

Orthophosphate im Dreistoffsystem $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$

Von Rüdiger Kniep*

Orthophosphate des Aluminiums sind beispielsweise als keramische Binder, beim Korrosionsschutz, für Katalysereaktionen und in der Medizin von Bedeutung und wurden daher bereits seit Mitte des vorigen Jahrhunderts untersucht. Chemische Probleme in diesem wäßrigen Dreistoffsystem ergeben sich in erster Linie aus der ausgeprägten Tendenz zur Bildung polymerer Aluminiumorthophosphat-Komplexe in Lösung, wodurch Gleichgewichtseinstellungen erschwert werden und Kristallisation von einphasigen Produkten die Ausnahme ist. Da nun die Kristallstrukturen einer größeren Zahl von Aluminiumorthophosphaten (auch Mineralen) bekannt sind, ist eine systematische Behandlung dieser Verbindungsklasse und der Bildungsbedingungen möglich.

1. Einleitung

Im Dreistoffsystem $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ existieren mehrere Orthophosphate, deren Vielfalt aus den Verknüpfungsmöglichkeiten kationischer Koordinationspolyeder des Aluminiums mit Phosphat-Ionen ($\text{H}_2\text{PO}_4^\ominus$, $\text{HPO}_4^{2\ominus}$, $\text{PO}_4^{3\ominus}$) resultiert. Diese Verbindungen treten bezogen auf das Dreistoffsystem nur innerhalb des in Abbildung 1 hervorgehobenen Ausschnitts mit Grenzwerten für das Al:P-Verhältnis von 1:3 und 3:1 auf. Das Al:P-Verhältnis bestimmt auch die Einteilung in saure ($\text{Al:P} < 1$), neutrale ($\text{Al:P} = 1$) und basische ($\text{Al:P} > 1$) Phasen.

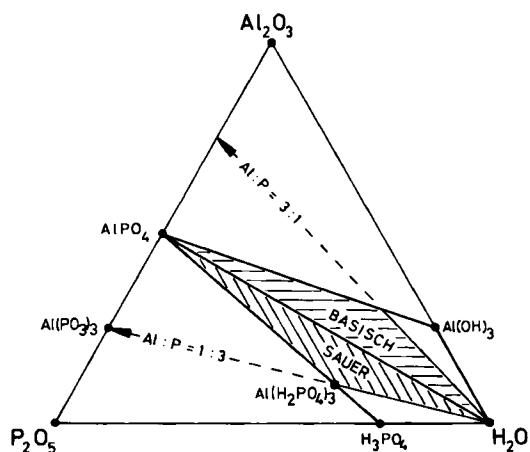
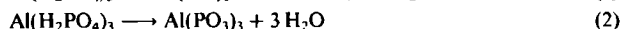


Abb. 1. Existenzbereich von Orthophosphaten (schraffiert) im Dreistoffsystem $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$.

Anwendung und Bedeutung von Aluminiumorthophosphaten (im folgenden AOPH abgekürzt) sind außerordentlich vielfältig, so daß auch das Interesse an diesen Verbindungen fächerübergreifend ist, doch hat sich dieser an sich erfreuliche Aspekt bisher nur bedingt ausgewirkt. Mit diesem Beitrag soll das heutige Wissen über Verbindungsvielfalt, Strukturen und Bildungsbedingungen von AOPH zusammenfassend dargestellt werden.

Viele Anwendungen von AOPH beruhen auf ihrer Eigenschaft, bei thermischer Behandlung unter Wasserspaltung in Verbindungen des Randschnitts $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ (Abb. 1) überzugehen. Dabei hat das neutrale, wasserfreie AlPO_4 besondere Bedeutung, da es chemisch und strukturell dem Siliciumdioxid eng verwandt ist. AlPO_4 ist isoelektronisch mit SiO_2 (formal SiSiO_4) und wird in Modifikationen, die denen von SiO_2 (Quarz, Cristobalit, Tridymit) einschließlich ihrer reversibel ineinander überführbaren α -/ β -Formen analog sind, beobachtet^[1-3]. Die Tieftemperaturmodifikation α - AlPO_4 (Berlinit) kann hydrothermal in großen Kristallen gezüchtet werden^[4] und interessiert wegen ihrer dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften^[5]. Unter Normaldruck ist AlPO_4 mindestens bis 1100°C ohne nennenswerte Zersetzung stabil^[6]; darüber hinaus ist es schwerlöslich und chemisch resistent. Daher wird AlPO_4 in Feuerfestmassen, Keramiken und imprägnierenden oder isolierenden Beschichtungen verwendet.

Zur Herstellung solcher *Anorganischer Binde- und Beschichtungsmittel* wird häufig Aluminiumdihydrogenphosphat $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ benutzt^[7-9], das mit basischen Oxiden (z. B. $\text{Al}(\text{OH})_3$) eine abbindende Neutralisierungsreaktion [Gl. (1)] eingeht, oder durch thermische Entwässerung^[10] zu $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ kondensiert wird [Gl. (2)]; die Reaktionen (1) und (2) sind vereinfachte Grenzfälle, bei denen keine intermediär auftretenden Phasen berücksichtigt sind.



Wie Abbildung 1 zeigt, verläuft Reaktion (1) auf einem Schnitt durch die Bereiche der sauren, neutralen und basischen AOPH, während Reaktion (2) zum Teilsystem $\text{P}_2\text{O}_5\text{-AlPO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$, dem Bereich kondensierter Aluminiumphosphate^[11, 12], gehört. Auch bei den kondensierten Phosphaten besteht keine Klarheit über die tatsächliche Verbindungsvielfalt. $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ bildet sich aus Aluminiumdihydrogenphosphat über mindestens eine Zwischenstufe (wahrscheinlich $\text{Al}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ^[13]) und wird je nach Reaktionstemperatur (500 oder 800°C) als kristallines kubisches Tetrametaphosphat^[14] bzw. als monoklines Polyphosphat mit Sechserketten^[15] erhalten. Oberhalb 1300°C geht die kristalline Phase in eine Glasschmelze über, die als kera-

[*] Prof. Dr. R. Kniep
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

misches Bindemittel^[7-9] und zur Herstellung optischer Fluorophosphatgläser verwendet wird^[16]. Bei noch höheren Temperaturen beobachtet man Freisetzung von P_2O_5 und Ausscheidung von $AlPO_4$, das dann bis 1800°C unter Abgabe von P_2O_5 in $\alpha-Al_2O_3$ überführt wird^[17]; diese Zersetzungsreaktionen sind für die Herstellung von *Hochfeuerfestmassen* wichtig^[18].

Zum *Korrosionsschutz* werden AOPH ebenfalls angewendet: Aus Lösung können amorphe AOPH-Schichten im Gegensatz zu entsprechenden Oxidschichten – bereits bei relativ niedrigen Temperaturen abgeschieden werden^[19]; unerwünschte Hydratisierung (Böhmit-Bildung) von Oxidschichten auf Aluminium, die durch anodische Oxidation erzeugt werden, läßt sich durch oberflächliche Phosphatisierung weitgehend zurückdrängen^[20, 21]; poröse Al_2O_3 -Schichten, auf denen weitere Beschichtungen besonders gut haften^[22], werden durch anodische Oxidation in Gegenwart von Phosphorsäure erzeugt.

Adsorptionseigenschaften und oberflächenaktive Donor-Acceptor-Zentren von Aluminiumphosphaten und Phasen, die durch Reaktion von AOPH mit Al_2O_3 oder SiO_2 gebildet werden, machen die Substanzklasse für *Katalysereaktionen* (Crackprozesse, Hydrierungen, Oxidationen) geeignet^[23-26]. Hier ist auch eine neue Gruppe von Verbindungen zu erwähnen, die neutrale $AlPO_4$ -Netzwerke mit Hohlräumen definierter Größe enthält. Diese Zeolith-analogen Phasen werden als Molekularsiebe, Katalysatorträger oder Katalysatoren eingesetzt und können hydrothermal hergestellt werden. Die Größe der Hohlräume wird dabei durch organische Moleküle (Amine oder quartäre Ammoniumsalze) gesteuert^[27]. Vor kurzem wurden entsprechende gemischte Siliciumaluminiumphosphate synthetisiert und charakterisiert^[28].

In der *Medizin* wird Aluminiumphosphat schon seit längerem zur Regulierung der Magenacidität eingesetzt^[29-31].

Die Neutralisierungskapazität von reinem $Al(OH)_3$ ist zweifellos höher, doch wirken sich Phosphat-Ionen pharmakologisch günstig auf die Magenschleimhaut aus^[32].

