

Gruppentheoretische Behandlung kristallchemischer und kristallographischer Probleme

Synthese und Kristallstrukturen polynärer Phosphate und Silicophosphate des Titans

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

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Marcos Schöneborn

aus Gummersbach

Bonn, 2008

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

1. Referent: Prof. Dr. Robert Glaum

2. Referent: Prof. Dr. Johannes Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 15.08.2008

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn

<http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss> online elektronisch publiziert.

Für meine Eltern

„Ich liebe es, wenn ein Plan funktioniert.“

- Col. John "Hannibal" Smith -

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Apparaturen und präparative Methoden	7
2.1	Herstellung der Kieselglasampullen.....	7
2.2	Multifunktionelle Vakuumapparatur.....	8
2.3	Öfen.....	9
2.4	Chemischer Gasphasentransport	10
2.4.1	Grundlagen.....	10
2.4.2	Durchführung der Transportexperimente.....	13
3	Röntgenographische Untersuchungsmethoden	15
3.1	Die Guinier-Methode	15
3.1.1	Erstellen von Guinieraufnahmen.....	15
3.1.2	Auswertung der Guinierfilme.....	17
3.2	Einkristalluntersuchungen.....	18
3.2.1	Einkristallmessungen am Vierkreisdiffraktometer.....	18
3.2.2	Einkristallmessungen am κ -CCD.....	22
3.2.3	Absorptionskorrektur	23
3.2.4	Auswertung der Ergebnisse.....	25
4	Weitere Untersuchungsmethoden.....	31
4.1	UV/vis/NIR-Spektroskopie an Einkristallen.....	31
4.2	Pulverremissionsspektroskopie	34
4.3	Festkörper MAS-NMR-Spektroskopie.....	35
4.4	EDX-Analyse	37

5	Ausgangsverbindungen.....	39
5.1	Kommerzielle Ausgangsverbindungen	39
5.2	Synthese von Edukten	40
5.2.1	TiP	40
5.2.2	TiPO ₄	40
5.2.3	CrPO ₄	40
5.2.4	FePO ₄ und Fe(PO ₃) ₃	41
5.2.5	Metall(IV)-diphosphate $M^{IV}P_2O_7$ ($M^{IV} = Ti, Zr$).....	41
5.2.6	SiP ₂ O ₇	41
6	Oxidphosphate der Lazulit-Strukturfamilie – Eine Einführung.....	43
7	Synthese, Kristallisation und Charakterisierung von Oxidphosphaten $MTi_2O_2(PO_4)_2$ ($M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn$)	49
7.1	Einleitung	49
7.2	Synthese mikrokristalliner Pulver	50
7.3	Chemische Transportexperimente.....	51
7.4	Einkristallstrukturanalyse der Oxidphosphate $MTi_2O_2(PO_4)_2$ ($M = Fe, Co, Ni$).....	65
7.6	UV/vis-Spektren der Oxidphosphate $MTi_2O_2(PO_4)_2$ ($M = Fe, Co, Ni$).....	71
7.6.1	Beschreibung der Spektren.....	71
7.6.3	AOM-Modellierung	72
7.6.3	Diskussion der Spektren.....	75
7.7	Beschreibung der Kristallstrukturen von $MTi_2O_2(PO_4)_2$ ($M = Fe, Co, Ni$).....	78
7.7.2	Gruppe-Untergruppe-Beziehungen	81

8 Chemischer Transport und Kristallchemie der Phasen $M^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$	
($M = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Fe}$) und $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$.....	85
8.1 Einleitung	85
8.2 Darstellung und Kristallisation.....	87
8.3 Einkristallstrukturanalyse von $M^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ ($M = \text{Cr}, \text{Fe}$) und $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$	90
8.4 UV/vis-spektroskopische Untersuchung von $\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ti}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$	101
8.5 Ergebnisse und Diskussion.....	104
8.5.1 Beschreibung der Kristallstrukturen von $M^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ ($M = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Fe}$) und $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$	104
8.5.2 Kristallchemische Variabilität innerhalb des Lazulit/Lipscombit-Strukturfamilie.	111
9 Phosphate des NASICON-Strukturtyps.....	115
9.1 Einleitung	115
9.2 Experimente zur Synthese und Kristallisation von $MTi_4(\text{PO}_4)_6$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$).....	118
9.3 Röntgenographische Untersuchungen von $MTi_4(\text{PO}_4)_6$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$).....	124
9.5 Diskussion der Kristallstrukturen von $MTi_4(\text{PO}_4)_6$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}$) und $\text{Mn}_{1,65}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$	133
10 Die ersten Phosphat-silicophosphate und Überlegungen zur Kristallchemie polynärer Silicophosphate	143
10.1 Einleitung	143
10.2 Synthese und Kristallisation.....	147
10.3 Einkristallstrukturanalyse von $\text{Ti}^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ und $M^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ ($M = \text{Ti}, \text{In}$).....	150
10.4 Kernresonanzspektroskopische Untersuchung von $\text{In}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$..	158
10.5 Kristallchemie der Silicophosphate $\text{Ti}^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ und $M^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ ($M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{In}$).....	160

11 Zwillingsbildung bei Silicophosphaten und Phosphaten der NASICON-Strukturfamilie	173
12 Polynäre Zirkoniumphosphate des $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$-Strukturtyps	181
12.1 Einleitung	181
12.2 Synthese und Kristallisation.....	182
12.3 Einkristallstrukturanalyse von $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ und $\text{NiZr}_4(\text{PO}_4)_6$	185
12.4 Ergebnisse und Diskussion.....	192
12.4.1 Beschreibung der Kristallstrukturen von $M\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$)	192
12.4.2 UV/vis/NIR-Spektren von $M\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$)	196
13 Zusammenfassung.....	201
14 Anhang A – Anisotrope Auslenkungsparameter.....	207
15 Anhang B – Indizierung von Guinieraufnahmen.....	215
16 Anhang C – Kristallstrukturverfeinerung von $\text{Ti}^{\text{III}}_{4-x}\text{Fe}^{\text{II}}_{x/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_{x/2}[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$.....	233
17 Literatur.....	237

1 Einleitung

In den vergangenen Jahren sind umfangreiche Untersuchungen an wasserfreien Phosphaten durchgeführt worden [1,2]. Das besondere Interesse an dieser Substanzklasse beruht auf bemerkenswerten chemischen und physikalischen Eigenschaften und den daraus resultierenden Anwendungen als Funktionsmaterialien. Dazu gehört zum Beispiel die katalytische Aktivität von $(VO)_2P_2O_7$ für die Partialoxidation von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid [3]. Zu wachsendem Interesse an ternären und polynären Titan(IV)-phosphaten führten die außergewöhnlichen optischen Eigenschaften des quaternären Titanoxidphosphats $KTiOPO_4$ (KTP) [4,5], das aufgrund seines nicht-linearen optischen Verhaltens („*second-harmonic-generation*“) Anwendung findet, so wie auch die gute Feststoffionenleitung von Vertretern des NASICON-Strukturtyps, z. B. $NaM^{IV}_2(PO_4)_3$ ($M = Ge, Ti, Zr$) [6]). Viele Vertreter des NASICON-Strukturtyps wurden im Hinblick auf den Einsatz als neue Kathodenmaterialien synthetisiert [7]. Die Züchtung von Kristallen dieser Substanzen mit ausreichender Qualität für detaillierte Einkristallstrukturanalysen ist jedoch bislang nicht gelungen.

In Untersuchungen zu den Gleichgewichtsbeziehungen im System $TiO_2 / TiP_2O_7 / TiPO_4$ wurden von *Reinauer* neben dem „volloxidierten“ $Ti^{IV}_5O_4(PO_4)_4$ noch drei weitere reduzierte Titan(III,IV)-oxidphosphate („*R-Phasen*“) gefunden [8,9]. Diese Verbindungen konnten anhand von Röntgendaten der Lazulit/Lipscombit-Strukturfamilie [10] mit dem Aristotypen [11] $\beta\text{-Fe}_2O(PO_4)$ [12,13] zugeordnet werden. Jedoch konnte bislang nur die Kristallstruktur von $Ti^{IV}_5O_4(PO_4)_4$ zufrieden stellend anhand von Röntgeneinkristalldaten und elektronenmikroskopischen Untersuchungen bestimmt werden. Neben diesen Phosphaten mit drei- und vierwertigem Titan gehört auch das polynäre Oxidphosphat $NiTi_2O_2(PO_4)_2$ zur Lazulit/Lipscombit-Strukturfamilie. Dessen Struktur konnte bislang nur anhand von Pulverdaten bestimmt und verfeinert werden [14]. In eigenen Arbeiten [15] wurden die dazu isotypen Verbindungen $FeTi_2O_2(PO_4)_2$ und $CoTi_2O_2(PO_4)_2$ in mikrokristalliner Form phasenrein erhalten. Darüber hinaus wurde während dieser Arbeiten gezeigt, dass sich die von *Schäfer* vor 40 Jahren eingeführte Methode des chemischen Transports zur Reinigung und Kristallisation von Festkörpern [16] hier zur Probenpräparation anbietet. Wie bereits bei einer Vielzahl von wasserfreien Phosphaten [17] wurde auch die Abscheidung von Kristallen polynärer Titan(IV)-phosphate in chemischen Transportexperimenten beobachtet [9, 15].

Die erwähnte Lazulit/Lipscombit-Strukturfamilie zeichnet sich durch eine enorme Variationsbreite aus, was die Beteiligung von Metallkationen in unterschiedlichen

Oxidationsstufen und die Besetzung von Oktaederlücken angeht. Dies stellt die Motivation für eine detaillierte kristallchemische Systematisierung dar, die auf Basis genauer Kristallstrukturbestimmungen vorgenommen werden soll. Ein sehr nützliches Hilfsmittel dafür steht mit der kristallographischen Gruppentheorie zur Verfügung. Über die Darstellung der Symmetriebeziehungen zwischen Kristallstrukturen, die auf Arbeiten von *Bärnighausen* [18] zurückgehen, lässt sich die kristallchemische Verwandtschaft sehr übersichtlich aufzeigen. Weiterhin bietet diese Form der Betrachtung auf Basis von Gruppe-Untergruppe-Beziehungen die Möglichkeit, systematisch auftretende Domänenbildung zu erkennen und die dazugehörigen Zwillingsgesetze abzuleiten. Bei Kenntnis der kristallchemischen Verwandtschaft ist es zudem möglich, Startmodelle für die Strukturverfeinerungen von unbekanntem Kristallstrukturen zu errechnen.

Neben den kristallchemischen Aspekten stellen polynäre Titan(IV)-phosphate mit 3d-Metallen attraktive Objekte für eingehende Untersuchungen der Elektronenspektren dar, die zur Kenntnis der Beziehung zwischen Zusammensetzung, Kristallstruktur und Farbe beitragen. Das Verständnis dieser Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ist eine Grundvoraussetzung für die Synthese maßgeschneiderter Farbpigmente mit wohl definierten optischen Eigenschaften. Gerade die Auswirkungen der zweiten Koordinationssphäre („*second sphere ligand field effects*“), die bislang wenig erforscht sind [19,20], können anhand polynärer Titan(IV)-phosphate weiter untersucht werden. Auch für diese Untersuchungen sind sehr genau bestimmte Kristallstrukturen notwendig, welche die geometrischen Strukturen der Chromophoren wiedergeben.

Oftmals wird bei chemischen Transportexperimenten in Kieselglasampullen unter stark chlorierenden Bedingungen das Auftreten von Silicophosphaten beobachtet. In den Kristallstrukturen dieser Verbindungen sind Metallsauerstoffpolyeder, Silicatgruppen und Phosphatgruppen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Es sind viele Vertreter dieser Substanzklasse bekannt, aber einige von diesen sind auf Grund von Zwillingsbildung bislang unzureichend strukturell charakterisiert. In dieser Arbeit soll versucht werden, neue Vertreter dieser Substanzklasse zu synthetisieren und deren Kristallstruktur anhand von Einkristalldaten zu verfeinern. Aufbauend auf diesen Ergebnissen soll versucht werden, diese Substanzklasse kristallchemisch genauer zu verstehen.

2 Apparaturen und präparative Methoden

2.1 Herstellung der Kieselglasampullen

In dieser Arbeit wurden für die chemischen Transportexperimente wie auch für die isothermen Temperversuche Ampullen aus Kieselglas verwendet. Diese werden aus Kieselglasrohren mit einer Wandstärke von 1,2 mm und einem Innendurchmesser von 15 mm (Firma Heraeus, Hanau) hergestellt. Die Glasrohre werden mit Hilfe eines Knallgasbrenners so in der Mitte abgeschmolzen, dass zwei offene Halbampullen mit einer Länge von etwa 25 – 30 cm entstehen. An das offene Ende jeder dieser Halbampullen wird dann jeweils ein Schliff (NS 19,5 – lang) zum Anschluss an den Vakuumpumpstand angeschmolzen. Die so präparierten Halbampullen werden mit handelsüblichen Reinigungsmitteln gesäubert und danach mit entmineralisiertem Wasser und Aceton gespült. Anschließend werden sie im Trockenschrank bei 105° C über Nacht getrocknet. Um eine Störung der Experimente durch vom Kieselglas reversibel aufgenommenes Wasser [21] zu vermeiden, werden die getrockneten Halbampullen vor dem Beschicken mit dem Transportmittel an der Vakuumanlage (siehe Abbildung 2.1) mindestens vier Stunden bei laufender Vakuumpumpe (10^{-3} - 10^{-4} atm) bei 800 °C ausgeheizt. Indem die Halbampulle schon vor dem Ausheizen mit den Ausgangssubstanzen beschickt wird, können auch diese von möglicherweise reversibel aufgenommenem Wasser befreit werden. Das Beschicken erfolgt mit einem Ladestab an dem ein Wägeröhrchen befestigt ist. Nach dem Abkühlen wird die Halbampulle mit Argon als Schutzgas befüllt und das Transportmittel zugesetzt. Das Ampullenende wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um das Verdampfen leicht flüchtiger Substanzen zu verhindern. Dann wird die Ampulle bei einer Länge von etwa 8 – 12 cm mit dem Knallgasbrenner verjüngt, zu einer Kapillare gezogen und zum Evakuieren erneut an den Vakuumpumpstand angeschlossen. Mit einem Ionisator (Spark-Tester, Firma Edwards) wird überprüft, ob ausreichendes Vakuum erreicht ist. Anschließend wird die Kapillare mit dem Knallgasbrenner abgeschmolzen. Das neue Ampullenende wird mit dem Knallgasbrenner vorsichtig abgerundet, die Ampulle anschließend mit Spülmittel und Aceton gründlich gereinigt und zuletzt mit entmineralisiertem Wasser gespült. Durch die Reinigung der Ampullenoberflächen soll Rekristallisation des Kieselglases während des nachfolgenden Temperns verhindert werden.

2.2 Multifunktionelle Vakuumapparatur

Die zur Herstellung der Kieselglasampullen verwendete Vakuumapparatur ermöglicht außer dem Ausheizen der Ampullen auch die Dehydratisierung wasserhaltiger Verbindungen, das Trocknen von Edukten sowie das Evakuieren bzw. Befüllen der Halbampullen mit Argon- oder Chlorgas. Zum Evakuieren wird eine Ölpumpe (BS5000, Firma Edwards) verwendet.

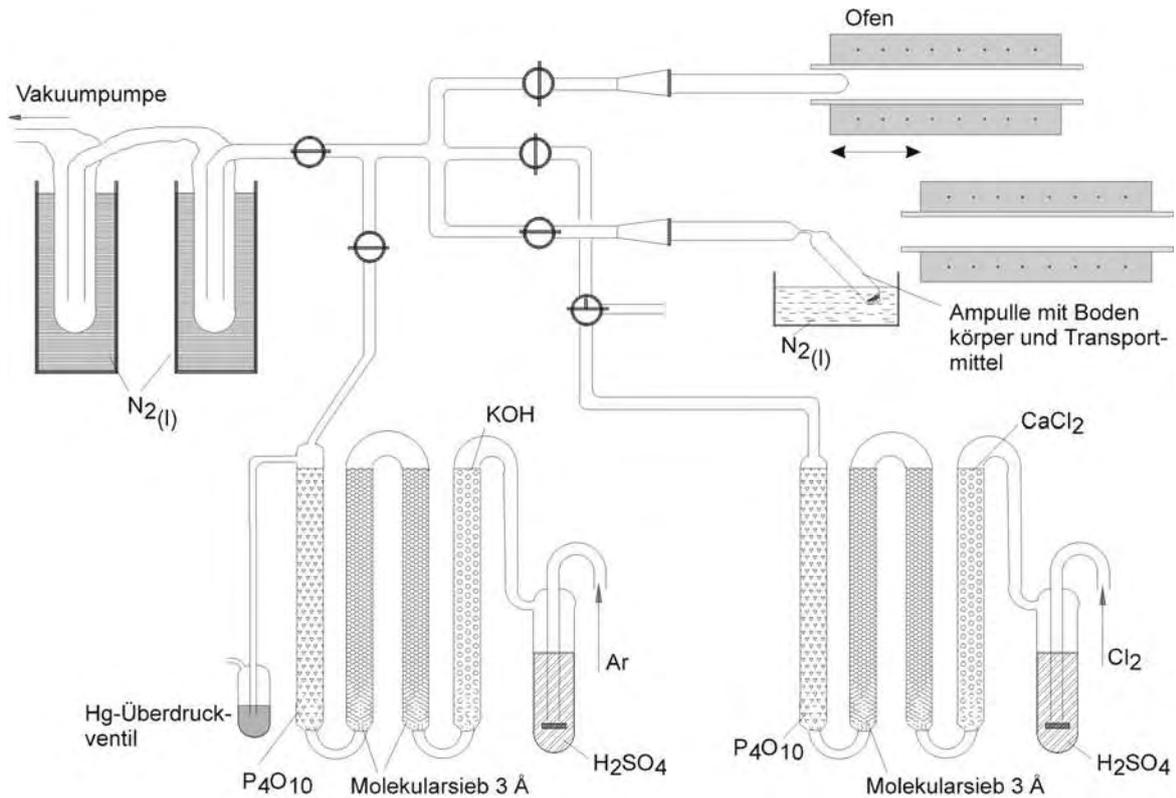


Abbildung 2.1 Skizze der multifunktionellen Vakuumapparatur.

2.3 Öfen

Das Ausheizen der Ampullen erfolgte in einzonigen Rohröfen. Diese bestehen aus einem Keramikrohr aus Pythagorasmasse mit einem Innendurchmesser von 4 cm. Auf das Rohr ist außen eine Heizwicklung aus Kanthaldraht (KanthalA-1: 22 % Cr, 5,8 % Al, 72,2 % Fe) sowie eine Schicht zur thermischen Isolierung aufgebracht sind. Chemische Transportexperimente werden in Zweizonenöfen, so genannten „Transportöfen“ durchgeführt, bei denen sich auf dem Ofenrohr zwei voneinander unabhängige Heizwicklungen befinden. Damit können die beiden Seiten des Ofens auf unterschiedliche Temperaturen erhitzt werden. Die Öfen können bei Temperaturen bis ca. 1100 °C betrieben werden. Im Idealfall sollten sich zwei unterschiedliche Temperaturzonen mit scharfer Grenzlinie ausbilden. Tatsächlich aber wird ein kontinuierlicher Temperaturgradient zwischen den Solltemperaturen beobachtet. An den Ofenenden fällt die Temperatur stark ab (Abb. 2.2). Zur Stabilisierung der Temperaturen und zur Verringerung von thermischer Konvektion im Ofenrohr wird dieses mit Keramikstopfen verschlossen. Die Temperaturen der Öfen werden durch Pt/Pt-Rh-Thermoelemente mit digitalen Reglern der Firma Eurotherm gesteuert.

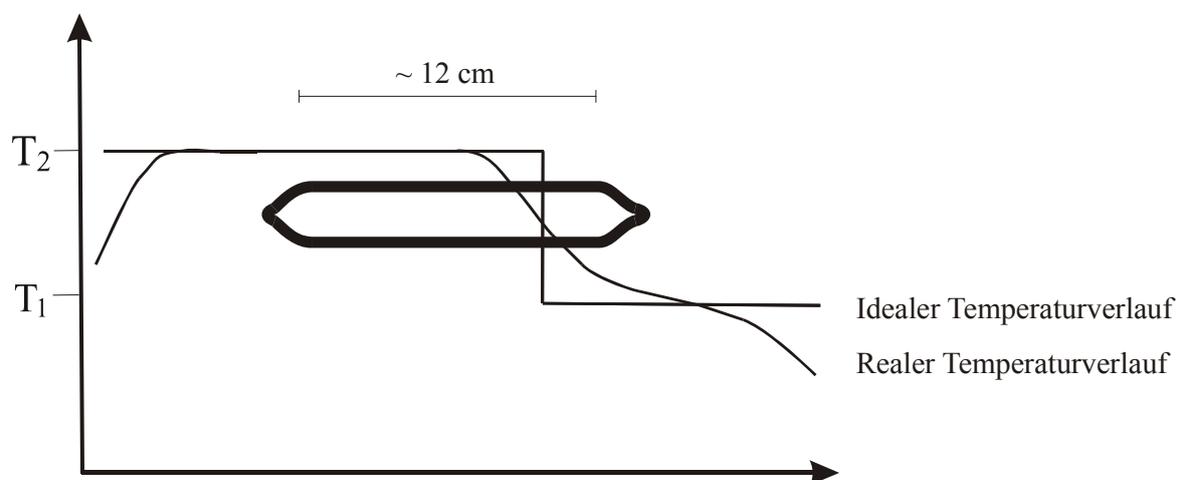


Abbildung 2.2 Skizze von realem und idealem Temperaturverlauf im Zweizonenofen.

Isotherme Temperversuche in geschlossenen Ampullen und Reaktionen zur Freisetzung von Wasser in offenen Halbampullen wurden in Laborkammeröfen vom Typ Le16 7PS der Firma Lenton Furnaces sowie in Laborkammeröfen vom Typ B170 der Firma Nabertherm durchgeführt. Diese verfügen über eine integrierte Temperaturregelung, mit der die gewünschte Temperatur mit einer Genauigkeit von einigen °C eingestellt werden kann. Zusätzlich ist zu beachten, dass die Temperaturverteilung in der Ofenkammer um bis zu ± 25 °C schwankt.

2.4 Chemischer Gasphasentransport

2.4.1 Grundlagen

Der chemische Gasphasentransport stellt eine Möglichkeit zur Reinigung und Kristallisation von Festkörpern dar und ist charakterisiert durch die Wanderung eines Feststoffes A in einem chemischen Potentialgradienten [16]. Gegenüber den physikalischen Transportvorgängen (Sublimation und Destillation) zeichnet sich der chemische Gasphasentransport dadurch aus, dass die Ausgangssubstanz A gemäß der Transportgleichung (Gl. 2.1) zunächst mit dem Transportmittel B unter Bildung der für den Transport notwendigerweise gasförmigen Produkte C, D etc. (vgl. Abb. 2.3) reagiert. Dabei kommt es zu einer charakteristischen Gleichgewichtseinstellung zwischen der gasförmigen Komponente und einer (oder mehrerer) kondensierten Phasen unter Bildung ausschließlich gasförmiger Reaktionsprodukte.



Der Transport des Stoffes A erfolgt dann durch Diffusion der Gase C, D... im Partialdruckgefälle, das durch Anlegen eines Temperaturgradienten entsteht. Hierbei kann man sich das Volumen der Transportampulle in zwei Subräume (Quellen- und Senkenraum) getrennt vorstellen. In jedem Subraum stellen sich, entsprechend der dort herrschenden Temperatur, die zugehörigen Gleichgewichtspartialdrücke ein. Die daraus resultierenden Partialdruckdifferenzen zwischen den Subräumen verursachen die Wanderung des Bodenkörpers im Temperaturgradienten von der Quelle zur Senke. Eine wichtige Voraussetzung für den Stofftransport ist die Reversibilität der Transportreaktion, da an der Senkenseite die Abscheidung von A nur durch die Rückreaktion stattfinden kann (s. Abb. 2.3). Im Unterschied zum physikalischen Transport ist nicht nur der Transport in Richtung der kälteren Zone sondern auch in die entgegengesetzte Richtung möglich, also von T_2 nach T_1 und von T_1 nach T_2 . Definitionsgemäß ist $T_2 > T_1$. Die Transportrichtung wird durch das Vorzeichen der Reaktionsenthalpie der Transportreaktion bestimmt. Ist die Reaktion endotherm, d.h. $\Delta_R H > 0$, wird von der höheren zur niedrigeren Temperatur transportiert. Bei exothermen Reaktionen, d.h. $\Delta_R H < 0$, erfolgt die Wanderung von T_1 nach T_2 .

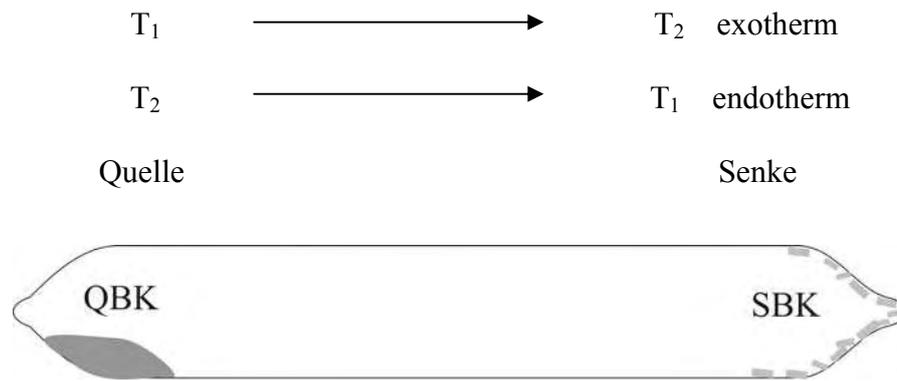


Abbildung 2.3 Schema zum chemischen Transport. QBK: Quellenbodenkörper; SBK: Senkenbodenkörper.

Durch die van't Hoff Gleichung (Gl. 2.2) [22] lassen sich sowohl die Temperaturabhängigkeit von K_p wie auch die Abhängigkeit der Transportrichtung vom Vorzeichen der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H_T$ erklären.

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

Ist die Transportreaktion endotherm, so ist $\Delta_R H > 0$, der Partialdruck von C steigt in der Gasphase mit steigender Temperatur. Auf der heißeren Quellenseite löst sich mehr von C in der Gasphase als auf der kälteren Senkenseite. C diffundiert auf die Senkenseite, dort ist das Löslichkeitsprodukt überschritten und A scheidet sich durch die Rückreaktion ab. Für exotherme Transportreaktionen gilt der umgekehrte Fall. Der Transport erfolgt von der kälteren Quellenseite zur heißeren Senkenseite. Hohe Transportraten werden erzielt, wenn der Wert für die Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ nahe bei Null liegt (± 10 kcal/mol). Hin- und Rückreaktion sind dann ähnlich günstig. Die Abhängigkeit der Freien Reaktionsenthalpie von $\Delta_R H$ und $\Delta_R S$ wird durch die Gibbs-Helmholtz-Gleichung (Gl. 2.3) [22] beschrieben.

$$\Delta_R G_T = \Delta_R H_T - \Delta_R S_T \cdot T \quad (\text{Gl. 2.3})$$

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

Transporteffekt eine negative Entropie der Transportreaktion notwendig. Da nach der Gibbs-Helmholtz-Gleichung der Entropieterm von der Temperatur abhängig ist, kann man häufig durch eine geeignete Wahl der Temperatur für die Freie Reaktionsenthalpie Werte erzielen, die nahe bei Null liegen.

Auch die Reaktionsenthalpie und -entropie sind temperaturabhängig, deren Änderung mit der Temperatur kann über die Kirchhoff'schen Sätze (Gl. 2.4) berechnet werden.

$$\Delta_R H_T = \Delta_R H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p(T) dT; \quad S_T = S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT \quad (\text{Gl. 2.4})$$

Vereinfachend betrachtet man meist nur die Temperaturabhängigkeit, die sich aus der van't Hoff-Gleichung ergibt und setzt $\Delta_R H_T \approx \Delta_R H_{298}^0$. Das ist zulässig, da häufig in guter Näherung $\Delta_R C_p$ nicht von der Temperatur abhängt. Der Diffusionsansatz (Gl. 2.5) von Schäfer [16] beschreibt Transportvorgänge quantitativ. Schäfer geht bei dessen Ableitung von einem rein diffusionskontrollierten Transport entlang der Ampullenachse aus, bei dem Konvektion und Molekularströmung unbeachtet bleiben. Der Transport resultiert lediglich aus den Partialdruckdifferenzen zwischen Quellen- und Senkenseite.

$$n_A = \frac{a}{c} \cdot \frac{\Delta p_C}{\Sigma p} \cdot \frac{\bar{T}^{-0,8} \cdot q}{s} \cdot 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ [mol]} \quad (\text{Gl. 2.5})$$

a, c = Reaktionskoeffizienten

Σp = Gesamtdruck in der Ampulle in [atm]

n_A = Transportrate in [mol/h]

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

Δp_C = Partialdruckdifferenz in [atm]

q = Diffusionsquerschnitt in [cm²]

s = Diffusionsstrecke in [cm]

Der Diffusionskoeffizient

$D^0 = 0,1 \text{ [K} \cdot \text{cm} \cdot \text{h / mol]}$

ist im Faktor $1,8 \cdot 10^{-4}$ enthalten.

Die Transportrate ist somit umgekehrt proportional zur Länge der Diffusionsstrecke und zum Gesamtdruck in der Ampulle. Sie ist proportional zum Ampullenquerschnitt, zur Versuchsdauer, zur mittleren Temperatur und der Differenz der Partialdrücke von C bei T_1 und T_2 . Die Abhängigkeit vom Gesamtdruck lässt sich dadurch erklären, dass bei steigender

Teilchenzahl die mittlere freie Weglänge abnimmt und sich somit die Diffusion verlangsamt. Die Diffusion wird durch höhere Temperaturen beschleunigt, da sich die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen mit der Temperatur erhöht. Der wichtigste Faktor für die Geschwindigkeit des Transportes ist allerdings die Partialdruckdifferenz Δp_c . Die Vorteile chemischer Transportexperimente in der Festkörpersynthese liegen im einfachen und vergleichsweise gut reproduzierbaren Zugang zu kristallinen Produkten. Häufig entstehen gut ausgebildete, millimetergroße Kristalle, da eine Abscheidung aus der Gasphase an einem schon vorhandenen Kristall energetisch günstiger ist als die Bildung vieler Keime.

2.4.2 Durchführung der Transportexperimente

Zunächst werden die Ofenzonen auf die gewünschte Temperaturen eingestellt. Die vorbereiteten Ampullen (vgl. Abschn. 2.1) werden so in den Transportofen gebracht, dass etwa zwei Drittel der Ampulle im Bereich der Quelltemperatur und ein Drittel im Bereich der Senktemperatur liegt. Damit ergibt sich ein möglichst kleiner Abscheidungsbereich. Bei einem zunächst stattfindenden Klartransport (Reinigungstransport) wird die Ampulle etwa 24 h lang in einen Temperaturgradienten gebracht, welcher der eigentlichen Transportrichtung entgegengesetzt ist. Dadurch wird die Reinigung der Senkenseite von unerwünschten Kristallisationskeimen erreicht. Nach Beendigung des Transportexperiments wird die Ampulle mit der Quellenseite zuerst aus dem Ofen geschoben, so dass die Gasphase dort kondensiert. Die heiße Ampulle wird auf ein gebogenes Drahtgitter gelegt und die Quellenseite in kaltem Wasser abgekühlt, bis sich alle aus der Gasphase kondensierbaren Bestandteile auf der Quellenseite niedergeschlagen haben. Danach wird auch die Senkenseite durch kaltes Wasser abgekühlt. Zum Öffnen wird die Ampulle in der Mitte rundherum mit einer Diamanttrennscheibe angeritzt und dann in zwei Hälften gebrochen. Liegen die Kristalle bzw. Bodenkörper lose auf der Ampulleninnenseite, so werden sie vorsichtig herausgenommen. Haften sie fest auf der Ampullenwand, so wird die halbe Ampulle mit 5%iger Flusssäure gefüllt. Nach einigen Stunden lösen sich die Kristalle von der Wand und können dann gewonnen werden. Die Bodenkörper werden filtriert und mit entmineralisiertem Wasser gewaschen. Anschließend werden sie etwa zwei Stunden im Trockenschrank getrocknet und dann unter dem Mikroskop inspiziert. Wurde Iod als Transportmittel oder Mineralisator eingesetzt, werden die Ampullenhälften nach dem Öffnen zusätzlich mit Natronlauge gewaschen.

3 Röntgenographische Untersuchungsmethoden

3.1 Die Guinier-Methode

3.1.1 Erstellen von Guinieraufnahmen

Die Pulveraufnahmen für diese Arbeit wurden mit einer Guinierkamera vom Typ FR-552 der Firma Enraf-Nonius (Delft) angefertigt. Diese Kamera arbeitet mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$)

Zur Erzeugung der Röntgenstrahlung wird ein fokussierter Elektronenstrahl durch eine angelegte Hochspannung von 40 kV bei 25 mA auf eine Kupferanode gelenkt. Da durch die Fokussierung bis zu 3 kW Wärme frei werden, muss die Anode rückseitig mit Wasser gekühlt werden. Neben der Bremsstrahlung („weiße Röntgenstrahlung“, die kontinuierliche Energie besitzt), wird auch Röntgenstrahlung scharf definierter Wellenlängen emittiert. Diese charakteristische $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung entsteht, indem durch die Elektronenstrahlung ein Elektron aus der K-Schale unter Ionisation herausgeschlagen wird. Dieser instabile Zustand relaxiert sofort, indem ein Elektron der L-Schale die Elektronenlücke besetzt, wobei Röntgenstrahlung mit äquivalenter Wellenlänge zur Energiedifferenz der beiden Niveaus emittiert wird.

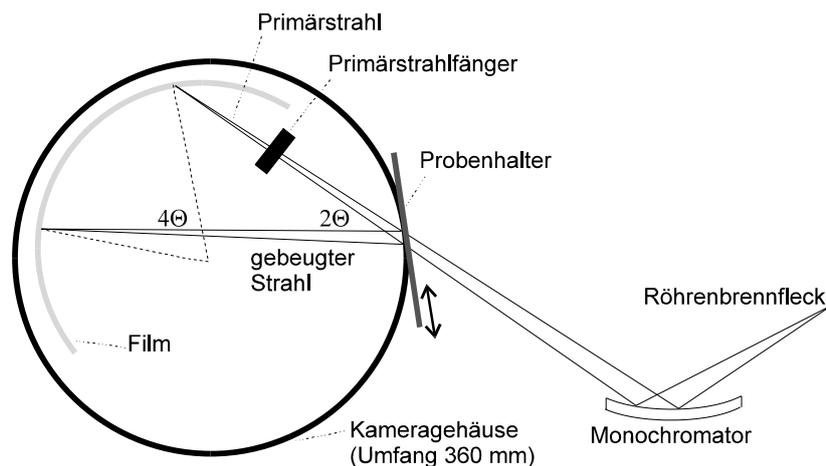


Abbildung 3.1 Geometrie der Guinierkamera [23].

Bei diesem $K\alpha$ -Übergang handelt es sich um ein Dublett aus $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ -Strahlung, das durch die unterschiedlichen Spinzustände der 2p-Elektronen zustande kommt. Neben diesem $2p \rightarrow 1s$ Übergang kann auch der $3p \rightarrow 1s$ Übergang auftreten, bei dem ein Elektron der M-Schale die Elektronenlücke besetzt und $K\beta$ -Strahlung emittiert wird. Um die $CuK\alpha_1$ -Strahlung von den unerwünschten Strahlungen mit anderer Wellenlänge abzutrennen, wird die entstehende Röntgenstrahlung monochromatisiert. Der Primärstrahl wird dazu auf einen leicht gebogenen, 1- 2 cm^2 großen Quarzkristall gelenkt, der in einem genau definierten Winkel zum Primärstrahl steht. Nur für diesen Winkel und die Wellenlänge von $CuK\alpha_1$ -Strahlung ist die Bragg'sche Gleichung erfüllt. Neben der Monochromatisierung wird eine zusätzliche Fokussierung der Strahlung durch Krümmung des Monochromators erreicht. Um möglichst viele Kristallite in unterschiedlicher Orientierung möglichst oft in Reflexionsstellung zu bringen, wird der Probenhalter im Strahlengang während der Messung hin und her bewegt. Der Detektor ist kein herkömmlicher photographischer Film, sondern eine „imaging plate“ (IP). Bei der in dieser Arbeit verwendeten IP handelt es sich um den Typ BAS- IP MS 2325 der Firma Fuji. Die Probe und der Detektor befinden sich auf dem Fokalkreis. Die gewählte Kamerageometrie bestimmt den Zusammenhang zwischen Beugungswinkel 4θ und dem Abstand eines Beugungsreflexes vom Primärstrahl auf dem abgerollten Film. 1 mm Abstand entspricht genau 1° (in 4θ). Die IP-Technik basiert auf dem „*photostimulated luminescence*“-Phänomen (PSL) [24]. Die Folie enthält mit Eu^{2+} dotiertes BaBrF. Durch auftreffende Röntgenquanten während der Belichtung wird das Eu^{2+} zu Eu^{3+} oxidiert, wobei die Elektronen auf Zwischengitterplätzen eine Art Farbzentren bilden und somit die Informationen über aufgetroffene Röntgenstrahlung speichern.

