

Beiträge zum thermischen Verhalten von wasserfreien Phosphaten. I [1]

Darstellung und Struktur von α -CrPO₄

R. GLAUM, R. GRUEHN*

Gießen, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität

M. MÖLLER

Münster, Anorg.-Chemisches Institut der Westfälischen-Wilhelms-Universität

Inhaltsübersicht. Durch chemischen Transport mit Chlor als Transportmittel (1100°C → 1000°C) erhielten wir dunkelgrüne, gut ausgebildete Kristalle von α -CrPO₄. Die Substanz kristallisiert in der Raumgruppe Imma mit $a = 10,403(2)$, $b = 12,898(2)$, $c = 6,299(1)$ Å. Die Kristallstruktur wurde aus Einkristalldaten bestimmt ($R = 0,038$; 1481 F_o, 34 Variable). α -CrPO₄ ist aus CrO₆-Oktaedern und PO₄-Tetraedern aufgebaut. Bemerkenswert sind kantenverknüpfte CrO₆-Oktaeder-Paare, die an gegenüberliegenden Kanten noch mit zwei PO₄-Tetraedern verbunden sind. Parallel zur a- und b-Achse verlaufen größere Kanäle.

Contributions on the Thermal Behaviour of Anhydrous Phosphates. I. Preparation and Structure of α -CrPO₄

Abstract. By a chemical transport reaction (1100°C → 1000°C) using chlorine as transporting agent we obtained dark-green, well shaped crystals of α -CrPO₄. The compound crystallizes in the space group Imma. The lattice constants are $a = 10.403(2)$, $b = 12.898(2)$, $c = 6.299(1)$ Å. The crystal structure has been determined from single crystal data and refined to a conventional residual of $R = 0.038$ (1481 unique reflections, 34 variables). The structure consists of CrO₆-octahedra and PO₄-tetrahedra. Especially remarkable are pairs of edge sharing CrO₆-octahedra which are connected with two PO₄-tetrahedra at opposite edges. Parallel to the a- and b-axis are large channels extending through the whole structure.

1. Einleitung

Bei Untersuchungen zum chemischen Transport von wasserfreien Phosphaten gelang uns erstmals die Synthese gut ausgebildeter Kristalle von α -CrPO₄¹⁾. Obwohl das röntgenographische Pulverdiagramm dieser Verbindung schon 1951 beschrieben wurde [2], existierte bislang keine weitergehende Untersuchung zur Kristallstruktur. Nun wurde zeitgleich mit unserer Strukturbestimmung an Einkristallen auch eine Strukturbestimmung unter Zuhilfenahme von Beugungs-

¹⁾ Die Bezeichnung der untersuchten Phase als α -Form ist auf die zeitliche Folge der Entdeckung der beiden Modifikationen von Chrom(III)orthophosphat zurückzuführen.

experimenten mit Synchrotronstrahlung und Neutronen an pulverförmigem α -CrPO₄ durchgeführt [3, 4]. Ebenfalls an Pulvern wurde durch Neutronenbeugung für die β -CrPO₄-Modifikation der CrVO₄-Strukturtyp bestätigt [5].

2. Darstellung und thermisches Verhalten

Als Ausgangsprodukt wurde CrPO₄ · xH₂O nach [6] durch Reduktion einer Lösung von 18,8 g (188,0 mmol) CrO₃ und 17,4 g (151,2 mmol) Orthophosphorsäure ($D = 1,71 \text{ g/cm}^3$) in 300 ml gefällt. Dazu wurde nach Zugabe der Reduktionslösung aus 35,0 g (174,8 mmol) 25%iger N₂H₄ · H₂O-Lsg. und 150 ml H₂O 12 h bei 60°C gerührt; danach wurde der Niederschlag abzentrifugiert und 16 h bei 130°C an der Luft getrocknet. Das graugrüne, röntgenamorphe Produkt enthält nach thermogravimetrischen Untersuchungen noch Wasser ($x = 4$ für CrPO₄ · xH₂O) [7]. Nach langsamem Aufheizen wurde das Chromphosphathydrat bei 800°C (12 h; $5 \cdot 10^{-2}$ Torr) vollständig dehydratisiert; das so erhaltene wasserfreie CrPO₄ ist grau-braun und ebenfalls röntgenamorph. Erst nach dreitägigem Tempern bei 900°C in einer evakuierten Quarzglasampulle rekristallisierte das Produkt unter Bildung von β -CrPO₄. Durch isothermes Tempern mit Cl₂ (0,2 atm; 20°C) als Mineralisator bei 900°C für drei Tage ließen sich sowohl das amorphe CrPO₄ als auch β -CrPO₄ in die α -Form überführen.