Neutrale und basische AOPH treten in der Natur als (relativ seltene) Minerale auf^[33]. Die Bildung derartiger Mineralphasen ist von *bodenkundlicher Bedeutung*, da durch Phosphatfixierung (Bildung schwerlöslicher AOPH) an $Al(OH)_3$ -haltigen Bodenbestandteilen (z. B. Tonmineralen) die Wirkung von Phosphatdüngern erheblich beeinträchtigt werden kann^[34-38]; diesen hier nachteiligen Effekt kann man aber bei der *Reinigung* von Phosphat-haltigen *Abwässern* nutzen^[39-41].

2. Verbindungsvielfalt

Die bisher im Dreistoffsystem Al_2O_3 - P_2O_5 - H_2O identifizierten AOPH sind in Abbildung 2 eingetragen. Tabelle 1 enthält ihre chemische Zusammensetzung, die Mineralnamen der basischen und neutralen Phasen sowie Hinweise auf die in einigen Fällen beobachtete Polymorphie. Aus der großen Zahl von Verbindungen und ihrer Häufung innerhalb eines kleinen Segments des Gesamtsystems folgt, daß einphasige Produkte nur bei genauer Kenntnis und Einhaltung optimaler Bildungsbedingungen zu erwarten sind. Erschwerend kommt insbesondere bei den sauren AOPH hinzu, daß die für Kristallisationsexperimente benötigten Lösungen durch Bildung von „Aggregationspolymeren“^[(69)] (siehe auch Abschnitt 4) sehr viskos sind. Eine Phase kann hier nur über Untersuchungen an Einkristallen eindeutig identifiziert und charakterisiert werden. Daher ist die Existenz der in Abbildung 2 und Tabelle 1 aufgeführten und nicht mit Einkristallmethoden untersuchten AOPH keineswegs endgültig gesichert.

Das Problem, AOPH-Phasen zu identifizieren, soll durch konkrete Beispiele veranschaulicht werden: Erst

Tabelle 1. Orthophosphate im Dreistoffsystem Al_2O_3 - P_2O_5 - H_2O : XA = Röntgen-Strukturanalyse, CA = Chemische Analyse, XP = Röntgen-Pulveruntersuchung, W = Weissenberg-Untersuchung, EM = Elektronenmikroskopische Untersuchung, DTA = Differentialthermoanalyse, TG = Thermogravimetrie.

Nr.	Zusammensetzung	Mineralname/Polymorphie	Kristallsystem	Lit.	Identifizierung
<i>Basisch ($Al:P > 1$)</i>					
1	$Al_2(OH)_3(PO_4)_3$	Trolleit	monoklin	[42]	XA
2	$Al_2(OH)_3(PO_4)_3$	Angelit	monoklin	[43]	XA
3	$Al_2(OH)_3(PO_4)_3 \cdot H_2O$	Senegalit	orthorhombisch	[44]	XA
4	$Al_2(OH)_3(PO_4)_3 \cdot 5 H_2O$	Wavellit	orthorhombisch	[45, 46]	XA
5	$Al_2(OH)_3(PO_4)_3 \cdot 11 H_2O$	Vashegyit	orthorhombisch	[47]	CA, XP, W
6	$Al_2(OH)_3(PO_4)_3 \cdot 9 H_2O$	Kingit	triklin	[48]	CA, EM
7	$Al_2(OH)_3(PO_4)_3 \cdot 4.75 H_2O$	Bolivarit	(röntgenamorph)	[49, 50]	CA, DTA, TG
8	$Al_2(OH)_3(PO_4)_3 \cdot 6 H_2O$	Evansit	(röntgenamorph, opalartiges Glas)	[51]	CA, DTA, TG
<i>Neutral ($Al:P = 1$)</i>					
9	$AlPO_4 \cdot 2 H_2O$	Variscit-Lucin (VL) Variscit-Messbach (VM) Metavariscit (MV)	orthorhombisch orthorhombisch monoklin	[52] [53] [54, 55]	XA XP XA
<i>Sauer ($Al:P < 1$)</i>					
10	$Al(H_2PO_4)_3$	A B C	trigonal	[56, 57] [56] [56, 58]	XA XP XA
11	$Al(H_2PO_4)(HPO_4)_2 \cdot H_2O$		monoklin	[59, 60]	XA
12	$H_3O[Al_2(H_2PO_4)_6(HPO_4)_2] \cdot 4 H_2O$		monoklin	[61]	XA
13	$Al_2(HPO_4)_3 \cdot 3.5 H_2O$			[10, 63]	CA
14	$Al_2(HPO_4)_3 \cdot 4 H_2O$			[64]	CA, DTA, TG, XP
15	$Al(H_2PO_4)(HPO_4)_2 \cdot 2.5 H_2O$			[10, 65, 66]	CA
16	$Al_2(H_{2-x}PO_4)(H_xPO_4) \cdot 6 H_2O$	($0 \leq x \leq 1$)	trigonal	[59, 67]	XA
17	$Al_2(HPO_4)_3 \cdot 6.5 H_2O$			[66]	CA
18	$Al_2(HPO_4)_3 \cdot 8 H_2O$			[10, 65, 68]	CA

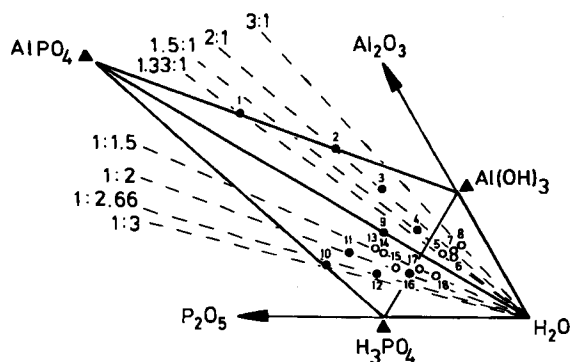


Abb. 2. Orthophosphate im Dreistoffsystem Al_2O_3 - P_2O_5 - H_2O . Die chemische Zusammensetzung der Phasen 1–18 ist in Tabelle 1 angegeben. Gestrichelte Geraden verbinden Phasen gleichen Al:P-Verhältnisses. Kristallstrukturuntersuchungen sind an den durch ausgefüllte Kreise gekennzeichneten Phasen durchgeführt worden.

1979 wurde experimentell eindeutig belegt^[64], daß die als eigenständige Phasen beschriebenen Verbindungen $\text{Al}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[70], $\text{Al}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_5$ ^[70], $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[71], sowie $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ^[72] in Wirklichkeit jeweils mehrphasige Produktgemische sind. Bei der Herstellung von AOPH ist weiterhin zu berücksichtigen, daß Fremdionen (z. B. Alkalimetall-Ionen, deren Hydroxide zur Einstellung des pH-Werts der Lösungen benutzt werden) die Bildung von quaternären, die Fremdionen enthaltenden Verbindungen begünstigen. $\text{AlH}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[73], in Gegenwart von Na^+ hergestellt, konnte nachträglich als Gemisch aus mindestens drei Phasen ($\text{Na}:\text{Al}:\text{P}=1:1:4$, $1:3:8$ (siehe auch^[59]) und $3:1:5$) identifiziert werden^[64], und $\text{Al}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_7(\text{HPO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^[73], aus K^+ -haltiger Lösung kristallisiert, ist nach vergleichenden Röntgen-Pulveruntersuchungen die zur Phase 12 in Tabelle 1 isotype Kaliumverbindung^[64]. Daß auch einfache „Übertragungsfehler“ nicht existierende Verbindungen in die Literatur bringen können, zeigt das Beispiel von $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ und von $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[74], deren Nennung auf einem Versehen bei der Auflistung von AOPH beruht^[64].

3. Kristallstrukturen und Struktursystematik

Die nach dem Al:P-Verhältnis getroffene Einteilung in basische (> 1), neutrale ($= 1$) und saure (< 1) Phasen hat auch im strukturellen Bereich ihre Entsprechung. Die AOPH werden nicht nur nach den Phosphat-Ionen, sondern auch nach den Koordinationspolyedern von Aluminium (Kationenkoordinationspolyeder, KKP) und ihren Verknüpfungsmöglichkeiten untereinander klassifiziert^[75–79]. Abgesehen von Augelit und Senegalit ist Al^{3+} in den bisher untersuchten AOPH ausschließlich oktaedrisch koordiniert (siehe allerdings Abschnitt 6); Liganden sind dabei Sauerstoffatome, die von Hydroxid-Ionen (O_{OH}), Phosphat-Ionen (O_{P}) oder H_2O -Molekülen ($\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$) stammen. Durch O_{OH} -Liganden werden die KKP immer weiter untereinander verknüpft, $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Liganden sind dagegen terminal. Alle nicht protonierten Sauerstoffatome der Phosphat-Ionen fungieren als Liganden O_{P} beim Aufbau der KKP, wobei ausschließlich Verknüpfung über gemeinsame Ecken beobachtet wird. Protonierte Sauerstoffatome von Phosphatgruppen sind terminal und tragen – außer

durch Wasserstoffbrücken – nicht zu weiterer KKP-Phosphat-Verknüpfung bei.