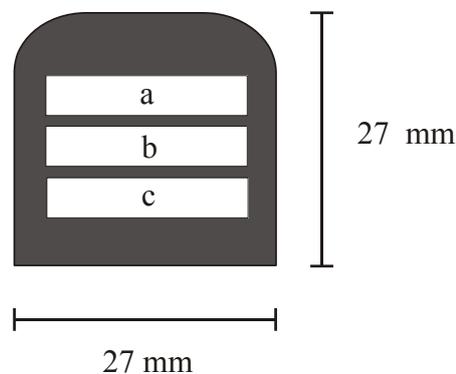


Abbildung 3.2 Guinierschieber. a: Fenster mit Tiefquarz, b: Fenster mit Probe, c: Fenster mit Tiefquarz + Probe.

Dieses latente Beugungsbild wird anschließend mit einem Laser-Scanner abgetastet. Für diese Arbeit wurde ein Gerät vom Typ BAS-1800 II der Firma Fuji genutzt. Das rote Laserlicht löst die Rekombination der Farbzentren unter Rückbildung von Eu^{2+} aus, wobei Licht im blaugrünen Wellenbereich emittiert und dessen Intensität durch eine Photozelle mit Photomultiplier gemessen wird. Nach dem Auslesen wird die IP mit Halogenlicht zur Beseitigung verbliebener Farbzentren für etwa zehn Minuten belichtet. Anschließend ist sie bereit für weitere Aufnahmen. Für eine Guinieraufnahme muss zunächst ein so genannter Guinierschieber vorbereitet werden (Abb. 3.2). Einige mg der Probe werden in einem Achatmörser fein zerrieben, damit möglichst viele kleine Mikrokristallite entstehen. Das Pulver wird anschließend in Fenster b des Guinierschiebers auf einen röntgenamorphen Klebestreifen vom Typ Scotch Magic Transparentfilm aufgetragen. In Fenster a wird Tiefquarz als Standard aufgetragen, das zuvor ebenfalls in einem Achatmörser fein zerrieben wurde. In Fenster c wird ein Gemisch aus der Probe und Tiefquarz aufgetragen. Die Zugabe von Tiefquarz als Standard dient der Korrektur von Fehlern, die durch gerätebedingte Verzerrungen im Beugungsmuster auftreten. Die Reflexpositionen von Tiefquarz sind gut bekannt. Anhand der Reflexe von Tiefquarz können die Beugungswinkel der zu untersuchenden Phase korrigiert werden. Die Auswertung erfolgt dann computergestützt. Die IP wird durch den Laser-Scanner ausgelesen und anschließend werden die Intensitäten unterschiedlich stark geschwärzter Bereiche durch das Programm AIDA [25] vermessen. Man erhält x, y-Daten im ASCII-Format, in denen die absoluten Intensitäten den 4θ -Werten gegenübergestellt sind.

3.1.2 Auswertung der Guinierfilme

Die erhaltenen x, y-Daten können zum Beispiel mit dem Programm ORIGIN [26] in einem Diffraktogramm graphisch dargestellt werden. Durch dieses Diffraktogramm kann die Zusammensetzung der Probe bestimmt werden. Dazu werden Simulationen von Diffraktogrammen bekannter Phasen berechnet. Die in dieser Arbeit benötigten Kristallstrukturdaten wurden der *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) [27,28] und der Pulverdatenbank PDF [29] entnommen. Mit den Programmen LAZY-Pulverix [30] und GINA [31] werden aus diesen Daten Strichdiagramme der Beugungsmuster erstellt und mit den zu indizierenden Diffraktogrammen verglichen. Es ist außerdem möglich, mit Hilfe des Programms SOS [32] die Gitterkonstanten der Verbindung zu berechnen. Durch Einrechnen der Abweichungen des Tiefquarz-Standards in die Reflexpositionen werden die genauen

Reflexpositionen der Verbindung erhalten. Anschließend müssen die Reflexe indiziert und Angaben über die Raumgruppe gemacht werden. Dabei ist es günstig, diese Angaben aus isostrukturellen Verbindungen zu übernehmen. SOS errechnet aus diesen Angaben die Gitterkonstanten.

3.2 Einkristalluntersuchungen

Für die Einkristalluntersuchung muss zunächst ein Kristall ausgesucht und montiert werden. Dazu wird unter dem Lichtmikroskop ein Kristall mit möglichst idealen Kantenlängen von 0,1–0,3 mm ausgesucht. Dieser Kristall wird mit Sekundenkleber vorsichtig an einen Quarzglasfaden angeklebt und dieser anschließend mit Bienenwachs auf einem Goniometerkopf befestigt. Durch zwei unabhängig voneinander verstellbare Parallelschlitten, die orthogonal zueinander stehen, ist es möglich, den Kristall zu zentrieren, also in den Röntgenstrahl und den euzentrischen Punkt des Diffraktometers zu positionieren.

3.2.1 Einkristallmessungen am Vierkreisdiffraktometer

Bei dem Beugungsexperiment geht es darum, eine möglichst große Zahl an Reflexen zu erfassen. Für jeden Reflex der verantwortlichen Netzebene (hkl) muss der Kristall räumlich so positioniert werden, dass für diese Ebene die Bragg'sche Gleichung erfüllt ist, der Kristall muss in „Reflexionsstellung“ gebracht werden. Ein Vierkreisdiffraktometer besteht aus drei Drehachsen, durch die der Kristall über rechnergesteuerte Motoren so im Raum bewegt wird, dass für die gewünschte Netzebene die Bragg'sche Gleichung erfüllt ist. Der Reflex wird durch ein Zählrohr registriert, das sich auf einem vierten Kreis befindet und die Reflexposition anfahren kann. Voraussetzung für die Messung ist die sehr genaue Zentrierung des Kristalls im Schnittpunkt der drei Drehachsen, die sich in einem Punkt von weniger als 10 μm Durchmesser schneiden. Für einige Datensammlungen in dieser Arbeit wurde das CAD4-Diffraktometer der Firma Enraf-Nonius mit Molybdän-Röntgenröhre ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung; $\lambda=0,71069 \text{ \AA}$) und Graphitmonochromator genutzt. Die Mechanik dieses Vierkreisdiffraktometers beruht auf der so genannten *Kappa*-Geometrie (Abb. 3.3).

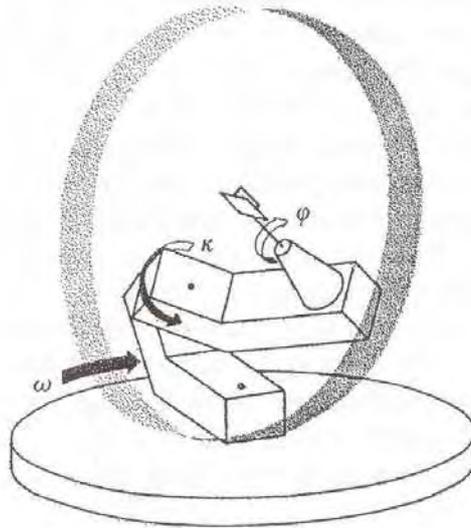


Abbildung 3.3 Skizze des κ -Achsen-Diffraktometers CAD4 [33].

Die Basis des Geräts ist um den ω -Kreis in der horizontalen Ebene drehbar. Auf dieser Ebene steht die κ -Achse, die den Kristallträgerarm bewegt. Auf diesem ist 50° gegen die κ -Achse geneigt die φ -Achse des Goniometerkopfes befestigt. Durch die Kombinationen der drei verschiedenen Drehungen können alle Positionen angesteuert werden. Auf dem zum ω -Kreis koaxialen θ -Kreis befindet sich das zur Detektion der Röntgenstrahlung verwendete Proportionalitätszählrohr. Der erste Schritt bei der Messung ist die Bestimmung der Gitterkonstanten der Elementarzelle und deren Orientierung zu den Goniometerachsen. Für das Goniometer wird dazu ein orthogonales Achsensystem so gewählt, dass die x-Achse genau entgegengesetzt zum Röntgenstrahl verläuft. Die y-Achse 90° steht zu dieser in der Horizontalebene und die z-Achse steht im Winkel zu 90° auf dieser Ebene.

Mit einem Reflexsuchprogramm wird der reziproke Raum willkürlich nach etwa 25 Reflexen abgesucht. Sind genügend Reflexe gefunden, werden diese dann automatisch triklin indiziert und so die Orientierungsmatrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet. Bei dieser Orientierungsmatrix handelt es sich um eine (3×3) -Matrix, welche die Komponenten der drei reziproken Achsen jeweils in den drei Richtungen des Goniometer-Achsensystems in reziproken Längeneinheiten [\AA^{-1}] angibt. Die Orientierungsmatrix enthält damit die grundlegenden Informationen über Abmessung und räumliche Orientierung der reziproken Elementarzelle. Nach Abschluss der automatischen, triklinen Indizierung ist es möglich, nach höherer metrischer Symmetrie zu suchen. Man erhält eine Auswahl möglicher Zellen und auf Basis von Vorkenntnissen über den Kristall und dem durch das Programm errechneten FOM (*figure-of-merit*) für die einzelnen Kristallsysteme kann eine Zuordnung getroffen werden.

Die Zelle wie auch die Orientierungsmatrix werden dann automatisch transformiert und dabei auch die Restriktionen für das jeweilige Kristallsystem beachtet. Oftmals ist es nicht möglich, alle gefundenen Reflexe zu indizieren oder aber man erhält eine Elementarzelle, die offenbar falsch ist. Eine mögliche Ursache dafür kann eine Überstruktur sein, die zwar bekannt ist, aber die aufgrund der geringen Intensitäten der Überstrukturreflexe durch das Reflexsuchprogramm nicht erkannt wird. In diesem Fall ist es möglich, die erhaltene Zelle sowie damit verbunden auch die Orientierungsmatrix manuell zu transformieren. Ursache für Reflexe, die nicht indizierbar sind, kann eine nicht-merohedrische Verzwilligung sein. In einem solchen Fall ist eine Analyse mit dem Programm DIRAX [34] hilfreich. Dieses Programm ermöglicht es, Reflexe, die nicht indiziert werden können, zu separieren und getrennt zu indizieren. Erhält man auf diesem Wege zwei gleiche Zellen, die durch Indizierung zweier getrennter Sätze von Reflexen entstehen, liegt eine nicht-merohedrische Verzwilligung vor. Nach Bestimmung der Orientierungsmatrix muss die Messstrategie festgelegt werden. Dabei sind die Intensitäten der einzelnen Reflexe sowie deren Breite von wichtiger diagnostischer Bedeutung. Bei guten Kristallen beträgt die Reflexbreite bis zu $0,8^\circ$, sie kann bei schlecht kristallisierten Verbindungen auch größer als 2° werden. Kristalle mit noch schlechterem Profil lassen sich meist nicht sinnvoll vermessen. Eine große Reflexbreite ist auch häufig das Resultat von Aufspaltungen einzelner Reflexe, was auf eine pseudo-merohedrische Verzwilligung hinweisen kann. Wichtig ist, dass vor und nach dem Reflex die Intensität auf Untergrundniveau absinkt, da der dort ermittelte Untergrundwert zur Ermittlung der Nettointensität des Reflexes abgezogen werden muss. Die Intensitäten der einzelnen Reflexe geben eine wichtige Auskunft über die zu wählende Geschwindigkeit des Scans, die die Messzeit pro Reflex bestimmt. Tatsächlich wird nur eine maximale Messdauer pro Reflex vorgegeben und die zur Erzielung einer gewünschten Genauigkeit notwendige Messdauer für jeden Reflex mittels eines „Prescans“ individuell berechnet. Es ist nützlich, für unterschiedliche Beugungswinkel unterschiedliche maximale Messdauern vorzugeben, da die Reflexintensitäten mit steigendem Beugungswinkel systematisch abnehmen. Weiterhin muss festgelegt werden, welche Reflexe gemessen werden. Dabei muss zunächst der maximale Beugungswinkel θ vorgegeben werden. Dieser begrenzt eine Kugel im reziproken Raum, innerhalb derer die Reflexe erfasst werden. Man sollte bei Mo-Strahlung bis mindestens $\theta = 25^\circ$ messen, was einem Netzebenenabstand von $0,84 \text{ \AA}$ entspricht. Sind die Intensitäten der Reflexe gering, ist es hilfreich, nur bis zu diesem maximalen Beugungswinkel zu messen, aber dafür mehr Messzeit pro Reflex zu verwenden. Außerdem wird ein minimaler Beugungswinkel von $\theta = 2^\circ$ angegeben, da die Reflexe in der Nähe des Primärstrahls nur

ungenau zu vermessen sind. Als nächstes muss festgelegt werden, welches Segment der Kugel zu messen ist. Hat man genügend Anhaltspunkte für die Richtigkeit einer bestimmten Laue-Gruppe, so ist es hilfreich, nur den für diese Laue-Gruppe erforderlichen Teil der Kugel plus einiger weniger Friedel-Paare zu messen, da dadurch Messzeit gespart wird. Weiterhin ist es möglich, Reflexe, die systematisch ausgelöscht sein müssten, gar nicht erst zu messen. Auch dies spart Messzeit, sollte jedoch nur geschehen, wenn die Raumgruppe definitiv bekannt ist. Ist die Messstrategie festgelegt wird mit der Rohdatensammlung begonnen. Dazu werden die über die Orientierungsmatrix errechneten Reflexpositionen durch die Kreise angefahren und der Detektor entlang eines Kreises langsam über die einzelnen Positionen bewegt, wodurch die Intensitätsverteilung gemessen wird. Nach der Datensammlung folgt die Datenreduktion, bei der die Rohdaten so aufbereitet werden, dass sie mit den berechneten Werten verglichen werden können. Die Messung im Bereich des Untergrundes U dauert meist nur halb so lange wie im eigentlichen Scanbereich des Reflexes. Da die einzelnen Reflexe oft mit verschiedenen Messzeiten t gemessen werden, müssen die Nettointensitäten dementsprechend (gemäß Gl. 3.1) normiert werden.

$$I_N = [I_{\text{Brutto}} - 2(U_L + U_R)]/t \quad (\text{Gl. 3.1})$$

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

Der Teil der elektromagnetischen Strahlung mit Polarisationsrichtung des elektrischen Feldvektors parallel zur Reflexionsebene wird unabhängig vom Einfallswinkel reflektiert. Liegt der elektrische Feldvektor senkrecht zur Reflexionsebene, wird die Intensität von diesem Teil der Strahlung winkelabhängig geschwächt. Sie nimmt mit $\cos^2 2\theta$ ab. Hieraus ergibt sich Gleichung 3. 2, der Polarisationsfaktor:

$$P = (1 + \cos^2 2\theta) / 2 \quad (\text{Gl. 3.2})$$

Der Lorenzfaktor (Gl. 3.3) berücksichtigt, dass beim ω -Scan ein kurzer Streuvektor kürzer in der Reflexionsstellung verweilt, als ein längerer. Der Polarisations- und der Lorenzfaktor werden gemeinsam als LP-Korrektur über Gleichung 3.4 berücksichtigt.

$$L = 1 / \sin 2\theta \quad (\text{Gl. 3.3})$$

$$LP = (1 + \cos^2 2\theta) \cdot 2 \cdot \sin 2\theta \quad (\text{Gl. 3.4})$$

3.2.2 Einkristallmessungen am κ -CCD

Im Unterschied zu Messungen am CAD4-Vierkreisdiffraktometer mit Zählrohr können mit einem Flächendetektor viele Reflexe gleichzeitig registriert werden. CCD-Systeme enthalten für die Bildspeicherung CCD-Chips (CCD = „charge-coupled-device“), die durch eine Fluoreszenzschicht für Röntgenstrahlung sensibilisiert werden. Nach der Zentrierung des Kristalls in die Mitte des Goniometers werden zunächst Orientierungsaufnahmen gemacht, die Auskunft geben über Qualität, Streukraft und Elementarzelle des Kristalls. Für die Aufnahmen wird der Kristall in der Nullstellung des Goniometers um einen Winkelbetrag von $0,3\text{-}1^\circ$ um die vertikale Achse rotiert, wodurch reziproke Gitterpunkte zum Schnitt mit der Ewald-Kugel gebracht werden (grauer Bereich in Abb. 3.4). Der große Vorteil von Flächendetektoren ist, dass der gesamte reziproke Raum mit der vollständigen Beugungsinformation des Kristalls ohne Vorauswahl erfasst wird. Den Aufnahmen können Informationen über Symmetrie, Auslöschungsbedingungen, Verzwillingungen, Fremdreflexe, Satellitenreflexe und diffuse Streubeträge entnommen werden. Anders als bei den Zählrohrdiffraktometern erfolgt die Festlegung des reziproken Kristallgitters mit einer Integration der Intensität an den Gitterpunkten erst nach der Messung. Unter Umständen sind also auch verschiedene Integrationen möglich.

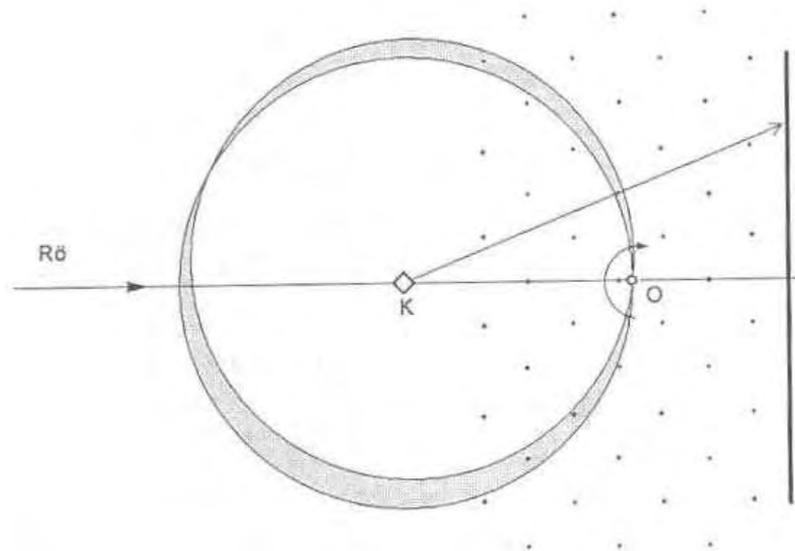


Abbildung 3.4 Messprinzip bei Flächendetektorsystemen im Bild der Ewald-Konstruktion [33].

Dazu wird zunächst die Orientierungsmatrix durch eine erneute Reflexsuche mit vielen Aufnahmen verfeinert und computergestützt beugungswinkelabhängige Reflexprofile

bestimmt. Damit wird für jeden *hkl*-Reflex berechnet, an welchen Positionen welcher Aufnahmen Beiträge zu diesem Reflex zu messen sind. Um die errechneten Positionen wird ein Kreis gelegt, dessen Radius vom Reflexprofil abhängt. Die Pixelintensitäten innerhalb dieses Kreises werden zur Bruttointensität aufsummiert. Die Intensitäten auf der Randlinie werden als Untergrund gemessen, auf die Integrationsfläche hochgerechnet und dann von der Bruttointensität abgezogen. Die korrigierten Intensitäten können nach der Datensammlung- und Reduktion in die Strukturfaktoren F_o umgerechnet werden, die dann direkt mit den berechneten F_c -Werten vergleichbar sind. Mit den korrigierten Daten werden dann durch das Programm SHELXS-86 [35] über *Direkte Methoden* oder die *Patterson-Funktion* Startpunktlagen für die Kristallstrukturverfeinerung berechnet und anschließend die Struktur mit dem Programm SHELXI-97 [36] verfeinert.

3.2.3 Absorptionskorrektur

Beim Durchdringen des Kristalls wird der Röntgenstrahl durch physikalische Absorptionsphänomene wie Rayleigh- und Comptonstreuung oder Ionisation geschwächt. Diese sind mit der vierten Potenz von der Ordnungszahl der absorbierenden Atome und mit der dritten Potenz von der Wellenlänge der Röntgenstrahlung abhängig. Der Absorptionskoeffizient μ lässt sich mit Gleichung 3.5 aus der Weglänge des Röntgenstrahles durch den Kristall und aus atomaren Inkrementen berechnen.

$$\frac{dI}{I} = \mu dx \quad (\text{Gl. 3.5})$$

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

Besonders bei Substanzen mit Schweratomen oder mit stark anisotroper Kristallgestalt (Plättchen, Nadeln) ist eine Korrektur erforderlich. Im letzteren Fall nimmt der ein- und der ausfallende Röntgenstrahl je nach Orientierung des Kristalls sehr verschieden lange Wege und es resultieren richtungsabhängige Fehler, die falsche Atompositionen verursachen. Im Falle von annähernd isotroper Kristallgestalt und vorhandenen Schweratomen kann die Intensität stark durch Absorption geschwächt sein und dadurch das Strukturmodell fehlerhafte Auslenkungsellipsoide aufweisen. In solchen Fällen ist eine Absorptionskorrektur der gemessenen Intensitäten notwendig. Hierfür stehen unterschiedliche Methoden zu Verfügung,

einerseits sehr genaue, aber aufwendige numerische Methoden, andererseits die weit verbreiteten und weniger aufwendigen semiempirischen bzw. empirischen Methoden.

Bei CAD4-Datensätzen wird häufig die semiempirische Absorptionskorrektur über Ψ -Scans genutzt [37]. Dazu werden nach der Datensammlung etwa neun starke, gut im Raum verteilte Reflexe mit χ -Winkeln nahe 90° ausgesucht. Mit diesen Reflexen sind komplette Ψ -Scans möglich. Dies sind Azimut-Rotationen des Kristalls um die Netzebenennormalen, bei der die Netzebene immer in Reflexionsstellung bleibt. Die Intensitäten des Reflexes werden bei Variation des Ψ -Winkels um jeweils 10° vermessen. Aus den gemessenen Intensitäten aller Reflexe lässt sich dann ein Absorptionsprofil ableiten, mit dem der ganze Datensatz korrigiert wird.

Bei Flächendetektoren wird häufig die empirische Absorptionskorrektur mit äquivalenten Reflexen („*Multiscans*“) [38] verwendet. Die meisten Reflexe werden bei unterschiedlichen Kristallstellungen mehrfach gemessen und es sind zusätzlich ihre symmetrieäquivalenten Reflexe im Datensatz vorhanden. Daraus lässt sich ebenso wie bei den Ψ -Scans ein richtungsabhängiges Absorptionsprofil ermitteln. Mit dem Programm XPREP [39] lässt sich ebenfalls aus Flächendetektor- oder Ψ -Scan-Daten eine empirische Absorptionskorrektur durchführen. Dabei wird zusätzlich der Wert $\mu \cdot r$ (μ = linearer Absorptionskoeffizient, r = minimale Kristalldimension) bei vorgegebener Kristallgestalt so lange variiert, bis die maximale Transmission bei $T_{\max} \approx 0,95$ liegt.

3.2.4 Auswertung der Ergebnisse

Der Beugungsvorgang lässt sich so verstehen, dass der Kristall, beschrieben durch eine komplizierte dreidimensionale Elektronendichtefunktion, die die Interferenzerscheinung auslöst, den kohärenten Röntgenstrahl durch eine Fouriertransformation in lauter Einzelwellen $F_0(hkl)$ zerlegt. Somit ist das intensitätsgewichtete reziproke Gitter als die Fouriertransformierte des Kristalls anzusehen. Dies bedeutet, dass bei Kenntnis aller Einzelwellen, der Strukturfaktoren F_0 , mit ihren Phasen über Fouriersynthese die Elektronendichtefunktion ρ und somit die Kristallstruktur zurückberechnet werden kann. Die grundlegende Gleichung für diese Fouriersumme lautet:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} \cdot e^{[-i2\pi(hx+ky+lz)]} \quad (\text{Gl. 3.6})$$

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

Bei den Messungen werden jedoch nur Intensitäten ohne Vorzeichen erhalten, daher kennt man nur die Amplitude der Streuwellen, also den Betrag der Fourierkoeffizienten F_0 . Die Phaseninformation geht dabei verloren (Gl. 3.7).

$$I \sim |F_{hk}|^2 \quad (\text{Gl. 3.7})$$

Diese Tatsache wird als das Phasenproblem bezeichnet. Zur Lösung des Phasenproblems, der Strukturlösung, können zwei unterschiedliche Verfahren genutzt werden: die *Patterson Methode* oder die *Direkten Methoden*.

Bei der *Patterson Methode* [40] wird eine Fouriersynthese entsprechend der Elektronendichtefunktion verwendet, wobei hier die gemessenen F_0^2 -Werte als Fourierkoeffizienten eingehen (Gl. 3.8).

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V^2} \sum_{h,k,l} |F_{hkl}|^2 \cdot \{ \cos 2\pi[(hu + kv + lw)] + i \sin[2\pi(hu + kv + lw)] \}. \quad (\text{Gl. 3.8})$$

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

Dadurch, dass in den F^2 -Werten keine Phaseninformation enthalten ist, kommt durch die Pattersonfunktion nur noch der allein in den Intensitäten verschlüsselte Teil an Strukturinformation zum tragen. Maxima in der Pattersonfunktion stellen interatomare Abstandsvektoren im realen Raum dar. Deren Höhe ist proportional zur Häufigkeit des Vektors und dem Produkt der Elektronenzahl der beiden Atome. Mit Hilfe der Abstandsvektoren lassen sich Startpunktlagen für ein Strukturmodell festlegen. Diese Methode findet insbesondere Anwendung in Strukturen, die nur wenige Schweratome enthalten.

Alle in dieser Arbeit verfeinerten Kristallstrukturen wurden mittels *Direkter Methoden* gelöst. Diese Methode eignet sich besonders gut für Strukturen mit vielen Atomen, die ähnliche Atomformfaktoren besitzen. Die *Direkten Methoden* nutzen Zusammenhänge zwischen den Intensitäten und Phasen innerhalb von Reflexgruppen aus. Ursprünge der *Direkten Methoden* stellen Arbeiten von *Harker* und *Kasper* dar. Sie fanden heraus, dass bei Vorhandensein von Symmetrieelementen Zusammenhänge zwischen den Strukturamplituden bestimmter Reflexpaare auftreten. Von grundlegender Bedeutung für die Anwendbarkeit der direkten Methoden sind Arbeiten von *Sayre*. Er fand einen allgemeineren Zusammenhang (Gl. 3.9), der darauf beruht, dass Elektronendichte im Kristall niemals negative Werte annehmen kann und in annähernd punktförmigen Maxima konzentriert ist.

$$F_{hkl} = k \sum_{h'k'l'} F_{h'k'l'} \cdot F_{hkl - h'k'l'} \quad (\text{Gl.3.9})$$

Dieser Zusammenhang besagt, dass der Strukturfaktor eines Reflexes aus der Summe von Produkten der Struktur Faktoren aller Reflexpaare berechnet werden kann, deren Indices sich zu denen des gesuchten Reflexes addieren.

Hierbei werden jedoch „normalisierte Struktur Faktoren“ oder „E-Werte“ genutzt. Dies sind Strukturamplituden, die sich auf einen Erwartungswert für den aktuellen Beugungswinkel beziehen.

$$E^2 = k \cdot \frac{F^2}{F_{\text{erw}}^2} \quad (\text{Gl. 3.10})$$

E^2 = E-Wert

k = Skalierungsfaktor

F^2 = gemessene Strukturamplitude

F_{erw}^2 = Erwartungswert für die Strukturamplitude

Jerome Karlé und *Herbert A. Hauptmann* konnten das von *Sayre* gefundene Prinzip zu einer praktikablen Methode zur Bestimmung von Kristallstrukturen weiterentwickeln und erhielten dafür 1985 den Nobelpreis [41]. Sie stellten aus Gleichung 3.9 die Σ -Beziehungen für Triplets starker Reflexe auf, die der Sayre-Bedingung gehorchen. Im Fall von zentrosymmetrischen Strukturen reduziert sich das Phasenproblem auf die Bestimmung des Vorzeichens. Sie leiteten zur Bestimmung dieses Vorzeichens die Σ_2 -Beziehung ab.

$$S_{hkl} \approx S_{h'k'l'} \cdot S_{hkl-h'k'l'} \quad (\text{Gl. 3.11})$$

Als ein Spezialfall der Σ_2 -Beziehung stellten sie die Σ_1 -Beziehung auf, die gilt, wenn die Reflexe $E_{h'k'l'}$ und $E_{hkl-h'k'l'}$ identisch sind.

$$S_{2h2k2l} \approx S_{hkl} \cdot S_{hkl} \quad (\text{Gl. 3.12})$$

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

Ausgehend von der allgemeinen Form der Sayre-Gleichung (Gl. 3.9) kann zur Lösung von nicht zentrosymmetrischen Strukturen analog zu Gleichung 3.11 eine Beziehung zwischen den Phasenwinkeln abgeleitet werden.

$$\Phi_{hkl} \approx \Phi_{h'k'l'} \cdot \Phi_{hkl-h'k'l'} \quad (\text{Gl. 3.13})$$

Eine Phase Φ_{hkl} wird aus möglichst vielen Σ_2 -Beziehungen über die von *Karlé* und *Hauptmann* abgeleitete Tangensformel bestimmt, in der über alle geeignete Triplets summiert wird.

$$\Phi_{hkl} = \frac{\sum_{h'k'l'} k \cdot \sin(\Phi_{h'k'l'} + \Phi_{hkl-h'k'l'})}{\sum_{h'k'l'} k \cdot \cos(\Phi_{h'k'l'} + \Phi_{hkl-h'k'l'})} \quad (\text{Gl. 3.14})$$

k = Gewichtungsfaktor für die Wahrscheinlichkeit der richtigen Bestimmung des Phasenwinkels

Für den Startsatz einer Strukturlösung werden zunächst Reflexe verwendet, die den Nullpunkt definieren. Dazu werden strukturinvariante Reflexe und unabhängige Indices gesucht, die den Nullpunkt in allen drei Raumrichtungen durch Festlegung ihrer Phase bestimmen. Zweckmäßigerweise werden dazu Reflexe ausgewählt, die mit hoher Wahrscheinlichkeit in vielen Σ_2 -Beziehungen beteiligt sind. Anschließend werden die aus Σ_1 -Beziehungen gewonnenen Phasen hinzugenommen. In den so genannten „Multisolution“ Methoden werden dann zusätzliche Reflexe in den Startsatz mit aufgenommen, deren Phase willkürlich auf einen bestimmten Wert gesetzt und alle Kombinationsmöglichkeiten durchpermutiert werden. Von jedem Startsatz aus wird dann eine Ausdehnung der Phasen auf die restlichen Reflexe über Tripletbeziehungen versucht. Das sich in einer abschließenden Fouriersynthese auf Grund der besten Lösung abzeichnende Strukturmodell ist oft noch unvollständig und fehlerhaft. Es dient als Basis für die anschließende Strukturverfeinerung. Das Programm SHELXS-97 [42] bestimmt mit Hilfe der so erhaltenen Startpunktlagen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate weitere Atomlagen. Aus diesem ersten Strukturmodell ergeben sich $|F|_{cal}$ und ρ_{cal} . Aus der Differenz zwischen dem gemessenen Struktur faktoren F_o und dem berechneten Struktur faktoren F_c können mögliche Positionen weiterer Atome erhalten werden. Je näher das Modell an der tatsächlichen Struktur liegt, umso geringer ist auch die Restelektronendichte.

Die Qualität einer Strukturverfeinerung zeigt sich am so genannten R -Wert. Dieser wird aus dem Vergleich von F_o und F_c bestimmt. Das Programm SHELXL-97 berechnet die R -Werte entsprechend der Gleichungen 3.15-3.17. Das verwendete Wichtungsschema wird mit Gleichung 3.18 beschrieben.

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} [||F_0| - |F_c||]}{\sum_{hkl} |F_0|} \quad (\text{Gl. 3.15})$$

$$R_w = \frac{\sum_{hkl} [w ||F_0| - |F_c||]}{\sum_{hkl} w \cdot |F_0|} \quad (\text{Gl. 3.16})$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum_{hkl} [w(F_0^2)]^2}} \quad (\text{Gl. 3.17})$$

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_0^2) + (a + P)^2 + b + P} \quad (\text{Gl. 3.18})$$

$$P = \frac{1}{3}(F_0^2 + 2F_c^2) \quad (\text{Gl. 3.19})$$

Der „Goof“-Wert („goodness of fit“) ist ein weiteres Qualitätsmaß für die Strukturbestimmung (Gl. 3.20) und sollte Werte um 1 annehmen. Er berücksichtigt auch den Grad der Überbestimmung der verfeinerten Parameter (Atomlage, Schwingungstensoren, Berücksichtigung von Extinktion etc).

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{m - n}} \quad (\text{Gl. 3.20})$$

m = Zahl der Reflexe

n = Zahl der Parameter

4 Weitere Untersuchungsmethoden

4.1 UV/vis/NIR-Spektroskopie an Einkristallen

In der UV/vis-Absorptionsspektroskopie werden Elektronenübergänge untersucht, die mit Energieänderungen im Bereich von 10^3 bis 10^4 cm^{-1} verbunden sind und die daher die Farbigkeit vieler Übergangsmetallverbindungen verursachen. Zwei Arten von Übergängen sind für UV/vis/NIR-spektroskopische Untersuchungen von besonderer Bedeutung:

- a) Die Anregung eines Elektrons in ein anderes Orbital höherer Energie des gleichen Atoms. Zu dieser Kategorie gehören d-d-Elektronenübergänge in Übergangsmetallverbindungen. Diese Übergänge sind in zentrosymmetrischen Chromophoren Laporte-Verboten und haben dadurch in idealen Oktaedern eine vergleichsweise geringe Intensität. Sind die Übergänge darüber hinaus auch spinverboten, zeigen diese Übergänge eine noch geringere Intensität.
- b) Die Anregung eines Elektrons aus einem lokalisierten Zustand eines Atoms in einen energetisch höheren, lokalisierten Zustand eines benachbarten Atoms. Die damit verbundene Absorptionsbande ist als Ladungsübertragungsbande (*charge transfer spectrum*) bekannt. Übergänge dieser Art sind entsprechend den spektroskopischen Auswahlregeln erlaubt und daher sehr intensiv.

Bei diesen Prozessen werden Teile der Strahlung absorbiert. Die Messungen werden an einem Einkristall-Spektralphotometer CARY 17 durchgeführt, das an der Research School of Chemistry (Canberra, Australien) entwickelt wurde [43, 44]. Der schematische Aufbau des Spektrometers ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

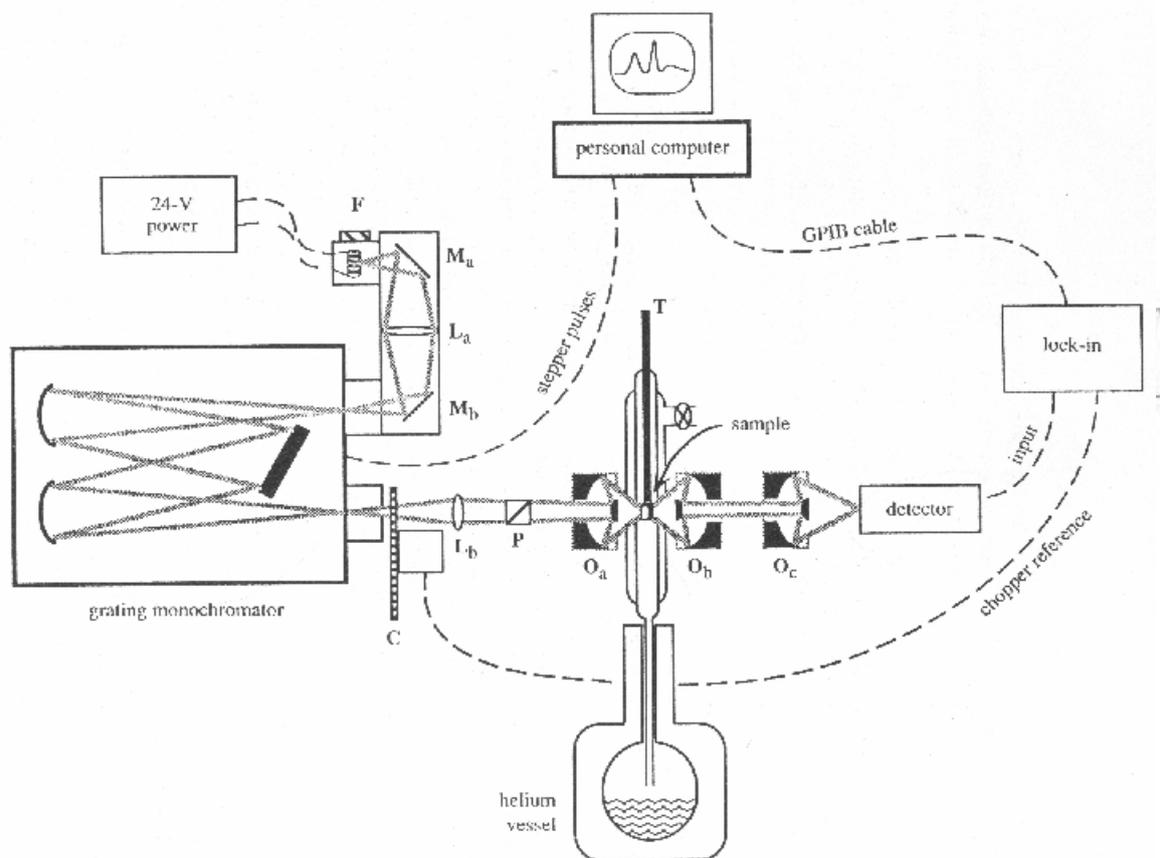


Abbildung 4.1 Microeinkristall-UV/vis-Spektralphotometer CARY 17 [43].

