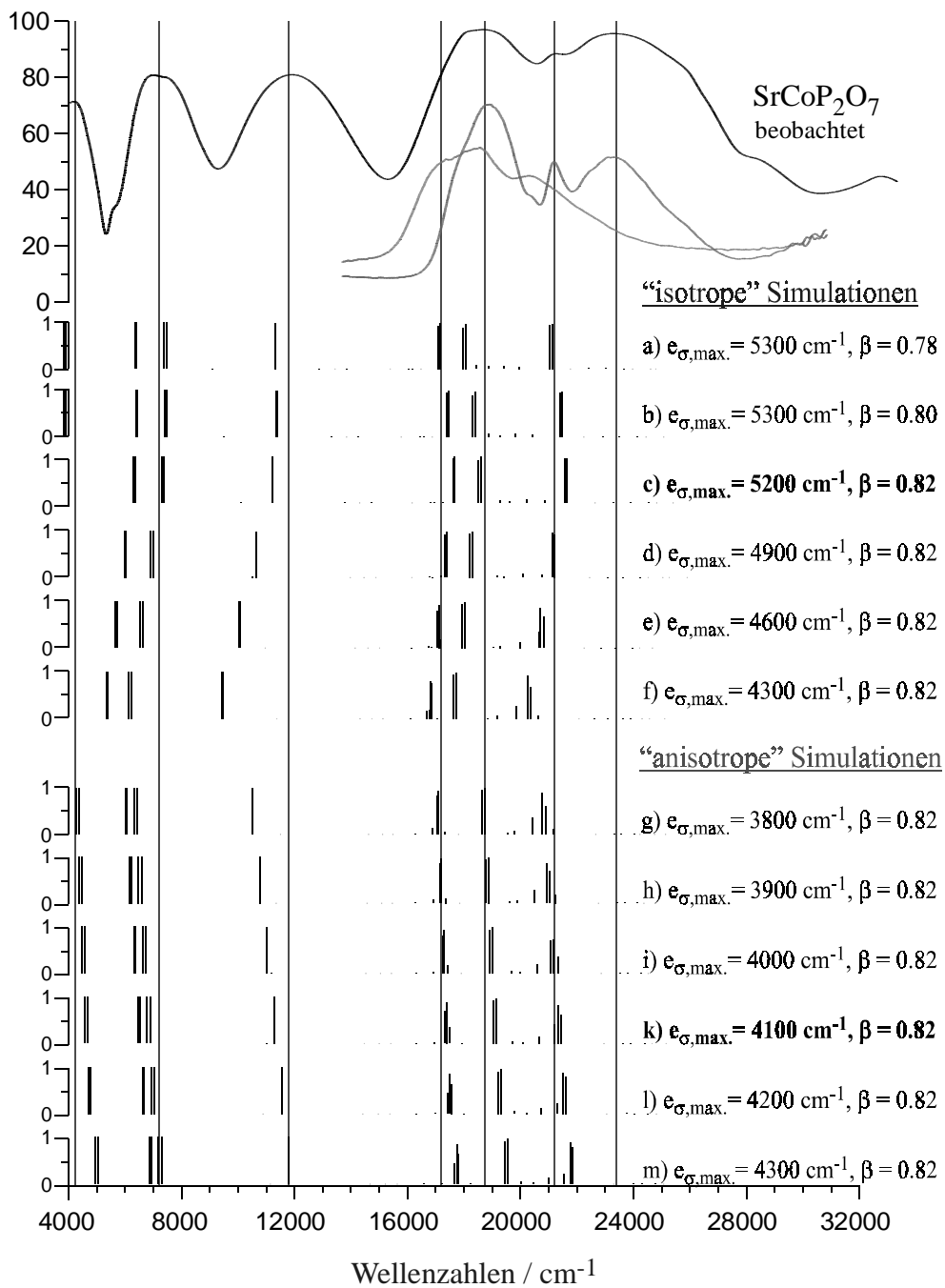


Abb. 15-7 Berechnete Energieniveaus für Co^{2+} in SrCoP_2O_7 bei Variation der Bindungsparameter. Die grauen durchgezogenen Linien markieren die für SrCoP_2O_7 beobachteten Bandenlagen. Die Länge der einzelnen Markierungen veranschaulicht den „Quartett-Charakter“ des betreffenden Energieniveaus.