Mit diesen recht allgemeinen Strukturprinzipien lassen sich die grundsätzlichen strukturellen Unterschiede zwischen basischen, neutralen und sauren Phasen wie folgt darstellen: basische AOPH: kondensierte KKP-Aggregate, PO_4^{3-} -Einheiten; neutrale AOPH: isolierte KKP, PO_4^{3-} -Einheiten; saure AOPH: isolierte KKP, (teil)protonierte Phosphatgruppen.

KKP-Verknüpfungen in basischen AOPH sind in Abbildung 3 dargestellt. Trolleit enthält als KKP-Bauelement

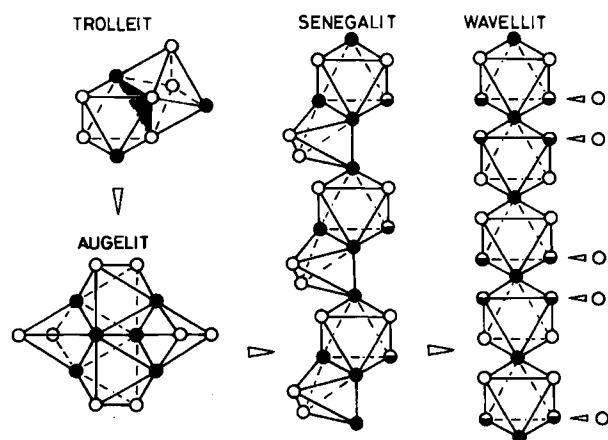


Abb. 3. Verknüpfung der Koordinationspolyeder von Aluminium in basischen AOPH. \bullet : Sauerstoffatome von Hydroxid-Ionen (O_{OH}); \circ : Sauerstoffatome von Phosphat-Ionen (O_{P}); \odot : Sauerstoffatome von H_2O -Molekülen ($\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$). Keile am Rand der Oktaederverknüpfung von Wavellit kennzeichnen die Positionen, an denen im zweiten, ebenfalls kettenförmig angeordneten Bauelement der Struktur $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ durch O_{P} ersetzt sind. Zur Position des fünften H_2O -Moleküls siehe Text.

ein Dimer $\text{Al}_2(\text{O}_{\text{OH}})_3(\text{O}_{\text{P}})_6$ aus flächenverknüpften Oktaedern. Die dimeren Einheiten sind über O_{OH} mit symmetrieäquivalenten Dimeren eckenverknüpft zu einer eindimensional-unendlichen KKP-Doppelkette der Zusammensetzung $\text{Al}_4(\text{O}_{\text{OH}})_3(\text{O}_{\text{P}})_{12}$. Die KKP-Doppelketten werden über gemeinsame O_{P} -Ecken mit PO_4 -Tetraedern verbunden, so daß ein sehr dichtes dreidimensionales Netzwerk von Oktaedern und Tetraedern mit einheitlicher Verteilung starker Al-O-P-O-Bindungen resultiert. Augelit hat eine weniger dicht gepackte Struktur. Sie enthält tetramere KKP-Einheiten $\text{Al}_4(\text{O}_{\text{OH}})_6(\text{O}_{\text{P}})_8$, die aus zwei Oktaedern ($\text{Al}(\text{O}_{\text{OH}})_4(\text{O}_{\text{P}})_2$, untereinander über gemeinsame O_{OH} - O_{OH} -Kanten verknüpft) und zwei trigonalen Bipyramiden ($\text{Al}(\text{O}_{\text{OH}})_3(\text{O}_{\text{P}})_2$) aufgebaut sind. PO_4 -Tetraeder verbinden über gemeinsame O_{P} -Ecken die tetrameren KKP-Elemente zu einer dreidimensionalen Struktur. Senegalit enthält Koordinationsoktaeder ($\text{Al}(\text{O}_{\text{OH}})_3(\text{O}_{\text{P}})_2(\text{O}_{\text{H}_2\text{O}})$) und trigonale Bipyramiden ($\text{Al}(\text{O}_{\text{OH}})_3(\text{O}_{\text{P}})_2$), die über eine gemeinsame O_{OH} - O_{OH} -Kante zu dimeren Einheiten kondensiert sind; diese sind wiederum über O_{OH} -Ecken zu unendlichen Ketten verknüpft. Benachbarte Ketten bilden über gemeinsame Ecken mit PO_4 -Tetraedern einen Schichtverband. Wavellit enthält zwei Arten von Koordinationsoktaedern: $\text{Al}(\text{O}_{\text{OH}})_2(\text{O}_{\text{P}})_3(\text{O}_{\text{H}_2\text{O}})$ und $\text{Al}(\text{O}_{\text{OH}})_2(\text{O}_{\text{P}})_2(\text{O}_{\text{H}_2\text{O}})_2$ im Verhältnis 2:1. Jede KKP-Art für sich ist über *trans*-ständige O_{OH} zu eindimensional unendlichen Ketten verknüpft. Die Ketten werden über gemeinsame Ecken mit PO_4 -Tetra-

edern verbunden und ergeben so eine von weiten Kanälen durchzogene Struktur (Abb. 4). Die zur kristallographischen *a*-Achse parallelen Kanäle enthalten offensichtlich

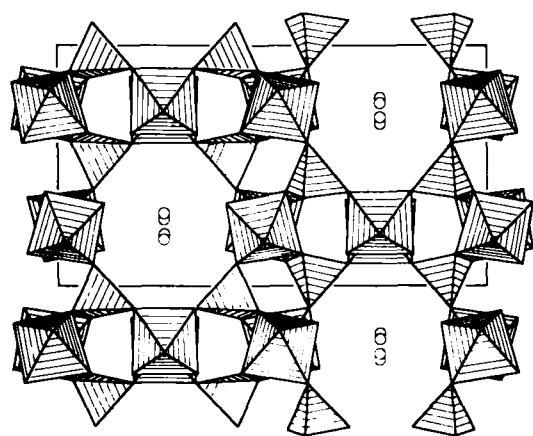


Abb. 4. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Wavellit (Polyederdarstellung). Doppelkreise in den Hohlräumen der Struktur entsprechen fehlgeordneten Kristallwasser-Molekülen in sich gegenseitig ausschließenden Positionen mit einem Abstand von 0.88 Å.

fehlgeordnetes Kristallwasser mit relativ großer Beweglichkeit. Die Fehlordnung kann einigermaßen befriedigend durch die statistische Verteilung zweier halber $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Positionen auf sich gegenseitig ausschließende Lagen beschrieben werden. Zwischen Raumtemperatur und 100°C kann das Kristallwasser aus den Kanälen vollständig entfernt werden; dieser Vorgang ist am Einkristall reversibel, so daß Wavellit eine temperaturabhängige Phasenbreite bezüglich des Kristallwassers hat^[79]. Von Vashegyit und Kingit gibt es bisher noch keine vollständige Kristallstrukturuntersuchung, da die Kristalle extrem klein sind. Sicher ist allerdings, daß beide Phasen Schichtstrukturen sind, deren Aufbau Kaolinit-ähnlich angenommen werden kann^[80]. Bolivarit ist röntgenamorph mit der in Tabelle 1 angegebenen mittleren Zusammensetzung. Evansit ist ein opalartiges, basisches Phosphatglas mit dem größten bisher beobachteten Al : P-Verhältnis (3 : 1). Es ist anzunehmen, daß in dieser Phase ausgedehntere Aggregate kondensierter KKP vorliegen (Fragmente aus den Schichtstrukturen von Gibbsite oder Bayerit^[81]), die aufgrund der wenigen verbrückenden Phosphattetraeder nicht zu einem regelmäßigen Gitterverband geordnet werden können.

Kristalline Phasen bilden sich in der Gruppe der basischen AOPH mit zunehmendem Wassergehalt immer schlechter^[79, 82, 83]. Schon die gut kristallinen, basischen AOPH zeigen in der Reihenfolge 1 → 4 (Abb. 2 und Tabelle 1) eine abnehmende Tendenz zur Kondensation der KKP (siehe Abb. 3) und damit einhergehend eine abnehmende Dichte: Trolleit (Flächen- und Eckenverknüpfung; 3.08 g/cm³) → Augelit (Kantenverknüpfung; 2.70 g/cm³) → Senegalit (Kanten- und Eckenverknüpfung; 2.55 g/cm³) → Wavellit (Eckenverknüpfung; 2.35 g/cm³).