Als Ausgangsbodenkörper für Transportexperimente [8] wurde das amorphe Produkt auf der heißeren Seite der Transportampullen eingesetzt. Nach Zugabe von Cl₂ als Transportmittel (0,1 atm; 20°C) und Zuschmelzen der Quarzglasampullen ($l = 11,0 \text{ cm}$; $d = 1,8 \text{ cm}$) konnten wir im Temperaturgefälle (1100°C → 1000°C) eine Abscheidung bei T₁ beobachten. In der kälteren Ampullenhälfte waren smaragdgrüne, rautenförmig-tafelige Kristalle mit einer Kantenlänge von bis zu 2 mm entstanden. Die Transportrate ist mit 5 mg/Woche gering. Bei vorsichtigem Zerbrechen der grünen Kristalle fanden wir neben grünen auch blaue Bruchstücke. Das deutet auf einen Dichroismus bei α -CrPO₄.

3. Einkristalluntersuchung

Unter dem Lichtmikroskop mit vorgeschaltetem Polarisationsfilter wurde ein geeigneter Kristall ($0,2 \cdot 0,1 \cdot 0,15 \text{ mm}^3$) mit gut ausgebildeten Flächen ausgesucht. Aufnahmen nach der Drehkristall-, Weißenberg- und Präzessionsmethode (MoK α -Strahlung) bestätigten die bei [2] angegebene orthorhombische Metrik. Die genaue Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte aus Guinier-Aufnahmen mit CuK α_1 -Strahlung ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$) unter Verwendung von Tief-Quarz als Standard (Tab. 1). Die Auswertung der Einkristallaufnahmen ergab als Bedingung für die auftretenden Reflexe: hkl nur mit $h+k+l = 2n$; hk0 nur mit $h = 2n$; 0kl nur mit $k+l = 2n$; h00 nur mit $h = 2n$; 0k0 nur mit $k = 2n$; 00l nur mit $l = 2n$. Diesen Bedingungen genügen die Raumgruppen Im $\bar{a}2$ und Im \bar{a} , von denen sich die letztere im Laufe der Strukturbestimmung als richtig erwies.

Die Reflexintensitäten des für die Strukturbestimmung verwendeten Kristalls wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD-4 (Enraf Nonius) bestimmt (Graphitkristall-Monochromator, $\theta/2\theta$ Abtastung, Szintillationszähler, Pulshöhendiskriminator). 7390 Reflexe des halben reziproken Raumes bis zu $2\theta = 90^\circ$ wurden mit variabler Abtastgeschwindigkeit (1,38 bis 3,3°/min) gemessen. Die Reduktion der Rohdaten erfolgte unter Berücksichtigung des Lorentz- und des Polarisationsfaktors. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde anhand von Psi-scan-Daten durchgeführt. Nach Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe verblieben 1481 Strukturaktoren mit $F_o \geq 3\sigma(F_o)$.

Die Strukturbestimmung gelang unter Verwendung direkter Methoden: Mit dem Programm MULTAN [9] wurden die Positionsparameter der Chrom- und Phosphoratome erhalten. Die Lagen der Sauerstoffatome konnten aus anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt werden. Insgesamt enthält die Elementarzelle 12 Formeleinheiten CrPO₄. Für die Vollmatrix-Kleinstquadrat-Verfeinerung wurden atomare Streufaktoren [10], korrigiert für anomale Dispersion [11], eingesetzt. Die Wichtung der Reflexe erfolgte entsprechend der Zählstatistik. Ein isotroper Extinktionsparameter wurde bei den abschließenden Rechnungen zu $9,37(4) \cdot 10^{-6}$ verfeinert. Die Chrom- und Phos-