Tabelle 15-13 Parametrisierung der Energieniveaus von Co^{2+} in SrCoP_2O_7

Simulation [a/i] ¹⁾	Chromophor	$e_{\sigma,\text{max}}$ /cm ⁻¹	$e_{\pi,x}$ /cm ⁻¹	$e_{\pi,y}$ /cm ⁻¹	B /cm ⁻¹	C /cm ⁻¹	ζ /cm ⁻¹	β	
a)	i	[Co(1)O ₅]	5300	0,25 σ	0,25 σ	873,6	3407,0	401,7	0,78
b)	i	[Co(1)O ₅]	5300	0,25 σ	0,25 σ	896,0	3494,4	412,0	0,80
c)	i	[Co(1)O ₅]	5200	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
d)	i	[Co(1)O ₅]	4900	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
e)	i	[Co(1)O ₅]	4600	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
f)	i	[Co(1)O ₅]	4300	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
g)	a	[Co(1)O ₅]	3800	2)	2)	918,4	3581,8	422,3	0,82
h)	a	[Co(1)O ₅]	3900	2)	2)	918,4	3581,8	422,3	0,82
i)	a	[Co(1)O ₅]	4000	2)	2)	918,4	3581,8	422,3	0,82
k)	a	[Co(1)O ₅]	4100	2)	2)	918,4	3581,8	422,3	0,82
l)	a	[Co(1)O ₅]	4200	2)	2)	918,4	3581,8	422,3	0,82
m)	a	[Co(1)O ₅]	4300	2)	2)	918,4	3581,8	422,3	0,82

Die grau unterlegten Zeilen kennzeichnen die mit dem Spektrum am besten übereinstimmenden Simulationen

1) a = „anisotrope“ Modellrechnung; i = „isotrope“ Modellrechnung

2) siehe Tabelle 15-14

Tabelle 15-14 e_{π} -Wechselwirkungsenergien in SrCoP_2O_7 bei „anisotroper“ Simulation

[Co(1)O ₆]	O1 ^[3]	O2 ^[3]	O7 ^[3]	O6 ^[3]	O3 ^[3]
$e_{\pi,x}/\text{cm}^{-1}$	0	0	0	0	0
$e_{\pi,y}/\text{cm}^{-1}$	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ

Die Zahlen hinter den Liganden kennzeichnen deren Koordinationszahl

15.3.8 Barium-cobalt(II)-diphosphat BaCoP_2O_7

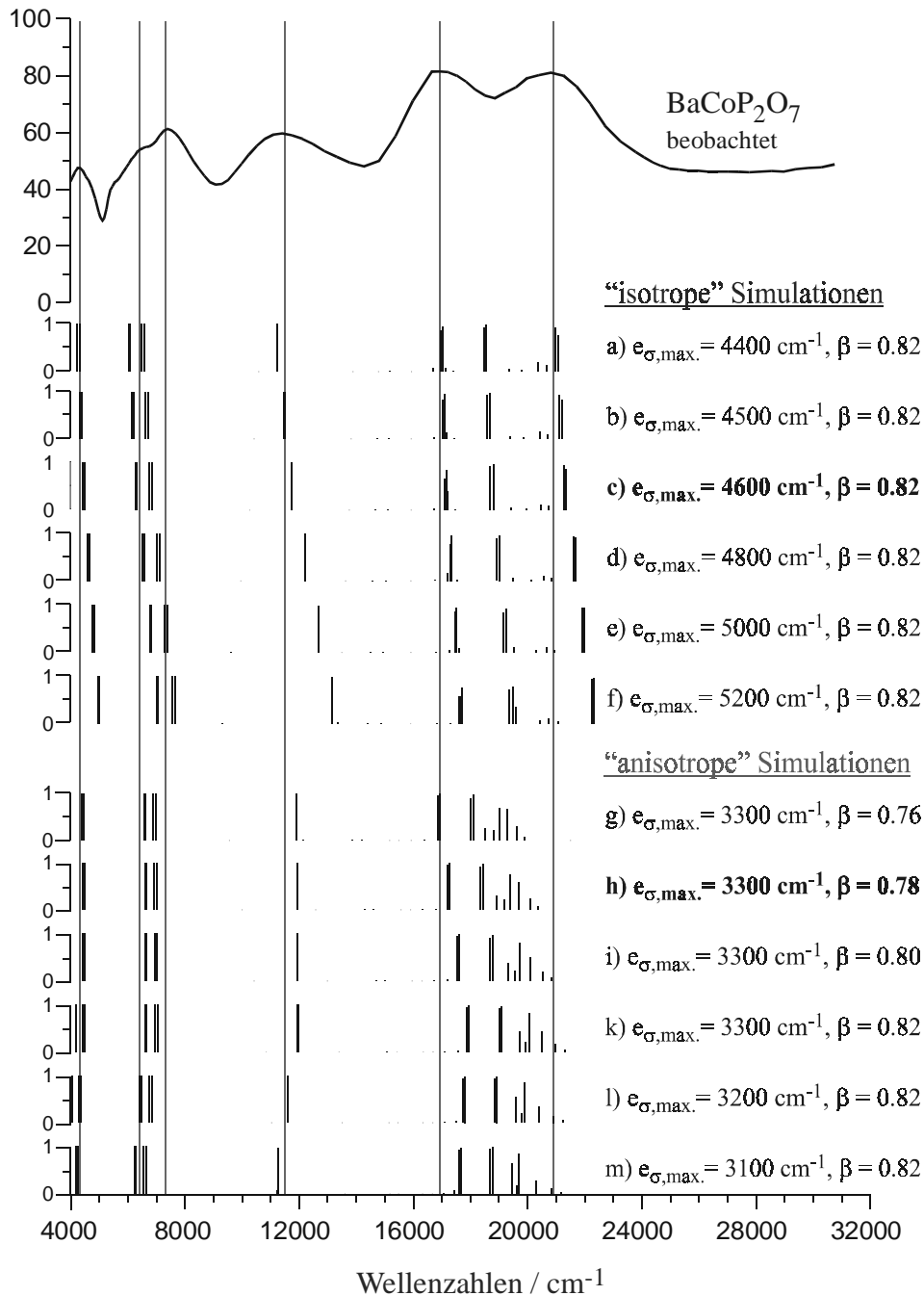


Abb. 15-8 Berechnete Energieniveaus für Co^{2+} in BaCoP_2O_7 bei Variation der Bindungsparameter. Die grauen durchgezogenen Linien markieren die für BaCoP_2O_7 beobachteten Bandenlagen. Die Länge der einzelnen Markierungen veranschaulicht den „Quartett-Charakter“ des betreffenden Energieniveaus.

Tabelle 15-15 Parametrisierung der Energieniveaus von Co^{2+} in BaCoP_2O_7

Simulation [a/i] ¹⁾	Chromophor	$e_{\sigma,\text{max}}$ /cm ⁻¹	$e_{\pi,x}$ /cm ⁻¹	$e_{\pi,y}$ /cm ⁻¹	B /cm ⁻¹	C /cm ⁻¹	ζ /cm ⁻¹	β	
a)	i	[Co(1)O ₆]	4400	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
b)	i	[Co(1)O ₆]	4500	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
c)	i	[Co(1)O ₆]	4600	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
d)	i	[Co(1)O ₆]	4800	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
e)	i	[Co(1)O ₆]	5000	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
f)	i	[Co(1)O ₆]	5200	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
g)	a	[Co(1)O ₆]	3300	2)	2)	851,2	3319,7	391,4	0,76
h)	a	[Co(1)O ₆]	3300	2)	2)	873,6	3407,0	401,7	0,78
i)	a	[Co(1)O ₆]	3300	2)	2)	896,0	3494,4	412,0	0,80
k)	a	[Co(1)O ₆]	3300	2)	2)	918,4	3581,8	422,3	0,82
l)	a	[Co(1)O ₆]	3200	2)	2)	918,4	3581,8	422,3	0,82
m)	a	[Co(1)O ₆]	3100	2)	2)	918,4	3581,8	422,3	0,82

Die grau unterlegten Zeilen kennzeichnen die mit dem Spektrum am besten übereinstimmenden Simulationen

1) a = „anisotrope“ Modellrechnung; i = „isotrope“ Modellrechnung

2) siehe Tabelle 15-16

Tabelle 15-16 e_{π} -Wechselwirkungsenergien in BaCoP_2O_7 bei „anisotroper“ Simulation

[Co(1)O ₆]	O7 ^[3]	O1 ^[4]	O2 ^[4]	O5 ^[4]	O5 ^[4]
$e_{\pi,x}/\text{cm}^{-1}$	0	0	0	0	0
$e_{\pi,y}/\text{cm}^{-1}$	0,25 σ	0	0	0	0