Die Kristallstrukturen der neutralen AOPH Variscit-Lucin (VL) und Metavariscit enthalten $\text{Al}(\text{O}_\text{P})_4(\text{O}_{\text{H}_2\text{O}})_2$ -Koordinationsoktaeder, die über gemeinsame Ecken mit PO_4 -Tetraedern dreidimensional verknüpft sind. Die $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ koordinieren Aluminium in *cis*-Stellung. KKP-Polymerisation, wie sie bei basischen AOPH beobachtet wird, tritt in den neutralen Phasen nicht auf. Abbildung 5 zeigt Projektionen

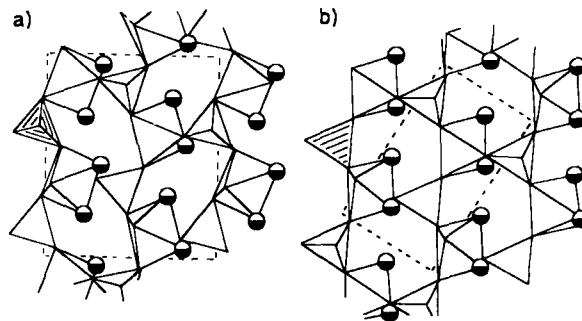


Abb. 5. Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von a) Variscit-Lucin (VL) und b) Metavariscit (Polyederdarstellungen); Elementarzellen gestrichelt; unterschiedliche Verknüpfung durch die schraffierten Tetraeder hervorgehoben.

tionen der Strukturen von VL und Metavariscit; die Verknüpfung der KKP über Phosphattetraeder ist ähnlich, aber nicht gleich, wie an der Orientierung des jeweils schraffierten Tetraeders zu erkennen ist. Eine Phasenumwandlung sollte damit – trotz gleicher Koordinationspolyeder in beiden Modifikationen – rekonstruktiv^[84] sein. Von Variscit-Messbach (VM) gibt es noch keine Einkristallstrukturuntersuchung, da diese Phase bisher ausschließlich kryptokristallin beobachtet wurde. Nach IR- und Röntgen-Pulveruntersuchungen^[53] sind VL und VM sehr ähnlich; lediglich die *b*-Achse ist in VM doppelt so lang. „Genetisch“ kann VM als Vorstufe der Bildung von VL aus amorphen neutralen Präzipitaten angesehen werden^[53, 79, 85] (siehe auch Abschnitt 4).

Bei der thermischen Entwässerung der neutralen AOPH Variscit-Lucin und Metavariscit entstehen wasserfreie AlPO_4 -Phasen, die zu keiner SiO_2 -Modifikation isotyp sind^[79, 85–88], bevor Tridymit- AlPO_4 gebildet wird. Aus Variscit-Lucin erhält man unterhalb 600°C zunächst die kristallinen Phasen AlPO_4 -A und AlPO_4 -B, deren Gittermetrik der des Edukts sehr ähnlich ist. Die Entwässerung von Metavariscit führt unterhalb von 450°C zu einer Phase AlPO_4 -C. Diese primären Entwässerungsprodukte ergeben scharfe Röntgen-Beugungsdiagramme und nehmen Wasser – zumindest partiell – reversibel wieder auf. Dies läßt darauf schließen, daß die Topologie der Ausgangsphasen in den primären Entwässerungsprodukten weitgehend erhalten bleibt; die Koordination des Aluminiums ändert sich allerdings von oktaedrisch ($\text{Al}(\text{O}_\text{P})_4(\text{O}_{\text{H}_2\text{O}})_2$) nach tetraedrisch ($\text{Al}(\text{O}_\text{P})_4$). Werden nur die Positionen der Al- und P-Atome in der Kristallstruktur von Metavariscit miteinander verknüpft, entsteht das dreidimensionale Netz der Abbildung 6^[79], das vermutlich die Topologie des Raumnetzes der Phase AlPO_4 -C repräsentiert. Das Strukturmodell enthält vier-, sechs- und achtegliedrige Ringe aus eckenverknüpften Koordinationstetraedern, wie sie auch im Aluminosilicatgerüst von Paracelsian vorliegen^[89]; der anionische Teil von Paracelsian ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8^{2-}$) ist isoelektronisch mit dem neutralen Aluminiumphosphat $\text{Al}_2\text{P}_2\text{O}_8$. Auch mit der Kristallstruktur von β - BeO ^[90, 91] läßt sich die für AlPO_4 -C vorgeschlagene Raumnetztopologie vergleichen: Die Verknüpfung der Tetraederzentren in Abbildung 6 entspricht unmittelbar dem bindenden Be-O-Gerüst^[92].

Aus der Gruppe der sauren AOPH (Nr. 10–18 in Abb. 2 und Tabelle 1) sind bereits von fünf Phasen die Strukturen bekannt. Abbildung 7 zeigt Ausschnitte aus den Kristall-

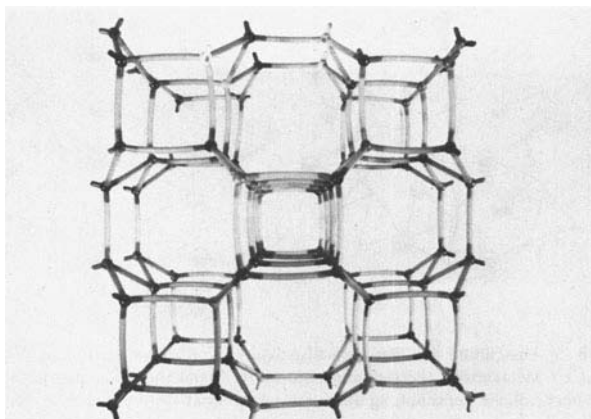


Abb. 6. Dreidimensionales Raumnetz der für $\text{AlPO}_4\text{-C}$ anzunehmenden Struktur; jede Bindung entspricht einer idealisiert gestreckten Al-O-P-Gruppierung.

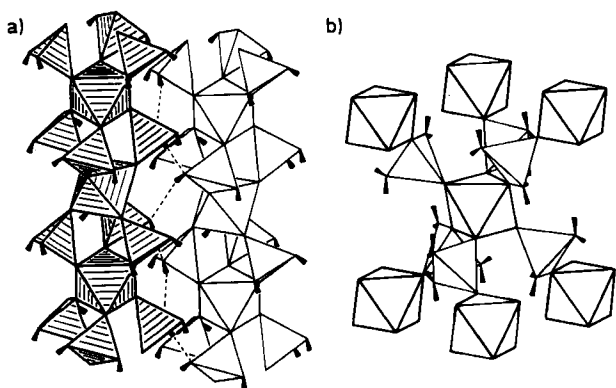


Abb. 7. Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von a) $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3\text{-C}$ und b) $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3\text{-A}$ (Polyederdarstellungen). Ein Bauelement in $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3\text{-C}$ ist durch Schraffur hervorgehoben. Die Lagen der Wasserstoffatome sind durch Keile gekennzeichnet; in $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3\text{-A}$ sind die Wasserstoffatome fehlgeordnet mit Halbbesetzung von je zwei unabhängigen Atomlagen an jeder P-OH-Gruppe.

strukturen der Modifikationen A und C von $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$. In beiden Strukturen liegen $\text{Al}(\text{O}_P)_6$ -Oktaeder vor, die über gemeinsame Ecken mit $\text{O}_2\text{P}(\text{OH})_2$ -Tetraedern verknüpft werden; im Falle von $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3\text{-C}$ resultiert eine eindimensional-unendliche Struktur, während $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3\text{-A}$ dreidimensional vernetzt ist. Werden nur die Lagen der Schweratome berücksichtigt, sind die Phasen A und C zentrosymmetrisch. C wird durch die Ausrichtung der Protonen signifikant azentrisch mit einer polaren Achse. In A dagegen sind bei Raumtemperatur die Wasserstoffatome fehlgeordnet, mit Halbbesetzung von je zwei unabhängigen Atomlagen an jeder P-OH-Gruppe, so daß Zentrosymmetrie auch bezüglich der Protonenlagen besteht. Im Hinblick auf mögliche Ferroelektrizität ist zumindest C von Interesse: Eine bei 60°C beobachtete Phasenumwandlung mit nur unwesentlicher Änderung des Röntgen-Beugungsdiagramms könnte dem Übergang in den paraelektrischen Zustand entsprechen. Ob die Kristallstruktur von A den bei Raumtemperatur paraelektrischen Zustand repräsentiert, der bei tieferen Temperaturen ferroelektrisch wird, ist noch nicht geklärt.