Tabelle 1 Auswertung einer Guinier-Aufnahme von α -CrPO₄. Die beobachteten Intensitäten sind wie folgt abgestuft: schwach (sw—, sw—, sw, sw+), mittel (m—, m, m+), stark (st—, st, st+). CuK α_1 -Strahlung ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$)

h k l	$4\theta_{\text{beob}}$	$4\theta_{\text{ber}}$	$d_{\text{ber}} (\text{\AA})$	I_{beob}	I_{ber}
0 2 0	27,44	27,46	6,449	m+	21
0 1 1	31,26	31,28	5,660	st—	51
1 0 1	32,86	32,88	5,388	st+	100
2 0 0	34,06	34,06	5,201	st—	54
1 2 1	42,96	42,94	4,135	sw—	4
2 1 1	46,52	46,42	3,830	sw—	4
0 3 1	50,10	50,12	3,551	sw+	8
0 0 2	56,68	56,62	3,149	sw+	12
3 0 1	58,76	58,76	3,038	m+	27
1 1 2	60,92	60,86	2,935	sw—	2
0 2 2	63,22	63,18	2,830	sw—	2
1 4 1	64,68	64,66	2,767	m—	15
2 4 0	65,32	65,30	2,741	st	63
2 0 2	66,48	66,46	2,694	st	60
4 0 0	68,92	68,86	2,601	m+	31
2 2 2	72,24	72,20	2,486	sw	10
2 5 1	83,16	83,18	2,170	m+	26
0 6 0	84,02	83,98	2,150	sw—	2
0 1 3	87,28	87,28	2,072	sw	7
4 4 0	89,42	89,46	2,024	m	19
4 0 2	90,28	90,36	2,005	sw—	1
1 6 1	90,76	90,76	1,997	sw—	3
1 5 2	92,56	92,56	1,960	sw—	2
2 1 3	94,34	94,34	1,925	sw+	9
3 0 3	101,56	101,58	1,796	sw	6
0 6 2	102,86	102,84	1,775	sw—	2
4 5 1	103,86	103,90	1,759	sw+	14
3 2 3	105,70	105,76	1,730	sw—	3
4 4 2	107,54	107,58	1,703	m+	26

Tabelle 2a Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren für α -CrPO₄ (Raumgruppe Imma)

Atom		x	y	z	$B_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
Cr(1)	4a	0	0	0	0,283(6)
Cr(2)	8g	1/4	0,63389(3)	1/4	0,316(4)
P(1)	4e	0	1/4	0,9175(2)	0,30(1)
P(2)	8g	1/4	0,42642(5)	1/4	0,345(7)
O(1)	8h	0	0,6504(2)	0,9568(3)	0,50(2)
O(2)	8i	0,8773(2)	1/4	0,7732(3)	0,42(2)
O(3)	16j	0,2762(1)	0,3637(1)	0,0552(2)	0,56(1)
O(4)	16j	0,1389(1)	0,5098(1)	0,2146(2)	0,42(1)

Tabelle 2b Anisotrope Temperaturfaktoren für die Chrom- und Phosphoratome

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
Cr(1)	0,0010(1)	0,0026(2)	0,0029(2)	0	0	0,0005(2)
Cr(2)	0,0023(1)	0,0025(1)	0,0028(2)	0	—0,0004(1)	0
P(1)	0,0014(3)	0,0022(3)	0,0037(3)	0	0	0
P(2)	0,0030(2)	0,0030(2)	0,0030(2)	0	—0,0006(2)	0

phoratome wurden mit anisotropen, die Sauerstoffatome mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Der so erreichte R-Wert ist 0,038 für insgesamt 34 variable Parameter und 1481 Strukturfaktoren. Die Atomparameter sind in Tab. 2a und 2b zusammengestellt.

4. Diskussion

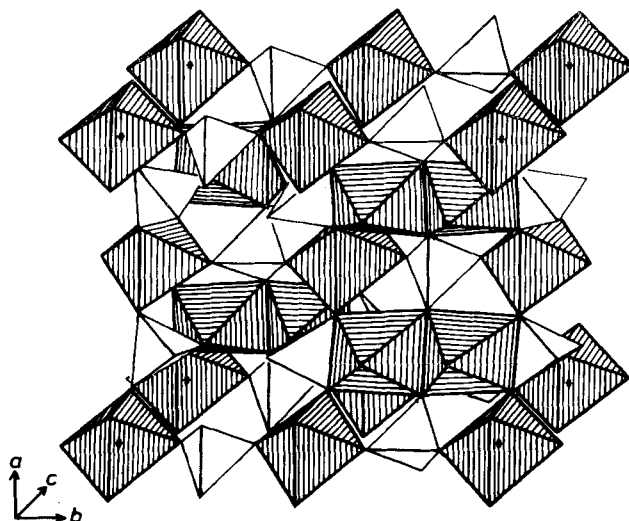


Abb. 1 Elementarzelle von α -CrPO₄. Zur besseren Übersicht sind nur die schematisierten Koordinationspolyeder und deren gegenseitige Verknüpfung dargestellt. Die Eckpunkte der orthorhombischen Zelle sind durch Sternchen gekennzeichnet.