Die Zahlen hinter den Liganden kennzeichnen deren Koordinationszahl

15.3.9 Cobalt(II)-orthophosphat $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$

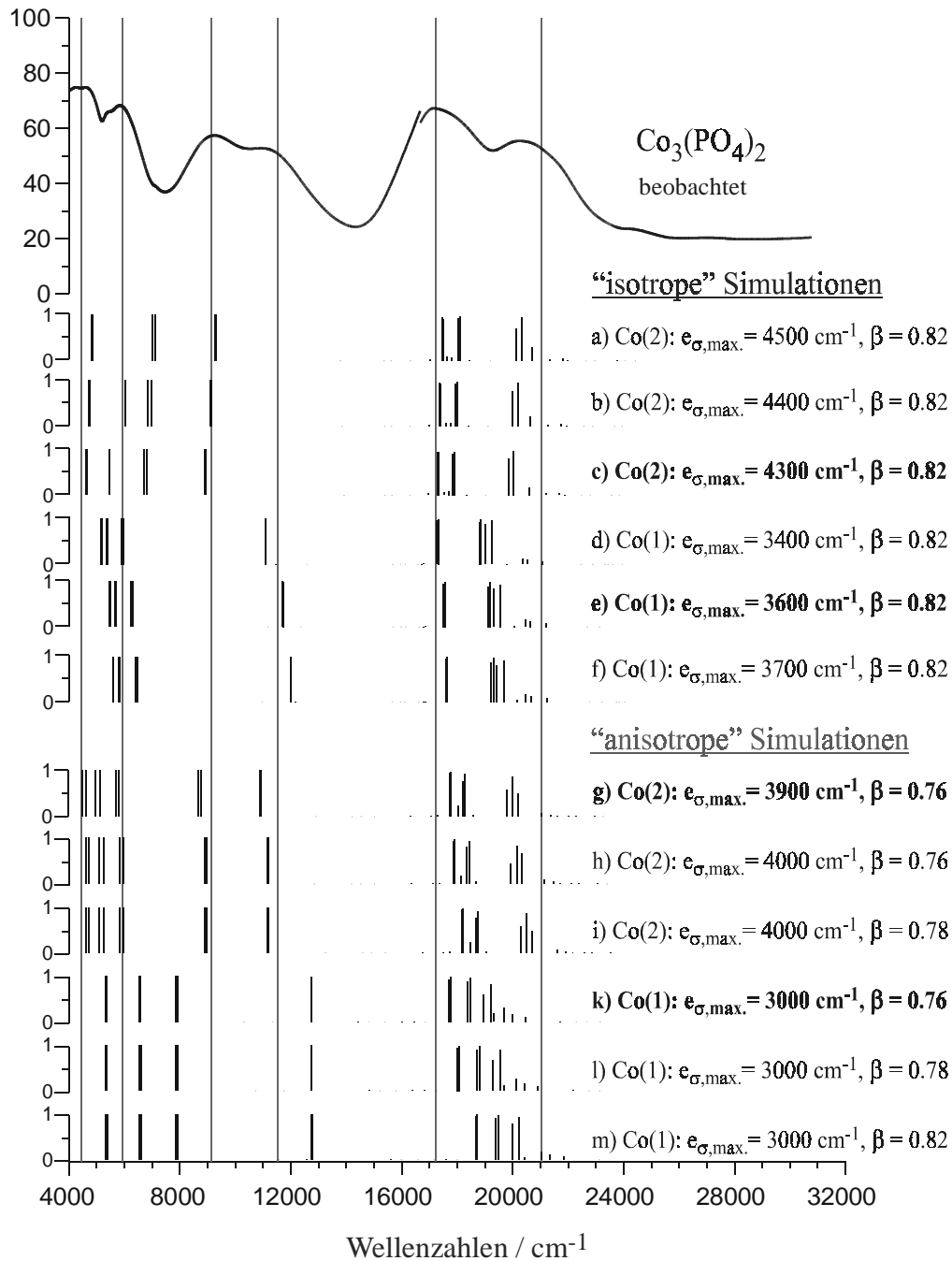


Abb. 15-9 Berechnete Energieniveaus für Co^{2+} in $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ bei Variation der Bindungsparameter. Die grauen durchgezogenen Linien markieren die für $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ beobachteten Bandenlagen. Die Länge der einzelnen Markierungen veranschaulicht den „Quartett-Charakter“ des betreffenden Energieniveaus.