Abbildung 8 zeigt Ausschnitte aus den Strukturen der zweidimensional Al-O-P-verknüpften Phasen $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$.

$(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}_3\text{O}[\text{Al}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Die erstgenannte Phase enthält isolierte $\text{Al}(\text{O}_P)_5(\text{O}_{\text{H}_2\text{O}})$ -Oktaeder, die über gemeinsame Ecken mit $\text{O}_2\text{P}(\text{OH})_2$ - und $\text{O}_3\text{P}(\text{OH})$ -Tetraedern zu Schichtverbänden verknüpft sind. Innerhalb der Schichten werden in einer Dimension die Oktaeder sowohl über H_2PO_4^- als auch über HPO_4^{2-} verbrückt, in der zweiten Dimension dagegen ausschließlich über HPO_4^{2-} . Eine dreidimensionale Struktur entsteht durch Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten Schichten.

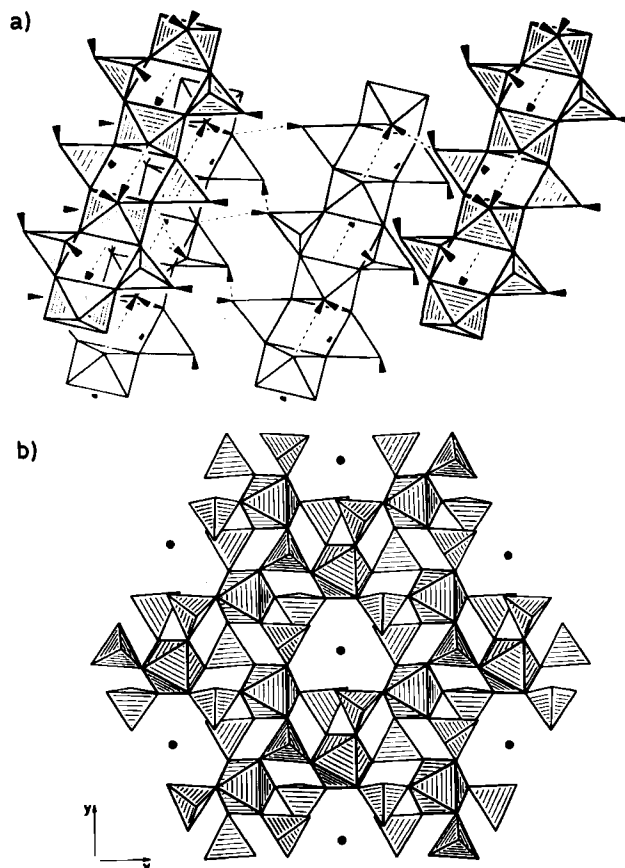


Abb. 8. Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der zweidimensional Al-O-P-verknüpften sauren AOPH (Polyederdarstellungen). a) $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$; in der Projektion „oben“ liegende Polyeder-Verknüpfungen sind schraffiert. Die Lagen der Wasserstoffatome sind durch Keile gekennzeichnet. Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken sind gestrichelt. b) $\text{H}_3\text{O}[\text{Al}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; die Punkte im Zentrum der „Löcher“ innerhalb der Schichten zeigen die Lage der H_3O^+ -Ionen.

In $\text{H}_3\text{O}[\text{Al}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ werden $\text{Al}(\text{O}_P)_6$ -Oktaeder über gemeinsame Ecken mit $\text{O}_2\text{P}(\text{OH})_2$ - und $\text{O}_3\text{P}(\text{OH})$ -Tetraedern zu Schichten mit trigonaler Symmetrie verknüpft. Die Schichten enthalten „Löcher“, in denen sich H_3O^+ -Ionen befinden. Kristallwassermoleküle – über Wasserstoffbrücken fixiert – sind zwischen den Schichten eingelagert; die trigonale Symmetrie jeder einzelnen Schicht bleibt in der Gesamtstruktur infolge der Versetzung der Schichten gegeneinander nicht erhalten. Nach dem von Rabenau et al.^[93] vorgeschlagenen „Vehikelmekanismus“ der Protonenleitung im festen Zustand könnte dieses Oxoniumsalz tatsächlich ein fester Protonenleiter sein. Aus der Lage der H_3O^+ -Ionen in den „Löchern“ der Schichten läßt sich zwanglos die Isotypiebeziehung zwischen Verbindungen des Typs $\text{M}^{\text{IV}}\text{M}_3^{\text{IV}}\text{H}_{14}(\text{PO}_4)_8$

$4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^I = \text{H}_3\text{O}^+$, Na^+ , K^+ , NH_4^+ ; $\text{M}^{III} = \text{Al}^{3+}$, Fe^{3+})^[94] verstehen. Es sei noch darauf hingewiesen, daß die von Erlenmeyer^[170] bereits 1878 mitgeteilte Verbindung $\text{Al}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Wirklichkeit das eben besprochene Oxoniumsalz ist, so daß die wahre Struktur dieser Verbindung erst mehr als 100 Jahre nach ihrer Erstbeschreibung geklärt werden konnte.

Die Struktur von $\text{Al}_2(\text{H}_{2-x}\text{PO}_4)_3(\text{H}_{3-x}\text{PO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1$) enthält zwei in Richtung der kristallographischen c -Achse gestapelte Bauelemente (Abb. 9): isolierte

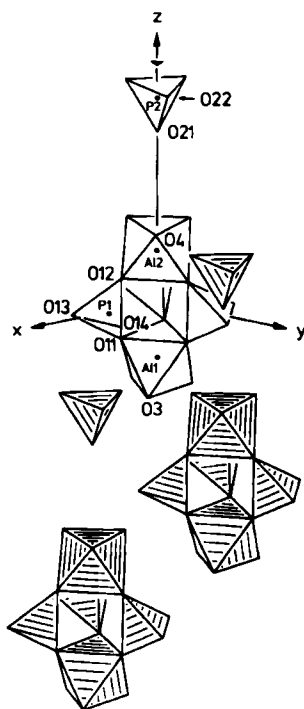


Abb. 9. Ausschnitt aus der Anordnung der isolierten Bauelemente in der Kristallstruktur von $\text{Al}_2(\text{H}_{2-x}\text{PO}_4)_3(\text{H}_{3-x}\text{PO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Polyederdarstellung).

PO_4 -Tetraeder und Aggregate aus zwei $\text{Al}(\text{O}_P)_3(\text{O}_{\text{H}_2\text{O}})_3$ -Oktaedern, die über gemeinsame Ecken mit drei Phosphattetraedern verknüpft sind. Die Protonenlagen konnten nicht bestimmt werden. Unter Annahme einer geordneten Protonenverteilung bieten sich zwei Grenzformeln an: $\text{Al}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3(\text{PO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Beide sind allerdings nicht sehr realistisch, da sie Phosphatspezies enthalten, die sich im Protonierungsgrad um zwei unterscheiden. Zudem sind „freie“, d. h. nicht durch Protonen oder Koordination abgesättigte Sauerstoffatome in Phosphaten bisher weder in sauren noch neutralen oder basischen AOPH beobachtet worden. Da selbst bei genauer Analyse der Bindungslängen und -winkel keine der beiden Grenzformeln favorisiert ist, liegen vermutlich die wirklichen Strukturverhältnisse zwischen beiden Zuständen. Die aufgrund der Protonenfehlordnung vermutete Protonenleitung in dieser Phase^[67] wurde experimentell nicht bestätigt^[95] und wäre nach dem jetzigen Wissen über den Mechanismus der Protonenleitung im festen Zustand^[93] auch nicht zu erwarten gewesen.

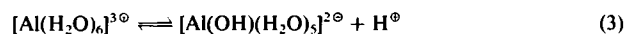
Obwohl man erst von fünf der sauren AOPH (siehe Abb. 2 und Tabelle 1) die Kristallstrukturen kennt, zeigt sich bereits, daß alle Arten von Al-O-P-Verknüpfungen realisiert

sind: dreidimensionale Verknüpfung in $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -A, zweidimensionale Verknüpfung in $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}_3\text{O}[\text{Al}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, eindimensionale Verknüpfung in $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -C und Inselstruktur in $\text{Al}_2(\text{H}_{2-x}\text{PO}_4)_3(\text{H}_{3-x}\text{PO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Bisher ist es nicht gelungen, von den sauren AOPH mit einem Al:P-Verhältnis von 1:1.5 (Phasen 13, 14, 17, 18 in Abb. 2 und Tabelle 1) für Kristallstrukturuntersuchungen geeignete Einkristalle zu erhalten. Eine Hilfe in solchen Fällen könnten ^{27}Al -NMR-Untersuchungen bei großen Feldstärken sein, die bei einigen festen Aluminiumphosphaten zu eindeutigen Aussagen über die Koordinationsgeometrien des Aluminiums geführt und zum Teil auch Aufschluß über die Art der Al-koordinierenden Liganden gegeben haben^[96]; AOPH mit Al:P = 1:1.5 wurden allerdings nicht untersucht.