Im Unterschied zu β -CrPO₄, das wie einige andere Phosphate des Formel-Typs $M^{3+}PO_4$ ($M = \text{Ti, V, In, Tl}$) [12, 13] im CrVO₄-Typ kristallisiert [5], übernimmt α -CrPO₄ nicht eine der bereits bekannten ABO₄-Strukturen [14], sondern tritt in

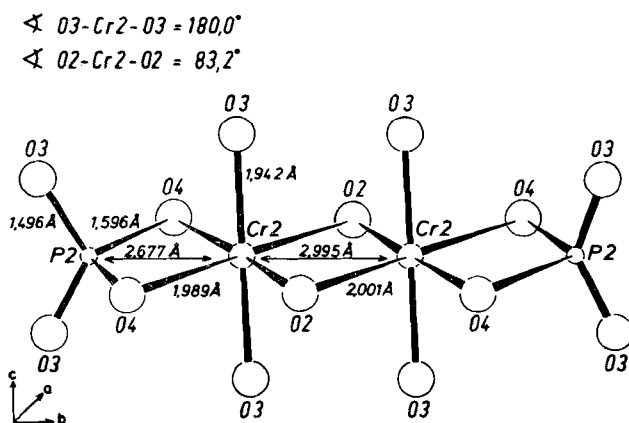


Abb. 2 CrO₆-Oktaederpaare mit den Koordinationsverhältnissen um Cr(2) und P(2). Die über-nächsten, in der Zeichnung nicht berücksichtigten Sauerstoffatome sind weiter als 3,0 Å von einem Phosphor- bzw. Chromatom entfernt.

einem neuen Strukturtyp auf. Soweit es den Aufbau aus CrO₆-Oktaedern und PO₄-Tetraedern betrifft, stimmen α - und β -CrPO₄ überein. In der Struktur der β -Form sind die Oktaeder untereinander ausschließlich kantenverknüpft; sie bilden unendliche Ketten parallel zur c-Richtung. Bei α -CrPO₄ treten hingegen nur noch Paare von kantenverknüpften CrO₆-Oktaedern (Oktaeder-Doppel) neben CrO₆-Einzeloktaedern auf. Die beiden verschiedenen Oktaeder-Baugruppen sind untereinander durch nur wenig verzerrte PO₄-Tetraeder verbunden (Abb. 1). Die Sauerstoffteilchen O(1) und O(3) sind zweifach koordiniert, während O(2) und O(4) von drei Kationen umgeben sind.

Die Abstände Cr—Cr (2,995 Å) in den Oktaederpaaren, sowie die Bindungswinkel O(3)—Cr(2)—O(3) (180,0°) und O(2)—Cr(2)—O(2) (83,2°) geben keinen Hinweis auf bindende Wechselwirkungen zwischen benachbarten Chromionen. Bemerkenswert ist die Kantenverknüpfung der Oktaederpaare mit zwei PO₄-

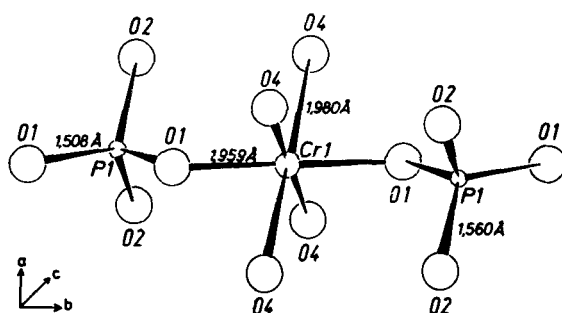


Abb. 3 Koordinationspolyeder um die Teilchen Cr(1) und P(1). Sauerstoffatome, die weiter als 3,0 Å von Cr(1) bzw. P(1) entfernt sind, wurden nicht berücksichtigt.