Tabelle 15-17 Parametrisierung der Energieniveaus von Co^{2+} in $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$

Simulation [a/i] ¹⁾	Chromophor	$e_{\sigma,\text{max}}$ /cm ⁻¹	$e_{\pi,x}$ /cm ⁻¹	$e_{\pi,y}$ /cm ⁻¹	B /cm ⁻¹	C /cm ⁻¹	ζ /cm ⁻¹	β	
a)	i	[Co(2)O ₅]	4500	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
b)	i	[Co(2)O ₅]	4400	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
c)	i	[Co(2)O ₅]	4300	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
d)	i	[Co(1)O ₆]	3400	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
e)	i	[Co(1)O ₆]	3600	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
f)	i	[Co(1)O ₆]	3700	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
g)	a	[Co(2)O ₅]	3900	²⁾	²⁾	851,2	3319,7	391,4	0,76
h)	a	[Co(2)O ₅]	4000	²⁾	²⁾	851,2	3319,7	391,4	0,76
i)	a	[Co(2)O ₅]	4000	²⁾	²⁾	873,6	3407,0	401,7	0,78
k)	a	[Co(1)O ₆]	3000	²⁾	²⁾	851,2	3319,7	391,4	0,76
l)	a	[Co(1)O ₆]	3000	²⁾	²⁾	873,6	3407,0	401,7	0,78
m)	a	[Co(1)O ₆]	3000	²⁾	²⁾	918,4	3581,8	422,3	0,82

Die grau unterlegten Zeilen kennzeichnen die mit dem Spektrum am besten übereinstimmenden Simulationen

1) a = „anisotrope“ Modellrechnung; i = „isotrope“ Modellrechnung

2) siehe Tabelle 15-18

Tabelle 15-18 e_{π} -Wechselwirkungsenergien in $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ bei „anisotroper“ Simulation

[Co(1)O ₆]	O1 ^[3]	O1 ^[3]	O2 ^[3]	O2 ^[3]	O4 ^[3]	O4 ^[3]
$e_{\pi,x}$ /cm ⁻¹	0	0	0	0	0	0
$e_{\pi,y}$ /cm ⁻¹	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ
[Co(2)O ₅]	O2 ^[3]	O3 ^[3]	O3 ^[3]	O4 ^[3]	O1 ^[3]	
$e_{\pi,x}$ /cm ⁻¹	0	0	0	0	0	
$e_{\pi,y}$ /cm ⁻¹	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ	

Die Zahlen hinter den Liganden kennzeichnen deren Koordinationszahl

15.3.10 α -Cobalt(II)-diphosphat $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$