4. Bildungsbedingungen und Stabilitätsbeziehungen

AOPH werden aus wäßrigen Lösungen ($\text{pH} \leq 6$) erhalten. Trolleit, Augelit, Senegalit und Wavellit bilden sich nur unter hydrothermalen Bedingungen, während alle anderen AOPH unter Normaldruck hergestellt werden können.

In wäßriger Lösung liegt das Aluminium-Ion als oktaedrisch koordinierter Hexaaquakomplex vor, der eine schwache Kationensäure^[97] mit dem in Gleichung (3) formulierten Gleichgewicht für die erste Dissoziationsstufe ist.

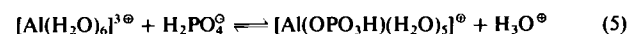


Die zunächst monomeren Komplexe kondensieren über gemeinsame OH-Gruppen (Verolung) zu mehrkernigen Einheiten; das nach Gleichung (4) gebildete dimere, kantenverknüpfte Kation ist in Kristallen des entsprechenden Sulfatsalzes nachgewiesen worden^[98].



Weitere Kondensation bei $\text{pH} > 4$ führt bevorzugt zu ringförmigen, über gemeinsame $\text{O}_{\text{OH}}\text{-O}_{\text{OH}}$ -Kanten verknüpften sechskernigen kationischen Komplexen^[99], die als Fragmente der Schichten von kristallinen $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Phasen anzusehen sind. Die Gleichgewichtseinstellung kann mehrere Tage dauern, und zwischenzeitlich auftretende Präzipitate gehen nur sehr langsam wieder in Lösung. Höherkernige, wahrscheinlich metastabile Komplexe sind als Sulfat- oder Selenatsalze isoliert worden^[100, 101].

In Phosphat-haltigen Lösungen wird die Kondensation der Al-Koordinationsoktaeder durch Komplexbildung mit Phosphatspezies beeinflusst. Bereits Anfang dieses Jahrhunderts wurde berichtet^[102-104], daß das Mischen von Al^{3+} - und H_2PO_4^- -Lösungen zu einer Erniedrigung des pH-Werts führt. Dies läßt sich – wie vereinfacht und schematisch in Gleichung (5) dargestellt – mit der Bildung von stabilen, gelösten Aluminiumphosphatkomplexen erklären: Mindestens ein Ligand am oktaedrisch koordinierten Aluminium ist dabei ein Sauerstoffatom eines Phosphattetraeders (Bildung einer Al-O-P-Bindung).



Nach Art und Anzahl der am Aufbau der Koordinations-oktaeder beteiligten Phosphatspezies sind die Komplexe neutral, anionisch oder kationisch^[69, 103, 106–112]. In konzentrierten Lösungen können bis zu dreidimensional vernetzte Komplexe, „Aggregationspolymere“^{[[69]]}, entstehen, wodurch die Lösung extrem viskos wird. Derart hochviskose Lösungen werden z. B. durch Lösen von Aluminium in 60- bis 85proz. H₃PO₄ erhalten; die maximal erreichbare Al-Konzentration in einer klaren Lösung liegt bei einem Al:P-Verhältnis von etwa 1:2^[64].

Die sauren AOPH kristallisieren aus konzentrierten Stammlösungen mit Al:P-Verhältnissen $\leq 1:2$, die durch Reaktion von AlPO₄·2H₂O, Al(OH)₃ oder Al mit 60- bis 85proz. H₃PO₄ hergestellt werden^[56, 59, 64, 113–117]. Reproduzierbare Kristallisationsergebnisse (im allgemeinen Verdampfungskristallisation zwischen 25 und 100 °C) werden nur mit „gealterten“ Lösungen erhalten. In ihnen hat offensichtlich eine Ordnung oder Vorstrukturierung stattgefunden, indem sich in Lösung bereits die komplexen Aggregate bilden, die auch in den kristallinen Phasen vorhanden sind. In Tabelle 2 ist schematisch dargestellt, welche

Tabelle 2. Zusammenhang zwischen den Al:P-Verhältnissen in konzentrierten Lösungen und den aus ihnen kristallisierenden sauren AOPH. Die Phasen sind wie in Tabelle 1 numeriert.

T [°C]	Al:P in Lösung						Phase	Al:P
	1:7	1:6	1:5	1:4	1:3	1:2		
80							10-A	1:3
40–100							10-C	1:3
50–80							12	1:2,66
80–100							11	1:2
30–70							16	1:2
<65							14	1:1,5

kristallinen Phasen bei vorgegebenem Al:P-Verhältnis der Lösungen bevorzugt gebildet werden; dabei wird die Phase 10-C, $\frac{1}{3}[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]$, als einzige in einem größeren Konzentrationsbereich erhalten. Den Einfluß der Temperatur auf die Bildung kristalliner Phasen aus einer Stammlösung mit konstantem Al:P-Verhältnis zeigt Abbildung 10^[116]. Auch hier ist die bereits angesprochene Tendenz der Systeme zu erkennen, bei der Kristallisation aus konzentrierten Lösungen mehrphasige Produkte zu bilden. Ursache dafür sind sicher die polymeren Aggregate in Lösung, die eine Bildung von Kristallkeimen erschweren und Übersättigung bis hin zur Glasbildung hervorrufen können. Die hohe Viskosität der Lösungen führt zudem in der Umgebung von wachsenden Kristallen zu ausgeprägten

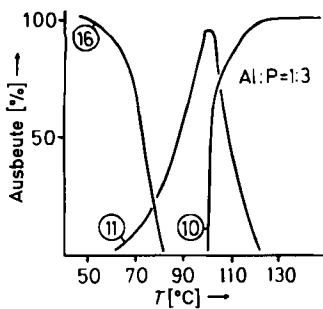


Abb. 10. Kristallisation und Ausbeute von sauren AOPH aus Lösungen mit einem Al:P-Verhältnis von 1:3 als Funktion der Temperatur [116]. Die Phasen sind wie in Tabelle 1 numeriert.

Konzentrationsgradienten, die die Kristallisation anderer Phasen in unmittelbarer Nachbarschaft des ersten Kristalls nach sich ziehen können.

Im Gegensatz zu den aus konzentrierten Lösungen kristallisierenden sauren AOPH werden neutrale AOPH aus verdünnten Aluminiumphosphatlösungen zwischen 80 und 130 °C erhalten^[64, 85, 118–124]. Bei Lösungen, die aus Aluminium- und Phosphatsalzen hergestellt wurden, ist zu berücksichtigen, daß Fremdionen (insbesondere die Kationen K⁺ und NH₄⁺) häufig in die Verbindungen mit eingebaut werden, so daß mehrkomponentige Phasen entstehen^[121]. Metavariscit kristallisiert bei pH ≈ 1 unmittelbar aus der Lösung, während Variscit-Lucin bei pH = 2–4 über ein primär gebildetes, amorphes Präzipitat erst nach längerem Digieren entsteht. Dabei werden mehrere Zwischenstufen durchlaufen^[85], die sich im Wassergehalt und im Grad ihrer Kristallinität unterscheiden. Variscit-Messbach ist eine kristalline Vorstufe von Variscit-Lucin (siehe Abschnitt 3).

Basische AOPH bilden sich bei pH = 4–6, wobei die Phasen mit geringerem Wassergehalt höhere Temperaturen erfordern^[124–129]. Dies entspricht der zunehmenden thermischen Stabilität der Al-kordinierenden Sauerstoffliganden in der Reihe O_(H₂O) < O_(OH) < O_(P)^[130, 131]. In Trolleit und Augelit sind O_(H₂O) an den Aluminiumkoordinationspolyedern nicht beteiligt, so daß diese Phasen die thermisch stabilsten AOPH sind. Unter hydrothermalen Bedingungen werden die Stabilitätsbereiche von Trolleit und Augelit durch Gleichgewichtsreaktionen bestimmt^{[[129]]}, an denen die thermisch noch stabileren Phasen Berlinit (AlPO₄) und Korund (Al₂O₃) beteiligt sind [Gl. (6)–(9)]:

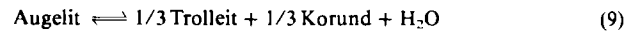
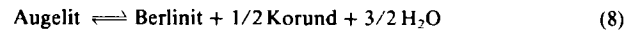
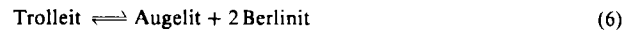


Abbildung 11 zeigt die vier univarianten Kurven für die Reaktionen (6)–(9) im *p*-*T*-Diagramm: der Schnittpunkt der univarianten Gleichgewichtslinien definiert einen invarianten Punkt bei 4.70 kbar (*p*_{H₂O}) und 542 °C^[129].