Als Lichtquelle dient eine Halogenlampe, als Detektor für den UV/vis-Bereich ($12000 - 30000 \text{ cm}^{-1}$) wird ein Photomultiplier verwendet. Zur Messung im nahen Infrarot ($6000 - 16000 \text{ cm}^{-1}$) wird ein Germanium-Halbleiterdetektor eingesetzt, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Ein eingebauter Polarisationsfilter erlaubt Messungen bei horizontaler sowie vertikaler Polarisation des eingestrahnten Lichts.

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

Messung (I) und Baseline (I_0) werden für jede Wellenlänge über das Lambert-Beer'sche Gesetz entsprechend Gleichung 4.1 ins Verhältnis gesetzt. Die Auftragung von E oder, bei bekannter Konzentration c und Schichtdicke, ε gegen die Wellenzahl oder Wellenlänge liefert schließlich das Absorptionsspektrum.

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (\text{Gl. 4.1})$$

I_0	Intensität des eingestrahnten Lichtes
I	Intensität des austretenden Lichtes
c	Konzentration
ε	molarer spektraler Absorptionskoeffizient
d	Schichtdicke

Das dimensionslose Verhältnis I/I_0 wird als Transmission bezeichnet. Den negativen dekadischen Logarithmus der Transmission bezeichnet man als spektrales Absorptionsmaß (früher Extinktion). Dieses wird nach Gleichung 4.2 bestimmt.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = a \cdot d \quad (\text{Gl. 4.2})$$

A	spektrales Absorptionsmaß
a	Proportionalitätsfaktor = εc
d	Schichtdicke

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

4.2 Pulverremissionsspektroskopie

Bei der Remissionsspektroskopie wird eine Probe beleuchtet und die reflektierte Strahlung hinsichtlich ihrer spektralen Zusammensetzung und Intensität gemessen. Neben der regulären Reflexion an spiegelnden Oberflächen, die für die Remissionsspektroskopie zu vermeiden ist und für die die geometrische Reflexionsbedingung gilt, existiert die diffuse Reflexion an matten Oberflächen. Dabei ist die Leuchtdichte in allen Raumrichtung gleich groß. Für das diffuse Reflexionsvermögen F gilt die Kubelka-Munck Funktion (Gl. 4.3).

$$\frac{1 - R_{\infty}}{2 \cdot R_{\infty}} = \frac{K}{S} = F \quad (\text{Gl. 4.3})$$

R_{∞} = absolutes diffuses Reflektionsvermögen der Schicht

K = Absorptionsvermögen

S = Streukoeffizient

Da der reguläre Anteil der Reflexion mit abnehmender Korngröße sinkt, wird die Probe vor der Messung fein gepulvert. Zusätzlich wird sie durch Zugabe großer Mengen des Weißstandards BaSO_4 stark verdünnt. Die Verdünnung ist notwendig, da der Streukoeffizient S bei hoher Absorption nicht mehr linear mit der Pigmentkonzentration verläuft. Die Spektren wurden aufgenommen mit einem UV/vis-Spektralphotometer der Firma Varian (Cary 2400) mit Halogenbeleuchtung

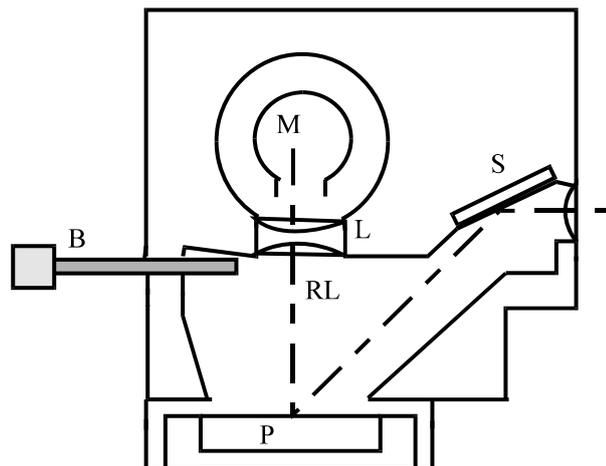


Abbildung 4.2 Schematischer Aufbau eines Spektralphotometers S = Spiegel, L = Linsensystem, M = Detektor, B = Blendenschieber, RL = reflektiertes Licht, P = Probe.

Für kleine Wellenlängen wird ein Photomultiplier als Detektor genutzt, für Wellenlängen ab 340 nm ein PbS-Halbleiter. Das Licht wird an einem Gittermonochromator spektral zerlegt und gelangt anschließend so auf einen Spiegel, dass es unter einem 45° Winkel auf die Probenfläche trifft (Abb. 4.1). Gemessen wird das Licht, das senkrecht zur Probenfläche reflektiert wird. Vor der eigentlichen Messung wird ein Spektrum des Weißstandards aufgenommen. Hier wird der Anteil des regulär reflektierten Lichts bestimmt, damit dieser später vom Probensignal abgezogen werden kann. Bei der Auftragung des diffusen Reflexionsvermögens oder der Absorption gegen die Wellenlänge ergibt sich die charakteristische Farbkurve der Probe.

4.3 Festkörper MAS-NMR-Spektroskopie

Der Tensor der chemischen Verschiebung eines Kerns mit beliebiger Orientierung zum Magnetfeld lässt sich allgemein mit sechs Parametern beschreiben, den drei Hauptachsen δ_{11} , δ_{22} , δ_{33} und den drei Winkeln $\Theta = \{\alpha, \beta, \gamma\}$, welche die Orientierung relativ zur Magnetfeldachse beschreiben. Die drei Hauptachsen können sehr unterschiedliche Werte annehmen, was zur Folge hat, dass die beobachtete chemische Verschiebung des NMR-Signals von der Orientierung des Moleküls relativ zum angelegten Magnetfeld abhängt. In der Festkörper-NMR-Spektroskopie spielen im Gegensatz zur Flüssigkeits-NMR-Spektroskopie alle sechs Komponenten eine wichtige Rolle und lassen sich für Korrelationen von chemischer Bindungssituation und Kristallstruktur verwenden. Sowohl die Orientierung wie auch die Tensorhauptwerte nehmen baugruppenspezifische Werte an und eignen sich deshalb für die Strukturaufklärung anorganischer Proben. Da bei der Messung pulverförmiger Proben die Orientierung der chemischen Verschiebung bezüglich der z-Achse statistisch verteilt ist, geht die Orientierungsabhängigkeit in Form der Winkel $\Theta = \{\alpha, \beta, \gamma\}$ verloren und es lassen sich nur die drei Hauptwerte δ_{11} , δ_{22} , δ_{33} bestimmen. Für Strukturkorrelationen hat sich die Darstellung der drei Hauptwerte in eine andere Form als günstig erwiesen. Man transformiert von $\{\delta_{11}, \delta_{22}, \delta_{33}\}$ nach $\{\delta_{iso}, \delta_{aniso}, \eta\}$, so dass beide Darstellungen nach wie vor den gleichen Gehalt besitzen. Die Darstellung mit isotroper chemischer Verschiebung δ_{iso} , Anisotropie δ_{aniso} und Asymmetrieparameter η lässt sich jedoch leichter in einen chemischen Zusammenhang bringen, als die der Tensorhauptwerte.

Die chemische Verschiebung ist definiert als:

$$\delta = \frac{(\nu - \nu_{ref})}{\nu_{ref}} \quad (\text{Gl. 4.4})$$

(ν_{ref} ist definiert als die Resonanzfrequenz des chemischen Verschiebungsstandards)

Man sortiert die Hauptachsenwerte der chemischen Verschiebung nach Frequenzen:

$$\delta_{11} \geq \delta_{22} \geq \delta_{33} \quad (\text{Gl. 4.5})$$

Die isotrope chemische Verschiebung ist definiert als:

$$\delta_{iso} = \frac{(\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33})}{3} \quad (\text{Gl. 4.6})$$

Man sortiert bezüglich der Differenz zum isotropen Wert:

$$|\delta_{cc} - \delta_{iso}| \geq |\delta_{aa} - \delta_{iso}| \geq |\delta_{bb} - \delta_{iso}| \quad (\text{Gl. 4.7})$$

Somit lassen sich Anisotropie δ_{aniso} und Asymmetrie η berechnen:

$$\delta_{aniso} = \delta_{cc} - \delta_{iso} \quad (\text{Gl. 4.8})$$

$$\eta = \frac{\delta_{bb} - \delta_{aa}}{\delta_{aniso}}, \quad \eta \in [0,1] \quad (\text{Gl. 4.9})$$

Aufgrund der Anisotropie der chemischen Verschiebung im Festkörper können sich die Resonanzen mehrerer chemisch verschiedener Kernlagen im Spektrum einer Pulverprobe überlagern. Des Weiteren ist die spektrale Auflösung einer statisch gemessenen Pulverprobe sehr niedrig, wodurch die Auswertung erschwert und das Signal/Rausch-Verhältnis massiv herabgesetzt werden kann. In NMR-Messungen an Flüssigkeiten mittelt eine schnelle Reorientierung der Moleküle die Anisotropie der Wechselwirkungen heraus und führt so zu einer höheren Auflösung. Im Festkörper lässt sich ein ähnlicher Zustand durch eine künstlich herbeigeführte Reorientierung der Probe im Magnetfeld erreichen. Dabei handelt es sich um

eine Probenrotation mit einer Frequenz von 3,0 kHz um den magischen Winkel von $54,7^\circ$ (Magic Angle Spinning, MAS), wodurch eine hohe spektrale Auflösung erreicht werden kann. Im Grenzfall unendlich schneller Rotation fällt die Resonanz auf den Wert der isotropen chemischen Verschiebung zusammen. Bei langsamerer Rotation beobachtet man im NMR-Spektrum Rotationsseitenbanden um die Resonanz der isotropen chemischen Verschiebung im Abstand von ganzzahligen Vielfachen der Rotationsfrequenz. Das Seitenbandenmuster, welches durch die langsamere Probenrotation entstanden ist, enthält nach wie vor die Information über die anisotropen chemischen Verschiebungen, obwohl neben der Auflösung auch das Signal/Rausch-Verhältnis gestiegen ist.

4.4 EDX-Analyse

Mittels EDX (energy disperse analysis of X-Ray) kann die Elementzusammensetzung von Proben nach Anregung durch den Elektronenstrahl eines Elektronenmikroskops (Rastertunnelmikroskop DMS 940, Firma Zeiss) von einzelnen Kristallen oder Pulvern bestimmt werden. Die Proben werden dabei mit einem Elektronenstrahl beschossen, wodurch ein Elektron aus einer der inneren Schalen der Atome unter Ionisation herausgeschlagen wird (vgl. Abschn. 3.1). Die entstandene Lücke wird durch Elektronen einer höheren Schale unter Emission eines Röntgenquants besetzt, dessen Energie gleich der Energiedifferenz der beiden Niveaus ist. Dadurch entsteht ein elementspezifisches Röntgenspektrum. Die Röntgenquanten werden auf eine mit Lithium dotierte Silizium-Diode gelenkt, die als Detektor dient. Die Röntgenquanten lösen auf der Diode Stromimpulse aus, die verstärkt, gezählt und dann computergestützt ausgewertet werden. Neben der qualitativen ist auch eine quantitative Analyse für schwerere Elemente als Natrium möglich. Optimierte quantitative Analysen erhält man, wenn neben der Probe ein Standard mit genau definierter Zusammensetzung der zu bestimmenden Elemente gemessen und die Ergebnisse hinsichtlich der Impulszahl verglichen werden.

5 Ausgangsverbindungen

5.1 Kommerzielle Ausgangsverbindungen

Für die Durchführung der Versuche wurden die in Tabelle 5.1 aufgeführten kommerziellen Substanzen verwendet.

Tabelle 5.1 Kommerzielle Ausgangssubstanzen

Substanz	Hersteller	Reinheit
Aceton	Merck, Darmstadt	99 %
Argon	Air Products	Ar 4.6
CoO	Riedel de Haën	99%, reinst
CrO ₃	Acros	99 %
CuO	Riedel de Haën	99%, reinst
Eisen (Pulver)	Riedel-de Haën	99 %
Fe ₂ O ₃ (Hämatit)	Riedel-de Haën	97 %, gereinigt
Flusssäure	Merck, Darmstadt	38-40 %, reinst
In ₂ O ₃	Alfar Aesar, Karlsruhe	99,95 %
Iod	Acros, Geel	p. A.
MnO	Riedel de Haën	
NaOH	Merck, Darmstadt	p. A.
NH ₄ Cl	Merck, Darmstadt	p. A.
NiO	Riedel-de Haën	reinst.
Orthophosphorsäure	Merck, Darmstadt	85-88 %, reinst
Phosphor (rot)	Knapsack	Electronic grade, 6 N
Kieselglas	Heraeus, Hanau	
Sauerstoff	Air Products, Hattingen	99,9 %
Salpetersäure	Riedel de Haën	65%, reinst
Salzsäure	Riedel de Haën	32%, p.A
Schwefelsäure	Riedel de Haën	98%, reinst
Tiefquarz	Merck, Darmstadt	p. A.
TiCl ₄	Aldrich Chemical Co.	99,995 + %
TiO ₂ (Anatas)	Fluka	> 99 %
Titan (Pulver)	Fluka	98,5 %
Wasserstoff	Air Products, Hattingen	99,9 %
ZrO ₂ (Badeleyit)	Fluka	> 99 %
ZrOCl ₂ · 8 H ₂ O	Riedel-de Haën	p. A.
ZnO	Riedel-de Haën	p. A.

5.2 Synthese von Edukten

5.2.1 TiP

Die Synthese von TiP erfolgte aus den Elementen. Dazu wurden 182,2 mg (3,8 mmol) Titan und 117,8 mg (3,8 mmol) roter Phosphor zusammen mit 100 mg Iod als Transportmittel in eine Kieselglasampulle eingeschmolzen. Die Ampulle wurde dann mit einem Gasbrenner etwa zehn Minuten zur Vorreaktion erhitzt. Dabei wurde nach etwa zwei Minuten eine heftige exotherme Reaktion in der Ampulle beobachtet. Im Anschluss an die Vorreaktion wurde die Ampulle fünf Tage in den Temperaturgradienten $800^{\circ}\text{C} \rightarrow 900^{\circ}\text{C}$ gebracht [45]. Aufgrund exothermer Transportreaktionen schieden sich Kristalle von TiP auf der Senkenseite ab.

5.2.2 TiPO₄

Zur Synthese von TiPO₄ wurden 690,8 mg (3,10 mmol) TiP₂O₇, 78,84 mg (0,77 mmol) TiP, 248,50 mg (3,10 mmol) TiO₂, 9 mg (0,19 mmol) Ti und 150 mg (0,59 mmol) Iod als Transportmittel in einer geschlossenen und evakuierten Kieselglasampulle während einer Vorreaktion für 24h bei einer Temperatur von 900°C umgesetzt. Anschließend wurde ein Temperaturgradient von $900^{\circ}\text{C} \rightarrow 800^{\circ}\text{C}$ angelegt. Auf der Senkenseite schieden sich grüne Kristalle von TiPO₄ ab. Der Zusatz von Titanmetall verhinderte dabei die Abscheidung von TiP₂O₇ [45]

5.2.3 CrPO₄

Zunächst wurde das wasserhaltige Chromphosphat nach der bei *Brauer* beschriebenen Methode [46] dargestellt. 20 g (0,2 mol) CrO₃ wurden in 150 ml Wasser gelöst und mit 13,5 ml (0,2 mol) 85%iger Phosphorsäure versetzt. Die Reduktion des Chroms erfolgte dann durch langsames Zutropfen von 40 g Hydrazinlösung ($\approx 24\%$) unter ständigem Rühren. Bei gleichzeitiger heftiger Stickstoffentwicklung fiel ein olivgrüner Niederschlag von Chrom(III)-phosphat-hydrat aus. Dieser Niederschlag wurde dann 24 h bei 60°C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und abgenutscht. Anschließend wurde der Niederschlag 12 h bei 100°C im Trockenschrank getrocknet und schließlich bei 800°C unter langsamem Aufheizen an der Vakuumapparatur vollständig entwässert.

5.2.4 FePO₄ und Fe(PO₃)₃

Die Synthesen von Eisen(III)-orthophosphat und Eisen(III)-metaphosphat erfolgten über Fällungsreaktionen. Elementares Eisen wurde unter Rühren vollständig in konzentrierter Salpetersäure aufgelöst. Zur Synthese von FePO₄ wurde dann 1 molare Phosphorsäure im Verhältnis n(P):n(Fe) = 1 und zur Synthese von Fe(PO₃)₃ im Verhältnis n(P):n(Fe) = 3 zugetropft. Die Lösungen wurden unter ständigem Rühren bis zur Trockene eingedampft. Der jeweilige Trockenrückstand wurde in eine Kiessglashalbampulle überführt und bei 800 °C geätzt.

5.2.5 Metall(IV)-diphosphate M^{IV}P₂O₇ (M^{IV} = Ti, Zr)

Zur Darstellung der Diphosphate MP₂O₇ (M = Ti, Zr) erfolgte zunächst nasschemisch die Fällung der Bishydrogenphosphathydrate H₂M^{IV}P₂O₈ · H₂O (M = Ti, Zr) nach der Methode von *Winkler* und *Thilo* [47]. In ein Becherglas mit 240 ml (3,560 mol) 85%iger Phosphorsäure wurden zur Synthese von TiP₂O₇ langsam 20 ml (0,09 mol) TiCl₄ gegeben. Zur Synthese von ZrP₂O₇ wurden 29g (0,09 mol) ZrOCl₂ · 8 H₂O in 140 ml verdünnter Salzsäure aufgelöst. Diese Lösung wurde dann langsam der vorgelegten Phosphorsäure zugetropft. Nach vierundzwanzigstündigem Rühren bei 150 °C wurden die Hydrate H₂M^{IV}P₂O₈ · H₂O (M = Ti, Zr) in Form weißer Niederschläge erhalten. Die Produkte wurden durch Waschen mit Aceton von überschüssiger Phosphorsäure gereinigt, abgenutscht und anschließend durch etwa 30 minütiges Durchleiten von Luft von Aceton befreit. Nachdem die Verbindungen dann bei 130 °C getrocknet worden waren, wurden sie zunächst bei 300 °C über 48 Stunden entwässert. Anschließendes Glühen bei 900 °C über 12 Stunden führte zu farblosen Pulvern von TiP₂O₇ und ZrP₂O₇.

5.2.6 SiP₂O₇

Zur Synthese von SiP₂O₇ wurden zunächst 23,50 ml 85% iger Phosphorsäure (0,35 mol) für 5 Stunden auf 250 °C erhitzt. Zu dieser Lösung wurden dann 5,50 g (0,009 mol) feinverteiltes SiO₂ gegeben. Die Suspension wurde 40 h bei 120 °C und anschließend 24 h bei 250 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der erhaltene weiße Niederschlag abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und bei 1000 °C geätzt. So wurde SiP₂O₇ in phasenreiner Form erhalten [48].

6 Oxidphosphate der Lazulit-Strukturfamilie – Eine Einführung

Die in dieser Arbeit untersuchten Oxidphosphate des vierwertigen Titans leiten sich strukturell von Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $M_2O(PO_4)$ ab und gehören zur Lazulit/Lipscombit Strukturfamilie [10, 49, 50]. Diese Strukturfamilie zeichnet sich durch eine enorme chemische Variationsbreite aus. Der Aristotyp [11] dieser Strukturfamilie ist das tetragonale $\beta\text{-Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ [12, 13, 53], welches isotyp zu $\beta\text{-V}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ [51] und $\text{NiCrO}(\text{PO}_4)$ [13] kristallisiert (Abbildung 6.1). Neben $\beta\text{-Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ existiert noch eine weitere Modifikation von Eisen(II, III)-oxidphosphat, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$, die mit $\beta\text{-VO}(\text{PO}_4)$ verwandt ist. [52]. Die beiden Modifikationen von $\text{Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ stehen in keinem Symmetriezusammenhang zueinander.

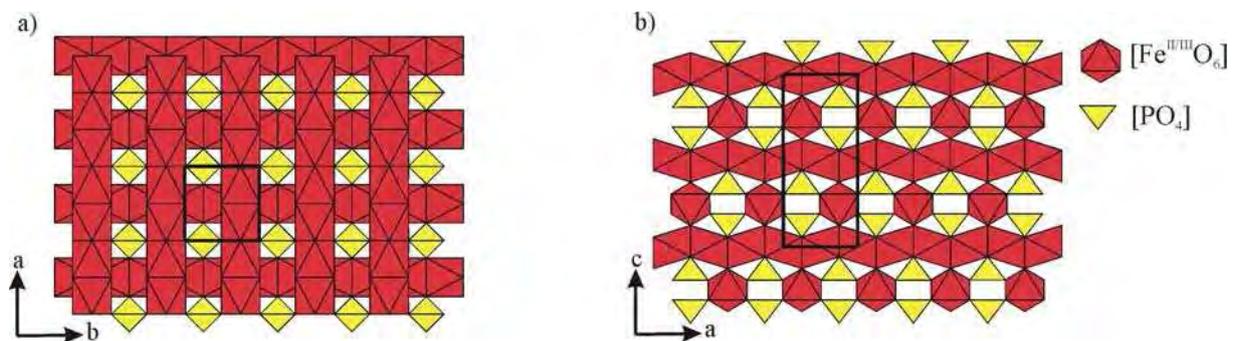


Abbildung 6.1 Kristallstruktur von $\beta\text{-Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$. Projektion auf a) (ab)-Ebene b) (ac)-Ebene.

Zwischen 800 und 840 °C zeigt $\text{Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ beim Aufheizen eine langsam verlaufende, irreversible Phasenumwandlung erster Ordnung $\beta \rightarrow \alpha$. [53].

Oberhalb von 142 °C [12] kristallisiert $\beta\text{-Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/amd$ ($Z = 4$; $a = 5,336 \text{ \AA}$; $c = 12,457 \text{ \AA}$; $V = 354,7 \text{ \AA}^3$). Eisen hat in dieser Verbindung die Oxidationszahl +2,5. Die Eisenionen besetzen nur eine symmetrieunabhängige Lage ($8d$). Ketten aus flächenverknüpften $[\text{FeO}_6]$ -Oktaedern und isolierte $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder stellen die wesentlichen Merkmale des Strukturtyps dar. Die flächenverknüpften Oktaeder bilden unendliche Ketten entlang $[1\ 0\ 0]$ und $[0\ 1\ 0]$ (Abb. 6.1). In $[0\ 0\ 1]$ -Richtung aufeinander folgende Ketten sind orthogonal zueinander angeordnet. Orthogonal zueinander verlaufende Ketten $\infty[\text{FeO}_{6/2}]$ -Ketten sind über gemeinsame Oktaederecken aus „oxidischen“ Sauerstoffatomen sowie über $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder verknüpft. Die „oxidischen“ Sauerstoffatome O_2 sind vierfach durch Eisen koordiniert, $d(\text{Fe}-\text{O}_2) = 2,0504 \text{ \AA}$. Die Sauerstoffatome der

Phosphatgruppen O1 sind durch ein Phosphoratom sowie durch zwei Eisenatome nahezu trigonal-planar koordiniert, $d(\text{Fe-O1}) = 2,036 \text{ \AA}$; $d(\text{P-O1}) = 1,554 \text{ \AA}$.

Die Lazulit/Lipscombit Strukturfamilie mit der allgemeinen Zusammensetzung $(\square, M^{2+}, M^{3+})_2(\text{O}, \text{OH})(\text{PO}_4)_2$ umfasst neben den synthetisch hergestellten Vertretern auch Minerale wie Scorzalit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2$, Hentschelit $\text{CuFe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2$, Lazulit $\text{MgAl}_2(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2$ und Barbosalit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2$ [54, 55, 56].

Hier zeigt sich bereits die Substituierbarkeit von Fe^{2+} durch Mg^{2+} oder Cu^{2+} sowie von Fe^{3+} durch Al^{3+} . Die Variabilität des Strukturtyps bezüglich der Verhältnisse $n(M^{2+})/n(M^{3+})/n(\square)$ und $n(\text{O}^{2-})/n(\text{OH}^-)$ zeigt sich in der von *Schmidt-Beurmann* untersuchten Mischkristallreihe $\text{Fe}^{\text{III}}_{4-x}\text{Fe}^{\text{II}}_{3x}(\text{OH})_{3-x}\text{O}_{3x}(\text{PO}_4)_3$ [57,58] mit den Endgliedern $\beta\text{-Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ und $\text{Fe}_4(\text{OH})_3(\text{PO}_4)_3$. Auch ist die Substitution von O^{2-} und OH^- gegen H_2O innerhalb des Strukturtyps möglich, was in den Phasen $\square\text{V}^{\text{III}}(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\square_{0,385}\text{V}_{1,23}(\text{OH})_{0,69}(\text{H}_2\text{O})_{0,31}(\text{PO}_4) \cdot 0,33 \text{ H}_2\text{O}$ [59] verwirklicht ist. In $\square\text{V}^{\text{III}}(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind die Oktaederlücken abwechselnd besetzt und unbesetzt.

Neben der Substitution von O^{2-} gegen OH^- oder H_2O kann auch das Phosphation durch eine Hydrogenphosphateinheit ersetzt werden. Ein Beispiel hierfür ist die Verbindung $\square\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{HPO}_4)_2$ [60, 61]. Weitere Variabilität der Struktur wird erreicht durch Substitution der M^{2+} - und M^{3+} -Ionen durch Kationen in höheren Oxidationsstufen. Das von *Reinauer* und *Glaum* beschriebene Titan(IV)-oxidphosphat $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ enthält Ti^{4+} -Ionen, was zu unbesetzten Oktaederlücken in der Struktur führt [8]. In den schon von *Reinauer* beschriebenen Phasen $M^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ und $M^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Cr}, \text{Ti}$) „R-Phasen“ [9] zeigt sich zudem eine Steigerung der Variationsbreite durch Vervielfachung der Ausgangsformel zu $(\square, M)_{2n}\text{O}_n(\text{PO}_4)_n$. Hierdurch wird eine weiter vergrößerte Anzahl an Kombinationen von Lücken sowie von Kationen in unterschiedlichen Oxidationsstufen zum Ausgleich der negativen Ladungen von O^{2-} und PO_4^{3-} innerhalb des Strukturtyps ermöglicht. Tabelle 6.1 gibt einen Überblick über repräsentative Vertreter des Lazulit-Strukturtyps. Hierdurch wird der metrische Zusammenhang der einzelnen Vertreter direkt deutlich. Zusammenfassend sind folgende Aspekte maßgeblich für die enorme Vielfalt an Vertretern des Lazulit-Strukturtyps:

- a) Isomorpher Ersatz von Fe^{2+} und Fe^{3+} durch andere gleich geladene Kationen
- b) Substitution von O^{2-} gegen OH^- und H_2O
- c) Austausch von PO_4^{3-} gegen HPO_4^{2-}
- d) Heterovalente Substitution der zwei- und dreiwertigen Kationen
- e) Kationenfehlstellen (unbesetzte Oktaederlücken)

Tabelle 6.1 Beispiele für Vertreter des Lazulit-Strukturtyps. Z: Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle. RG: Raumgruppe.

Verbindung	Z	RG	Literatur
$\beta\text{-Fe}^{\text{II/III}}_2\text{O}(\text{PO}_4)$	4	$I4_1/amd$	[53, 12, 13]
$\text{V}^{\text{II/III}}_2\text{O}(\text{PO}_4)$	4	$I4_1/amd$	[51]
$\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}(\text{PO}_4)$	4	$I4_1/amd$	[13]
$\square\text{Ni}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$	2	$P2_1/c$	[14, diese Arbeit]
$\square_2\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$	24	$F2dd$	[9, diese Arbeit]
$\square_3\text{Ti}^{\text{IV}}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$	4	$P2_12_12_1$	[8]
$\square_{17}\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$	8	$F2dd$	[9, diese Arbeit]
$\square\text{V}^{\text{III}}(\text{PO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$	4	$C2/c$	[59]
$\square_{0.385}\text{V}_{1.23}(\text{OH})_{0.69}(\text{H}_2\text{O})_{0.31}(\text{PO}_4)\cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$	4	$I4_1/amd$	[59]
$\square\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2$	2	$P2_1/n$	[10, 55, 56]
$\square\text{Fe}^{\text{II}}\text{Al}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2$	2	$P2_1/n$	[10]
$\square\text{Mg}^{\text{II}}\text{Al}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2$	2	$P2_1/n$	[10]
$\square\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2$	2	$P2_1/n$	[54]
$\square\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{OH})_3(\text{PO}_4)_3$	4	$C2/c$	[62,63]
$\square_{2-x}\text{Fe}^{\text{III}}_{4-x}\text{Fe}^{\text{II}}_{3x}(\text{OH})_{3-x}\text{O}_{3x}(\text{PO}_4)_3$	2	$I4_1/amd$	[57, 58]
$\square\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{HPO}_4)_2$	2	$P2_1/c$	[60, 61]

Die enorme kristallchemische Variabilität des Lazulit-Strukturtyps, die sich auch durch das Auftreten niedersymmetrischer Varianten äußert, lässt eine Systematisierung sinnvoll erscheinen.

Durch Symmetriebetrachtungen auf der Basis von Gruppe-Untergruppe-Beziehungen kann gezeigt werden, dass sich alle Vertreter des Strukturtyps auch rein formal von der Struktur des $\beta\text{-Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ [12] ableiten lassen (Abbildung 6.2). Viele für diesen Strukturtyp beschriebene Effekte wie Zwillingsbildung, Fehlordnung und das Auftreten von Überstrukturen sollten durch gruppentheoretische Betrachtungen verständlich werden.

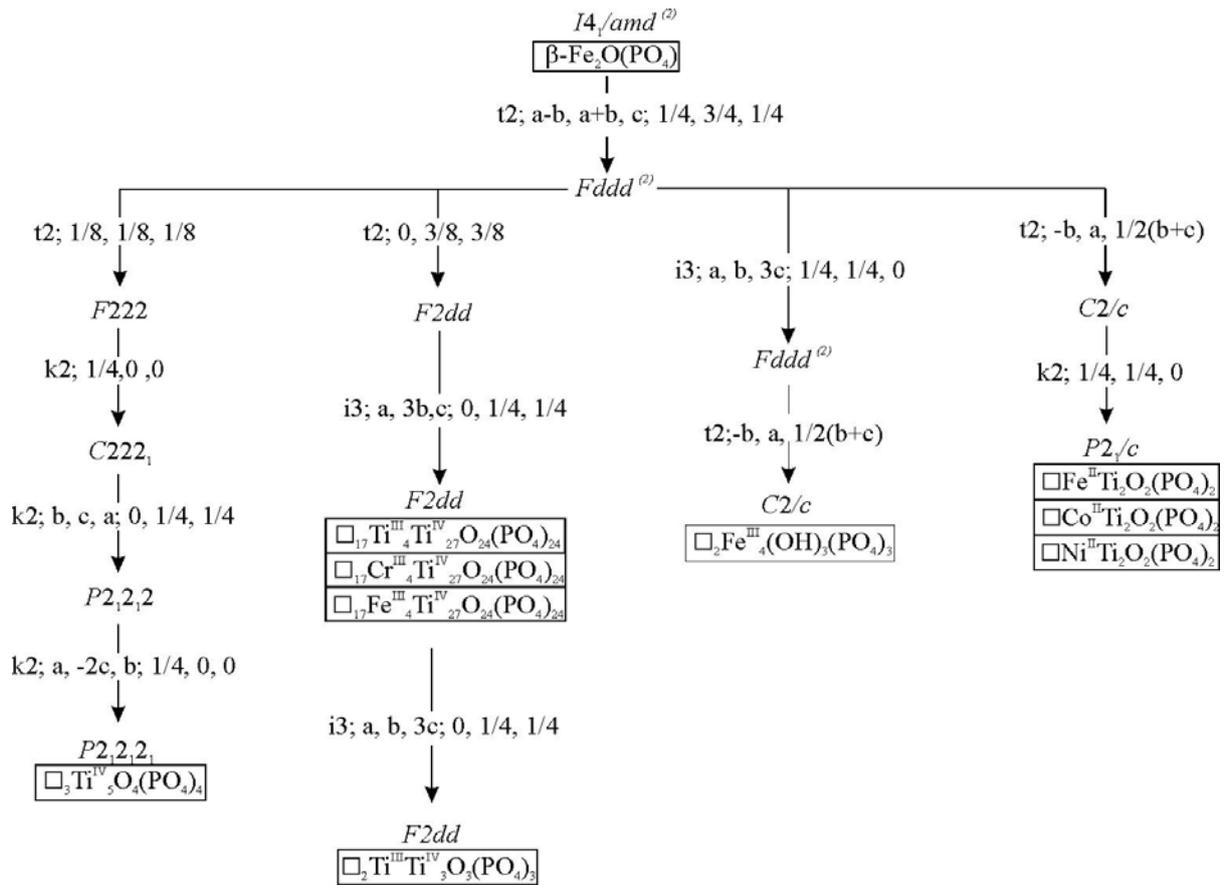


Abbildung 6.2 Symmetriestammbaum der Lazulit/Lipscombit-Strukturfamilie in der Darstellung nach Bärnighausen [18].

In Ergänzung zum Symmetriestammbaum sind in Tabelle 6.2 die aus gruppentheoretischen Ableitungen erhaltenen Gitterkonstanten den experimentell beobachteten Werten gegenübergestellt. Als Basis für die Berechnung der Gitterkonstanten dienten die des $\beta\text{-Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$. Für alle Raumgruppensymbole und deren unterschiedliche Translationen ist jeweils ein Beispiel angegeben.

Tabelle 6.2 Vergleich von beobachteten (exp.) Gitterkonstanten und Werten, die aus der Verwandtschaft zur Lipscombit/Lazulit-Struktur abgeleitet werden (theor.).

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonstanten (exp.)	Gitterkonstanten (theor.)
$\beta\text{-Fe}^{\text{II/III}}_2\text{O}(\text{PO}_4)$	<i>I4₁/amd</i>	$a = 5,34 \text{ \AA}$ $b = 12,46 \text{ \AA}$	
$\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$	<i>F2dd</i>	$a = 7,42 \text{ \AA}$ $b = 21,64 \text{ \AA}$ $c = 13,06 \text{ \AA}$	$a = 7,55 \text{ \AA}$ $b = 22,66 \text{ \AA}$ $c = 12,46 \text{ \AA}$
$\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$	<i>F2dd</i>	$a = 7,33 \text{ \AA}$ $b = 22,17 \text{ \AA}$ $c = 39,24 \text{ \AA}$	$a = 7,55 \text{ \AA}$ $b = 22,66 \text{ \AA}$ $c = 37,38 \text{ \AA}$
$\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$	<i>P2₁/c</i>	$a = 7,39 \text{ \AA}$ $b = 7,30 \text{ \AA}$ $c = 7,40 \text{ \AA}$ $\beta = 120,20^\circ$	$a = 7,55 \text{ \AA}$ $b = 7,55 \text{ \AA}$ $c = 7,29 \text{ \AA}$ $\beta = 121,22^\circ$
$\text{Ti}^{\text{IV}}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$	<i>P2₁2₁2₁</i>	$a = 7,46 \text{ \AA}$ $b = 14,42 \text{ \AA}$ $c = 12,84 \text{ \AA}$	$a = 7,55 \text{ \AA}$ $b = 15,10 \text{ \AA}$ $c = 12,46 \text{ \AA}$
$\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{OH})_3(\text{PO}_4)_3$	<i>C2/c</i>	$a = 7,39 \text{ \AA}$ $b = 7,44 \text{ \AA}$ $c = 19,62 \text{ \AA}$ $\beta = 102,36^\circ$	$a = 7,55 \text{ \AA}$ $b = 7,55 \text{ \AA}$ $c = 19,07 \text{ \AA}$ $\beta = 101,42^\circ$

7 **Synthese, Kristallisation und Charakterisierung von Oxidphosphaten $MTi_2O_2(PO_4)_2$ ($M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn$)**

7.1 **Einleitung**

Von Verbindungen der Zusammensetzung $MTi_2O_2(PO_4)_2$ war zu Beginn der Arbeiten an der vorliegenden Dissertation nur die Struktur der Nickelverbindung aus Pulverdaten in der Raumgruppe $P2_1/c$ verfeinert und publiziert worden [14]. In eigenen Arbeiten konnte darüber hinaus gezeigt werden, dass auch $CoTi_2O_2(PO_4)_2$ und $FeTi_2O_2(PO_4)_2$ durch Festkörperreaktionen in mikrokristalliner Form zugänglich sind [15]. In der neueren Literatur finden sich darüber hinaus Angaben zur Kristallstrukturverfeinerung von $FeTi_2O_2(PO_4)_2$ aus Pulverdaten [64] sowie zu den Einkristallstrukturanalysen zweier Modifikationen von $CuTi_2O_2(PO_4)_2$ [65,66]. Die Oxidphosphate besitzen interessante Farben. So zeigen Proben von $FeTi_2O_2(PO_4)_2$ je nach Synthesebedingungen einen grauen oder tief roten Farbton, $CoTi_2O_2(PO_4)_2$ ist rot-violett und $NiTi_2O_2(PO_4)_2$ hellgrün. Die Farben bereits bekannter wasserfreier Nickel(II)-phosphate liegen dagegen im gelb-roten Bereich. Als Beispiele seien $Ni_2P_4O_{12}$ (gelb), NiP_4O_{11} (gelb), $CaNi_3(P_2O_7)_2$ (blassgelb), $BaNi_3(P_2O_7)$ (orange) und $SrNi(P_2O_7)$ (rot) genannt [67,68]. Auch die Farben bekannter Cobalt(II)-phosphate unterscheiden sich von jener des Cobalt(II)-oxidphosphats. So ist $Co_2P_4O_{12}$ violett, $Co_3(PO_4)_2$ und $\alpha-Co_2P_2O_7$ zeigen einen blau-violetten Farbton [69]. Systematische Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen Farbe und Kristallstruktur der Oxidphosphate wurden bislang nicht durchgeführt und stellen einen wesentlichen Aspekt der vorliegenden Arbeit dar. In der vorangegangenen Staatsexamensarbeit [15] konnte gezeigt werden, dass über chemische Transportreaktionen die Verbindungen $NiTi_2O_2(PO_4)_2$ und $CoTi_2O_2(PO_4)_2$ in Form wohl ausgebildeter Kristalle zugänglich sind. Es konnten jedoch bis zu Beginn der vorliegenden Arbeit keine Kristalle mit ausreichender Qualität für Einkristallstrukturanalysen und UV/vis/NIR-spektroskopische Untersuchungen erhalten werden. Die Abscheidung von Kristallen des Eisen(II)-titan(IV)-oxidphosphats aus der Gasphase wurde bislang nicht beobachtet. Die Optimierung des chemischen Transports für die Synthese von Kristallen für Einkristallstrukturbestimmungen stellt eine weitere wesentliche Zielsetzung dar. Auf Basis der Einkristallstrukturanalysen der Oxidphosphate $MTi_2O_2(PO_4)_2$ sollen die schon in der Literatur beschriebenen, systematisch auftretenden Probleme wie Fehlordnung und Zwillingsbildung innerhalb des Lazulit-Strukturtyps analysiert und verstanden sowie die

Strukturdaten aus Pulververfeinerungen überprüft werden. Die Synthese weiterer Vertreter des Lazulit-Strukturtyps der Zusammensetzung $MTi_2O_2(PO_4)_2$ sowie deren Charakterisierung stellt eine zusätzliche Motivation dar.