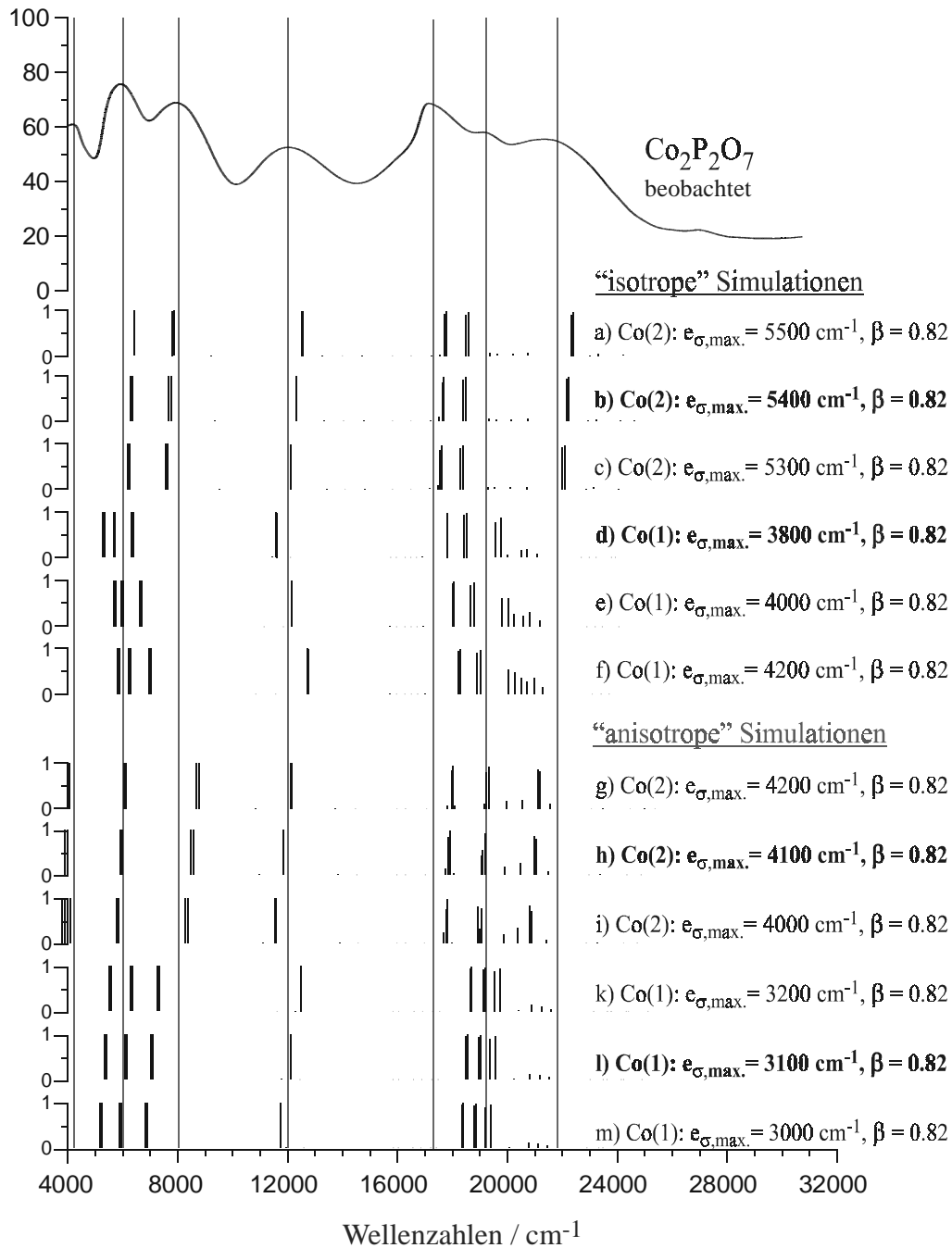


Abb. 15-10 Berechnete Energieniveaus für Co^{2+} in $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bei Variation der Bindungsparameter. Die grauen durchgezogenen Linien markieren die für $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ beobachteten Bandenlagen. Die Länge der einzelnen Markierungen veranschaulicht den „Quartett-Charakter“ des betreffenden Energieniveaus.

Tabelle 15-19 Parametrisierung der Energieniveaus von Co^{2+} in $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Simulation [a/i] ¹⁾	Chromophor	$e_{\sigma,\text{max}}$ /cm ⁻¹	$e_{\pi,x}$ /cm ⁻¹	$e_{\pi,y}$ /cm ⁻¹	B /cm ⁻¹	C /cm ⁻¹	ζ /cm ⁻¹	β	
a)	i	[Co(2)O ₅]	5500	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
b)	i	[Co(2)O ₅]	5400	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
c)	i	[Co(2)O ₅]	5300	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
d)	i	[Co(1)O ₆]	3800	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
e)	i	[Co(1)O ₆]	4000	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
f)	i	[Co(1)O ₆]	4200	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
g)	a	[Co(2)O ₅]	4200	2)	2)	918,4	3581,8	422,3	0,82
h)	a	[Co(2)O ₅]	4100	2)	2)	918,4	3581,8	422,3	0,82
i)	a	[Co(2)O ₅]	4000	2)	2)	918,4	3581,8	422,3	0,82
k)	a	[Co(1)O ₆]	3200	2)	2)	918,4	3581,8	422,3	0,82
l)	a	[Co(1)O ₆]	3100	2)	2)	918,4	3581,8	422,3	0,82
m)	a	[Co(1)O ₆]	3000	2)	2)	918,4	3581,8	422,3	0,82

Die grau unterlegten Zeilen kennzeichnen die mit dem Spektrum am besten übereinstimmenden Simulationen

1) a = „anisotrope“ Modellrechnung; i = „isotrope“ Modellrechnung

2) siehe Tabelle 15-20

Tabelle 15-20 e_{π} -Wechselwirkungsenergien in $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bei „anisotroper“ Simulation

[Co(1)O ₆]	O4 ^[3]	O3 ^[3]	O2 ^[3]	O4 ^[3]	O6 ^[3]	O7 ^[3]
$e_{\pi,x}/\text{cm}^{-1}$	0	0	0	0	0	0
$e_{\pi,y}/\text{cm}^{-1}$	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ
[Co(2)O ₅]	O5 ^[2]	O6 ^[3]	O3 ^[3]	O2 ^[3]	O7 ^[3]	
$e_{\pi,x}/\text{cm}^{-1}$	0,25 σ	0	0	0	0	
$e_{\pi,y}/\text{cm}^{-1}$	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ	