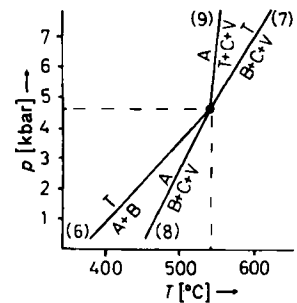


Abb. 11. *p*-*T*-Diagramm zum Verlauf der Gleichgewichtsreaktionen (6)–(9) um ihren invarianten Punkt (*p*_{H₂O} = 4.70 kbar; *T* = 542 °C) [129]. T = Trolleit, A = Augelit, B = Berlinit, C = Korund, V = H₂O.

Bis zu welcher Temperatur isolierbare „trockene“ AOPH stabil sind (Abb. 12), hängt vom Wassergehalt der Phase ab: Die wasserreiche Phase 16

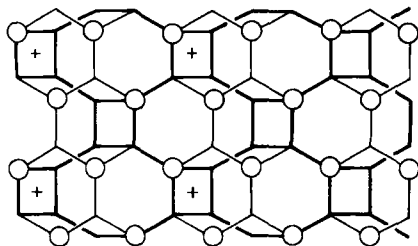


Abb. 13. Raumnetztopologie (Verknüpfung der Schichten; Blickrichtung entlang $[100]$) in $\text{AlPO}_4 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$. Eckpunkte entsprechen alternierend tetraedrisch koordinierten Al- und P-Atomen; offene Kreise kennzeichnen oktaedrisch koordiniertes Aluminium ($\text{Al}(\text{O}_2\text{P})_2(\text{OH}_2\text{O})_2$) mit terminalem $\text{O}_{11/2}$. In der Projektion oben liegend: Schicht aus kondensierten Sechsringen (6.6.6-Netz); unten liegend: Schicht aus kondensierten Vier- und Achtringen (4.8.8-Netz). Die Schichten sind über Vierringe verknüpft (übereinanderliegende Kanten der Netze). Die + -Zeichen bedeuten Eckpunkte der Elementarzelle in dieser Projektion.

schriebene 1,5-Hydrat^[135]. Ganz allgemein sind die bei der Entwässerung und (partiellen) Rehydratisierung neutraler AOPH ablaufenden Vorgänge sehr komplex (siehe auch Abschnitt 3 und ^[105]), so daß weitere Untersuchungen zur endgültigen Klärung notwendig sind. Auch hier versprechen wieder insbesondere Untersuchungen von Einkristallen Erfolg.

Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Mein Dank gilt weiterhin Prof. Dr. D. Mootz für Zusammenarbeit und fruchtbare Diskussionen.

Eingegangen am 7. August 1985,
Ergänzung am 10. März 1986 [A 578]

- [1] O. W. Flörke, *Sci. Ceram.* 3 (1965).
- [2] J. H. Nicola, J. F. Scott, *Phys. Rev. B: Condens. Mater.* 18 (1978) 1972.
- [3] C. Ecolivet, H. Poignant, *Phys. Status Solidi A* 63 (1981) K 107.
- [4] L. E. Drafall, R. F. Belt, *Gov. Rep. Announce Index (U. S.)* 80 (1980) 4847.
- [5] E. D. Kolb, A. M. Glass, R. L. Rosenberg, J. C. Grenier, R. A. Laudise, *Ultrason. Symp. Proc.* 1981, 332.
- [6] O. W. Flörke, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* 125 (1967) 134.
- [7] H. Bechtel, G. Ploss, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 40 (1963) 399.
- [8] V. Köhne, W. Peek, *Sprechsaal Keram. Glas Email Silik.* 100 (1967) 830; 101 (1968) 507.
- [9] J. H. Morris, P. G. Perkins, A. E. A. Rose, W. E. Smith, *Chem. Soc. Rev.* 6 (1971) 173.
- [10] H. Guerin, R. Martin, C. R. *Hebd. Seances Acad. Sci.* 234 (1952) 1777.
- [11] F. d'Yvoire, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1962, 1224.
- [12] F. d'Yvoire, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1962, 1237.
- [13] V. F. Tikavyi, K. N. Lapko, A. N. Lobanok, A. N. Chnewkov, A. A. Sokol'chik, *Vestsi Akad. Navuk BSSR Ser. Khim. Navuk* 1972, 74.
- [14] L. Pauling, J. Sherman, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* 96 (1937) 481.
- [15] H. van der Meer, *Acta Crystallogr. Sect. B* 32 (1976) 2423.
- [16] F. Gan, Y. Jiang, F. Jiang, *J. Non-Cryst. Solids* 52 (1982) 263.
- [17] V. M. Medvedeva, A. A. Medvedeva, I. V. Tananaev, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* 1 (1965) 211.
- [18] R. N. Rickles, *J. Appl. Chem.* 1965, 74.
- [19] R. N. Rethon, *Thin Solid Films* 77 (1981) 149.
- [20] G. D. Davis, T. S. Sun, J. S. Ahearn, J. D. Venables, *J. Mater. Sci.* 17 (1982) 1807.
- [21] H. Konno, S. Kobayashi, H. Takahashi, M. Nagayama, *Corros. Sci.* 22 (1982) 913.
- [22] J. A. Marceau, R. H. Firminhac, Y. Moji, *Br. Pat.* 1555940 (1979).
- [23] A. Krzywicki, M. Marczewski, *React. Kinet. Catal. Lett.* 13 (1980) 45.
- [24] W. L. Kehl, *US-Pat.* 4407730 (1983).
- [25] S. F. Yushchenko, Z. V. Gryaznova, A. M. Dimitriev, N. N. Greben'ko, *Vestn. Mosk. Univ. Ser. 2: Khim.* 24 (1983) 490.
- [26] P. M. Deya, M. Capo, A. Costa, J. V. Sinisterra, J. M. Marinas, *An. Quim.* 77 (1981) 153.
- [27] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1146.
- [28] B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, T. G. Richard, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6092.
- [29] K. Metza, W. Rösch, *Z. Gastroenterol.* 19 (1981) 212.
- [30] C. Walther, P. Herzog, K. H. Hissnauer, H.-J. Köhl, K.-H. Holtermüller, *Z. Gastroenterol.* 20 (1982) 263.
- [31] R. Kniep, *Dtsch. Pat.-Anm.* 3330944.2 (1983).
- [32] R. Wegmann, Y. Bergerot-Blondel, *Ann. Histochim.* 21 (1976) 1.
- [33] J. O. Nriagu, P. B. Moore (Hrsg.): *Phosphate Minerals*, Springer, Berlin 1984.
- [34] A. Shayan, B. G. Davey, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42 (1978) 878.
- [35] W. Robarge, R. B. Corey, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43 (1979) 481.
- [36] K. C. Park, K. W. Park, *Yo Op Hoe Chi* 18 (1981) 192.
- [37] J. T. Sims, *Dissertation*, Michigan State University 1982.
- [38] J. T. Sims, B. G. Ellis, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47 (1983) 912.
- [39] L. Lijklema, *Environ. Sci. Technol.* 14 (1980) 537.
- [40] D. Donnert, S. H. Eberle, P. Gruber, H. Metzger, H. P. Sapandowski, *Z. Wasser Abwasser Forsch.* 14 (1981) 188.
- [41] N. Narkis, M. Meiri, *Environ. Pollut. Ser. B* 2 (1981) 327.
- [42] P. B. Moore, T. Araki, *Am. Mineral.* 59 (1974) 974.
- [43] T. Araki, J. J. Finney, T. Zoltai, *Am. Mineral.* 53 (1968) 1069.
- [44] T. D. Keegan, T. Araki, P. B. Moore, *Am. Mineral.* 64 (1979) 1243.
- [45] T. Araki, T. Zoltai, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* 127 (1968) 21.
- [46] R. Kniep, *Diplomarbeit* 1. Technische Universität Braunschweig 1970.
- [47] Z. Johan, E. Slanski, P. Povondra, *Can. Mineral.* 21 (1983) 489.
- [48] T. Kato, *Am. Mineral.* 55 (1970) 515.
- [49] P. van Tassel, *Mineral. Mag. J. Mineral. Soc.* 32 (1960) 419.
- [50] L. van Wambeke, *Mineral. Mag.* 38 (1971) 418.
- [51] J. Melon, J. Touissant, *Ann. Soc. Geol. Belg. Bull.* 80 (1957) B 497.
- [52] R. Kniep, D. Mootz, A. Vegas, *Acta Crystallogr. B* 33 (1977) 263.
- [53] P. S. Salvador, J. Fayos, *Am. Mineral.* 57 (1972) 36.
- [54] R. Kniep, D. Mootz, *Acta Crystallogr. B* 29 (1973) 2292.
- [55] J. Boreztajn, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* 89 (1966) 428.
- [56] F. d'Yvoire, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1961, 2277.
- [57] D. Brodalla, R. Kniep, D. Mootz, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 907.
- [58] R. Kniep, M. Steffen, *Angew. Chem.* 90 (1978) 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 272.
- [59] F. d'Yvoire, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1961, 2283.
- [60] R. Kniep, D. Mootz, A. Wilms, *Z. Naturforsch. B* 33 (1978) 1047.
- [61] D. Brodalla, R. Kniep, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 403.
- [62] S. T. Wilson, B. M. Lok, E. M. Flanigen, unveröffentlicht.
- [63] R. F. Jameson, J. E. Salmon, *J. Chem. Soc.* 1954, 4013.
- [64] D. Brodalla, *Diplomarbeit*, Universität Düsseldorf 1979.
- [65] M. Millot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 22 (1874) 242.
- [66] M. Millot, C. R. *Hebd. Seances Acad. Sci.* 82 (1876) 89.
- [67] R. Kniep, A. Wilms, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 750.
- [68] Travers, Perron, *Ann. Chim. Phys.* 1924, 332.
- [69] C. F. Callis, J. R. van Wazer, P. G. Arvan, *Chem. Rev.* 54 (1954) 777.
- [70] E. Erlenmeyer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 194 (1878) 178.
- [71] F. d'Yvoire, C. R. *Hebd. Seances Acad. Sci.* 247 (1958) 297.
- [72] N. N. Sveshnikova, *Zh. Neorg. Khim.* 5 (1960) 477.
- [73] E. Zirngiebl, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg 1957.
- [74] A. D. F. Toy in J. C. Bailar, H. J. Emeléus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson (Hrsg.): *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford 1973.
- [75] D. E. C. Corbridge: *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, Amsterdam 1974.
- [76] F. Liebau, *Fortschr. Mineral.* 42 (1966) 266.
- [77] P. B. Moore, *Am. Mineral.* 55 (1970) 135.
- [78] P. Keller, *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* 117 (1972) 217.
- [79] R. Kniep, *Habilitationsschrift*, Universität Düsseldorf 1978.
- [80] D. McConnell, *Mineral. Mag.* 39 (1974) 802.
- [81] K. Wefers, G. M. Bell, *Tech. Pap. Alcoa Res. Lab.* 19 (1972).
- [82] R. Kniep, *Diplomarbeit II*, Technische Universität Braunschweig 1971.
- [83] D. McConnell, *Mineral. Mag.* 40 (1976) 609.
- [84] F. Liebau, *Fortschr. Mineral.* 61 (1983) 29.
- [85] F. d'Yvoire, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1962, 1762.
- [86] B. M. Kobtsev, A. G. Kotlova, N. I. Shchepochkina, B. V. Strizhkov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* 8 (1972) 396.
- [87] A. G. Kotlova, N. I. Shchepochkina, *Russ. J. Inorg. Chem. Engl. Transl.* 1972, 165.
- [88] E. Z. Arlidge, V. C. Farmer, B. D. Mitchell, W. A. Mitchell, *J. Appl. Chem.* 13 (1963) 17.
- [89] J. V. Smith, *Acta Crystallogr.* 6 (1953) 613.
- [90] D. K. Smith, C. F. Cline, S. B. Austermann, *Acta Crystallogr.* 18 (1965) 393.
- [91] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford 1984, S. 539.
- [92] D. Mootz, J. Fayos, persönliche Mitteilungen.
- [93] K.-D. Kreuer, A. Rabenau, W. Weppner, *Angew. Chem.* 94 (1982) 224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 208.
- [94] P. Remy, A. Bouille, C. R. *Hebd. Seances Acad. Sci. Ser. C* 271 (1971) 360.