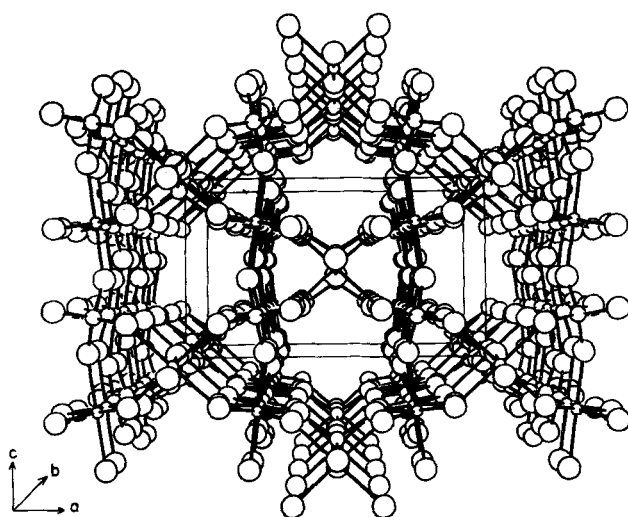


Abb. 4 Blick in die Struktur von α -CrPO₄ längs [010] zur Veranschaulichung der Kanäle.

Tetraedern an gegenüberliegenden Kanten (Abb. 2). Die CrO_6 -Einzeloktaeder sind über PO_4 -Tetraeder zu eindimensional-unendlichen Ketten entlang der $[010]$ -Richtung verbunden (Abb. 3).

Bei der Betrachtung der Struktur von $\alpha\text{-CrPO}_4$ fallen weite Kanäle parallel $[010]$ und weniger weite auf, die sich entlang $[100]$ erstrecken (Abb. 4). Die im Vergleich zur β -Form ($D_{r0} = 3,98 \text{ g/cm}^3$) geringere Dichte der α -Form ($D_{r0} = 3,46 \text{ g/cm}^3$) wird hiermit verständlich.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie unterstützt; dafür haben wir zu danken.

Literatur

- [1] GLAUM, R.: Teil der geplanten Dissertation, Gießen.
- [2] SWANSON, H. E.; FUJAT, R. K.: Natl. Bur. Std. Reports, Project 0907-41-0921 (1951), Report No. 1300.
- [3] ATTFIELD, J. P.; SLEIGHT, A. W.; CHEETHAM, A. K.: Nature **322** (1986) 620.
- [4] CHEETHAM, A. K.: IIIrd European Conference on Solid State Chemistry. Book of Abstracts, Vol. 2 (1986) 214.
- [5] ATTFIELD, J. P.; BATTLE, P. D.; CHEETHAM, A. K.: J. Solid State Chem. **57** (1985) 357.
- [6] BRAUER, G.: Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag Bd. 3 (1981) 1508.
- [7] BRENDL, C.: persönliche Mitteilung, Münster 1984.
- [8] SCHÄFER, H.: Chemische Transportreaktionen, Weinheim: Verlag Chemie 1962.
- [9] MAIN, P.: Computerprogramm MULTAN 11/82; Physics Dept. University of York, England.
- [10] CROMER, D. T.; MANN, J. B.: Acta Crystallogr. **A 24** (1986) 321.
- [11] CROMER, D. T.; LIBERMAN, D.: J. Chem. Phys. **53** (1970) 1891.
- [12] KINOMURA, N.; MUTO, F.; KOIZUMI, M.: J. Solid State Chem. **45** (1982) 252.
- [13] MOONEY, R. C. L.; KISSINGER, H.; PERLOFF, A.: Acta Crystallogr. **7** (1954) 642.
- [14] MÜLLER, O.; ROY, R. in: Crystal Chemistry of Nonmetallic Materials, Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag 1974, Vol. 4, S. 83.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Juli 1986.

Anschr. d. Verf.: Dipl.-Chem. R. GLAUM und Prof. Dr. R. GRUEHN, Inst. f. Anorg. u. Analyt. Chemie d. Justus-Liebig-Univ., Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Dr. M. MÖLLER, Anorg.-Chem. Inst. d. Westfälischen-Wilhelms-Univ., Corrensstr. 36, D-4400 Münster