7.2 Synthese mikrokristalliner Pulver

Für die Versuche zur Synthese der Verbindungen $MTi_2O_2(PO_4)_2$ ($M^{II} = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$) wurden gemäß Gleichung 7.1 äquimolare Mengen an $M^{II}O$, TiP_2O_7 und TiO_2 eingesetzt.



Mikrokristalline Proben der Verbindungen $M^{II}Ti_2O_2(PO_4)_2$ ($M^{II} = Co, Ni, Zn$) konnten so durch isothermes Tempern ($1000^\circ C$, 3 Tage) phasenrein erhalten werden. Pulver von $CoTi_2O_2(PO_4)_2$ waren rot-violett, die von $NiTi_2O_2(PO_4)_2$ hellgrün und solche von $ZnTi_2O_2(PO_4)_2$ weiß. $CuTi_2O_2(PO_4)_2$ wurde dagegen nur in untergeordneten Mengen neben $Cu^I Ti_2(PO_4)_3$ und $Cu^{II} Ti_4(PO_4)_6$ erhalten. „ $MnTi_2O_2(PO_4)_2$ “ wurde nicht beobachtet. In den Experimenten zur Synthese dieser Verbindung fiel jedes Mal $MnTi_4(PO_4)_6$ (NASICON-Strukturtyp) als farbloses Pulver an (vgl. Abschnitt 9). Weitere Phasen konnten in Guinieraufnahmen nicht nachgewiesen werden.

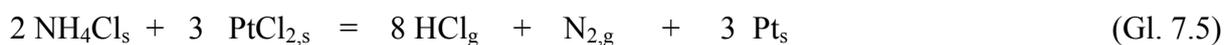
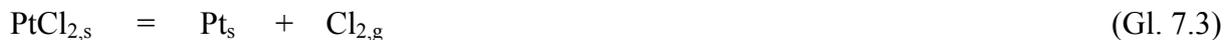
Zur Synthese von $FeTi_2O_2(PO_4)_2$ wurden gemäß Gleichung 7.2 Fe_2O_3 und Fe neben TiP_2O_7 und TiO_2 eingesetzt. Das Fe_2O_3 wurde zu diesem Zweck vor Durchführung des Versuchs bei $1000^\circ C$ für 72 h an Luft geglüht. „ FeO “ wurde auf Grund seiner Phasenbreite nicht als Edukt eingesetzt. Die Ausgangssubstanzen wurden fein verrieben und anschließend mit 20 mg Iod als Mineralisator in eine Kieselglasampulle eingeschmolzen, um eine Oxidation durch Luftsauerstoff zu vermeiden. Die Ampulle wurde dann für sieben Tage auf $1000^\circ C$ erhitzt. Es entstand ein rotes Pulver von $FeTi_2O_2(PO_4)_2$, das noch Verunreinigungen von $FeTi_4(PO_4)_6$ und $Fe_2P_2O_7$ enthielt. Das Auftreten dieser Phasen wurde in mehreren isothermen Temperexperimenten beobachtet.



7.3 Chemische Transportexperimente

Die Reinigung und Kristallisation der Oxidphosphate $MTi_2O_2(PO_4)_2$ ($M = Ni, Co, Fe, Cu, Zn$) erfolgte durch chemischen Transport im Temperaturgefälle $T_2 \rightarrow T_1$ ($T_2 > T_1$). Vor den eigentlichen Experimenten wurde jeweils ein 24-stündiger Reinigungstransport von $900 \rightarrow 1000$ °C durchgeführt, um Verunreinigungen und unerwünschte Kristallisationskeime aus der Senkenseite zu entfernen. Bereits vor dem Trocknen und Evakuieren der Transportampullen wurden diese mit den Edukten befüllt, um zu verhindern, dass in den Edukten enthaltene Feuchtigkeit den Transport behindert. Als Transportmittel wurden eingesetzt [70, 71]:

- Chlor aus der thermischen *in situ* Zersetzung von $PtCl_2$ (vgl. Gl. 7.3)
- Iod
- HCl ($+ H_2$) aus der thermischen *in situ* Zersetzung von NH_4Cl (vgl. Gl. 7.4)
- HCl aus der gemeinsamen thermischen *in situ* Zersetzung von $PtCl_2$ und NH_4Cl (vgl. Gl. 7.5)
- $Cl_2 + PCl_3$ ($+ TiCl_4$) aus der *in situ* Umsetzung von $PtCl_2$ mit TiP (vgl. Gl. 7.6)
- $I_2 + PI_3$ ($+ TiI_4$) aus der *in situ* Umsetzung von I_2 mit TiP (vgl. Gl. 7.7)



Für die Transportexperimente aller Oxidphosphate wurden sowohl die Edukte gemäß Gleichungen 7.1 und 7.2 sowie auch bereits synthetisiertes Oxidphosphat als Ausgangsbodenkörper eingesetzt. Es zeigten sich dabei keine Unterschiede im Transportverhalten.

Zur Kristallisation von $NiTi_2O_2(PO_4)_2$ wurden analog zur Synthese der pulverförmigen Proben äquimolare Mengen der Ausgangsverbindungen eingesetzt (vgl. Tabelle 7.1). Wie bereits in [15] beschrieben, gelingt die Synthese pulverförmiger Proben von $NiTi_2O_2(PO_4)_2$ problemlos. In allen beschriebenen Experimenten wurde auf der Quellenseite $NiTi_2O_2(PO_4)_2$ als grünes Pulver erhalten. Zum Teil ließ sich in den Pulvern noch TiP_2O_7 nachweisen, was auf eine noch nicht abgeschlossene Umsetzung oder geringfügige Einwaagefehler zurückzuführen ist. In der vorangegangenen Staatsexamensarbeit [15] wurde bereits

festgestellt, dass zur Kristallzuchung des Nickel(II)-oxidphosphats Transportexperimente unter Zusatz von $PtCl_2$ und TiP am besten geeignet sind. Aus diesem Grunde wurde ein besonderes Augenmerk auf die Variation der Verhältnisse $n(PtCl_2):n(TiP)$, der Temperatur und der Transportdauer gelegt. Dabei wurde $PtCl_2$ gegenüber TiP im Überschuss zugegeben, so dass als Transportmittel neben $TiCl_4$ und PCl_3 auch Cl_2 vorlag. So gelang es, optimierte Bedingungen für Experimente mit vergleichsweise hohen Transportraten, wie auch Transportbedingungen für die Abscheidung von Einkristallen für röntgenographische und spektroskopische Untersuchungen zu finden. In dem Experiment wurde die Abscheidung grüner Kristalle unterschiedlicher Größe auf der Senkenseite beobachtet, die einen unregelmäßig isometrischen Habitus aufwiesen. Bei Zusatz von 100 mg $PtCl_2$ und 2,5 mg TiP konnten im Temperaturgefälle $1020 \rightarrow 920 \text{ }^\circ\text{C}$ (1 Tag) und anschließend $1000 \rightarrow 900 \text{ }^\circ\text{C}$ (3 Tage) neben großen, verwachsenen Kristallen auch kleinere Individuen erhalten werden, die für röntgenographische Untersuchungen brauchbar waren (Abbildung 7.1). In Experimenten unter anderen Bedingungen wurden nur stark verwachsene Kristalle abgeschieden. Besonders hohe Transportraten ($\approx 2 \text{ mg/Tag}$) wurden bei Zusatz von 100 mg $PtCl_2$ und 2,5 TiP im Temperaturgradienten $1060 \rightarrow 960 \text{ }^\circ\text{C}$ erzielt.



Abbildung 7.1 Kristalle von $NiTi_2O_2(PO_4)_2$ aus einem Transportexperiment unter Zusatz von $PtCl_2$ und TiP.

Tabelle 7.1 Chemischer Transport von $NiTi_2O_2(PO_4)_2$. Einwaage in allen Experimenten: TiP_2O_7 (235,7 mg, 1,0617 mmol), TiO_2 (84,4 mg, 1,0617 mmol) und NiO (79,3 mg, 1,0617 mmol). TM: Transportmittel, $T_2 \rightarrow T_1$: Temperaturgradient. Ausbeute auf der Senkenseite: (+) einige mg, (~) einige Kristalle, (-) einzelne, wenige Kristalle. QBK: Quellenbodenkörper, SBK: Senkenbodenkörper.

TM / mg	$T_2 \rightarrow T_1$ / °C	t / d	QBK (nach Guinieraufnahmen)	SBK	
PtCl ₂	30	1000 → 900	7	$NiTi_2O_2(PO_4)_2$	kein Transport
PtCl ₂	50	1000 → 900	9	$NiTi_2O_2(PO_4)_2$	kein Transport
PtCl ₂ NH ₄ Cl	50 5	1000 → 900	7	$NiTi_2O_2(PO_4)_2$	kein Transport
NH ₄ Cl	15	1000 → 900	7	$NiTi_2O_2(PO_4)_2$	$Ti_4P_6Si_2O_{25}$ (~) $NiTi_2O_2(PO_4)_2$ (-)
I ₂ TiP	95 5	1000 → 900	7	$NiTi_2O_2(PO_4)_2$	kein Transport
PtCl ₂ TiP	100 1,5	1000 → 900	7	$NiTi_2O_2(PO_4)_2$	$NiTi_2O_2(PO_4)_2$ (-)
PtCl ₂ TiP	100 2,5	1000 → 900	7	$NiTi_2O_2(PO_4)_2$	$NiTi_2O_2(PO_4)_2$ (-)
PtCl ₂ TiP	100 2,5	1060 → 960	14	$NiTi_2O_2(PO_4)_2$	$NiTi_2O_2(PO_4)_2$ (+) ^{a)}
PtCl ₂ TiP	100 2,5	1060 → 960	4	$NiTi_2O_2(PO_4)_2$	$NiTi_2O_2(PO_4)_2$ (-)
PtCl ₂ TiP	100 2,5	1020 → 920 1000 → 900	1 3	$NiTi_2O_2(PO_4)_2$	$NiTi_2O_2(PO_4)_2$ ^{b)}
PtCl ₂ TiP	100 5	1000 → 900	7	$NiTi_2O_2(PO_4)_2$ α -SiO ₂	$NiTi_2O_2(PO_4)_2$ (+)

^{a)} Beste Transportrate mit etwa 2mg/Tag erzielt.

^{b)} Kristalle zur Messung am κ -CCD und zur Aufnahme der UV/vis-Spektren erhalten

Bei allen Experimenten unter Zusatz von PtCl₂ und TiP wurde in unterschiedlich starkem Ausmaß Ampullenangriff festgestellt. In einigen Experimenten trat so als Nebenphase SiO₂ (Cristobalit) auf. Die Abscheidung des Nickel(II)-titan(IV)-oxidphosphats auf der Senkenseite gelingt auch unter Zusatz von 15 mg NH₄Cl im Temperaturgefälle 1000 → 900 °C. Die so erhaltenen Kristalle waren stark verwachsen. Unter diesen reduzierenden Transportbedingungen kommt es darüber hinaus zur Abscheidung von $Ti_4P_6Si_2O_{25}$ (vgl.

Abschnitt 10) im Senkenraum. Dies steht im Einklang mit Beobachtungen aus weiteren Experimenten, in denen unter reduzierenden Bedingungen das Titan(III)-silicophosphat auf der Senkenseite kristallisiert wurde (vgl. Abschnitte 9 und 10). Weder auf der Quellen- noch der Senkenseite wurde das Auftreten weiterer Nebenphasen beobachtet. Im Einklang mit Überlegungen in [1, 45] lässt sich als mögliche Transportreaktion für den Transport von $NiTi_2O_2(PO_4)_2$ unter Verwendung von $PtCl_2$ und TiP Gleichung 7.8 formulieren.



Bedingt durch die stark halogenierende Wirkung von PCl_3/Cl_2 -Gemischen mit größeren Mengen an TiP kommt es darüber hinaus zur Korrosion der Glaswand und somit zur Abscheidung von SiO_2 im Quellenbodenkörper.

In allen Experimenten zum chemischen Transport von $CoTi_2O_2(PO_4)_2$ fiel diese Verbindung als violette Pulver an. Die Abscheidung von Kristallen des Cobalt(II)-titan(IV)-oxidphosphats im Senkenraum wurde unter Zusatz von chlorhaltigen Transportmitteln erzielt (Tabelle 7.2). Als besonders günstig für die Abscheidung gut ausgebildeter Kristalle mit ausreichender Qualität für Einkristalluntersuchungen stellten sich chemische Transportexperimente im Temperaturgradienten $1040 \rightarrow 940$ °C unter Zusatz von 105 mg $PtCl_2$ und einem Überschuss von etwa 5 mg TiO_2 heraus (Abbildung 7.2). Unter diesen Transportbedingungen wurden darüber hinaus die besten Transportraten (ca. 1 mg/Tag) erzielt.

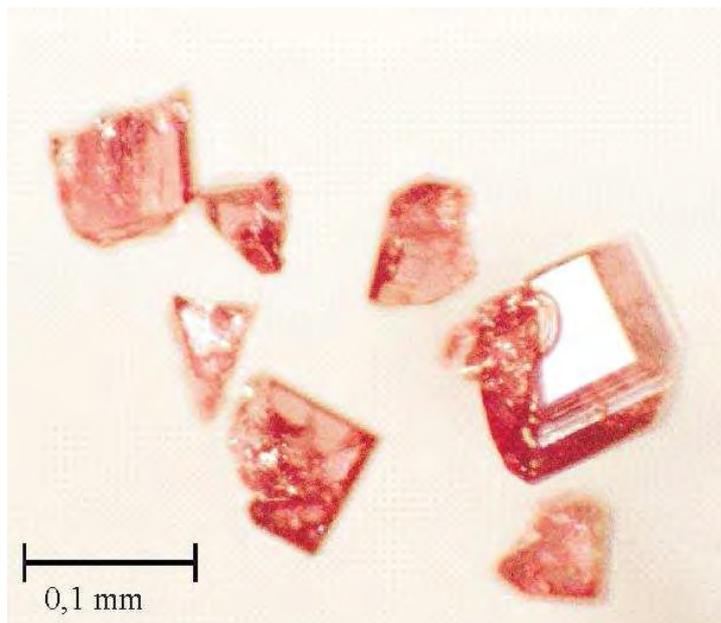


Abbildung 7.2 Kristalle von $CoTi_2O_2(PO_4)_2$ aus einem Transportexperiment unter Zusatz von $PtCl_2$.

Neben $CoTi_2O_2(PO_4)_2$ trat unter diesen Bedingungen noch $CoTi_4(PO_4)_6$ (NASICON-Struktur) [72, 73, 74] als Nebenphase in geringer Menge auf der Senkenseite auf. In ähnlichen Experimenten ohne Überschuss von TiO_2 wurde die Abscheidung von $\alpha-Co_2P_2O_7$ [75] als weitere Phase neben $CoTi_2O_2(PO_4)_2$ und $CoTi_4(PO_4)_6$ im Senkenraum beobachtet. Das Oxidphosphat trat unter diesen Bedingungen nur als Nebenphase in untergeordneten Mengen auf. Während Kristalle von Cobalt(II)-diphosphat eine sehr intensive dunkelrote Farbe aufweisen, lassen sich die Verbindungen $CoTi_2O_2(PO_4)_2$ und $CoTi_4(PO_4)_6$ visuell nur schwer auseinander halten. Die Farbe des Oxidphosphats geht ins Rötliche während die NASICON-Verbindung blassrosa Kristalle ausbildet. Die Kristalle von $CoTi_4(PO_4)_6$ zeigten einen stark ausgeprägten plättchenförmigen Habitus nach (0 0 1). Auf den Kristallflächen waren häufig Wachstumsspiralen zu erkennen. Bei Verwendung chlorhaltiger Transportmittel wurde beim Öffnen der Ampullen weißer Rauch aus der Hydrolyse von $TiCl_4$ und P_4O_{10} beobachtet.

Als dominierende Transportgleichung lässt sich Gleichung 7.9 formulieren.



Die Abscheidung von $\alpha-Co_2P_2O_7$ und $CoTi_4(PO_4)_6$ im Senkenraum zeigt die inkongruente Löslichkeit von $CoTi_2O_2(PO_4)_2$ mit einer Anreicherung von Titan in der Gasphase (Gl. 7.10).



Die Abscheidung von $\alpha-Co_2P_2O_7$ steht im Einklang mit dessen in [76] beschriebener guten Kristallisation aus der Gasphase unter Verwendung von Chlor als Transportmittel.

Die Phasen $\alpha-Co_2P_2O_7$, $CoTi_2O_2(PO_4)_2$ und $CoTi_4(PO_4)_6$ liegen unter den experimentellen Bedingungen im Gleichgewicht nebeneinander vor (Abbildung 7.3). Durch die Reaktion mit Chlor unter Bildung des in der Gasphase gut löslichen $TiCl_4$ verliert der Bodenkörper an TiO_2 (Pfeil a in Abbildung 7.3). Es kommt zur Bildung von $\alpha-Co_2P_2O_7$ und $CoTi_4(PO_4)_6$ neben $CoTi_2O_2(PO_4)_2$. Der Überschuss an TiO_2 (Pfeil b in Abbildung 7.3) kompensiert diesen Effekt, wodurch die Bildung der unerwünschten Nebenphasen weitgehend unterdrückt werden konnte. Der zur Vermeidung von $Co_2P_2O_7$ notwendige Überschuss an TiO_2 hängt von der Transportmittelmenge und dem Ampullenvolumen ab, jedoch nicht von der Menge der festen Reaktionspartner.

- A $Co_2P_4O_{12}$ [77]
- B $Co_2P_2O_7$ [75, 76]
- C $Co_3(PO_4)_2$ [78]
- D TiP_2O_7 [47]
- E $Ti_5O_4(PO_4)_4$ [8, 9]
- F $CoTi_4(PO_4)_6$ [72, 73, 74]
- G $CoTi_2O_2(PO_4)_2$
- H Co_2TiO_4 [79]
- I $CoTiO_3$ [80]
- J $CoTi_2O_5$ [81]

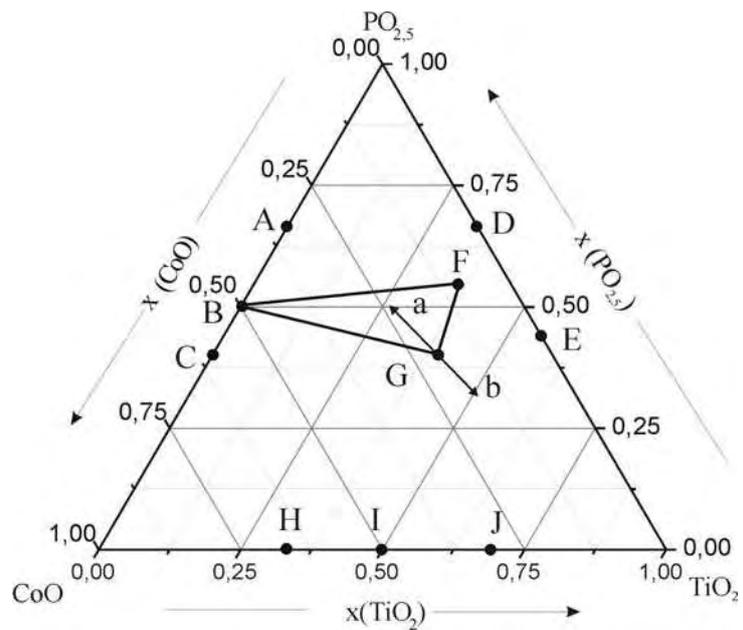


Abbildung 7.3 Gleichgewichtsdreieck $Co_2P_2O_7 / CoTi_2O_2(PO_4)_2 / CoTi_4(PO_4)_6$ im Dreistoffsystem $CoO / TiO_2 / PO_{2,5}$ ($T \approx 950 \text{ }^\circ\text{C}$).

Tabelle 7.2 Chemischer Transport von $CoTi_2O_2(PO_4)_2$. Einwaage in allen Experimenten: TiP_2O_7 (235,6 mg, 1,0619 mmol), TiO_2 (84,4 mg, 1,0617 mmol) und CoO (79,6 mg, 1,0619 mmol). TM: Transportmittel, $T_2 \rightarrow T_1$: Temperaturgradient. Ausbeute auf der Senkenseite: (+) einige mg, (~) einige Kristalle, (-) einzelne, wenige Kristalle. QBK: Quellenbodenkörper, SBK: Senkenbodenkörper.

TM / mg	$T_2 \rightarrow T_1$ / °C	t / d	QBK (nach Guinieraufnahmen)	SBK	
PtCl ₂	55	1000 → 900	7	$CoTi_2O_2(PO_4)_2$	kein Transport
PtCl ₂	55	1060 → 960	10	$CoTi_2O_2(PO_4)_2$	$CoTi_2O_2(PO_4)_2$ (-) $CoTi_4(PO_4)_6$ (+) $\alpha-Co_2P_2O_7$ (+)
PtCl ₂	105	1040 → 940	7	$CoTi_2O_2(PO_4)_2$	$CoTi_2O_2(PO_4)_2$ (+) ^{a), b)} $CoTi_4(PO_4)_6$ (-)
PtCl ₂	100	1040 → 940	7	$CoTi_2O_2(PO_4)_2$	$CoTi_4(PO_4)_6$ (+) $\alpha-Co_2P_2O_7$ (+)
PtCl ₂ NH ₄ Cl	50 5	1000 → 900	7	$CoTi_2O_2(PO_4)_2$	$CoTi_2O_2(PO_4)_2$ (-) $CoTi_4(PO_4)_6$ (+) $\alpha-Co_2P_2O_7$ (~)
PtCl ₂ NH ₄ Cl	100 5	1000 → 900	14	$CoTi_2O_2(PO_4)_2$ $CoTi_4(PO_4)_6$	$CoTi_4(PO_4)_6$ (+) $\alpha-Co_2P_2O_7$ (~)
NH ₄ Cl	15	1000 → 900	14	$CoTi_2O_2(PO_4)_2$ $CoTi_4(PO_4)_6$	$CoTi_4(PO_4)_6$ (+) $\alpha-Co_2P_2O_7$ (-)
I ₂ TiP	95 5	1000 → 900	7	$CoTi_2O_2(PO_4)_2$ $CoTi_4(PO_4)_6$	$CoTi_4(PO_4)_6$ (+) $\alpha-Co_2P_2O_7$ (~)
I ₂ TiP	100 1,5	1000 → 900	7	$CoTi_2O_2(PO_4)_2$ $CoTi_4(PO_4)_6$	$CoTi_4(PO_4)_6$ (+) $\alpha-Co_2P_2O_7$ (~)
PtCl ₂ TiP	100 1,5	1000 → 900	7	$CoTi_2O_2(PO_4)_2$ $CoTi_4(PO_4)_6$ $\alpha-SiO_2$	$CoTi_2O_2(PO_4)_2$ (~)

^{a)} Kristalle zur Messung am κ -CCD und zur Aufnahme der UV/vis-Spektren erhalten

^{b)} Ein Überschuss von TiO_2 (ca. 5 mg) wurde dem Ansatz zugegeben.

Bei der Durchführung der Transportexperimente zur Kristallisation von $FeTi_2O_2(PO_4)_2$ wurde unter nur sehr schwach oxidierenden Bedingungen gearbeitet, um die Oxidation des Eisen(II) zu verhindern. Die Verwendung von NH_4Cl , I_2/TiP , $PtCl_2/NH_4Cl$ und $PtCl_2/TiP$ als Transportzusatz wurde überprüft (Tabelle 7.3). NH_4Cl wurde gegenüber $PtCl_2$ im Überschuss zugegeben.

Tabelle 7.3 Chemischer Transport von $FeTi_2O_2(PO_4)_2$. Einwaage in allen Experimenten: TiP_2O_7 (237,34 mg, 1,07 mmol), TiO_2 (85,45 mg, 1,07 mmol), Fe (19,92 mg, 0,36 mmol) und Fe_2O_3 (56,96 mg, 0,36 mmol). TM: Transportmittel, $T_2 \rightarrow T_1$: Temperaturgradient. Ausbeute auf der Senkenseite: (+) einige mg, (~) einige Kristalle, (-) einzelne, wenige Kristalle. QBK: Quellenbodenkörper, SBK: Senkenbodenkörper.

TM / mg	$T_2 \rightarrow T_1$ / °C	t / d	QBK (nach Guinieraufnahme)	SBK
NH_4Cl 30	1000 → 900	7	unbekannte Phase mit struktureller Verwandtschaft zu $FeTi_2O_2(PO_4)_2$	$FeTi_4(PO_4)_6$ (-) ^{a)} $Fe_2P_2O_7$ (~)
$PtCl_2$ 50 NH_4Cl 15	1000 → 900	7	$FeTi_2O_2(PO_4)_2$ $FeTi_4(PO_4)_6$	$FeTi_4(PO_4)_6$ (-) $Fe_2P_2O_7$ (-)
$PtCl_2$ 100 TiP 2,5	1000 → 900	14	unbekannte Phase mit struktureller Verwandtschaft zu $FeTi_2O_2(PO_4)_2$	$FeTi_2O_2(PO_4)_2$ ^{a) b) c)} α - SiO_2
I_2 95 TiP 0,5	1000 → 900	7	$FeTi_2O_2(PO_4)_2$ $FeTi_2O_2(PO_4)_2$ $Fe_2P_2O_7$	kein Transport
I_2 15	1000 → 900	7	$FeTi_2O_2(PO_4)_2$ $FeTi_4(PO_4)_6$ $Fe_2P_2O_7$	kein Transport

^{a)} Mittels EDX nachgewiesen (vgl. Tabelle 7.4)

^{b)} Kristalle zur Messung am κ -CCD und zur Aufnahme der UV/vis-Spektren erhalten.

^{c)} Ein Überschuss von TiO_2 (ca. 5 mg) wurde dem Ansatz zugegeben.

Bei den Experimenten zur Synthese und Kristallisation von $FeTi_2O_2(PO_4)_2$ wurde das Oxidphosphat in mikrokristalliner Form erhalten. Die Pulver waren je nach Synthesebedingungen grau-schwarz (reduzierende Bedingungen) oder tief rot (leicht oxidierende Bedingungen). Das Eisen(II)-titan(IV)-oxidphosphat wurde dabei immer als Hauptphase neben $Fe_2P_2O_7$ und $FeTi_4(PO_4)_6$ mit NASICON-Struktur beobachtet. Gut ausgebildete, tief rote Kristalle (Abbildung 7.4) von $FeTi_2O_2(PO_4)_2$ waren durch chemische

Transportexperimente unter Zusatz von 100 mg $PtCl_2$ und 2,5 mg TiP im Temperaturgefälle $1000 \rightarrow 900 \text{ }^\circ\text{C}$ zugänglich. Wie schon beim Cobalt(II)-titan(IV)-oxidphosphat wurde dazu ein Überschuss von TiO_2 bezogen auf Gleichung 7.2 eingesetzt. Die Transportrate war sehr gering, so konnten nach 14 tägigem Transport nur einzelne Kristalle erhalten werden. Die Zusammensetzung der Kristalle wurde mittels EDX überprüft. Es zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung mit der erwarteten Zusammensetzung für $FeTi_2O_2(PO_4)_2$ (Tabelle 7.4).

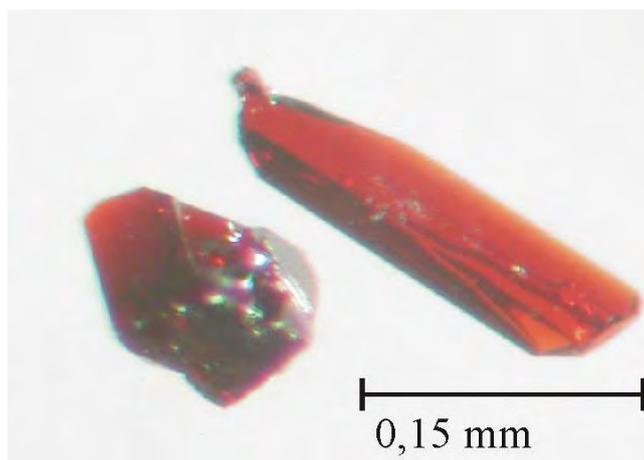


Abbildung 7.4 Kristalle von $FeTi_2O_2(PO_4)_2$ aus einem Transportexperiment unter Zusatz von $PtCl_2$ und TiP.

Daneben wurde im Senkenraum auch $\alpha\text{-SiO}_2$ abgeschieden. In chemischen Transportexperimenten unter reduzierenden Bedingungen (Zusatz von NH_4Cl oder Gemengen $NH_4Cl/PtCl_2$) bei Einwaage gemäß Gleichung 7.2 wurden farblose Kristalle von $Fe_2P_2O_7$ sowie grau-schwarze Kristalle von $FeTi_4(PO_4)_6$ im Senkenraum abgeschieden. Die Zusammensetzung dieser grau-schwarzen Kristalle wurde zusätzlich zu einer Guinieraufnahme mittels EDX bestimmt (Tabelle 7.4).

Tabelle 7.4 Ergebnis der EDX von Kristallen aus den SBK der Versuche 1 und 3 sowie die idealen Zusammensetzungen für „ $FeTi_4(PO_4)_6$ “ und „ $FeTi_2O_2(PO_4)_2$ “.

	Fe [at %]	Ti [at %]	P [at %]
grauer Kristall SBK Versuch 1	7,31	32,39	57,23
ideale Zusammensetzung für $FeTi_4(PO_4)_6$	9,10	36,36	54,54
roter Kristall SBK Versuch 3	18,70	38,01	43,26
ideale Zusammensetzung für $FeTi_2O_2(PO_4)_2$	20	40	40

Das Oxidphosphat konnte bei Einwaage des idealen Mischungsverhältnisses nach Gleichung 7.2 nicht kristallisiert werden. Bemerkenswert ist, dass in zwei Transportexperimenten, in denen eine Abscheidung von Eisen-titan-phosphaten im Senkenraum beobachtet wurde, eine unbekannte Phase im Quellbodenkörper nachgewiesen werden konnte. Die Phosphate $FeTi_2O_2(PO_4)_2$, $FeTi_4(PO_4)_6$ und $Fe_2P_2O_7$ wurden dagegen nicht mehr beobachtet. Die vorhandene Ähnlichkeit zu den Beugungsmustern der Lazulit/Lipscombit-Strukturfamilie (Abbildung 7.5) legt allerdings die Vermutung nahe, dass hier ein weiterer, neuer Vertreter dieser Familie mit einem von 1:2 abweichenden Verhältnis $n(Fe):n(Ti)$ gefunden wurde. Diese Phase konnte allerdings nicht näher charakterisiert werden. Die Ergebnisse zum chemischen Transport von $FeTi_2O_2(PO_4)_2$ weisen deutliche Analogien zu jenen des Cobalt(II)-titan(IV)-oxidphosphats auf. Auch hier kommt es offenbar zur Anreicherung von $TiCl_4$ in der Gasphase und damit verbunden zur Bildung der Nachbarphasen $Fe_2P_2O_7$ und $FeTi_4(PO_4)_6$. Durch Zugabe eines Überschusses an TiO_2 konnte auch die einphasige Kristallisation von $FeTi_2O_2(PO_4)_2$ erreicht werden. Dabei werden durch die Zugabe von $PtCl_2$ und wenig TiP günstige Transportbedingungen (geringer Sauerstoff Partialdruck) geschaffen und darüber hinaus die Oxidation von Eisen(II) nach Eisen(III) verhindert (Gleichung 7.11).



Die schwarz-graue Farbe des Quellenbodenkörpers sowie der Kristalle von $FeTi_4(PO_4)_6$ unter reduzierenden Bedingungen deutet darauf hin, dass das Ti^{4+} zu Ti^{3+} reduziert wurde, was zu Inter-Valence-Charge-Transfer Übergängen führen sollte.

Bemerkenswerter Weise wurde in keinem Transportexperiment, das auf die Kristallisation von $NiTi_2O_2(PO_4)_2$ abzielte, $Ni_2P_2O_7$ oder ein anderes Nickel(II)-phosphat auf der Senkenseite abgeschieden. Die im Vergleich zu den Experimenten zur Kristallisation von $FeTi_2O_2(PO_4)_2$ und $CoTi_2O_2(PO_4)_2$ deutlich unterschiedlichen Ergebnisse beruhen offenbar darauf, dass die Verbindung „ $NiTi_4(PO_4)_6$ “ im Gegensatz zu $CoTi_4(PO_4)_6$ und $FeTi_4(PO_4)_6$ nicht existiert (vgl. Abschnitt 9). Experimente zur gezielten Synthese von dieser Verbindung waren nicht erfolgreich.. Daher müsste die Bildung von $Ni_2P_2O_7$ aus $NiTi_2O_2(PO_4)_2$ auch durch das Auftreten von TiO_2 begleitet sein (Abbildung 7.3), was thermodynamisch zu ungünstig ist.