- [95] K.-D. Kreuer, unveröffentlicht.
- [96] D. Müller, L. Grunze, E. Hallas, G. Ladwig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 500 (1983) 80.
- [97] C. Brosset, *Acta Chem. Scand.* 6 (1952) 910.
- [98] G. Johansson, *Acta Chem. Scand.* 16 (1962) 403.
- [99] C. Brosset, G. Biedermann, L. G. Sillen, *Acta Chem. Scand.* 8 (1954) 1917.
- [100] G. Johansson, G. Lundgren, L. G. Sillen, R. Söderquist, *Acta Chem. Scand.* 14 (1960) 769.
- [101] G. Johansson, *Acta Chem. Scand.* 14 (1960) 771.
- [102] L. Dede, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 125 (1922) 28.
- [103] N. Bjerrum, C. R. Dahmen, *Z. Phys. Chem., Bodenstein-Festbund* (1931) 627.
- [104] K. A. Jensen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 221 (1934) 1.
- [105] M. Sato, E. Kobayashi, M. Matsumoto, S. Matsuda, *Rev. Chim. Miner.* 22 (1985) 37.
- [106] A. Holroyd, J. E. Salmon, *J. Chem. Soc.* 1956, 269.
- [107] J. R. van Wazer: *Phosphorus and its Compounds, Vol. I*, Wiley-Interscience, New York 1966.
- [108] J. E. Salmon, J. G. L. Wall, *J. Chem. Soc.* 1958, 1128.
- [109] G. Kuhl, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31 (1969) 1043.
- [110] J. W. Akitt, N. N. Greenwood, G. D. Lester, *J. Chem. Soc. A* 1971, 2450.
- [111] V. F. Tikavyi, K. N. Lapko, I. A. Zakharov, E. P. Antonyuk, L. I. Dorozhkina, *Russ. Inorg. Mater.* 7 (1971) 1446.
- [112] S. J. Karlik, G. A. Elgavish, R. P. Pilai, G. L. Eichorn, *J. Magn. Reson.* 49 (1982) 164.
- [113] A. Wilms, *Diplomarbeit*, Universität Düsseldorf 1978.
- [114] R. Martin, C. Duc-Maugé, H. Guerin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1966, 851.
- [115] F. d'Yvoire, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1962, 1243.
- [116] M. Tsuchiko, T. Matsuo, I. Motooka, M. Kobayashi, *Chem. Lett.* 1978, 777.
- [117] M. Tsuchiko, *Kagaku no Ryoiki* 37 (1983) 194.
- [118] C. V. Cole, M. L. Jackson, *J. Phys. Colloid Chem.* 54 (1950) 128.
- [119] C. V. Cole, M. L. Jackson, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 15 (1950) 84.
- [120] J. M. Axelrod, M. K. Carron, C. Milton, T. P. Thayer, *Am. Mineral.* 37 (1952) 883.
- [121] J. F. Haseman, J. R. Lehr, J. P. Smith, *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.* 15 (1950) 76.
- [122] A. M. Golub, I. I. Boldog, *Russ. J. Inorg. Chem. Engl. Transl.* 21 (1976) 45.
- [123] A. Yu. Kudryarova, A. I. Trubin, *Pochvovedenie* 1978, 137.
- [124] N. V. Greben'ko, L. S. Eshchenko, V. V. Pechkovskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* 14 (1978) 136.
- [125] S. R. Zamyatkin, P. S. Mamykin, T. P. Knyazeva, *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)* 45 (1972) 956.
- [126] W. S. Wise, S. E. Loh, *Am. Mineral.* 61 (1976) 409.
- [127] T. Goldshmid in A. J. Rubin (Hrsg.): *Chemistry of Wastewater Technology*, Ann Arbor Science, Naples, FL (USA) 1978, S. 59.
- [128] S.-S. Feng, T. J. Rockett, *J. Am. Ceram. Soc.* 62 (1979) 430.
- [129] J. D. Bass, C. B. Sclar, *Am. Mineral.* 64 (1979) 1175.
- [130] P. B. Moore, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* 1970, 39.
- [131] P. B. Moore, *Mineral. Rec.* 4 (1973) 103.
- [132] W. Kleber, K.-L. Weiner, *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* 90 (1958) 253.
- [133] K. Kitahama, R. Kiriyaama, Y. Baba, *Acta Crystallogr. B* 31 (1975) 322.
- [134] A. Boudjadea, J. C. Guitel, *Acta Crystallogr. B* 37 (1981) 1402.
- [135] J. J. Pluth, J. V. Smith, *Nature (London)* 318 (1985) 165.