Die Zahlen hinter den Liganden kennzeichnen deren Koordinationszahl

15.3.11 Strontium-dicobalt(II)-orthophosphat $\text{SrCo}_2(\text{PO}_4)_2$

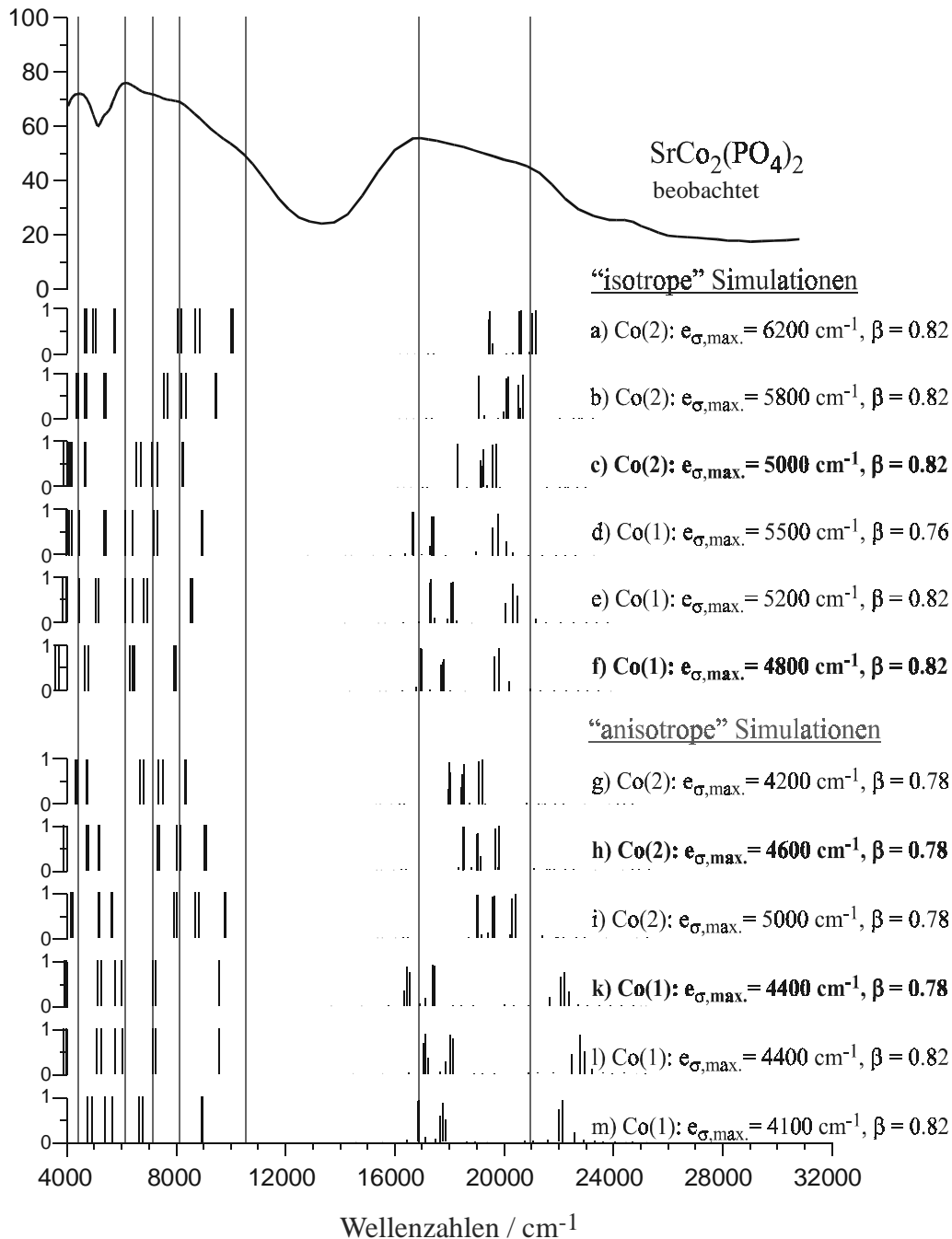


Abb. 15-11 Berechnete Energieniveaus für Co^{2+} in $\text{SrCo}_2(\text{PO}_4)_2$ bei Variation der Bindungsparameter. Die grauen durchgezogenen Linien markieren die für $\text{SrCo}_2(\text{PO}_4)_2$ beobachteten Bandenlagen. Die Länge der einzelnen Markierungen veranschaulicht den „Quartett-Charakter“ des betreffenden Energieniveaus.