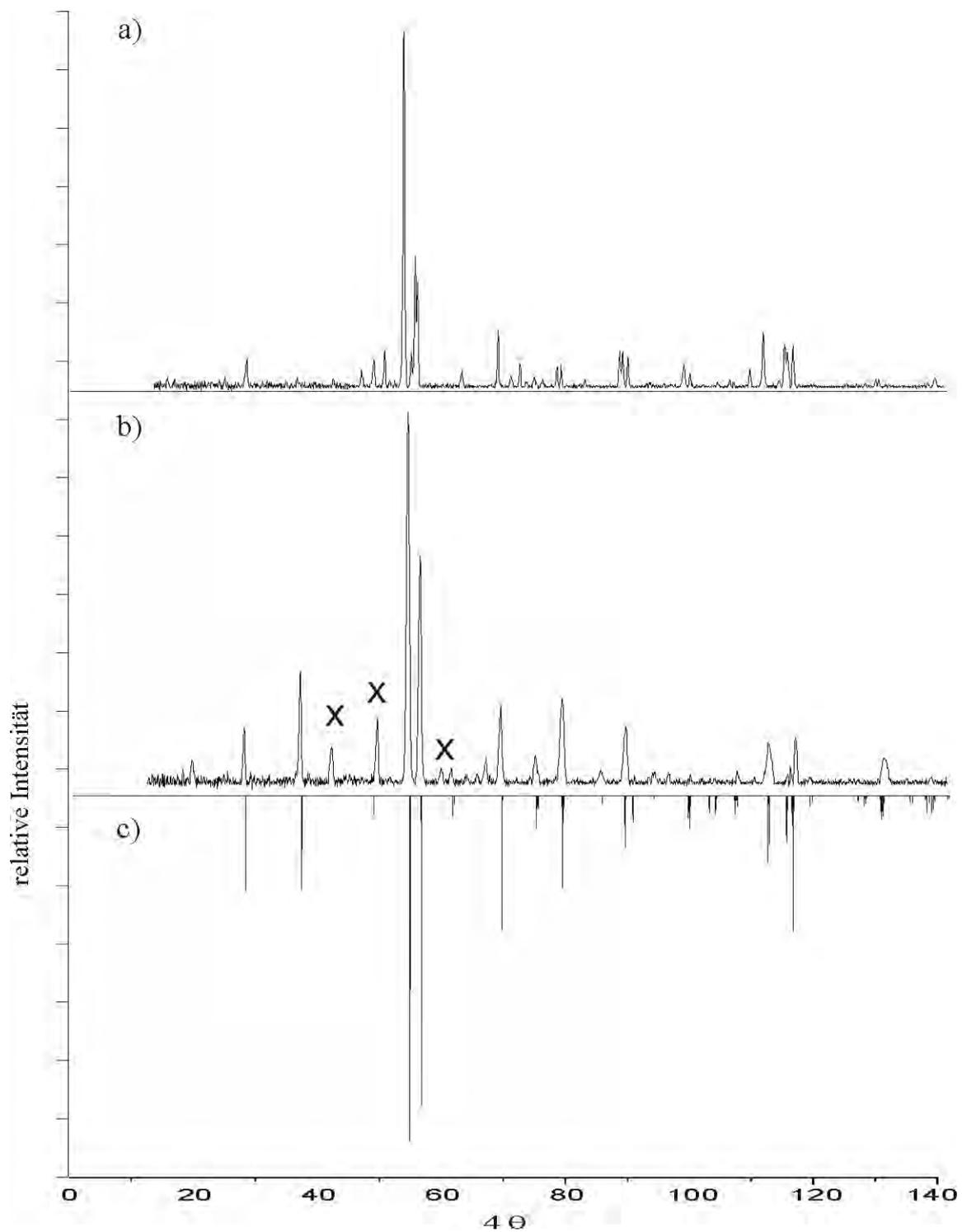


Abbildung 7.5 a) Guinieraufnahme des Quellenbodenkörpers aus Versuch 3 (Tabelle 7.3) b) Guinieraufnahme des Quellenbodenkörpers aus Versuch 2 (Tabelle 7.3) c) Simuliertes Diffraktogramm von $FeTi_2O_2(PO_4)_2$ X : $FeTi_4(PO_4)_6$.

Bei den Transportexperimenten zur Kristallisation von $ZnTi_2O_2(PO_4)_2$ wurden 231,60 mg (1,044 mmol) TiP_2O_7 , 83,40 mg (1,044 mmol) TiO_2 und 84,97 mg (1,044 mmol) ZnO als Ausgangsbodenkörper eingesetzt. Alternativ wurde bereits vorreagiertes Oxidphosphat verwendet.

In isothermen Temperexperimenten sowie in den Transportexperimenten fiel $ZnTi_2O_2(PO_4)_2$ als weißes bis graues Pulver im Quellenraum phasenrein an. Jedoch wurde in keinem der Transportexperimente eine Abscheidung des Oxidphosphats oder anderer Phasen im Senkenraum beobachtet. In Transportexperimenten unter Einsatz stark halogenierender Zusätze kam es zu starkem Ampullenangriff. Tabelle 7.5 gibt einen Überblick über die verschiedenen Transportexperimente.

Tabelle 7.5 Experimente zur Darstellung und zum chemischen Transport von $ZnTi_2O_2(PO_4)_2$. TM: Transportmittel, $T_2 \rightarrow T_1$: Temperaturgradient. Ausbeute auf der Senkenseite: (+) einige mg, (~) einige Kristalle, (-) einzelne, wenige Kristalle. QBK: Quellenbodenkörper, SBK: Senkenbodenkörper.

TM / mg	$T_2 \rightarrow T_1$ / °C	t / d	QBK (nach Guinieraufnahme)	SBK
PtCl ₂	65 1000 → 900	7	$ZnTi_2O_2(PO_4)_2$	kein Transport
PtCl ₂	30 1050 → 950	14	$ZnTi_2O_2(PO_4)_2$	kein Transport
NH ₄ Cl	30 1000 → 900	7	$ZnTi_2O_2(PO_4)_2$	kein Transport
PtCl ₂ NH ₄ Cl	100 1000 → 900 10	7	$ZnTi_2O_2(PO_4)_2$	kein Transport
I ₂ P	100 1000 → 900 10	7	$ZnTi_2O_2(PO_4)_2$	kein Transport
I ₂ Zn	100 1000 → 900 10	7	$ZnTi_2O_2(PO_4)_2$	kein Transport
I ₂ Zn	150 1050 → 950 10	7	$ZnTi_2O_2(PO_4)_2$	kein Transport
I ₂ P	100 1080 → 980 5	7	$ZnTi_2O_2(PO_4)_2$	kein Transport
PtCl ₂ TiP	100 1050 → 950 5	7	$ZnTi_2O_2(PO_4)_2$	kein Transport
PtCl ₂ Zn	100 1000 → 900 10	7	$ZnTi_2O_2(PO_4)_2$	kein Transport

In keinem der Experimente wurde das Auftreten von Nachbarphasen beobachtet. Dieser Befund steht im Einklang damit, dass auch die Synthese von $ZnTi_4(PO_4)_6$ (vgl. Abschnitt 9) nicht gelang. Die Berechnung der Gitterkonstanten aus der Indizierung eines gemessenen Guinierdiffraktogramms von $ZnTi_2O_2(PO_4)_2$ in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ auf Basis eines Strukturmodells mit den Lageparameter von $NiTi_2O_2(PO_4)_2$ ergab die Werte $a = 7,393(3) \text{ \AA}$, $b = 7,375(1) \text{ \AA}$, $c = 7,371(3) \text{ \AA}$ und $\beta = 120,33(3)^\circ$ (vgl. Anhang B).

Zur Darstellung von Kupfer(II)-titan(IV)-oxidphosphat **$CuTi_2O_2(PO_4)_2$** wurden wie auch bei den Versuchen zur Darstellung von $NiTi_2O_2(PO_4)_2$ und $CoTi_2O_2(PO_4)_2$ äquimolare Mengen der Ausgangssubstanzen eingesetzt (vgl. Tabelle 7.6). Als Transportzusätze wurden $PtCl_2$, $PtCl_2/NH_4Cl$ mit $PtCl_2$ im Überschuss bezogen auf Gleichung 7.06 und I_2/TiP genutzt. $CuTi_2O_2(PO_4)_2$ konnte in keinem der Versuche im SBK erhalten werden. Wie in den Temperexperimenten ohne Zusatz eines Mineralisators zeigte sich auch bei den Transportexperimenten, dass die phasenreine Darstellung des Oxidphosphats in reinen Festkörperreaktionen offenbar nicht möglich ist. Bemerkenswert ist, dass als Hauptphase im Quellenbodenkörper in allen Experimenten $CuTi_2(PO_4)_3$ mit Kupfer in der Oxidationsstufe +I auftrat. Bei allen Versuchen unter Beteiligung von Chlor zeigte sich eine starke Korrosion der Ampullenwand. Bei diesen Transportexperimenten waren auf der Senkenseite rötliche und farblose Einwachsungen in der Ampullenwand zu erkennen. Bei diesen handelte es sich um $CuCl$ und Cu_2O . Bei Versuch 3 (Tabelle 7.6) mit $PtCl_2$ und NH_4Cl als Transportmittel zeigte sich nach etwa 24 Stunden innerhalb der Ampulle eine türkisfarbene Verbindung. Außerdem bildeten sich außerhalb der Ampulle auf der Senkenseite ebenfalls türkisfarbene Kristalle. Die Verbindung konnte als $CuCl_2 \cdot 2 H_2O$ identifiziert werden.

Offenbar war der Ampullenangriff so stark, dass Luftfeuchtigkeit in die Ampulle eingezogen ist und sich so das Dihydrat nach dem Herausnehmen der Ampulle aus dem Ofen bilden konnte.

Tabelle 7.6 Chemischer Transport von $CuTi_2O_2(PO_4)_2$. Einwaage in allen Experimenten: TiP_2O_7 (235,7 mg, 1,0617 mmol), TiO_2 (84,8 mg, 1,0617 mmol) und CuO (84,5 mg, 1,0617 mmol) TM: Transportmittel, $T_2 \rightarrow T_1$: Temperaturgradient. Ausbeute auf der Senkenseite : (+) : einige mg, (~) einige Kristalle, (-) einzelne, wenige Kristalle, QBK: Quellenbodenkörper, SBK: Senkenbodenkörper.

TM / mg	$T_2 \rightarrow T_1$ / °C	t / d	QBK (nach Guinieraufnahmen)	SBK	
PtCl ₂	50	1000 → 900	7	$Cu^I Ti_2(PO_4)_3$, α -SiO ₂	$Cu^I Cl$ (+) Cu ₂ O
PtCl ₂	100	1000 → 900	7	$Cu^{II} Ti_2 O_2 (PO_4)_2$, $Cu^{II} Ti_4 (PO_4)_6$	$Cu^I Cl$ (+) Cu ₂ O
PtCl ₂ NH ₄ Cl	60 5	1000 → 900	7	$Cu^{II} Ti_2 O_2 (PO_4)_2$, $Cu^I Ti_2 (PO_4)_3$ $Cu^{II} Ti_4 (PO_4)_6$ $Cu^{II} Cl_2 \cdot 2 H_2 O$ ^{a)}	$Cu^{II} Cl_2 \cdot 2 H_2 O$ (+) ^{a)} CuCl (+) Cu ₂ O
I ₂	100	1000 → 900	7	$Cu^I Ti_2 (PO_4)_3$	kein Transport
I ₂ TiP	100 5	1000 → 900	14	$Cu^{II} Ti_2 O_2 (PO_4)_2$ $Cu^I Ti_2 (PO_4)_3$ $Cu^{II} Ti_4 (PO_4)_6$ α -SiO ₂	kein Transport
I ₂ TiP	150 1	1050 → 950	7	$Cu^{II} Ti_2 O_2 (PO_4)_2$ $Cu^I Ti_2 (PO_4)_3$ $Cu^{II} Ti_4 (PO_4)_6$	kein Transport

^{a)} Das Auftreten des Kupferchlorid-Dihydrats wurde 24 h nach Beendigung des Experiments an der Ampullenaußenseite in Form türkisfarbener Kristalle beobachtet.

7.4 Einkristallstrukturanalyse der Oxidphosphate $MTi_2O_2(PO_4)_2$ ($M = Fe, Co, Ni$)

Zur Einkristallstrukturbestimmung wurde von $FeTi_2O_2(PO_4)_2$, $CoTi_2O_2(PO_4)_2$ und $NiTi_2O_2(PO_4)_2$ je ein geeigneter Kristall unter dem Polarisationsmikroskop ausgesucht und auf einen Glasfaden aufgeklebt. Alle Messungen wurden an einem Vierkreisdiffraktometer mit CCD-Flächendetektor (κ -CCD, Fa. Enraf-Nonius) durchgeführt. Für alle Verbindungen wurde die „volle Kugel“ gemessen. Die Messungen erfolgten in den Winkelbereichen **$FeTi_2O_2(PO_4)_2$** : $3,18 \leq \theta \leq 39,95^\circ$ (4195 davon 2160 symmetrieunabhängige Reflexe), **$CoTi_2O_2(PO_4)_2$** : $3,18 \leq \theta \leq 30,04^\circ$ (4010 davon 1059 symmetrieunabhängige Reflexe) und **$NiTi_2O_2(PO_4)_2$** : $3,18 \leq \theta \leq 35,05^\circ$ (14618 davon 1564 symmetrieunabhängige Reflexe). Für **$NiTi_2O_2(PO_4)_2$** wurde nach der Datenreduktion eine empirische Absorptionskorrektur über Multiscans [38] im Programm WinGX [82] vorgenommen. Für **$FeTi_2O_2(PO_4)_2$** und **$CoTi_2O_2(PO_4)_2$** wurden die Absorptionseffekte während der Datenreduktion empirisch mit dem Programm Scalepack [83] korrigiert. In allen drei Fällen erfolgte Zuordnung der Startwerte für die Strukturverfeinerung über *Direkte Methoden* in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Auf Basis der systematischen Auslöschungen und der Intensitätsverteilung konnte die richtige Raumgruppe zunächst nicht bestimmt werden. Nachdem die Metall- und Phosphorlagen zugeordnet waren, wurden die Sauerstofflagen über sukzessive Δ -Fouriersynthesen lokalisiert. Dann wurden alle Atomlagen mit isotropen Auslenkungsparametern in SHELXL-97 [36] verfeinert. Anschließend wurde mit dem Programm KPLOT [84] eine Symmetrieanalyse durchgeführt. Diese lieferte $P2_1/c$ als mögliche Raumgruppe mit höherer Symmetrie. Nach Transformation der Zelle und der Lageparameter zeigten einige Sauerstoffatome von $CoTi_2O_2(PO_4)_2$ und $NiTi_2O_2(PO_4)_2$ bei dem Versuch anisotroper Verfeinerung negative Auslenkungsparameter. Die Werte der Eisenverbindung nahmen physikalisch sinnvolle Größen an. Bei den Verfeinerungen der Cobalt- und Nickel-oxidphosphate wurden darüber hinaus hohe Korrelationen zwischen unabhängigen Parametern gefunden. Diese Beobachtungen sowie die Verwandtschaft zu höhersymmetrischen Vertretern des Lazulit-Strukturtyps ließen auf das Vorliegen einer pseudo-meroedrischen Verzwilligung schließen. Nach Einführung der Zwillingsmatrix $[1 \ 0 \ 0 \ 0 \ \bar{1} \ 0 \ \bar{1} \ 0 \ \bar{1}]$ konnten alle Atome anisotrop verfeinert werden. Bei der Verfeinerung von $CoTi_2O_2(PO_4)_2$ wurde mit 4,6 % ein geringer Volumenanteil für die Nebendomäne erhalten. Im Fall des Nickel-titan-oxidphosphats wurden für die Zwillingsdomänen die Volumenanteile 52,8 % und 47,2 % erhalten. Für beide

Verbindungen führte die Berücksichtigung der Zwillingsbildung zu einer deutlichen Verbesserung in allen Gütefaktoren.

In allen drei Oxidphosphaten wurde für die M^{2+} -Ionen zunächst nur eine Position verfeinert (2a). In diesem Stadium der Verfeinerungen zeigten sich bei allen Verbindungen deutliche Elektronendichtemaxima auf der speziellen Lage 2d ($FeTi_2O_2(PO_4)_2$: $4,6 \text{ eÅ}^{-3}$, $CoTi_2O_2(PO_4)_2$: $2,4 \text{ eÅ}^{-3}$, $NiTi_2O_2(PO_4)_2$: $7,9 \text{ eÅ}^{-3}$). Auch die R-Werte waren für alle Verbindungen noch nicht zufrieden stellend. Die Positionen 2a und 2d besitzen beide die Lagesymmetrie $\bar{1}$ bei annähernd gleicher chemischer Umgebung. Beide Lagen lassen sich über Gruppe-Untergruppe-Beziehungen aus der Lage 8d der Raumgruppe $I4_1/amd$ ableiten (vgl. Abbildung 7.9) und stellen somit potentielle Positionen für Zentralteilchen von Oktaedern $[M^II O_6]$ dar. Dementsprechend wurde eine Lagenfehlordnung für M^{2+} -Ionen in das Strukturmodell übernommen, wobei für beide Lagen mittels EADP-Constraint (Programm SHELXL-97 [36]) gleiche anisotrope Auslenkungsparameter festgesetzt wurden. Zusätzlich wurde die Summe der Besetzungsfaktoren beider Position auf 1 festgelegt. Die Berücksichtigung der Fehlordnung ergab für die Oxidphosphate deutliche Verbesserungen in den Gütefaktoren. Weiterhin wurden vergleichsweise hohe Elektronendichten neben der Titanposition lokalisiert. Deshalb wurde auch eine Lagenfehlordnung der Ti-Positionen in das Strukturmodell übernommen. Auch hierfür wurden die Titanatome mittels EADP-Constraint gleich behandelt und die Gesamtbesetzung auf 1 festgesetzt. Die Besetzungsfaktoren der beiden Positionen (beide 4e) verfeinerten auf Werte, die sehr stark mit jenen der M^{2+} -Lage korrelieren. Die Fehlordnung der Titanatome ist offensichtlich eine Konsequenz der Fehlordnung der M^{2+} -Ionen. Die Fehlordnungen der Metallpositionen waren bei der Nickelverbindung am deutlichsten ausgeprägt (vgl. Tabelle 7.8). Schließlich verfeinerten die Gütefaktoren auf zufrieden stellende Werte und das abschließende Strukturmodell war frei von chemischen oder kristallographischen Ungereimtheiten. Gegenüber der Verfeinerung von $NiTi_2O_2(PO_4)_2$ aus Pulverdaten [14] zeigen sich in den Einkristallsuntersuchungen der polynären Titan(IV)-oxidphosphate deutlich sinnvollere Werte für die Verhältnisse $U_{eq}(M):U_{eq}(P):U_{eq}(O)$ (vgl. Tabelle 7.8). Für alle drei Oxidphosphate sind die Lageparameter sehr ähnlich. Einzelheiten zu den kristallographischen Daten, den Messungen und den Strukturverfeinerungen sind in Tabelle 7.7 zusammengestellt. Lageparameter und ausgewählte interatomare Abstände werden in den Tabellen 7.8-7.11 wiedergegeben.

Tabelle 7.7 Angaben zu den Strukturverfeinerungen von $MTi_2O_2(PO_4)_2$ ($M = Fe, Co, Ni$).

Summenformel	$FeTi_2O_2(PO_4)_2$	$CoTi_2O_2(PO_4)_2$	$NiTi_2O_2(PO_4)_2$
Molmasse [g/mol]	373,59	376,67	376,45
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterparameter (aus Guinieraufnahmen)			
a [Å]	7,394(3)	7,381(6)	7,388(4)
b [Å]	7,396(2)	7,371(5)	7,334(10)
c [Å]	7,401(3)	7,366(6)	7,340(3)
β [°]	120,20(3)	120,26(6)	120,12(4)
Zellvolumen [Å ³]	349,8(2)	346,2(5)	344,0(2)
Z	2	2	2
Absorp. Koeff. [mm ⁻¹]	4,777	5,128	5,486
ber. Dichte [g/cm ³]	3,547	3,614	3,635
Farbe	rot	rot-violett	grün
Kristallmorphologie	prismatisch	quadratisches Plättchen	unregelmäßig isometrisch
Kristallgröße [mm ³]	0,25 · 0,17 · 0,14	0,28 · 0,25 · 0,14	0,17 · 0,125 · 0,12
F(000)	360	362	364
Temperatur [K]	293(2)	293(2)	293(2)
Wellenlänge (Mo-K α) 0,71073 Å, Graphit Monochromator, κ -CCD Diffraktometer (Nonius)			
Winkelbereich [°]	$3,18 \leq \theta \leq 39,95$	$3,18 \leq \theta \leq 30,04$	$3,18 \leq \theta \leq 35,05$
Absorptionskorrektur	Multiscans [38] mit „Scalepack“ [83]	Multiscans [38] mit „Scalepack“ [83]	Multiscans [38] in WinGx [82]
Gemessene Reflexe	4195	4010	14618
Unabhängige Reflexe	2160 [$R(\text{int}) = 0,020$]	1059 [$R(\text{int}) = 0,037$]	1564 [$R(\text{int}) = 0,053$]
Messbereich	$-13 \leq h \leq 13$ $-13 \leq k \leq 13$ $-13 \leq l \leq 13$	$-10 \leq h \leq 10$ $-10 \leq k \leq 10$ $-10 \leq l \leq 10$	$-11 \leq h \leq 11$ $-11 \leq k \leq 11$ $-11 \leq l \leq 11$
Parameter	75	76	76
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$] ^{a)}	$R_1 = 0,039$ $wR_2 = 0,115$	$R_1 = 0,031$ $wR_2 = 0,074$	$R_1 = 0,054$ $wR_2 = 0,138$
R -Werte (alle Daten) ^{a)}	$R_1 = 0,042$ $wR_2 = 0,116$	$R_1 = 0,032$ $wR_2 = 0,075$	$R_1 = 0,056$ $wR_2 = 0,143$
Goodness-of-fit ^{a)}	1,290	1,224	1,235
BASF	-	0,046(1)	0,472(3)
Wichtungsschema ^{a)}	A= 0,0397, B= 1,62	A= 0,0056, B= 2,21	A = 0,0001, B= 8,22
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	max. +1,852 min.-0,380	max. +0,848 min. -0,798	max. +2,183 min. -1,460

^{a)} Definitionen siehe Seite 31.

Tabelle 7.8 Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter für $NiTi_2O_2(PO_4)_2$ aus Rietveld-Verfeinerung [14] (a), $NiTi_2O_2(PO_4)_2$ aus Einkristallstrukturverfeinerung (b), $CoTi_2O_2(PO_4)_2$ (c) und $FeTi_2O_2(PO_4)_2$ (d).

Atom	Lage	x	y	z	s.o.f.	$U_{eq} [Å^2]^a$	
M1	a	2a	0	0	0	1	0,005
	b	2a	0	0	0	0,898(3)	0,0067(3)
	c	2a	0	0	0	0,9799(19)	0,0071(2)
	d	2a	0	0	0	0,9724(16)	0,0079(1)
M2 ^b	a	2d	-	-	-	-	-
	b	2d	1/2	0	1/2	0,102(3)	0,0067(3)
	c	2d	1/2	0	1/2	0,0201(19)	0,0071(2)
	d	2d	1/2	0	1/2	0,0276(16)	0,0079(1)
Ti1	a	4e	0,7348(5)	0,2203(5)	0,5301(5)	1	0,006
	b	4e	0,7352(2)	0,2215(2)	0,5291(2)	0,912(4)	0,0064(3)
	c	4e	0,7334(1)	0,2215(1)	0,5296(1)	0,9799(24)	0,0055(2)
	d	4e	0,7340(1)	0,2227(1)	0,5290(1)	0,9753(16)	0,0063(1)
Ti2 ^b	a	4e	-	-	-	-	-
	b	4e	0,7650(2)	0,2780(2)	0,4820(2)	0,088(4)	0,0064(3)
	c	4e	0,7567(48)	0,2774(50)	0,4741(51)	0,0201(24)	0,0055(2)
	d	4e	0,7640(30)	0,2740(20)	0,4780(30)	0,0247(16)	0,0063(1)
P	a	4e	0,2462(9)	0,1237(9)	0,7508(8)	1	0,008
	b	4e	0,2464(2)	0,1238(2)	0,7502(2)	1	0,0041(3)
	c	4e	0,2458(1)	0,1224(1)	0,7488(1)	1	0,0044(2)
	d	4e	0,2471(1)	0,1213(1)	0,7483(1)	1	0,0055(1)
O1	a	4e	0,7640(2)	0,1589(2)	0,7671(2)	1	0,003
	b	4e	0,7640(9)	0,1528(6)	0,7648(7)	1	0,0113(9)
	c	4e	0,7623(4)	0,1559(4)	0,7663(4)	1	0,0089(5)
	d	4e	0,7612(3)	0,1574(3)	0,7634(3)	1	0,0103(3)
O2	a	4e	0,7766(2)	0,0031(2)	0,0939(2)	1	0,005
	b	4e	0,7863(8)	0,0013(8)	0,1003(7)	1	0,0106(8)
	c	4e	0,7823(4)	0,0051(4)	0,1004(4)	1	0,0090(4)
	d	4e	0,7793(3)	0,0049(2)	0,1002(3)	1	0,0097(3)
O3	a	4e	0,4400(2)	0,2415(2)	0,8716(2)	1	0,003
	b	4e	0,4426(8)	0,2389(8)	0,8745(8)	1	0,0129(9)
	c	4e	0,4399(4)	0,2392(4)	0,8695(4)	1	0,0103(5)
	d	4e	0,4404(3)	0,2390(3)	0,8669(3)	1	0,0109(3)
O4	a	4e	0,2579(2)	0,0086(2)	0,5816(2)	1	0,005
	b	4e	0,2673(9)	0,0099(8)	0,5883(8)	1	0,0147(10)
	c	4e	0,2615(4)	0,0097(4)	0,5834(4)	1	0,0108(5)
	d	4e	0,1614(3)	0,0087(3)	0,5835(3)	1	0,0113(3)
O5	a	4e	0,0578(2)	0,2481(2)	0,1452(2)	1	0,004
	b	4e	0,0564(8)	0,2491(8)	0,1423(8)	1	0,0142(9)
	c	4e	0,0543(4)	0,2515(4)	0,1438(4)	1	0,0087(5)
	d	4e	0,0560(3)	0,2530(2)	0,1444(3)	1	0,0093(3)

^{a)} $U_{eq} = (1/3)\sum_i\sum_j U_{ij}a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$ ^{b)} In dem Strukturmodell für $NiTi_2O_2(PO_4)_2$ aus Pulverdaten [14] wurde keine Fehlordnung der Metallpositionen berücksichtigt.

Tabelle 7.9 Interatomare Abstände in $FeTi_2O_2(PO_4)_2$ [Å].

[Fe1O₆]		[Fe2O₆]^{a)}	
Fe1-O5 (2x)	2,091(2)	Fe2-O3 (2x)	2,111(2)
Fe1-O1 (2x)	2,105(2)	Fe2-O4 (2x)	2,144(2)
Fe1-O2 (2x)	2,105(2)	Fe2-O1 (2x)	2,258(2)
[Ti1O₆]		[Ti2O₆]^{a)}	
Ti1-O1	1,713(2)	Ti2-O1	1,654(18)
Ti1-O3	1,901(2)	Ti2-O2	1,847(17)
Ti1-O4	1,910(2)	Ti2-O5	1,881(16)
Ti1-O2	2,067(2)	Ti2-O3	2,107(17)
Ti1-O5	2,094(2)	Ti2-O4	2,126(17)
Ti1-O1	2,255(2)	Ti2-O1	2,294(18)
Fe1-Ti1	2,9229(7)	Fe2-Ti2	2,876(18)
[P1O₄]			
P1-O3	1,519(2)		
P1-O4	1,524(2)		
P1-O5	1,536(2)		
P1-O2	1,545(2)		

^{a)} Die Lagen Fe2 und Ti2 sind nur geringfügig besetzt. (Tab. 7.8)

Tabelle 7.10 Interatomare Abstände in $CoTi_2O_2(PO_4)_2$ [Å].

[Co1O₆]		[Co2O₆]^{a)}	
CO1-O5 (2x)	2,072(3)	Co2-O3 (2x)	2,094(3)
Co1-O1 (2x)	2,078(3)	Co2-O4 (2x)	2,138(3)
Co1-O2 (2x)	2,080(3)	Co2-O1 (2x)	2,256(3)
[Ti1O₆]		[Ti2O₆]^{a)}	
Ti1-O1	1,717(3)	Ti2-O1	1,628(43)
Ti1-O3	1,895(3)	Ti2-O2	1,816(31)
Ti1-O4	1,905(3)	Ti2-O5	1,915(30)
Ti1-O2	2,067(3)	Ti2-O3	2,064(33)
Ti1-O5	2,086(3)	Ti2-O4	2,150(35)
Ti1-O1	2,245(3)	Ti2-O1	2,312(44)
Co1-Ti1	2,927(2)	Co2-Ti2	2,859(43)
[P1O₄]			
P1-O3	1,517(3)		
P1-O4	1,526(3)		
P1-O5	1,535(3)		
P1-O2	1,546(3)		

^{a)} Die Lagen Fe2 und Ti2 sind nur geringfügig besetzt. (Tab. 7.8)

Tabelle 7.11 Interatomare Abstände in $NiTi_2O_2(PO_4)_2$ [Å].

[Ni1O₆]		[Ni2O₆]^{a)}	
Ni1-O5 (2x)	2,041(5)	Ni2-O3 (2x)	2,074(5)
Ni1-O2 (2x)	2,050(5)	Ni2-O4 (2x)	2,121(6)
Ni1-O1 (2x)	2,063(5)	Ni2-O1 (2x)	2,243(5)
[Ti1O₆]		[Ti2O₆]^{a)}	
Ti1-O1	1,709(5)	Ti2-O1	1,670(2)
Ti1-O3	1,893(5)	Ti2-O2	1,805(1)
Ti1-O4	1,899(6)	Ti2-O5	1,875(1)
Ti1-O2	2,086(6)	Ti2-O3	2,103(1)
Ti1-O5	2,094(6)	Ti2-O4	2,159(6)
Ti1-O1	2,253(5)	Ti2-O1	2,273(2)
Ni1-Ti1	2,909(2)	Ni2-Ti2	2,875(2)
[P1O₄]			
P1-O3	1,522(5)		
P1-O4	1,523(5)		
P1-O5	1,533(5)		
P1-O2	1,540(5)		

^{a)} Die Lagen Fe2 und Ti2 sind nur geringfügig besetzt. (Tab. 7.8)

7.6 UV/vis-Spektren der Oxidphosphate $MTi_2O_2(PO_4)_2$ ($M = Fe, Co, Ni$)

7.6.1 Beschreibung der Spektren

Die durch chemischen Transport unter Zusatz von Cl_2 und TiP (vgl. Abschnitt 7.3) erhaltenen Kristalle von $FeTi_2O_2(PO_4)_2$ besitzen eine tief-rote Farbe (Abbildung 7.4). Das Absorptionsspektrum zeigt eine breite Bande in der NIR-Region mit zwei Maxima bei 8700 cm^{-1} und 11000 cm^{-1} . Hieraus folgt eine Ligandenfeldaufspaltung $\Delta \approx 9900\text{ cm}^{-1}$. Die rote Farbe ist das Resultat vergleichsweise niedrig liegender Charge-Transfer Übergänge, welche die Transmission des Lichts mit Wellenzahlen oberhalb von 16500 cm^{-1} blockieren und nur für Licht im roten Bereich durchlässig sind.

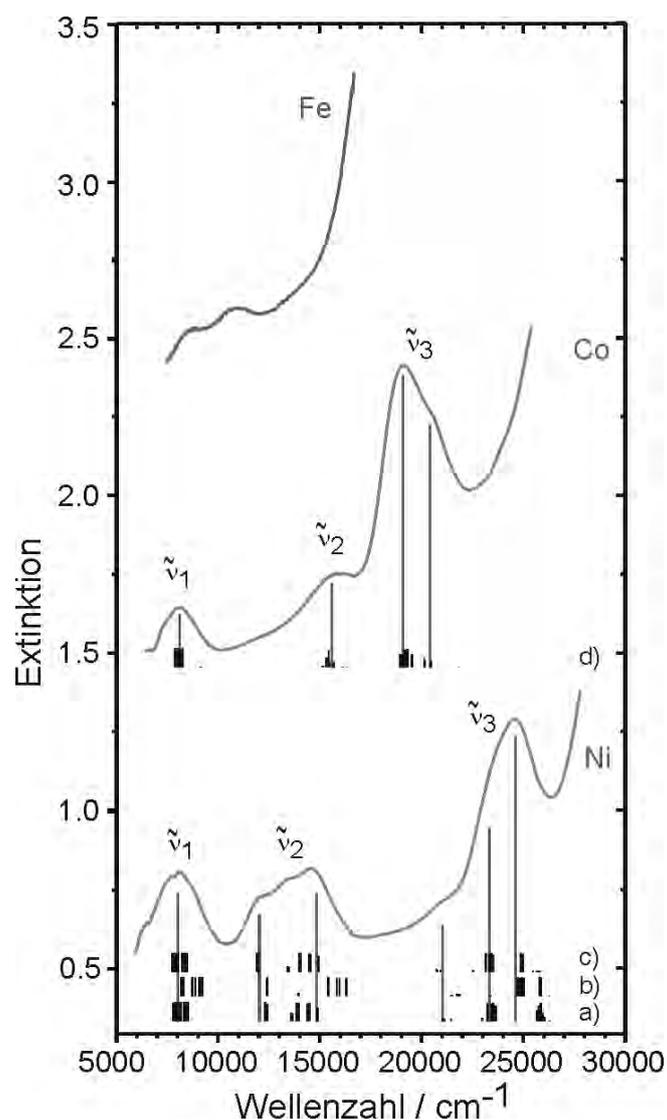


Abbildung 7.6 UV/vis-Spektren von $FeTi_2O_2(PO_4)_2$, $CoTi_2O_2(PO_4)_2$ und $NiTi_2O_2(PO_4)_2$.

Die von $CoTi_2O_2(PO_4)_2$ erhaltenen Kristalle sind rot-violett (Abbildung 7.2). In den UV/vis-Einkristallspektren wurden drei Absorptionsbanden bei $\tilde{\nu}_1 = 8100 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_2 = 15600 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_3 = 19500 \text{ cm}^{-1}$ mit einem Maximum bei 18900 cm^{-1} und einer Schulter bei 20400 cm^{-1} beobachtet. Aus dem Tanabe-Sugano Diagramm für d^7 -Ionen ergeben sich daraus eine Ligandenfeldaufspaltung von $\Delta = 8030 \text{ cm}^{-1}$ und der Racah-Parameter $B = 895 \text{ cm}^{-1}$ ($\beta = B/B_{\text{freies Ion}} = 0,80$).

Kristalle von $NiTi_2O_2(PO_4)_2$ sind hellgrün (Abbildung 7.1). Im Spektrum werden drei starke Absorptionsbanden bei $\tilde{\nu}_1 = 8000 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_2 = 13400 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_3 = 24000 \text{ cm}^{-1}$ gefunden. Die Bande bei 13400 cm^{-1} ist sehr breit und besteht möglicherweise aus drei Komponenten (a, b, c) bei 12000 , 13400 und 14600 cm^{-1} . Die Bande bei 24000 cm^{-1} hat ein Maximum bei 24700 cm^{-1} und eine Schulter bei 23600 cm^{-1} . Allerdings ist diese Bande trotzdem sehr schmal. Bei etwa 21000 cm^{-1} liegt eine schwache Bande, die möglicherweise aus einem spin-verbotenen Elektronenübergang resultiert. Auf Basis der Bandenschwerpunkte bei 8000 , 13500 und 24000 cm^{-1} liefert die Auswertung gemäß Tanabe und Sugano Werte von $\Delta = 7832 \text{ cm}^{-1}$ und $B = 926 \text{ cm}^{-1}$ ($\beta = B/B_{\text{freies Ion}} = 0,89$).

7.6.3 AOM-Modellierung

Die Oxidphosphate $MTi_2O_2(PO_4)_2$ ($M = Fe, Co, Ni$) enthalten Trimere $[M^{II}Ti^{IV}_2O_{12}]$ aus flächenverknüpften Oktaedern. Für die Chromophore $[M^{II}O_6]$ werden starke trigonale Verzerrungen mit Winkeln $\angle(O, M^{II}, O) \sim 79^\circ$ und 101° beobachtet. Zum besseren Verständnis des Zusammenhangs zwischen der angularen Verzerrung der Chromophoren und den Absorptionsspektren wurden Rechnungen im Rahmen des *angular overlap models* (AOM) [85, 86, 87] durchgeführt. Dieses Modell berücksichtigt die reale Koordinationsgeometrie aus Einkristalluntersuchungen bei der Berechnung von elektronischen Übergängen. Für jeden Liganden werden in diesem Modell eine σ - und zwei π -Wechselwirkungen mit jedem der fünf 3d-Orbitale des Metalls zugelassen. Diese Aufteilung des globalen Ligandenfeldparameters $10 Dq$ bzw. Δ lässt auch die Betrachtung von *second-sphere ligand effects* [19] zu, die bei den Oxidphosphaten durch die lewis-sauren Ti^{4+} -Ionen in Nachbarschaft zum Chromophor von Bedeutung sind. So werden das π -Akzeptorverhalten der Ti^{4+} -Ionen, die direkten Kation-Kation-Wechselwirkungen wie auch eine größere Delokalisierung der d-Elektronen am M^{2+} -Ion durch den Einfluss des Titans in

der Modellierung berücksichtigt. Um die Anzahl der Variablen zu reduzieren, werden einige Einschränkungen eingeführt. So wird für die Energien $e_\sigma(M^{II}-O)$ Proportionalität zu $d(M-O)^{-5,0}$ angenommen [87]. Im Fall von ungestörten π -Wechselwirkungen wird die Energie $e_\pi(M^{II}-O) = 1/4 e_\sigma(M^{II}-O)$ angenommen. Die spezielle Bindungssituation für die M^{2+} -Ionen in den Oxidphosphaten lässt die Annahme von $e_\pi \sim 0$ sinnvoll erscheinen. Die interelektronische Abstoßung zwischen den d-Elektronen ist über die Racah-Parameter B und C [cm^{-1}] sowie die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ξ [cm^{-1}] ins AOM integriert. Für die Modellierungen werden die Verhältnisse $C_0/B_0 = 4,3$ (Fe^{2+}), $3,9$ (Co^{2+}), und $4,3$ (Ni^{2+}) der freien Ionen verwendet und während der Rechnungen festgehalten. Unterschiede in der Kovalenz zwischen Metall und Sauerstoff werden über variable nephelauxetische Verhältnisse β ($\beta = B/B_0$; $B_0(Fe^{2+}) = 897$ cm^{-1} , $B_0(Co^{2+}) = 989$ cm^{-1} , $B_0(Ni^{2+}) = 1042$ cm^{-1}) berücksichtigt. Entsprechend β werden die Spin-Bahn-Kopplungskonstanten ξ gegenüber den Werten der freien Ionen reduziert ($\xi_0(Fe^{2+}) = 400$ cm^{-1} , $\xi_0(Co^{2+}) = 515$ cm^{-1} , $\xi_0(Ni^{2+}) = 630$ cm^{-1}). Für die Rechnungen wurde das PC Programm CAMMAG [88, 89] in einer modifizierten Version [90] genutzt.