Tabelle 15-21 Parametrisierung der Energieniveaus von Co^{2+} in $\text{SrCo}_2(\text{PO}_4)_2$

Simulation [a/i] ¹⁾	Chromophor	$e_{\sigma,\text{max}}$ /cm ⁻¹	$e_{\pi,x}$ /cm ⁻¹	$e_{\pi,y}$ /cm ⁻¹	B /cm ⁻¹	C /cm ⁻¹	ζ /cm ⁻¹	β	
a)	i	[Co(2)O ₄]	6200	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
b)	i	[Co(2)O ₄]	5800	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
c)	i	[Co(2)O ₄]	5000	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
d)	i	[Co(1)O ₅]	5500	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
e)	i	[Co(1)O ₅]	5200	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
f)	i	[Co(1)O ₅]	4800	0,25 σ	0,25 σ	918,4	3581,8	422,3	0,82
g)	a	[Co(2)O ₄]	4200	2)	2)	873,6	3407,0	401,7	0,78
h)	a	[Co(2)O ₄]	4600	2)	2)	873,6	3407,0	401,7	0,78
i)	a	[Co(2)O ₄]	5000	2)	2)	873,6	3407,0	401,7	0,78
k)	a	[Co(1)O ₅]	4600	2)	2)	873,6	3407,0	401,7	0,78
l)	a	[Co(1)O ₅]	4600	2)	2)	918,4	3581,8	422,3	0,82
m)	a	[Co(1)O ₅]	4300	2)	2)	918,4	3581,8	422,3	0,82

Die grau unterlegten Zeilen kennzeichnen die mit dem Spektrum am besten übereinstimmenden Simulationen

1) a = „anisotrope“ Modellrechnung; i = „isotrope“ Modellrechnung

2) siehe Tabelle 15-22

Tabelle 15-22 e_{π} -Wechselwirkungsenergien in $\text{SrCo}_2(\text{PO}_4)_2$ bei „anisotroper“ Simulation

[Co(1)O ₅]	O4 ^[3]	O6 ^[3]	O6 ^[3]	O4 ^[3]	O7 ^[4]
$e_{\pi,x}/\text{cm}^{-1}$	0	0	0	0	0
$e_{\pi,y}/\text{cm}^{-1}$	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ	0
[Co(2)O ₄]	O1 ^[3]	O8 ^[3]	O2 ^[3]	O2 ^[3]	O5 ^[3]
$e_{\pi,x}/\text{cm}^{-1}$	0	0	0	0	0
$e_{\pi,y}/\text{cm}^{-1}$	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ	0,25 σ

Die Zahlen hinter den Liganden kennzeichnen deren Koordinationszahl

16 Dank

Meinem hochgeschätzten Lehrer, Herrn Prof. Robert Glaum, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, möchte ich für die Stellung des interessanten Themas und seine wissenschaftliche und persönliche Betreuung danken. Seine wertvollen Anregungen in unzähligen Diskussionen haben in großem Maße zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. emer. Dr. Reginald Gruehn für die Unterstützung bei der Anfertigung der vorliegenden Arbeit. Seine allzeitige Gesprächsbereitschaft und seine menschliche Anteilnahme waren eine große Hilfe.

In meinem Dank möchte ich auch die wissenschaftlichen und technischen Angestellten, ohne die der „Zug“ nicht rollen würde, erwähnen. Herrn Dieter Wald danke ich für die sorgfältigen Remissionsmessungen, Frau Carmen Hoffmann für ihr „goldenes Händchen“ bei zahlreichen Präparationen, Herrn Udo Wilfer für die stets rasche Beseitigung technischer Störungen und so manchen „Feierabendschwatz“. Frau Helga Dörfler, Herrn Gerhard Rühl und Herrn Manfred Zahrt danke ich für die kompetente Ausführung röntgenographischer und photographischer Arbeiten. Den Herrn Dr. Michael Serafin, Günter Koch und Dr. Wolfgang Herrendorf sei für die Erstellung der für die Kristallstrukturanalysen notwendigen Datensätze gedankt.

Ich möchte mich abschließend bei allen Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe für das konstruktive Arbeitsklima, ihr stets offenes Ohr bei anstehenden Problemen und die sich daraus entwickelnde Diskussionsbereitschaft bedanken.

Besonders möchte ich mich bei meinen Kollegen Herrn Kai Maaß, der als „Leidensgenosse“ nicht nur so manches wissenschaftliche Problem nachvollziehen konnte, für seine große Hilfsbereitschaft und fachlich-kompetente Unterstützung sowie Herrn Thomas Kaschwich für seine Tipps und tatkräftige Hilfe bei allen EDV-Problemen bedanken.