Zunächst erfolgte die Modellierung des Spektrums von $NiTi_2O_2(PO_4)_2$. Eine vernünftige Anpassung wurde durch Annahme von $e_{\sigma,max}(Ni-O) = 3000$ cm^{-1} , $e_\pi(Ni-O) = 0$ cm^{-1} und $B = 875$ cm^{-1} ($C/B = 4,4$, $\beta = 0,84$, $\xi = 529$ cm^{-1}) für die Banden $\tilde{\nu}_1$ und $\tilde{\nu}_2$ erzielt (Abbildung 7.6 a). Auch die ungewöhnlich große Aufspaltung von $\tilde{\nu}_2$ wurde so reproduziert. Jedoch folgt aus dieser Rechnung für $\tilde{\nu}_3$ eine Aufspaltung von 2500 cm^{-1} , was mit dem beobachteten Spektrum nicht vereinbar ist (vgl. Abbildung 7.6). Um eine bessere Übereinstimmung zu erzielen, wurden Unterschiede in den σ -Wechselwirkungen zwischen oxidischen Sauerstoffatomen und jenen der Phosphatgruppen mit Nickel in Betracht gezogen. Dadurch ergab sich eine Verschlechterung in der Anpassung, besonders im Hinblick auf die Größe der Aufspaltung von $\tilde{\nu}_2$ und $\tilde{\nu}_3$ (Abbildung 7.6b). Schließlich wurden schwache direkte Wechselwirkungen $e_\sigma(Ni-Ti) = -500$ cm^{-1} mit σ -Symmetrie zwischen Ni^{2+} - und benachbarten Ti^{4+} -Ionen angenommen. Dies führte zu einer guten Anpassung aller beobachteten spektralen Merkmale (Tabelle 7.12, Abbildung 7.6c).

Unter Verwendung des für $NiTi_2O_2(PO_4)_2$ abgeleiteten Bindungsmodells wurde für $CoTi_2O_2(PO_4)_2$ (Abbildung 7.6d) sofort eine sehr gute Übereinstimmung mit dem beobachteten Spektrum erzielt. Werden die σ -Wechselwirkungen zwischen Cobalt und Titan nicht beachtet, wird ebenfalls eine Anpassung an die beobachteten Bandenenergien erreicht. Diese ist allerdings weniger gut. Für $FeTi_2O_2(PO_4)_2$ liefert das Bindungsmodell trotz Einbeziehung der Kation-Kation-Wechselwirkungen $e_\sigma(Fe-Ti)$ nur einen Elektronenübergang

bei 9900 cm^{-1} . Symmetriebetrachtungen stehen im Einklang mit der berechneten, sehr geringen Aufspaltung des angeregten 5E -Zustands. Die im Spektrum beobachtete Aufspaltung von etwa 2500 cm^{-1} (Abbildung 7.6) kann nur durch die Einführung einer starken orthorhombischen Komponente zum trigonalen Ligandenfeld der ersten Koordinationssphäre angepasst werden. Dies ist offenbar das Resultat eines dynamischen Jahn-Teller Effektes. Tabelle 7.12 gibt einen Überblick über die AOM-Parameter.

Tabelle 7.12 Ligandenfeld-Parameter für Fe^{II} , Co^{II} und Ni^{II} in $MTi_2O_2(PO_4)_2$.

	Fe	Co	Ni
Racah Parameter für die freien Ionen [87]			
B_0 / cm^{-1}	897	989	1042
C_0 / cm^{-1}	3857	4253	4585
C/B	4,3	4,3	4,4
ξ_0 / cm^{-1}	400	515	630
Tanabe-Sugano Auswertung			
$\Delta_0 / \text{cm}^{-1}$	9660 ^{a)}	8030	7800
B / cm^{-1}	---	895	925
$\beta = B/B_0$	---	0,90	0,89
Angular Overlap Modellierung ^{b)}			
$e_{\sigma, \max}(M-O)$	---	2875	2850
$e_{\sigma, \text{norm}}(M-O)_{2,0}^c) / \text{cm}^{-1}$	---	3620	3420
$e_{\sigma}(M-Ti) / \text{cm}^{-1}$	---	-500	-500
B / cm^{-1}	---	811	854
$\beta = B/B_0$	---	0,82	0,82

^{a)} Berechnet aus dem Schwerpunkt der Bande bei 9900 cm^{-1} , für den $^5T_{2g}$ -Grundzustand wird eine Aufspaltung angenommen, die einem Viertel der Aufspaltung des beobachteten angeregten 5E_g -Zustands entspricht.

^{b)} σ -Wechselwirkungen zwischen M und Sauerstoff wurden entsprechend vorangegangener Untersuchungen [67, 69, 68], diese wurden als proportional zu $d(M-O)^{-5,0}$ angenommen. π -Wechselwirkungen wurden vernachlässigt ($e_{\pi} = 0\text{ cm}^{-1}$); ξ wurde gegenüber ξ_0 und B gegenüber B_0 reduziert, die Verhältnisse C/B der freien Ionen wurden während der Modellierung beibehalten.

^{c)} σ -Wechselwirkungen zwischen M und Sauerstoff wurden normiert bezüglich $d(M-O) = 2,00\text{ \AA}$, entsprechend dem Verhältnis $e_{\sigma} \sim d(M-O)^{-5,0}$ [91].

7.6.3 Diskussion der Spektren

Die Farben der Oxidphosphate $MTi_2O_2(PO_4)_2$ $M = Fe$ (tief rot), Co (rot-violett), Ni (grün) unterscheiden sich deutlich von denen anderer wasserfreier Phosphate der entsprechenden Kationen. So sind Eisen(II)-phosphate farblos [92], Cobalt(II)-phosphate [69] violett und Nickel(II)-phosphate orange bis gelb [67, 68]. Im Falle von $FeTi_2O_2(PO_4)_2$ wird die tief rote Farbe nicht durch d-d-Elektronenübergänge verursacht, die im nahen Infrarot liegen. Offenbar resultiert die Farbe aus einer Form von Charge-Transfer Übergängen. Der Vergleich mit $CoTi_2O_2(PO_4)_2$ und $NiTi_2O_2(PO_4)_2$ lässt darauf schließen, dass der LMCT($O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$)-Übergang bei höheren Energien als 16500 cm^{-1} liegen sollte. Wichtig ist der Befund, dass die Farbe von $FeTi_2O_2(PO_4)_2$ von den Synthesebedingungen abhängt. Leicht reduzierende Bedingungen führen zu einem grauen Pulver während unter leicht oxidierenden Bedingungen ein tief-rotes Pulver erhalten wird. Dies deutet auf die Möglichkeit eines IVCT ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$) hin.

Im Vergleich zu anderen wasserfreien Phosphaten, wie zum Beispiel NiP_4O_{11} und $CaNiP_2O_7$ [68], in denen nahezu unverzerrte, oktaedrische $[Ni^{II}O_6]$ - Chromophore enthalten sind, zeigt das Spektrum von $NiTi_2O_2(PO_4)_2$ drei deutliche Unterschiede. Die Ligandenfeldaufspaltung $\Delta(NiTi_2O_2(PO_4)_2) = 7800\text{ cm}^{-1}$ ist um etwa 1000 cm^{-1} höher als die Aufspaltungen bei NiP_4O_{11} und $CaNiP_2O_7$. Weiterhin ist die Aufspaltung der zweiten spin-erlaubten Bande ($\tilde{\nu}_2$ in Abbildung 7.5) mit ca. 2500 cm^{-1} signifikant größer als in den Vergleichsspektren. Schließlich sind die Parameter für die interelektronische Abstoßung kleiner als in anderen wasserfreien Nickel(II)-phosphaten. Wie Abbildung 7.5c zeigt, erlaubt die Modellierung im Rahmen des AOM eine gute Anpassung an diese Besonderheiten. Zusätzlich liefert dasselbe Bindungsmodell mit fast identischen Parametern eine perfekte Anpassung an das beobachtete Spektrum von $CoTi_2O_2(PO_4)_2$ (Abbildung 7.5d). Die AOM Parameter, die die beste Anpassung lieferten, stehen im Einklang mit jenen, die für eine Reihe weiterer Nickel- und Cobalt-phosphate abgeleitet wurden [67, 69]. Die besondere Bindungssituation von Nickel und Cobalt in den Trimeren $[M^{II}Ti^{IV}_2O_{12}]$ ist verantwortlich für die spektralen Besonderheiten. Die räumliche Nähe zu dem Ti^{4+} -Ion beeinflusst die elektronische Struktur der Chromophore $[M^{II}O_6]$. Ti^{4+} -Ionen (d^0 System) sind starke π -Akzeptoren, wodurch an den verbrückenden Sauerstoffatomen keine Elektronendichte für π -Wechselwirkungen mit den d-Orbitalen der Nickel-Ionen verbleibt. Dies erklärt die große Ligandenfeldaufspaltung. Ähnliche Beobachtungen wurden für Ni^{2+} -enthaltende Perowskite gemacht (z.B.

$Sr_2Ni^{2+}M^{6+}O_6$, $M^{6+} = W, Te$), in denen d^0 -Kationen wie W^{6+} -Ionen in der Nachbarschaft zu Ni^{2+} -Ionen zu einer dramatisch höheren Ligandenfeldaufspaltung in den $[Ni^{II}O_6]$ -Chromophoren führen als d^{10} -Kationen wie Te^{6+} -Ionen [93]. Die angulare Verzerrung der Chromophore $[Ni^{II}O_6]$ ist zusammen mit den schwachen Wechselwirkungen zwischen Ti^{4+} -Ionen und Ni^{2+} -Ionen verantwortlich für die Aufspaltung der zweiten Absorptionsbande. Diese Wechselwirkung erlaubt darüber hinaus eine schwache Delokalisierung von d-Elektronen vom Nickel(II) zum Titan(IV), wie es in ähnlicher Weise für Cr^{3+} -Ionen beschrieben ist, die in Ga_2O_3 oder Al_2O_3 [94] eindotiert wurden. Die komplexe Bindungssituation der Nickel- und Cobaltionen in den Oxidphosphaten $MTi_2O_2(PO_4)_2$ ($M = Co, Ni$) wird durch die AOM Näherung offenbar sehr gut beschrieben. Die d-d Elektronenübergänge, die für $FeTi_2O_2(PO_4)_2$ (Abbildung 7.5) und $\alpha-CuTi_2O_2(PO_4)_2$ ($\tilde{\nu}_1 = 7940 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_2 = 10240 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_3 = 12640 \text{ cm}^{-1}$ [65]) beobachtet werden, können jedoch nicht im Rahmen des AOM angepasst werden.

Die für die Chromophore $[Co^{II}O_6]$ und $[Ni^{II}O_6]$ beschriebenen radialen und angularen Verzerrungen ergeben zusammen mit den *second-sphere ligand field effects* eine Symmetrierniedrigung von O_h nach D_{3d} . Dieser Abstieg führt jedoch zu keiner Aufspaltung des angeregten elektronischen 5E_g -Zustands für Eisen(II). Die Ergebnisse der AOM Rechnungen ($e_{\sigma, \max}(Fe-O) = 3400 \text{ cm}^{-1}$, $B = 736 \text{ cm}^{-1}$, $C/B = 4,3$, $\beta = 0,82$, $\xi = 328 \text{ cm}^{-1}$, Parameter analog zu Nickel(II)- und Cobalt (II)-oxidphosphat) stehen im Einklang mit diesen Überlegungen. In Folge der Spin-Bahn Kopplung und geringfügiger Abweichung von der idealen Symmetrie ergibt sich $\tilde{\nu}({}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g) = 9900 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Aufspaltung des 5E_g -Zustandes von nur einigen 200 cm^{-1} . Eine Anpassung an die beobachtete Aufspaltung des angeregten 5E_g -Zustands ($\delta \sim 2400 \text{ cm}^{-1}$, Abbildung 7.5) wird in AOM Rechnungen nur erreicht, wenn eine zusätzliche tetragonale Verzerrung des Ligandenfeldes um die Fe^{2+} -Ionen angenommen wird ($4 \times e_{\sigma, \text{eq}}(Fe-O) = 3735 \text{ cm}^{-1}$, $2 \times e_{\sigma, \text{ax}}(Fe-O) = 2470 \text{ cm}^{-1}$, $B = 736 \text{ cm}^{-1}$, $C/B = 4,3$, $\beta = 0,82$, $\xi = 328 \text{ cm}^{-1}$). Eine solche Verzerrung des Ligandenfeldes als Resultat von Unterschieden in den Wechselwirkungen zwischen Eisen(II) und oxidischem Sauerstoff bzw. Eisen(II) mit Sauerstoff aus Phosphatgruppen steht im deutlichen Widerspruch zur Modellierung der Spektren von $NiTi_2O_2(PO_4)_2$ und $CoTi_2O_2(PO_4)_2$. Für d^6 und d^9 Ionen wie Eisen(II) und Kupfer(II) könnte solch eine Aufspaltung jedoch durch das Vorliegen eines dynamischen Jahn-Teller Effekts [95] hervorgerufen werden. In der Literatur gibt es zahlreiche Beispiele für stark aufgespaltete Absorptionsbanden von Chromophoren, die Fe^{II} und Cu^{II} enthalten und hochsymmetrisch aufgebaut sind. Diese Aufspaltungen werden durch vibronische Kopplungen erklärt (z.B. $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ [96], $KFeF_3$ [97], $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ [98],

$[CuF_6]^{4-}$ [99]). Aus $e_{\sigma, \max}(Fe-O) = 3400 \text{ cm}^{-1}$ bei $d_{\min}(Fe-O) = 2,090 \text{ \AA}$ (Tabelle 7.9) für die dynamisch unverzerrten Chromophore und $e_{\sigma, \text{eq}}(Fe-O) = 3735 \text{ cm}^{-1}$ sowie $e_{\sigma, \text{ax}}(Fe-O) = 2470 \text{ cm}^{-1}$ für die dynamisch verzerrten Chromophore lässt sich über den Zusammenhang $e_{\sigma}(Fe^{II}-O) \sim d(Fe-O)^{-5,0}$ eine dynamische radiale Verzerrung mit $d_{\text{eq}}(Fe-O) = 2,05 \text{ \AA}$ und $d_{\text{ax}}(Fe-O) = 2,22 \text{ \AA}$ abschätzen. Die so abgeleiteten equatorialen und axialen Abstände $d(Fe-O)$ für die vibronisch verzerrten Chromophore $[Fe^{II}O_6]$ in $FeTi_2O_2(PO_4)_2$ stimmen gut mit den beobachteten Abständen in den statisch verzerrten Polyedern $[Fe^{II}O_6]$ in FeP_4O_{11} [100], $Fe_2P_4O_{12}$ [101], und $Fe_3(PO_4)_2$ [102] überein. Diese Überlegungen lassen keine Unterscheidung zwischen vibronischer tetragonaler Streckung oder Stauchung zu und liefern auch keinen Beweis für die alleinige tetragonale Verzerrung in Richtung Eisen(II)-Sauerstoff. Jedoch erscheint die vibronische Verzerrung die sinnvollste Erklärung für das beobachtete Spektrum zu sein.

7.7 Beschreibung der Kristallstrukturen von $MTi_2O_2(PO_4)_2$ ($M = Fe, Co, Ni$)

Die Oxidphosphate $M^{II}Ti_2O_2(PO_4)_2$ ($M^{II} = Fe, Co, Ni, Zn$) stellen weitere Vertreter des Lazulit-Strukturtyps dar. Die Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ ($a \approx 7,3 \text{ \AA}$, $b \approx 7,3 \text{ \AA}$, $c \approx 7,4 \text{ \AA}$, $\beta \approx 120^\circ$, $Z = 2$). Die Strukturen leiten sich von der des tetragonalen $\beta\text{-Fe}_2\text{OPO}_4$ ab, das den Aristotyp der Strukturfamilie darstellt und in der Raumgruppe $I4_1/amd$ ($a = 5,344(5) \text{ \AA}$, $c = 12,460(8) \text{ \AA}$, $Z = 4$) kristallisiert. Abbildung 7.7 zeigt die Verwandtschaft beider Kristallstrukturen.

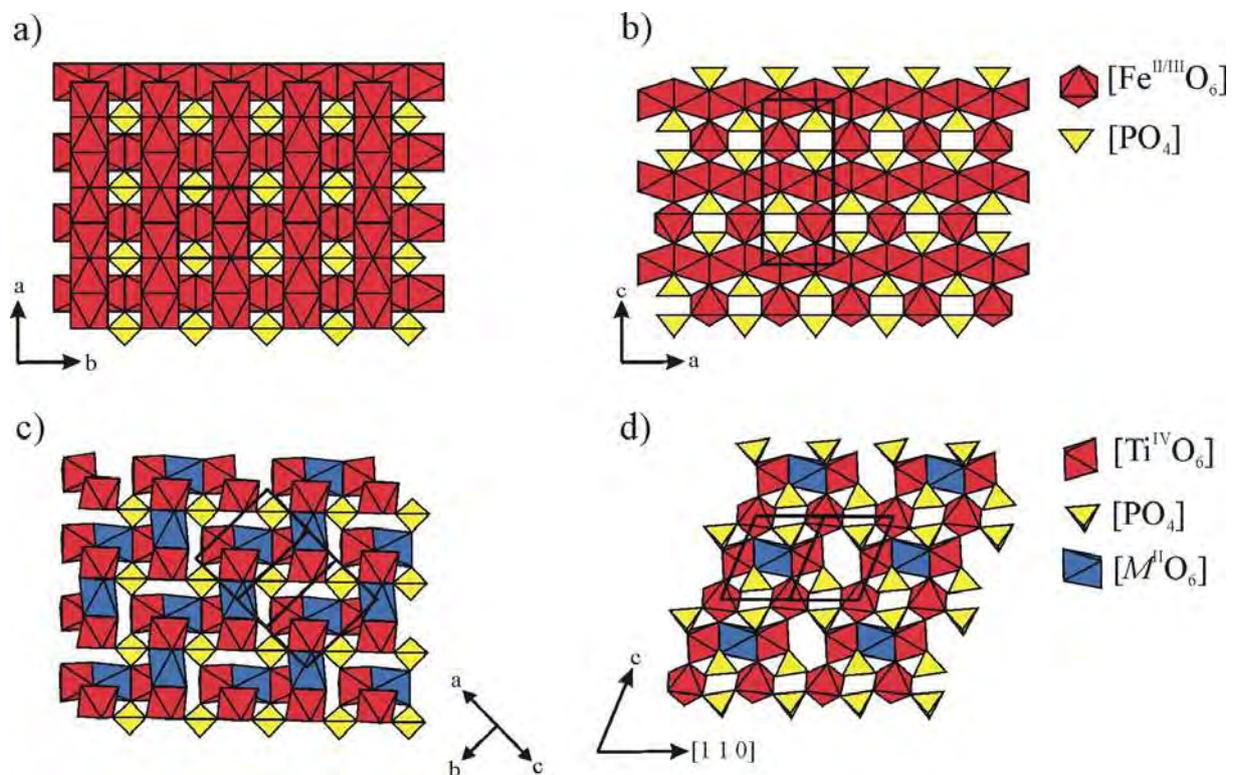


Abbildung 7.7 Vergleich der Kristallstrukturen von $\beta\text{-Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ a) Projektion auf $(0\ 0\ 1)$ b) Projektion auf $(0\ 1\ 0)$ und $MTi_2O_2(\text{PO}_4)_2$ c) Projektion auf $(0\ 0\ 1)$ d) Projektion auf $(1\ 1\ 0)$. Zum bessern Verständnis sind nur Ausschnitte mit den Schichtdicken d_{002} (c) und d_{220} (d) gezeigt.

Wie in $\beta\text{-Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ bilden auch in den Kristallstrukturen der polynären Titan(IV)-oxidphosphate $MTi_2O_2(\text{PO}_4)_2$ unendliche Ketten aus flächenverknüpften Oktaedern das wesentliche Strukturmerkmal. Diese Ketten laufen im Aristotyp entlang $[1\ 0\ 0]$ und $[0\ 1\ 0]$.

Durch die beim Symmetrieabstieg von $I4_1/amd$ nach $P2_1/c$ bedingte Zelltransformation (vgl. Abbildung 7.11) verlaufen die Ketten in der monoklinen Zelle entlang $[1\ 1\ 0]$ und $[\bar{1}\ 1\ 0]$.

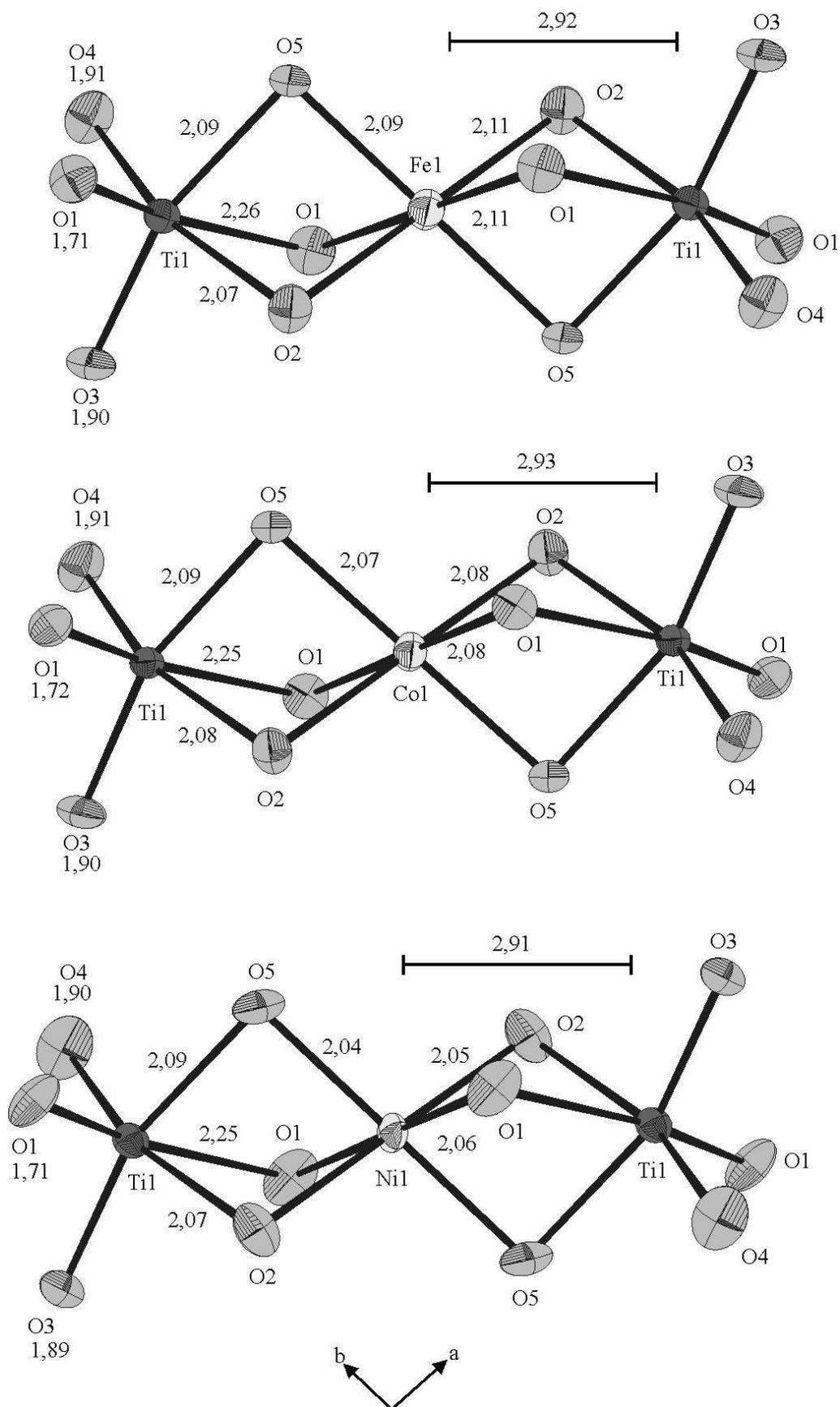


Abbildung 7.8 ORTEP-Darstellung der Trimere $[FeTi_2O_{12}]$ (oben), $[CoTi_2O_{12}]$ (Mitte) und $[NiTi_2O_{12}]$ (unten). Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Auf die Darstellung der Splitpositionen $M2$ und $Ti2$ wurde verzichtet.

Die entlang der Flächennormalen von (0 0 1) aufeinander folgenden Ketten verlaufen auch in den polynären Titanoxidphosphaten orthogonal zueinander. Während in $\beta\text{-Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ alle Oktaederplätze von $\text{Fe}^{2+/3+}$ -Ionen besetzt sind, wird durch die Substitution des Eisens durch M^{2+} und Ti^{4+} -Ionen das Auftreten von Leerstellen auf den Oktaederplätzen erzwungen. In der „idealen“ Struktur ist die Besetzungsabfolge innerhalb der Ketten aus flächenverknüpften Polyedern $[\text{Ti } M \text{ Ti } \square, \text{Ti } M \text{ Ti } \square \dots]$. Somit ergeben sich Oktaedertrimere $[M^{\text{II}}\text{Ti}_2\text{O}_{12}]$ als Strukturmerkmal. Durch die vorhandenen Leerstellen auf jeder vierten Oktaederposition kommt es zur radialen Verzerrung der $[\text{TiO}_6]$ -Einheiten mit drei kurzen und drei langen Abständen $d(\text{Ti-O})$ (vgl. Tabellen 7.11-7.13). Auf Grund der elektrostatischen Abstoßung zwischen den Ti^{4+} - und M^{2+} -Ionen rücken die Titanatome aus dem Zentrum der Oktaeder in Richtung der Leerstellen. Es kommt zur Aufweitung der Abstände zu den verbrückenden Sauerstoffatomen O1, O2 und O5 und zu einer trigonalen Verzerrung der $[\text{TiO}_6]$ -Einheiten (Punktgruppe C_{3v}) (Abbildung 7.7). Diese Abstoßung hat auch Einfluss auf die geometrische Struktur der Chromophore $[M^{\text{II}}\text{O}_6]$, die ebenfalls trigonal verzerrt sind (Punktgruppe D_{3h}). Die Brückenwinkel $\angle(\text{O}, M^{\text{II}}, \text{O})$ innerhalb der Oktaeder liegen für alle drei Verbindungen abwechselnd bei etwa 79° und 101° .

Anhand der Einkristalluntersuchungen konnte gezeigt werden, dass innerhalb der Kristallstrukturen der Oxidphosphate $MTi_2O_2(PO_4)_2$ die Besetzung von M^{2+} -Ionen über die Lagen $2a$ und $2d$ fehlgeordnet sind. Es kommt somit zur Abweichung von der idealen Besetzungsabfolge der Oktaederlücken mit einer Teilbesetzung (bis zu 10%) der Leerstellen „ \square “ auf Position $2d$. Für das Eisen(II)-titan(IV)-oxidphosphat beträgt das Verhältnis der Besetzungsfaktoren $\text{s.o.f.}(2a):\text{s.o.f.}(2d) = 0,98:0,02$, $\text{CoTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$: $\text{s.o.f.}(2a):\text{s.o.f.}(2d) = 0,98:0,02$, $\text{NiTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$: $\text{s.o.f.}(2a):\text{s.o.f.}(2d) = 0,90:0,10$. Die Fehlordnung der M^{2+} -Ionen verursacht in direkter Nachbarschaft eine Relaxation des Gitters. Aufgrund der elektrostatischen Abstoßung zwischen den Kationen kommt es für die Titanionen zur Ausbildung der Splitposition Ti2. Wird die Position $2d$ von M^{2+} -Ionen besetzt, so rücken die benachbarten Titankationen von dem zweiwertigen Kation in Richtung der „oxidischen“ Sauerstoffe weg (Abbildung 7.9).

Das Vorhandensein unbesetzter Oktaederlücken hat auch Einfluss auf die Koordination der Sauerstoffatome. Die „oxidischen“ Sauerstoffatome O1, welche aufeinander folgende Ketten verbrücken, sind im Unterschied zu deren Koordination im Aristotypen nur noch an drei Kationen gebunden. Zwei Sauerstoffatome aus Phosphatgruppen (O2 und O5) sind an zwei Metallkationen, die anderen beiden (O3 und O4) nur noch terminal an ein Ti^{4+} -Ion gebunden.

Die Bindungsabstände $d(P-O)$ der dreifach koordinierten Sauerstoffatome sind geringfügig länger als die der zweifach koordinierten.

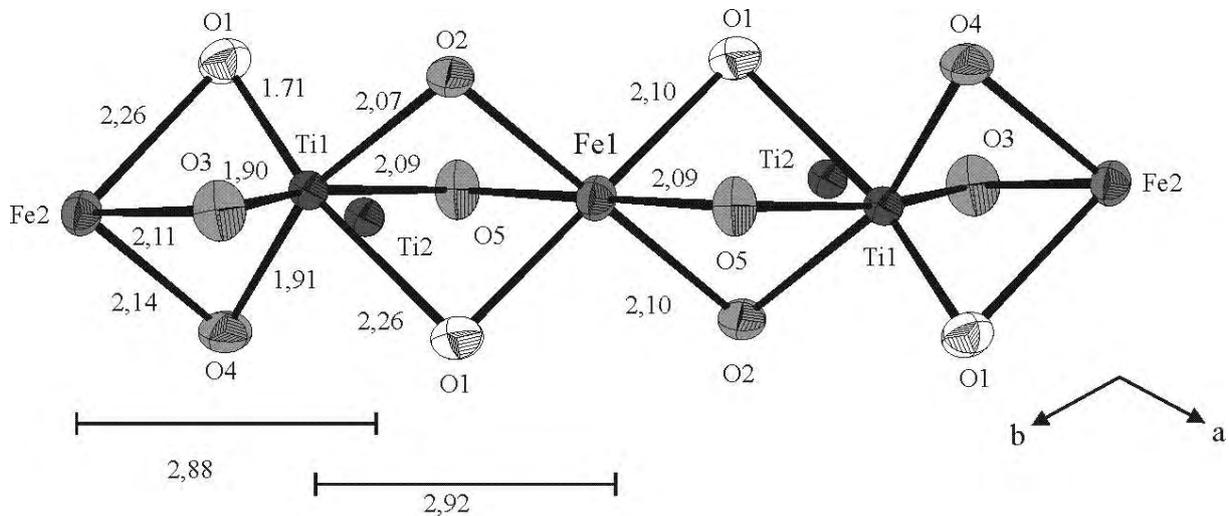


Abbildung 7.9 ORTEP-Darstellungen von $[FeTi_2O_{12}]$ mit Fehlordnung für Fe und Ti. Oxidische Sauerstoffatome sind weiß gezeichnet. Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

7.7.2 Gruppe-Untergruppe-Beziehungen

Gruppentheoretische Überlegungen zeigen den Zusammenhang zwischen den Strukturen von $\beta\text{-Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ und $MTi_2O_2(\text{PO}_4)_2$. Die aus Röntgendaten erhaltenen Gitterkonstanten wie auch die Lageparameter der Atome stehen im Einklang mit jenen aus Gruppe-Untergruppe-Beziehungen abgeleiteten Werten. Auch die systematisch auftretenden Effekte wie pseudo-meroedrische Zwillingsbildung und Fehlordnung können so erklärt werden. Beim *translationsgleichen* Übergang vom Index 2 zwischen der Raumgruppe $Fddd$ (Kristallklasse $2/m2/m2/m$) nach $C2/c$ (Kristallklasse $2/m$) kommt es zum Wegfall der 2-zähligen Achsen parallel zu b und c in der orthorhombischen Zellaufstellung. Die monoklinen Achsen gehen aus den orthorhombischen durch die Transformation in Gleichung 7.12 hervor.

$$(a, b, c) \cdot \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0,5 \\ 0 & 0 & 0,5 \end{pmatrix} = (a', b', c') \quad (\text{Gl. 7.12})$$

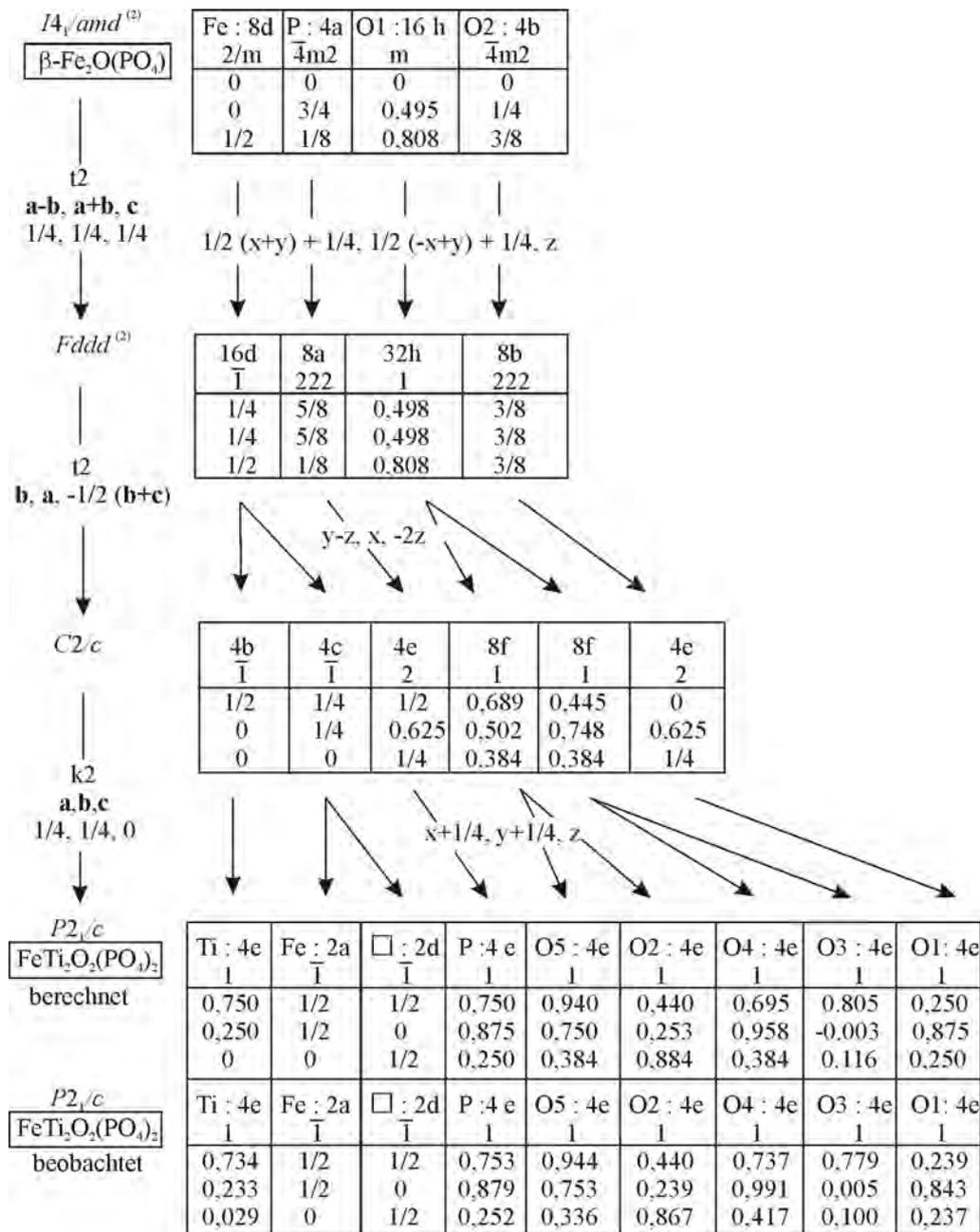


Abbildung 7.10 Gruppe-Untergruppe-Beziehungen zwischen $\beta\text{-Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ und $\text{FeTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$.

In der monoklinen Zellaufstellung sind somit die 2-zähligen Achsen parallel zu a und c weggefallen. Diese 2-zähligen Achsen bleiben indirekt als Zwillings-elemente erhalten, wodurch es zur pseudo-meroedrischen Zwillingsbildung kommt. Die beiden Zwillingsindividuen werden über Gleichung 7.13 ineinander überführt.

$$(a, b, c) \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & \bar{1} \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} = (a_{\text{Twin}}, b_{\text{Twin}}, c_{\text{Twin}}) \quad (\text{Gl. 7.13})$$

Die Gittertransformation vom orthorhombischen ins monokline Kristallsystem sowie die resultierende systematische Zwillingsbildung werden in Abbildung 7.11 illustriert.

Die Fehlordnung der M^{2+} -Ionen über die Lagen $2a$ und $2d$ resultiert aus dem *klassengleichen* Übergang von $C2/c$ nach $P2_1/c$. Bei diesem kommt es zur Aufspaltung der Wyckoff-Lage $4c$ in die symmetrieunabhängigen Lagen $2a$ und $2d$, welche die gleiche Lagesymmetrie und in den Strukturen von $MTi_2O_2(PO_4)_2$ auch annähernd gleiche chemische Umgebungen besitzen. Diese Gegebenheiten machen das Auftreten einer Fehlordnung über die beiden Lagen in den Strukturen kristallchemisch plausibel und wahrscheinlich.

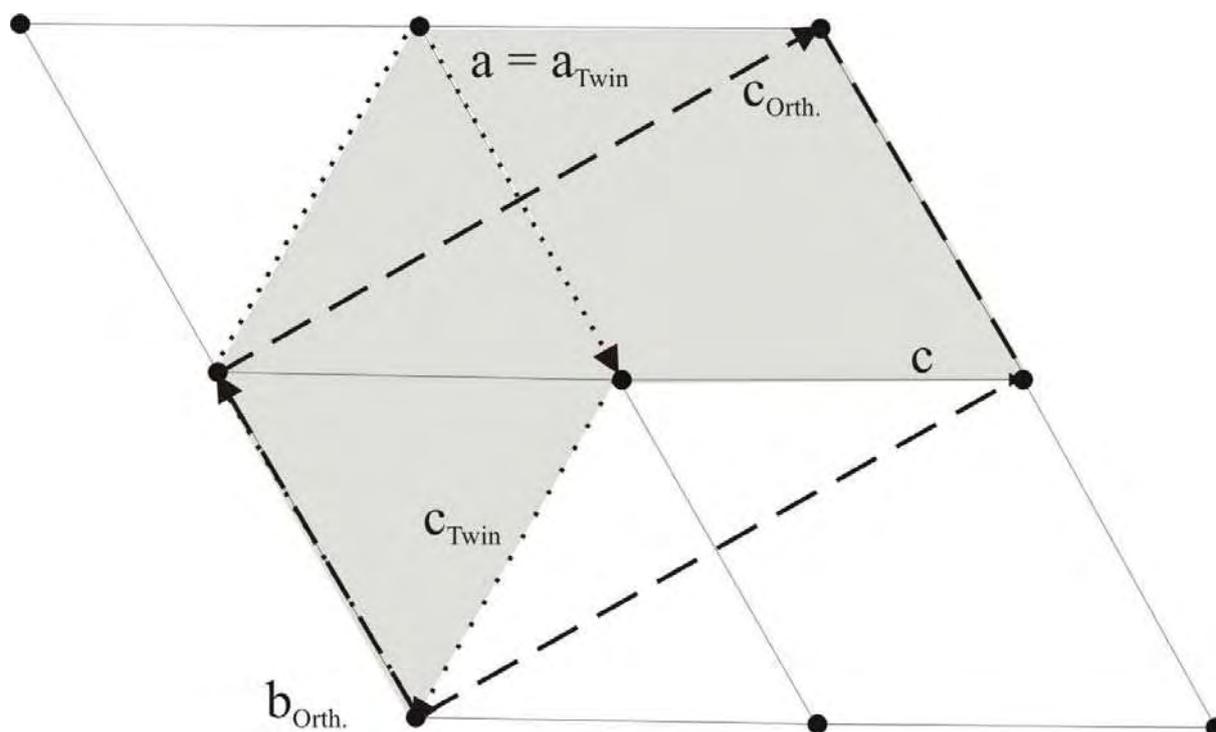


Abbildung 7.11 Gittertransformation von mmm nach $2/m$ und systematische Zwillingsbildung. Durchgezogene Linien: monokline Zelle der ersten Domäne, gepunktete Linie: durch Verzwilligung nach $[1\ 0\ 0]$ entstehende monokline Zelle der zweiten Domäne, gestrichelte Linie: orthorhombische Zelle, grau unterlegt: Zellen beider Domänen durch Verzwilligung nach $[1\ 0\ 0]$.

8 Chemischer Transport und Kristallchemie der Phasen $M^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ ($M = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Fe}$) und $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$

8.1 Einleitung

In Untersuchungen des Phasendiagramms $\text{TiO}_2 / \text{TiP}_2\text{O}_7 / \text{TiPO}_4$ wurden von *Reinauer* neben $\text{Ti}^{\text{IV}}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ drei gemischtvalente Titan(III, IV)-phosphate, $\text{Ti}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ („R1(Ti)“), $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ („R2(Ti)“ und $\text{Ti}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_8$ („R3(Ti)“) entdeckt (siehe Abbildung 8.1).

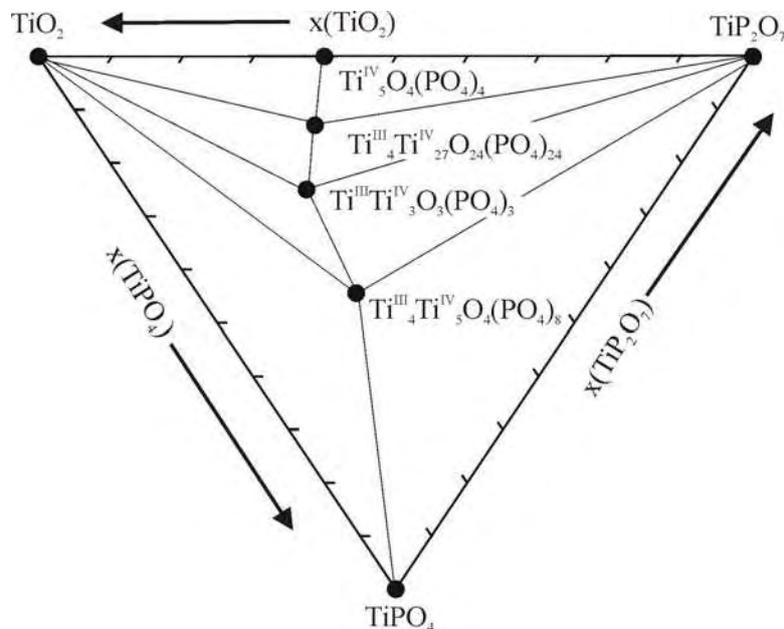


Abbildung 8.1 Phasendiagramm $\text{TiO}_2 / \text{TiP}_2\text{O}_7 / \text{TiPO}_4$ bei 1173 K [9].

Von $\text{Ti}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ und $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ konnten über Substitution von Titan(III) durch Chrom(III) die Derivate $\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ und $\text{Cr}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ synthetisiert werden [8, 9]. In weiteren Untersuchungen zeigte *Reinauer*, dass Kristalle dieser Verbindungen über chemische Transportreaktionen zugänglich sind. Die Kristallstruktur von $\text{Ti}^{\text{IV}}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ wurde mittels Röntgenbeugung und elektronenmikroskopischer Untersuchungen (HRTEM, Beugung) sehr detailliert charakterisiert. Dabei zeigte sich deren enge kristallchemische Verwandtschaft zum Lazulit-Strukturtyp. Für $\text{Ti}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ und $\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ entwickelte *Reinauer* ein erstes grobes Strukturmodell in der Raumgruppe $C222_1$. Die von ihm aus Pulverdaten erhaltenen Gitterkonstanten sowie das Guinierdiagramm legten auch hier eine enge kristallchemische Verwandtschaft zum Lazulit-

Strukturtyp nahe $(\text{Ti}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24})$: $a = 7,418(2)$ Å, $b = 21,933(6)$ Å, $c = 12,948(7)$ Å; $\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$: $a = 7,419(3)$ Å, $b = 21,640(5)$ Å, $c = 13,057(4)$ Å (vgl. Tabelle 6.2). Jedoch konnte das erhaltene Strukturmodell nur mit schlechten Gütefaktoren und isotropen Auslenkungsparametern verfeinert werden. Elektronenmikroskopische Untersuchungen belegten zudem das Vorliegen von erheblichen Störungen der Idealstruktur, welche die Kristallstrukturverfeinerung aus Einkristalldaten unmöglich machten. Für die Oxidphosphate $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Cr}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ wurde bislang kein Strukturmodell vorgestellt. Aber auch bei diesen Verbindungen zeigte sich anhand der von *Reinauer* gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramme und der von ihm ermittelten Gitterkonstanten ($\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$: $a = 7,3261(9)$ Å, $b = 39,239(8)$ Å, $c = 22,166(5)$ Å; $\text{Cr}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$: $a = 7,3745(5)$ Å, $b = 39,379$ Å, $c = 22,195(3)$ Å) die Verwandtschaft zum Lazulit-Strukturtyp (vgl. Tabelle 6.2).

Die bislang unbefriedigenden Strukturverfeinerungen dieser „*R-Phasen*“ gaben Anlass für weitere Untersuchungen. Zudem konnte in jüngster Zeit die Kristallstruktur von $\text{V}^{\text{III}}\text{V}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ gelöst und verfeinert werden [103, 104]. Das Guinierdiagramm dieser Verbindung weist auf eine enge strukturelle Verwandtschaft zu $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ hin. Dies erweiterte das Interesse an der Struktur von $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ um einen zusätzlichen kristallchemischen Aspekt, nämlich einen entsprechenden Vergleich von Titan(IV) und Vanadium(IV). Die bislang charakterisierten wasserfreien Phosphate dieser beiden Ionen zeigen keine strukturellen Ähnlichkeiten ($\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ [8, 9], TiP_2O_7 [105], $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ [106, 107], $(\text{VO})(\text{PO}_3)_2$ [108, 109]) im Gegensatz zu den gemischtvalenten binären Oxiden $M_n\text{O}_{2n-1}$ („Magnéli Phasen“, = Ti, V; z.B. [110, 111]).

8.2 Darstellung und Kristallisation

Die Synthesen der Oxidphosphate $M^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ ($M = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Fe}$) erfolgten über chemische Transportreaktionen. Gemäß den von *Reinauer* beschriebenen Synthesevorschriften wurden nach Gleichung 8.1 entsprechende Mengenverhältnisse an $M^{\text{III}}\text{PO}_4$, TiP_2O_7 und TiO_2 eingesetzt. Neben der Synthese der bekannten Verbindungen $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ (Pulver: violett, Kristalle: schwarz) und $\text{Cr}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ (rotbraun) gelang so erstmals auch die Darstellung von $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ (braun). Im Quellenraum der Transportexperimente wurden pulverförmige Proben aller drei Verbindungen phasenrein erhalten.

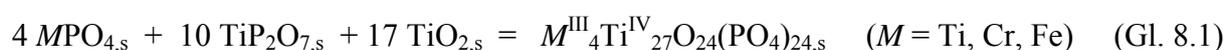


Tabelle 8.1 Repräsentative Experimente zur Darstellung und zum chemischen Transport von $M^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ ($M = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Fe}$). Als Ausgangsmaterial wurden TiP_2O_7 (0,7 mmol), TiO_2 (1,19 mmol), $M\text{PO}_4$ (0,28 mmol) eingesetzt. TM: Transportmittel, $T_2 \rightarrow T_1$: Temperaturgradient. Ausbeute auf der Senkenseite: (+) einige mg, (~) einige Kristalle, (-) einzelne, wenige Kristalle. Quellenbodenkörper, SBK: Senkenbodenkörper.

M^{III}	TM / mg	$T_2 \rightarrow T_1$ / °C	t / d	QBK (nach Guinieraufnahmen)	SBK
Ti	PtCl ₂	30 1000 → 900	14	$\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$	$\text{Ti}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ (+)
Ti	PtCl ₂	15 900 → 800	14	$\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$	$\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ (~)
Cr	PtCl ₂ TiP	55 1000 → 900 2	14	$\text{Cr}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$	$\text{Cr}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ (~) SiO_2 (-)
Fe	PtCl ₂	105 1000 → 900	14	$\text{Fe}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$	$\text{Fe}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ (+)

In den Transportexperimenten zeigte sich, dass alle Verbindungen in kristalliner Form erhalten werden können. Im Unterschied zu den Beobachtungen von *Reinauer* wurde bei Transportexperimenten zur Kristallisation von $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ unter Zusatz von 30 mg PtCl₂ und einer mittleren Temperatur von 950° C die Abscheidung von tief violetten Kristallen der bislang nicht bekannten Verbindung $\text{Ti}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ beobachtet. Dieses Ergebnis wurde in mehreren Folgeexperimenten reproduziert. Diese Verbindung kristallisiert in einer eigenen Struktur, die eine Hybride aus den NASICON und

$M^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ Strukturtypen darstellt (vgl. Abschnitt 10). Die Kristallisation von $\text{Ti}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ wurde in Transportexperimenten bei einer mittleren Temperatur von 850°C unter Zusatz von 14 mg PtCl_2 beobachtet. Es wurden schwarze, sehr kleine Kristalle (maximale Kantenlänge $\approx 0,01\text{ mm}$) erhalten, die stark verwachsen waren. Offenbar kommt es bei höheren Temperaturen und einem ausreichend hohen Partialdruck $p(\text{Cl}_2)$ zu so stark halogenierenden Bedingungen innerhalb der Ampulle, dass SiO_2 aus der Ampullenwand in der Gasphase gelöst wird und dieses dann an der Reaktion teilnimmt.

Ergänzend zu den bereits bekannten Untersuchungen zum chemischen Transport von $\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ wurden Experimente unter Zusatz von PtCl_2 und TiP durchgeführt, dabei wurden rot-braune, plättchen- und würfelförmige Kristalle erhalten (Abbildung 8.2).

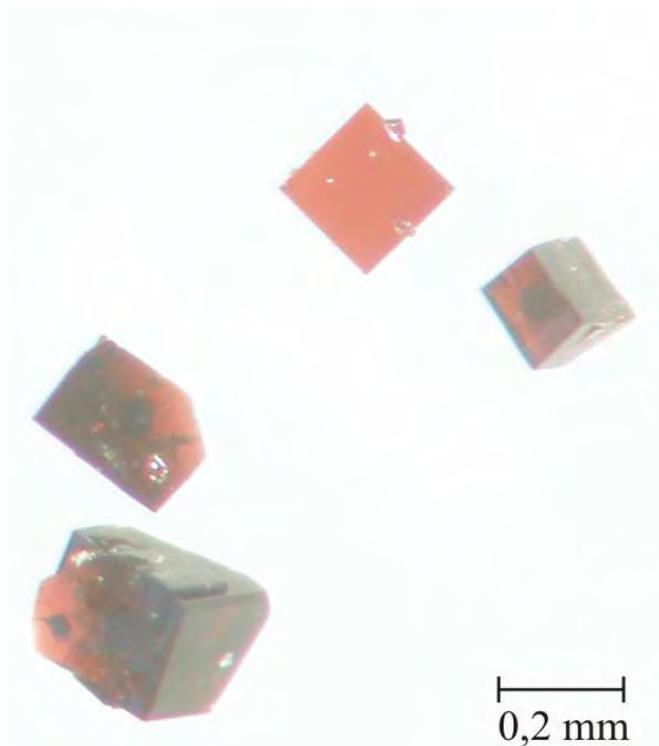


Abbildung 8.2 Kristalle von $\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ aus einem Transportexperiment.

Kristalle von $\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ wurden in Transportexperimenten unter Zusatz von 105 mg PtCl_2 in dem Gradienten $1000^\circ \rightarrow 900^\circ\text{C}$ auf der Senkenseite abgeschieden. Die Kristalle waren braun mit einem unregelmäßigen isometrischen Habitus (vgl. Abbildung 8.3).

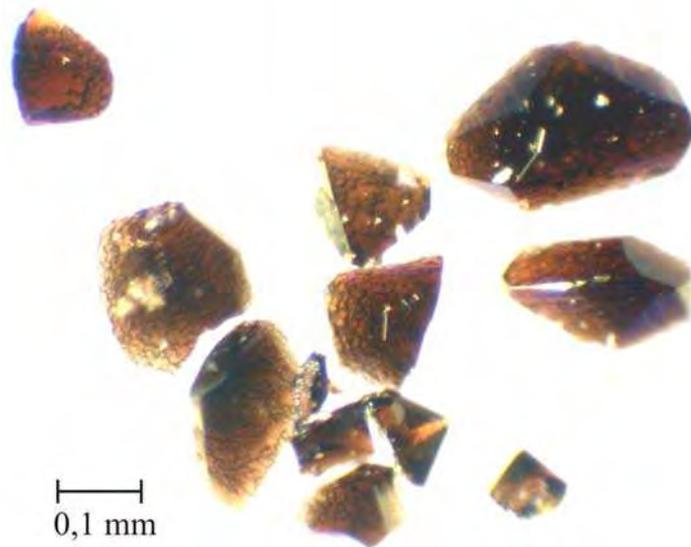
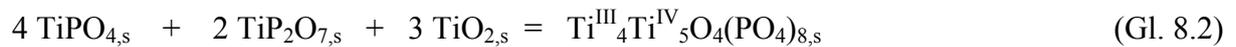


Abbildung 8.3 Durch ein Transportexperiment erhaltene Kristalle von $\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$.

Kristalle von $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ wurden in einem Transportexperiment beobachtet, das gemäß Gleichung 8.2 auf die Kristallisation des ebenfalls von *Reinauer* beschriebenen Oxidphosphats „ $\text{Ti}_9\text{O}_4(\text{PO}_4)_8$ “ („R3(Ti)“) abzielte.



Dazu wurden 60 mg (0,42 mmol) TiPO_4 , 46,59 mg (0,21 mmol) TiP_2O_7 und 25,16 mg (0,315 mmol) TiO_2 als Ausgangsbodenkörper verwendet. Als Transportmittel wurden 150 mg (0,59 mmol) I_2 zugesetzt. Der Transport erfolgt im Temperaturgradienten $1050^\circ \rightarrow 950^\circ \text{C}$ über 14 Tage. Auf der Senkenseite wurden grüne Kristalle von TiPO_4 und schwarze Kristalle von $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ abgeschieden (Abbildung 8.3).

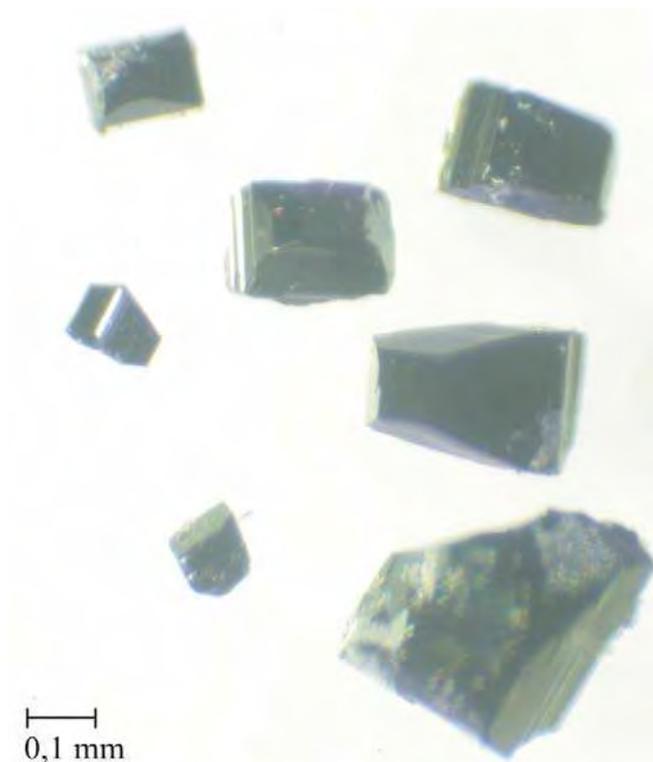


Abbildung 8.4 Kristalle von $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ aus einem chemischen Transportexperiment.

8.3 Einkristallstrukturanalyse von $M^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ ($M = \text{Cr}, \text{Fe}$) und $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$

Die Datensammlungen zur Einkristallstrukturanalyse von $\text{Cr}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ und $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ erfolgten an einem κ -CCD Diffraktometer (Fa. Enraf-Nonius). Für $\text{Cr}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ wurde die „volle Kugel“ im Winkelbereich von $3,30 \leq \theta \leq 30,32^\circ$ (19876, davon 1524 symmetrieunabhängige Reflexe) gemessen. Die Datensammlung (ebenfalls „volle Kugel“) für $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ erfolgte im Winkelbereich von $3,00 \leq \theta \leq 33,61^\circ$ (62487 davon 6055 symmetrieunabhängige Reflexe). Die Datensammlung für $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ erfolgte mit einem Diffraktometer Smart-Apex I (Fa. Bruker). Im Winkelbereich von $3,32 \leq \theta \leq 28,72^\circ$ wurden hier etwa 82 % der „vollen Kugel“ gemessen (3703 davon 1240 symmetrieunabhängige Reflexe).

Für $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ wurde auf Basis der systematischen Auslöschungen und der Intensitätsverteilung die Raumgruppe $F2dd$ gefunden. Durch die Strukturlösung mittels *Direkter Methoden* mit dem Programm SHELXS [35] im Programmpaket WinGX [82] konnten die Metall- und Phosphorpositionen bestimmt werden. In der anschließenden Strukturverfeinerung mit SHELXL [36] wurden dann die Sauerstofflagen über sukzessive Δ -

Fouriersynthesen lokalisiert. Nach Berücksichtigung einer racemischen Verzwilligung konnte die Struktur mit anisotropen Auslenkungsparametern bis zu einem Restwert $R_1 = 2,94 \%$ verfeinert werden (vgl. Tabelle 8.2). Lageparameter und ausgewählte interatomare Abstände Bindungslängen werden in Tabellen 8.3 und 8.4 wiedergegeben.

Im Unterschied zu $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ erwies sich die Kristallstrukturbestimmung von $\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ und $\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ als sehr viel komplizierter. Für diese quaternären Oxidphosphate wurden orthorhombische Zellen erhalten ($a \sim 7,4 \text{ \AA}$; $b \sim 21,6 \text{ \AA}$; $c \sim 13,0 \text{ \AA}$), die im Einklang mit früheren Untersuchungen mittels Elektronenbeugung stehen [9]. Die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Röntgenuntersuchungen an Einkristallen gaben keinerlei Hinweise auf alternative Elementarzellen, jedoch wurde für $\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ diffuse Streuung entlang der c^* -Richtung beobachtet. Während der weiteren Untersuchungen wurde diese ignoriert.

Wie schon in den Untersuchungen von *Reinauer* [9] wurde zunächst auf Basis der integralen Auslöschungen eine C -Zentrierung der Elementarzelle angenommen. Die Analyse der seriellen und zonalen Auslöschungen sowie der Intensitätsverteilung führte zu $C222_1$ als möglicher Raumgruppe für die Kristallstruktur von $\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$. In $C222_1$ konnte jedoch aus der Strukturlösung über die *Direkten Methoden* mit SHELXS [35] kein brauchbares Startmodell für die Strukturverfeinerung erhalten werden. Deshalb wurden die Startpunktlagen in dieser Raumgruppe über Gruppe-Untergruppe-Beziehungen aus der Struktur von $\beta\text{-Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ berechnet. Auch die so erhaltenen Lageparameter erlaubten keine Verfeinerung der Struktur. Die schlechte Qualität des Strukturmodells zeigte sich in hohen Gütefaktoren, chemisch nicht sinnvollen interatomaren Abständen und Auslenkungsparametern.

Auch für die Kristallstrukturstruktur von $\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ wurde auf gleichem Wege zunächst die Raumgruppe $C222_1$ abgeleitet. Wie schon für $\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ konnte auch für das Eisen(III)-titan(IV)-oxidphosphat in dieser Raumgruppe kein brauchbares Strukturmodell abgeleitet werden.

Daraufhin wurden die integralen Auslöschungen von $\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ in XPREP [39] erneut analysiert. Für die Reflexklasse hkl wurde eine signifikante Anzahl von Reflexen $h + l \neq 2n$ und $k + l \neq 2n$ beobachtet. Diese Reflexe besaßen aber mit $I/\text{sig}(I) = 6,9$ sehr geringe Intensitäten. Aus diesem Grunde wurde dann eine F -Zentrierung angenommen und aus den weiteren systematischen Auslöschungen die Raumgruppe $F2dd$ abgeleitet.

In dieser Raumgruppe wurde durch *Direkte Methoden* ein Startmodell zur Strukturverfeinerung abgeleitet. Die Position der Metallatome und von Phosphor wurden so

gefunden. In der anschließenden Strukturverfeinerung mit SHELXL [36] konnten die Sauerstoffpositionen über Δ -Fouriersynthesen lokalisiert werden. In der Strukturverfeinerung von $\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ zeigte sich, dass auf allen 48 Oktaederlücken der Elementarzelle der zur Lazulit/Lipscombit-Strukturfamilie gehörenden Verbindung signifikante Elektronendichte zu finden ist. Diese wurde drei allgemeinen Lagen *16b* zugeordnet. Deren Besetzung mit Metallatomen steht im Einklang mit gruppentheoretischen Überlegungen. Aus der chemischen Zusammensetzung folgte, dass innerhalb der Struktur nur 31 der 48 Oktaederlücken von Metallen besetzt sein sollten, während die restlichen 17 unbesetzt bleiben müssen. Dies, wie auch der Befund, dass sich die Lagen *M2* und *M3* nur in einem Abstand von $d(M2-M3) = 2,05 \text{ \AA}$ befinden, waren deutliche Hinweise drauf, dass mindestens die Metallpositionen nur teilweise besetzt sind. Zudem ist das Verhältnis $n(M^{3+})/n(\text{Ti}^{4+})$ nicht kompatibel mit den kristallographischen Lagen, woraus neben der Besetzungsfehlordnung auch eine Lagenfehlordnung für die Metallatome folgt. Zunächst wurde eine Mischbesetzung aller drei Metallagen zugelassen. Dabei zeigte sich, dass offenbar nur *M1* gemischt besetzt ist. Im nächsten Schritt wurde die Besetzung von *M2* und *M3* mit Ti^{4+} -Ionen frei verfeinert. Dies lieferte Besetzungsfaktoren deren Summe $\text{s.o.f.}(M2) + \text{s.o.f.}(M3)$ nur unwesentlich von 1 abwich ($\Sigma = 1,03$). Da aber die tatsächliche Summe der Besetzungsfaktoren aufgrund der räumlichen Nähe von *Ti2* und *Ti3* einen maximalen Wert von 1 besitzen kann, wurde daraufhin eine Gesamtbesetzung von 1,0 mittels SUMP-Restraint festgelegt. Dabei zeigte sich, dass das Verhältnis der Besetzungen der Lagen $\text{s.o.f.}(\text{Ti2})/\text{s.o.f.}(\text{Ti3}) = 71/29$ entspricht (siehe Tabelle 8.5). Zusätzlich wurde dann die Besetzung von *M1* mit Titan auf 0,6875 festgelegt, so dass in der Summe 27 Titanatome pro Elementarzelle resultierten. Der Besetzungsfaktor von *M1* mit Eisen wurde auf 0,25 festgesetzt. In der nachfolgenden anisotropen Verfeinerung wurden physikalisch nicht sinnvolle Auslenkungsparameter für die Metallkationen Fe^{3+} und Ti^{4+} sowie für die an diese gebundenen Sauerstoffatome beobachtet. Diese sind offenbar das Resultat der weiteren Fehlordnung („*cation-off-centering*“) in der Kristallstruktur. Bedingt durch die unterschiedlichen Besetzungsmöglichkeiten der Lage *M1* innerhalb einer Kette aus flächenverknüpften Oktaedern und die damit verbundenen unterschiedlichen chemischen Umgebungen der Lagen *Ti2* und *Ti3* wie auch der entsprechenden Sauerstoffatome kommt es zur Aufspaltung der Lagen *Ti2* und *Ti3* zu je zwei Lagen *Ti2A*, *Ti2B*, *Ti3A* und *Ti3B* (siehe Abbildung 8.8). Dieses Modell konnte durch eine isotrope Behandlung der Metallkationen verfeinert werden, wobei die Auslenkungsparameter der je zwei Splitpositionen gekoppelt wurden. Auch in diesem Modell wurde mittels SUMP-Restraint die Gesamtbesetzung der vier Lagen auf $\Sigma_{\text{s.o.f.}} = 1$ festgesetzt. Das Verhältnis der

Besetzung der beiden Lagen Ti2 und Ti3 (durch Addition der jeweiligen Besetzungen der Splitlagen A und B) blieb dabei erhalten. Unter Berücksichtigung einer racemischen Verzwilligung wurde für $\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ ein Restwert $R_1 = 4,92 \%$ erzielt.

Das so erhaltene Strukturmodellmodell für das Eisen(III)-titan(IV)-oxidphosphat wurde dann für die Strukturverfeinerung der Verbindung $\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ zu Grunde gelegt und lieferte eine hervorragende Anpassung. Auch hier wurde ein Verhältnis für die Besetzung von Ti2 und Ti3, die jeweils aus zwei Splitpositionen bestehen, von ungefähr 75/25 beobachtet. Die Verfeinerung ergab unter Berücksichtigung racemischer Verzwilligung einen Restwert $R_1 = 3,69 \%$. Einzelheiten zu den kristallographischen Daten, den Messungen und den Strukturverfeinerungen sind in Tabelle 8.2 zusammengestellt. Lageparameter, und ausgewählte interatomare Abstände werden in Tabellen 8.3-8.8 angegeben. Auf Basis der Einkristallstrukturverfeinerung der Phase $\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ wurde eine Simulationen des Pulverdiffraktogramms angefertigt. Anhand dieser erfolgte dann die Indizierung eines gemessenen Guinierdiagramms im Winkelbereich von $7,25^\circ \leq \theta \leq 35,43^\circ$ (vgl. Anhang B). So wurden die Gitterkonstanten $a = 7,400(1) \text{ \AA}$, $b = 21,750(5) \text{ \AA}$ und $c = 12,775(2) \text{ \AA}$ erhalten.

Röntgenographische Untersuchungen belegten die schlechte Qualität der bislang erhaltenen Kristalle von $\text{Ti}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$. Mehrere Kristalle wurden zur Datensammlung am κ -CCD vermessen. Dabei wurden in jedem Fall ausgeprägte Verwachsungen diagnostiziert, die selbst eine zuverlässige Zellbestimmung unmöglich machten. Das an verrienen Kristallen gemessene Guinierdiagramm zeigte aber eine sehr gute Übereinstimmung zu dem simulierten Diffraktogramm, das auf Basis des Strukturmodells von $\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ berechnet wurde (Abbildung 8.5).

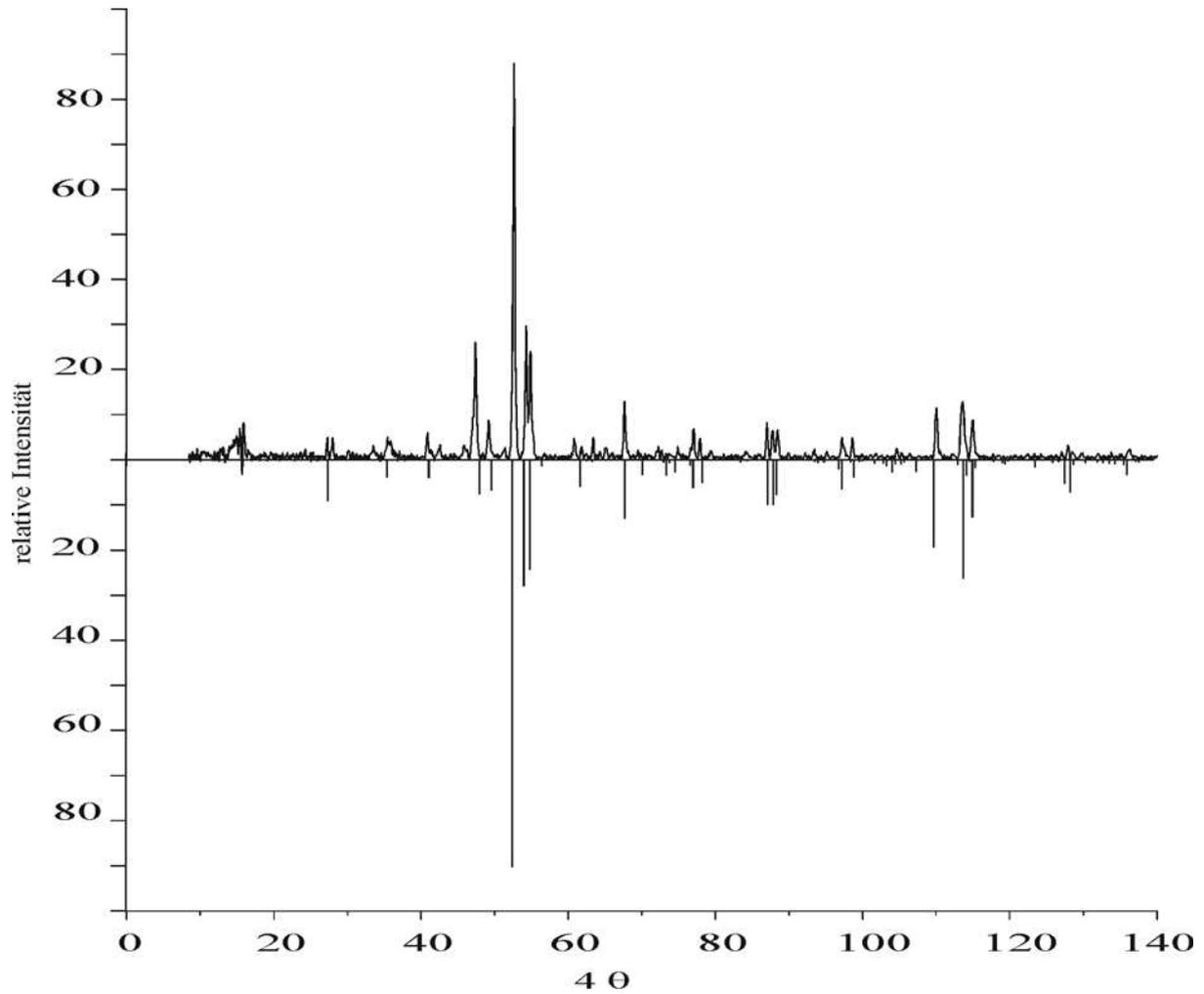


Abbildung 8.5 Guinieraufnahme von $\text{Ti}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ und auf Basis der Lageparameter von $\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ simuliertes Diffraktogramm.

Tabelle 8.2 Angaben zu den Strukturverfeinerungen von $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$, $\text{Cr}^{\text{III}}\text{Ti}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ und $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Ti}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$.

Zusammensetzung	$\text{Cr}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$	$\text{Fe}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$	$\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$
Molmasse [g/mol]	4164,58	4179,98	524,51
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	$F2dd$ (Nr. 43)	$F2dd$ (Nr. 43)	$F2dd$ (Nr. 43)
Gitterparameter (aus Guinieraufnahmen)			
a [Å]	7,419(3)	7,4001(9)	7,3291(9)
b [Å]	21,640(5)	21,750(5)	22,166(5)
c [Å]	13,057(4)	12,775(3)	38,239(8)
Zellvolumen [Å ³]	2096,3(12)	2056,3(7)	6209,6(18)
Z	1	1	24
Absorp. Koeff. [mm ⁻¹]	3,543	3,789	3,539
Ber. Dichte [g/cm ³]	3,299	3,376	3,366
Farbe	rot-braun	braun	schwarz
Kristallmorphologie	quadratisches Plättchen	unregelmäßig isometrisch	prismatisch
Kristallgröße [mm ³]	0,192 · 0,192 · 0,04	0,15 · 0,12 · 0,11	0,2 · 0,2 · 0,2
F(000)	2010	2018	6072
Diffraktometer	κ -CCD (Nonius)	APEX SMART-CCD	κ -CCD (Nonius)
Wellenlänge (Mo-K α) 0,71073 Å. Graphit Monochromator			
Winkelbereich [°]	$3,30 \leq \theta \leq 30,32$	$3,32 \leq \theta \leq 28,72$	$3,00 \leq \theta \leq 33,61$
Absorptionskorrektur	Multiscans [38] in WinGx [82]	empirisch in XPREP [39]	Multiscans [38] in WinGx [82]
Gemessene Reflexe	19876	3703	62487
Unabhängige Reflexe	1524 [$R_{\text{int}} = 0,0439$]	1240 [$R_{\text{int}} = 0,0460$]	6055 [$R_{\text{int}} = 0,0448$]
Messbereich	$-10 \leq h \leq 10$ $-30 \leq k \leq 30$ $-18 \leq l \leq 18$	$-9 \leq h \leq 9$ $-29 \leq k \leq 29$ $-17 \leq l \leq 11$	$-11 \leq h \leq 11$ $-34 \leq k \leq 34$ $-59 \leq l \leq 49$
Parameter	111	112	301
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$] ^{a)}	$R_1 = 0,0369$ $wR_2 = 0,0966$	$R_1 = 0,0492$ $wR_2 = 0,1406$	$R_1 = 0,0294$ $wR_2 = 0,0840$
R -Werte (alle Daten) ^{a)}	$R_1 = 0,0397$ $wR_2 = 0,0991$	$R_1 = 0,0550$ $wR_2 = 0,1456$	$R_1 = 0,0344$ $wR_2 = 0,0864$
Goodness-of-fit ^{a)}	1,074	1,107	1,149
BASF	0,49(10)	0,38(11)	0,66(2)
Wichtungsschema ^{a)}	A = 0,0468 B = 28,2912	A = 0,0056 B = 2,2109	A = 0,0546 B = 0
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	max. +1,460, min. -1,243	max. +1,493, min. -1,650	max. +1,198 min. -0,930

^{a)} Definitionen siehe Seite 31.

Tabelle 8.3 $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$. Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	Lage	x	y	z	s.o.f.	$U_{\text{eq}}^{\text{a)}$
Ti1	16b	0,3058(1)	0,7134(1)	0,4529(1)	1	0,0081(1)
Ti2	16b	0,2974(1)	0,7169(1)	0,7908(1)	1	0,0104(1)
Ti3	16b	0,3498(1)	0,7044(1)	0,1264(1)	1	0,0103(1)
Ti4	16b	0,3509(1)	0,6346(1)	0,2066(1)	1	0,0109(1)
Ti5	16b	0,3428(1)	0,6337(1)	0,5350(1)	1	0,0083(1)
Ti6	16b	0,3001(1)	0,0531(1)	0,1202(1)	1	0,0077(1)
P1	8a	0,6832(2)	3/4	3/4	1	0,0078(2)
P2	16b	0,7124(2)	0,5818(1)	0,9145(1)	1	0,0069(2)
P3	16b	0,2020(2)	0,7482(1)	0,9178(1)	1	0,0077(2)
P4	16b	0,1875(2)	0,4147(1)	0,9184(1)	1	0,0077(2)
P5	16b	0,7063(2)	0,5825(1)	0,2506(1)	1	0,0075(2)
O1	16b	0,2918(3)	0,7073(1)	0,5574(1)	1	0,0144(4)
O2	16b	0,2961(4)	0,7863(1)	0,2747(1)	1	0,0155(4)
O3	16b	0,3448(3)	0,7876(1)	0,6016(1)	1	0,0146(4)
O4	16b	0,8135(3)	0,3691(1)	0,5177(1)	1	0,0139(4)
O5	16b	0,3225(3)	0,1257(1)	0,2734(1)	1	0,0107(3)
O6	16b	0,2815(3)	0,1304(1)	0,6047(1)	1	0,0171(4)
O7	16b	0,3266(3)	0,5474(1)	0,626(1)	1	0,0144(4)
O8	16b	0,3318(3)	0,5521(1)	0,7245(1)	1	0,0142(4)
O9	16b	0,3311(3)	0,4626(1)	0,6071(1)	1	0,0100(4)
O10	16b	0,8459(3)	0,7037(1)	0,1889(1)	1	0,0136(4)
O11	16b	0,8698(3)	0,7855(1)	0,9760(1)	1	0,0143(4)
O12	16b	0,8179(3)	0,7928(1)	0,6465(1)	1	0,0116(4)
O13	16b	0,8159(3)	0,3677(1)	0,1943(1)	1	0,0157(4)
O14	16b	0,8402(3)	0,3757(1)	0,0652(1)	1	0,0105(3)
O15	16b	0,8525(3)	0,3701(1)	0,8603(1)	1	0,0112(4)
O16	16b	0,8335(3)	0,5456(1)	0,6895(1)	1	0,0114(4)
O17	16b	0,8081(3)	0,5436(1)	0,0206(1)	1	0,0111(4)
O18	16b	0,8329(3)	0,4686(1)	0,6425(1)	1	0,0155(4)
O19	8a	0,4715(5)	1/2	0	1	0,0142(6)
O20	16b	0,2270(3)	0,7600(1)	0,0861(1)	1	0,0120(4)
O21	16b	0,6784(3)	0,9179(1)	0,837(1)	1	0,0136(4)
O22	16b	0,7121(3)	0,9241(1)	0,4186(1)	1	0,0126(4)
O23	16b	0,6708(3)	0,9078(1)	0,7546(1)	1	0,0107(4)

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

Tabelle 8.4 Interatomare Abstände in $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ [Å].

[Ti1Ti4O₉]		[Ti2Ti5O₉]		[Ti3Ti6O₉]	
Ti1-O20	1,7024(19)	Ti2-O19	1,812(1)	Ti3-O21	1,821(2)
Ti1-O8	1,870(2)	Ti2-O7	1,848(3)	Ti3-O18	1,882(2)
Ti1-O11	1,885(2)	Ti2-O10	1,956(2)	Ti3-O6	1,905(2)
Ti1-O14	2,107(2)	Ti2-O17	2,074(2)	Ti3-O9	2,075(2)
Ti1-O16	2,108(2)	Ti2-O5	2,137(2)	Ti3-O12	2,117(2)
Ti1-O23	2,210(2)	Ti2-O22	2,183(2)	Ti3-20	2,168(2)
Ti4-O21	1,801(2)	Ti5-O23	1,703(2)	Ti6-O22	1,696(2)
Ti4-O4	1,874(2)	Ti5-O13	1,851(2)	Ti6-O3	1,882(2)
Ti4-O2	1,935(2)	Ti5-O1	1,880(2)	Ti6-O15	1,897(2)
Ti4-O14	2,093(2)	Ti5-O17	2,086(2)	Ti6-O9	2,080(2)
Ti4-O16	2,084(2)	Ti5-O5	2,039(2)	Ti6-O12	2,076(2)
Ti4-O23	2,197(2)	Ti5-O22	2,389(2)	Ti6-O20	2,320(2)
Ti1-Ti4	3,0690(7)	Ti2-Ti5	3,1140(7)	Ti3-Ti6	3,1014(8)

[P1O₄]		[P2O₄]		[P3O₄]		[P4O₄]		[P5O₄]	
O2	1,492(2)	O10	1,491(2)	O18	1,494(2)	O6	1,502(2)	O4	1,497(2)
O2	1,492(2)	O14	1,491(2)	O3	1,507(2)	O7	1,507(3)	O11	1,513(2)
O17	1,547(2)	O15	1,505(2)	O1	1,520(2)	O13	1,514(2)	O8	1,514(2)
O17	1,547(2)	O9	1,550(2)	O16	1,543(2)	O12	1,535(2)	O5	1,551(2)

Tabelle 8.5 $\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$. Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	Lage	x	y	z	s.o.f.	$U_{\text{eq}}^{\text{a)}$
Fe1	16b	0,2229(6)	0,7057(2)	0,8775(3)	4/16	0,0098(10)
Ti1	16b	0,2632(3)	0,71570(8)	0,8652(1)	11/16	0,0133(5)
Ti2A	16b	0,2177(9)	0,3651(3)	0,8758(5)	0,22816	0,0029(4)
Ti2B	16b	0,2183(4)	0,3656(1)	0,8937(2)	0,48091	0,0029(4)
Ti3A	16b	0,247(4)	0,0383(14)	0,872(2)	0,05984	0,0095(13)
Ti3B	16b	0,2667(8)	0,0538(4)	0,8580(5)	0,23109	0,0095(13)
P1	16b	0,6134(3)	0,33377(9)	0,00516(7)	1	0,0100(4)
P2	8a	0,6216(3)	0	0	1	0,0076(5)
O1	16b	0,4922(9)	0,7911(2)	0,1833(4)	1	0,0179(12)
O2	16b	0,4919(11)	0,1196(2)	0,1766(5)	1	0,0272(16)
O3	16b	0,4708(11)	0,4584(2)	0,1853(5)	1	0,0244(15)
O4	16b	-0,0125(8)	0,2953(2)	0,5728(4)	1	0,0205(12)
O5	16b	-0,0035(10)	0,6227(2)	0,5616(4)	1	0,0211(15)
O6	16b	0,0090(12)	0,9606(2)	0,5715(5)	1	0,0257(15)
O7	8a	0,0837(13)	0	0	1	0,0243(19)
O8	16b	0,3792(15)	0,5844(3)	0,2412(3)	1	0,0303(13)

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

Tabelle 8.6 $\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$. Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	Lage	x	y	z	s.o.f.	$U_{\text{eq}}^{\text{a)}$
Cr1	16b	0,2262(4)	0,7063(1)	0,8821(2)	4/16	0,0047(6)
Ti1	16b	0,2621(2)	0,7151(1)	0,8635(1)	11/16	0,0121(3)
Ti2A	16b	0,2264(7)	0,3675(2)	0,8717(4)	0,19254	0,0075(3)
Ti2B	16b	0,2176(3)	0,3651(1)	0,8932(1)	0,56687	0,0075(3)
Ti3A	16b	0,2160(40)	0,0372(13)	0,8790(20)	0,02551	0,0047(9)
Ti3B	16b	0,2634(6)	0,0533(2)	0,8594(3)	0,21507	0,0047(9)
P1	16b	0,6129(3)	0,3332(1)	0,0047(1)	1	0,0100(2)
P2	8a	0,6217(3)	0	0	1	0,0098(4)
O1	16b	0,4927(6)	0,7908(2)	0,1837(3)	1	0,0201(8)
O2	16b	0,4920(8)	0,1192(2)	0,1781(3)	1	0,0293(12)
O3	16b	0,4684(8)	0,4583(2)	0,1840(3)	1	0,0232(9)
O4	16b	-0,0123(6)	0,02945(2)	0,05736(3)	1	0,0212(8)
O5	16b	-0,0059(7)	0,06224(1)	0,05619(3)	1	0,0197(9)
O6	16b	0,0069(9)	0,9602(2)	0,5714(3)	1	0,0274(10)
O7	8a	0,0835(8)	0	0	1	0,0206(13)
O8	16b	0,3788(10)	0,5857(3)	0,2414(2)	1	0,0282(8)

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

Tabelle 8.7 Interatomare Abstände in $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ [Å].

[Fe1O₆]		[Ti1O₆]		[Ti2AO₆]	
Fe1-O8	1,831(7)	Ti1-O7	1,731(4)	Ti2A-O6	1,813(8)
Fe1-O1	1,877(8)	Ti1-O4	1,855(7)	Ti2A-O2	1,830(10)
Fe1-O5	1,911(6)	Ti1-O3	1,905(5)	Ti2A-O8	1,940(0)
Fe1-O3	2,010(6)	Ti1-O5	2,045(5)	Ti2A-O1	2,176(8)
Fe1-O4	2,059(8)	Ti1-O1	2,104(7)	Ti2A-O8	2,207(10)
Fe1-O7	2,062(6)	Ti1-O8	2,182(6)	Ti2A-O5	2,239(10)
Fe1-Ti3A	2,71(3)	Ti1-Ti3A	2,35(3)	Ti2A-Ti3B	2,008(11)
Fe1-Ti2A	2,731(8)	Ti1-Ti3B	2,703(9)	Ti2A-Ti3A	2,34(4)
Fe1-Ti2B	2,733(5)	Ti1-Ti2B	3,085(3)	Ti2A-Fe1	2,731(8)
Fe1-Ti3B	3,051(9)	Ti1-Ti2A	3,096(7)	Ti2A-Ti1	3,096(7)
[Ti2BO₆]		[Ti3AO₆]		[Ti3BO₆]	
Ti2B-O8	1,749(7)	Ti3A-O4	1,93(3)	Ti3B-O8	1,834(11)
Ti2B-O6	1,921(6)	Ti3A-O6	2,07(3)	Ti3B-O2	1,891(8)
Ti2B-O2	1,928(8)	Ti3A-O2	2,12(3)	Ti3B-O6	2,032(9)
Ti2B-O1	2,099(6)	Ti3A-O7	2,20(3)	Ti3B-O4	2,212(10)
Ti2B-O5	2,151(8)	Ti3A-O3	2,17(3)	Ti3B-O3	2,274(10)
Ti2B-O8	2,360(8)	Ti3A-O8	2,18(3)	Ti3B-O7	2,548(10)
Ti2B-Ti3B	2,008(8)	Ti3A-Ti1	2,35(3)	Ti3B-Ti2B	2,008(8)
Ti2B-Ti3A	2,36(3)	Ti3A-Ti2A	2,34(4)	Ti3B-Ti2A	2,008(11)
Ti2B-Fe1	2,733(5)	Ti3A-Ti2B	2,36(4)	Ti3B-Ti1	2,703(9)
Ti2B-Ti1	3,085(3)	Ti3A-Fe1	2,71(3)	Ti3B-Fe1	3,051(9)
[P1O₄]		[P2O₄]			
P1-O3	1,506(6)	P2-O6 (2x)	1,504(6)		
P1-O2	1,508(7)	P2-O1 (2x)	1,524(6)		
P1-O4	1,521(6)				
P1-O5	1,540(6)				

Tabelle 8.8 Interatomare Abstände in $\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ [Å].

[Cr1O₆]		[Ti1O₆]		[Ti2AO₆]	
Cr1-O8	1,841(5)	Ti1-O7	1,746(2)	Ti2A-O6	1,819(5)
Cr1-O1	1,934(5)	Ti1-O4	1,876(5)	Ti2A-O2	1,879(8)
Cr1-O5	1,937(4)	Ti1-O3	1,923(4)	Ti2A-O8	2,047(7)
Cr1-O3	1,970(4)	Ti1-O5	2,015(3)	Ti2A-O8	2,118(8)
Cr1-O4	2,025(5)	Ti1-O1	2,095(5)	Ti2A-O1	2,146(6)
Cr1-O7	2,122(4)	Ti1-O8	2,232(4)	Ti2A-O5	2,178(7)
Cr1-Ti3A	2,50(3)	Ti1-Ti3A	2,18(3)	Ti2A-Ti3B	2,119(9)
Cr1-Ti2A	2,670(6)	Ti1-Ti3B	2,690(5)	Ti2A-Ti3A	2,60(4)
Cr1-Ti2B	2,771(3)	Ti1-Ti2A	2,999(6)	Ti2A-Cr1	2,670(6)
Cr1-Ti3B	2,993(6)	Ti1-Ti2B	3,077(2)	Ti2A-Ti1	2,999(6)
[Ti2BO₆]		[Ti3AO₆]		[Ti3BO₆]	
Ti2B-O8	1,763(5)	Ti3A-O4	1,92(3)	Ti3B-O8	1,897(7)
Ti2B-O6	1,903(4)	Ti3A-O3	2,02(3)	Ti3B-O2	1,909(5)
Ti2B-O2	1,945(6)	Ti3A-O7	2,03(3)	Ti3B-O6	2,041(7)
Ti2B-O1	2,111(4)	Ti3A-O2	2,13(3)	Ti3B-O4	2,175(6)
Ti2B-O5	2,150(6)	Ti3A-O6	2,25(3)	Ti3B-O3	2,274(7)
Ti2B-O8	2,377(5)	Ti3A-O8	2,40(3)	Ti3B-O7	2,546(6)
Ti2B-Ti3B	2,022(5)	Ti3A-Ti1	2,18(3)	Ti3B-Ti2B	2,022(5)
Ti2B-Ti3A	2,53(3)	Ti3A-Ti2B	2,53(3)	Ti3B-Ti2A	2,119(9)
Ti2B-Cr1	2,771(3)	Ti3A-Cr1	2,50(3)	Ti3B-Ti1	2,690(5)
Ti2B-Ti1	3,077(2)	Ti3A-Ti2A	2,60(4)	Ti3B-Cr1	2,993(6)
[P1O₄]		[P2O₄]			
P1-O3	1,508(4)	P2-O6 (2x)	1,528(5)		
P1-O2	1,515(5)	P2-O1 (2x)	1,529(4)		
P1-O4	1,540(4)				
P1-O5	1,508(4)				

8.4 UV/vis-spektroskopische Untersuchung von $\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ti}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$

Die durch chemische Transportexperimente erhaltenen Kristalle von $\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ sind rot-braun. Zur Messung von deren UV/vis-Spektrum wurde ein quadratisches Plättchen vermessen (Abbildung 8.2), das auch für die Datensammlung am κ -CCD Diffraktometer benutzt wurde. Der einfallende Lichtstrahl senkrecht zur (0 0 1) Fläche wurde entlang der zueinander senkrechten Richtungen $[3\ 1\ 0]$ und $[\bar{3}\ 1\ 0]$ polarisiert. In diesen Richtungen zeigte der Kristall keine optische Anisotropie.

Es werden zweite breite Banden bei $\tilde{\nu}_1 = 14370\text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_2 = 20000\text{ cm}^{-1}$ beobachtet, die den spin-erlaubten Übergängen ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$ beziehungsweise ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ zuzuordnen sind (elektronische Zustände für O_h Symmetrie). Die Senken im Bereich der ersten Absorptionsbande bei $\tilde{\nu}({}^2\text{E}) = 14025\text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}({}^2\text{T}_{2g}) = 14790\text{ cm}^{-1}$ werden durch Fano-Antiresonanz [112, 113, 114] zwischen den ${}^2\text{E}_g$ - beziehungsweise ${}^2\text{T}_{2g}$ -Zuständen und dem ${}^4\text{T}_{2g}$ -Zustand verursacht. Die Energie des Übergangs ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$ entspricht exakt Δ_o . Zum Vergleich werden die spektroskopischen Daten für $\text{Cr}_4\text{Ti}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ [115] und $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ (C-Typ) [116] einander in Tabelle 8.9 gegenübergestellt.

Tabelle 8.9 Auswertung der elektronischen Absorptionsspektren von $\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ti}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$, $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ (C-Typ) und $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, die alle oktaedrische $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$ Chromophoren enthalten.

	$\text{Cr}_4\text{Ti}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ (C-Typ)
$E({}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})) / \text{cm}^{-1}$	14370	14600	15380
$E({}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g(\text{D})) / \text{cm}^{-1}$	14025	14600	14789
$E({}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}(\text{D})) / \text{cm}^{-1}$	14790	15382	15520
$E({}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})) / \text{cm}^{-1}$	20000	21030	21960
$E({}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})) / \text{cm}^{-1}$	nicht beobachtet	32000	33580

Das UV/vis-Spektrum von $\text{Cr}_4\text{Ti}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ spiegelt die besondere Bindungssituation von Cr^{3+} in dieser Verbindung wieder. Im Vergleich zu den für Cr^{3+} typischen Spektren der Verbindungen $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ (C-Typ [116]) und $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ [115] werden einige Unterschiede deutlich (Abbildung 8.6). So werden eine vergleichsweise geringe Ligandenfeldaufspaltung von $\Delta_o = 14370\text{ cm}^{-1}$, ein geringes nephelauxetisches Verhältnis $= B/B_{\text{freies Ion}} = 0,72$ sowie tief liegende, intensive Charge-Transfer Übergänge, die den d-d Elektronenübergang

$^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ verdecken, beobachtet. Durch die Anpassung der Spektren des Metaphosphats, des Sulfats und des Oxidphosphats im Rahmen des AOM kommt die spezielle Bindungssituation von Chrom(III) in $\text{Cr}_4\text{Ti}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ zum Ausdruck. Zur Modellierung des Spektrums des Oxidphosphats wurden neben den bereits diskutierten Dimeren $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_9]$ auch Trimere $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_2\text{O}_{12}]$ als fiktive Chromophore zugelassen. Dazu wurde die räumliche Struktur der $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{IV}}_2\text{O}_{12}]$ Chromophore in $\text{NiTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ übernommen (siehe Abschnitt 7). Die Modellierung der Spektren von $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ und $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ erfolgte auf Basis der Einkristallstrukturdaten. Tabelle 8.10 fasst die Ergebnisse der Berechnungen mit den besten Übereinstimmungen zusammen. In Abbildung 8.6 werden die beobachteten Spektren sowie die berechneten Übergangsenergien dargestellt.

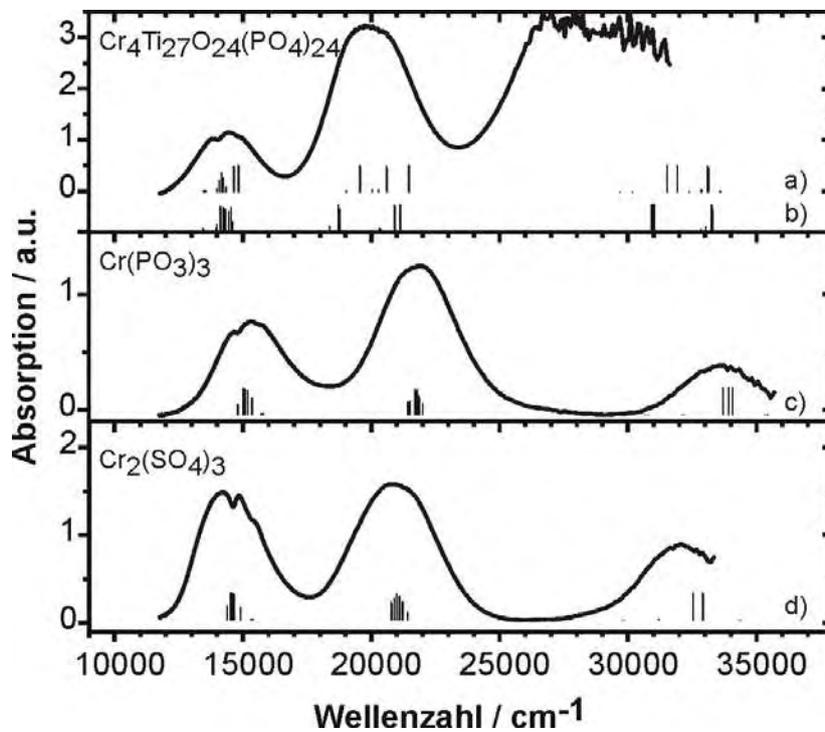


Abbildung 8.6 UV/vis-Spektren von $\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ti}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$, $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ (*C-Typ*) und $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Die Striche unterhalb der Spektren symbolisieren berechnete Übergangsenergie. Die Länge eines Striches gibt den Quartett-Charakter des entsprechenden angeregten Zustands wieder.

Tabelle 8.10 AOM Parameter für die $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$ Chromophoren in $\text{Cr}^{\text{III}}\text{Ti}_7\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, und $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ (C-Typ).

	$\text{Cr}^{\text{III}}\text{Ti}_7\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$		$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$
Chromophor	$[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_9]$	$[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_2\text{O}_{12}]$	$[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$	$[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$
$d(\text{Cr-O})_{\text{min}} / \text{Å}$	1,842	----	1,945	1,950
$e_{\sigma, \text{max}}(\text{Cr-O}) / \text{cm}^{-1}$	8400	5100	7600	7900
$e_{\pi}(\text{Cr-O})$	$e_{\pi, \text{iso}}(\text{O}_b) = 0 \text{ cm}^{-1}$ $e_{\pi, \text{iso}}(\text{O}_t) = \frac{1}{4} e_{\sigma}$	$e_{\pi, \text{iso}} = 0 \text{ cm}^{-1}$	$e_{\pi, \text{iso}} = \frac{1}{4} e_{\sigma}$	$e_{\pi, \text{iso}} = \frac{1}{4} e_{\sigma}$
$e_{\sigma, \text{max}}(\text{Cr-Ti}) / \text{cm}^{-1}$	-500	-500 (2x)	----	----
B / cm^{-1}	672	672	728	746
C / B	4,0	4,0	4,0	4,0
ζ / cm^{-1}	198	198	215	220
β	0,72	0,72	0,78	0,80
TREE / cm^{-1}	100	100	100	100

Die Berechnungen für die $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_9]$ Chromophore in $\text{Cr}^{\text{III}}\text{Ti}_7\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ und die Chromophore $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$ in $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ und $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ zeigen eine hervorragende Übereinstimmung mit den beobachteten Übergängen. Für das Sulfat und das Metaphosphat werden sehr ähnliche Parameter erhalten, es zeigen sich nur geringfügige Unterschiede in den Werten für die interelektronische Abstoßung und die σ -Wechselwirkung zwischen Ligand und Metall. Zur Anpassung des Spektrums von $\text{Cr}^{\text{III}}\text{Ti}_7\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ auf Basis der $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_9]$ Chromophore mussten ein deutlich reduzierter Wert für das nephelauxetische Verhältnis $\beta = B/B_{\text{freies Ion}} = 0,72$, stark modifizierte Ligand-Metall π -Wechselwirkungen und eine schwache, direkte Wechselwirkung zwischen Chrom und Titan beachtet werden. Diese Befunde stehen im Einklang mit den Untersuchungen zu den UV/vis-Spektren von $\text{NiTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ und $\text{CoTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ (vgl. Abschnitt 7) sowie zu früheren Untersuchungen, in denen der Einfluss so genannter *second-sphere ligand field Effekte* auf die elektronischen Zustände eines Übergangsmetallions nachgewiesen wurde [1, 20, 94]. Die Bindungssituation im Oxidphosphat sorgt dafür, dass das hoch geladene Ti^{4+} -Kation (d^0 -System) durch π -Wechselwirkungen über verbrückende Sauerstoffatome Elektronendichte von Chrom(III)

abzieht. Zusätzlich sorgen schwache Metall-Metall Wechselwirkungen zu einer weiteren Erniedrigung der d-Elektronendichte des Chroms. Eine Anpassung der Spektren von $\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ im Rahmen des AOM unter Annahme von trimeren Einheiten $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_2\text{O}_{12}]$ in der Struktur liefert eine Aufspaltung der zweiten Absorptionsbande, was im Widerspruch zum beobachteten Spektrum steht. Zudem ist die ungewöhnlich geringe Energie $e_g(\text{Cr}-\text{O})$, die aus dieser Modellierung folgt, ein weiteres Anzeichen dafür, dass die Anwesenheit von $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_2\text{O}_{12}]$ Gruppen in der Struktur sehr unwahrscheinlich ist. Der tief liegende Charge-Transfer ist wahrscheinlich einem LMCT($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$) zuzuordnen.

8.5 Ergebnisse und Diskussion

8.5.1 Beschreibung der Kristallstrukturen von $M^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ ($M = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Fe}$) und $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$

Die Kristallstrukturen der Oxidphosphate $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ [„R2(Ti)“] und $M^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ ($M = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Fe}$) [„R1(Ti)“, „R1(Cr,Ti)“ und „R1(Fe,Ti)“] stellen weitere Vertreter der Lazulit-Strukturfamilie dar. Sie kristallisieren in der nichtzentrischen Raumgruppe $F2dd$ (Tabelle 8.11).

Tabelle 8.11 Farben und Gitterparameter von $M^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ ($M = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Fe}$) und $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$.

Verbindung	Farbe	Z	a [Å]	b [Å]	c [Å]
$\text{Ti}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$	schwarz-violett	1	7,418(2)	21,933(6)	12,948(7)
$\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$	rot-braun	1	7,419(3)	21,640(5)	13,057(4)
$\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$	braun	1	7,4001(9)	21,7503(2)	12,775(2)
$\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$	schwarz	24	7,3261(9)	22,166(5)	38,239(8)

Die Elementarzellen der Oxidphosphate $M^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ gehen aus der Zelle des Aristotyps (RG: $I4_1/amd$, $Z = 4$, $a = 5,344(5)$ Å, $c = 12,460(8)$ Å) durch die Transformation in Gleichung 8.3 hervor. Die Transformation in Gleichung 8.4 stellt den Zusammenhang zwischen den Elementarzellen des Aristotyps und jener von $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ dar.

$$(a, b, c) \cdot \begin{pmatrix} \bar{1} & 3 & 0 \\ 1 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} = (a', b', c'); \det \begin{pmatrix} \bar{1} & 3 & 0 \\ 1 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} = 6 \quad (\text{Gl. 8.3})$$

$$(a, b, c) \cdot \begin{pmatrix} \bar{1} & 3 & 0 \\ 1 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{3} \end{pmatrix} = (a', b', c'); \det \begin{pmatrix} \bar{1} & 3 & 0 \\ 1 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{3} \end{pmatrix} = 18 \quad (\text{Gl. 8.4})$$

Entsprechend dieser Transformationen verlaufen die Ketten aus flächenverknüpften Oktaedern in den Strukturen von $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ und $M^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24} (M = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Fe})$ entlang $[3\ 1\ 0]$ und $[\bar{3}\ 1\ 0]$ (Abbildung 8.9). Innerhalb der Elementarzelle von $\beta\text{-Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ sind 8 Oktaederlücken enthalten. Die Vergrößerung der Elementarzelle führt zur Ausbildung von insgesamt 144 Oktaederlücken (8×18) in der Struktur von $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$. Dadurch wird eine geordnete Besetzung der Oktaederlücken ermöglicht. Innerhalb der Ketten aus flächenverknüpften Oktaedern wird die Besetzungsabfolge $[\text{Ti}^{\text{III/IV}}\ \text{Ti}^{\text{IV}}\ \square\ \text{Ti}^{\text{III/IV}}\ \text{Ti}^{\text{IV}}\ \square\dots]$ beobachtet. Zwei Drittel der Oktaederlücken sind besetzt, während das restliche Drittel der Oktaederpositionen unbesetzt bleibt, was durch die Schreibweise $\square_2\text{Ti}_4\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ verdeutlicht wird. Es kommt somit zur Ausbildung von Dimeren $[\text{Ti}_2\text{O}_9]$, welche durch Oktaederlücken getrennt sind.

Durch Valenzsummenberechnungen mit den Parametern von Brese und O'Keefe [117] kann gezeigt werden, dass innerhalb dieser Einheiten die Lagen Ti1, Ti5 und Ti6 ausschließlich mit vierwertigem Titan besetzt sind, während die zweite Position innerhalb der Dimeren zur einen Hälfte von Titan(III) und zur anderen von Titan(IV) eingenommen wird. In Tabelle 8.12 sind die berechneten Valenzsummen für Titan und Phosphor angegeben.

Tabelle 8.12 Valenzsummen für Titan und Phosphor innerhalb der Kristallstruktur von $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$.

Atom	$V_i^{\text{a)}$	Atom	$V_i^{\text{a)}$
Ti1	4,028	P1	5,040
Ti4	3,678	P2	5,006
		P3	5,077
Ti2	3,649	P4	5,096
Ti5	4,068	P5	5,043
Ti3	3,680		
Ti6	3,987		

^{a)} $V_i = \sum_j \exp((R_{ij} - d_{ij}) / 0,37)$; R_{ij} : protokollierter Wert in [117]; d_{ij} : Abstand eines Kation-Anion Paares

Die Valenzsummenbetrachtungen für $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ offenbaren kristallchemische Unterschiede zur isotypen Vanadiumverbindung $\text{V}^{\text{III}}\text{V}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ [103, 104]. Dort kommt es zur Aufspaltung der 3 Mischlagen für Vanadium(III) und Vanadium(IV). So werden 1,5 Lagen von V^{3+} - und 1,5 Lagen von V^{4+} -Ionen besetzt.

Durch die interelektronische Abstoßung zwischen den benachbarten Titanionen rücken diese aus dem Zentrum des Oktaeders heraus in Richtung der Leerstellen („*out-of-center*“-Verzerrung). Dadurch kommt es jeweils zu drei kurzen und drei langen Abständen $d(\text{Ti-O})$ (vgl. Tabelle 8.4). Abbildung 8.7 zeigt die Schwingungsellipsoide der Doppeloktaeder $[\text{Ti}_2\text{O}_9]$.

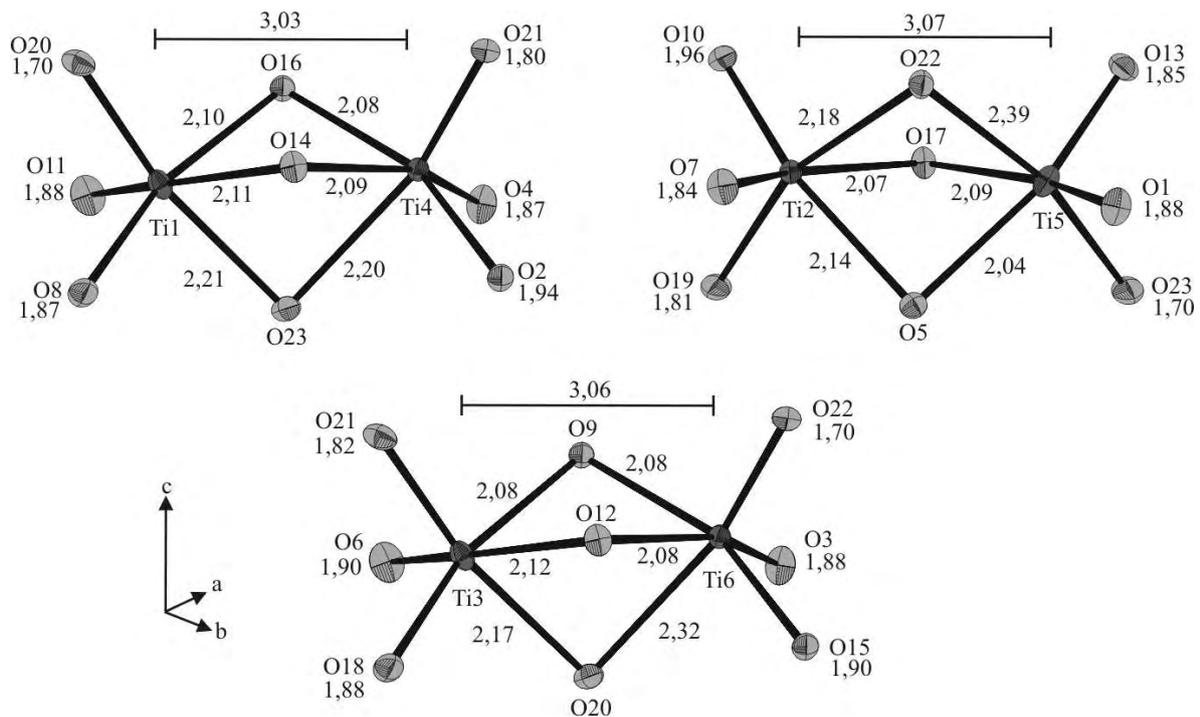


Abbildung 8.7 $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$. ORTEP-Darstellungen der Doppeloktaeder $[\text{Ti}_2\text{O}_9]$; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

(4)

Im Unterschied zur Kristallstruktur von $\beta\text{-Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$, in der alle Oktaederlücken besetzt sind, verbleiben $17/48$ der Oktaederlücken in den Strukturen der Oxidphosphate $M^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ ($M = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Fe}$) („ $\square_{17}M^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ “) unbesetzt. Bemerkenswerterweise sind alle möglichen Oktaederpositionen zumindest teilbesetzt. Es existieren drei allgemeine Lagen $16b$ für die Oktaederlücken. Die Lagen $M2$ und $M3$ befinden sich in einem Abstand von etwa 2 \AA zueinander, was deren gleichzeitige Besetzung ausschließt. Tatsächlich ist die Lage $M2$ zu etwa 70 % besetzt, während die Lage $M3$ zu etwa 30 % besetzt ist. Für die Lage $M1$ wird darüber hinaus eine Lagen- und Besetzungsfehlordnung gefunden. Diese Lage wird zu $4/16$ von M^{3+} - und zu $11/16$ von Ti^{4+} -Ionen besetzt. $1/16$ der Lage bleibt unbesetzt. Innerhalb eines Stranges lautet die Abfolge der Lagen $[M1 \text{ Ti2 Ti3 M1 M1 Ti2 Ti3 M1...}]$. Entsprechend der Lagen- und Besetzungsfehlordnungen ergeben sich dann als mögliche Abfolgen $[M1 \text{ Ti3 } \square]$, $[\square \text{ Ti2 M1}]$, $[\square \text{ Ti3 } \square]$ und $[\square \text{ Ti2 } \square]$ innerhalb der Stränge. Weiterhin wird durch die beschriebene Fehlordnung der Metallkationen in deren unmittelbaren Nachbarschaft eine Relaxation des Gitters verursacht. Durch die elektrostatische Abstoßung zwischen den Kationen werden die Lagen Ti2 und Ti3 in je 2 Lagen, Ti2A und Ti2B beziehungsweise Ti3A und Ti3B , aufgespalten (Abbildung 8.8). Natürlich hat diese Fehlordnung auch Einfluss auf die

Sauerstoffatome, jedoch wurde dies in den Strukturverfeinerungen außer Acht gelassen, um eine zu hohe Parameterzahl zu vermeiden.

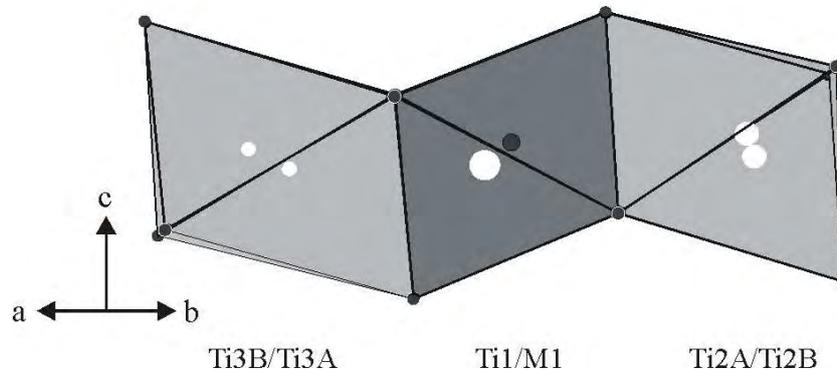


Abbildung 8.8 Fehlordnungsmodell für $\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$. Dargestellt ist ein Ausschnitt der Kette aus flächenverknüpften Oktaedern.

Die Struktur der Oxidphosphate $M^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ ($M = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Fe}$) lässt sich als eine Kombination der Kationenverteilungsmuster der Phasen $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Ti}^{\text{IV}}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ beschreiben. Letzteres Titan(V)-oxidphosphat der Lazulit-Strukturfamilie kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ ($Z = 4$, $a = 12,8417 \text{ \AA}$, $b = 14,4195 \text{ \AA}$, $c = 7,4622 \text{ \AA}$) und leitet sich durch Vervierfachung der Elementarzelle von $\beta\text{-Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ ab [8, 9]. In der Elementarzelle sind dementsprechend 32 Oktaederlücken enthalten. Da zum Ladungsausgleich von 16 O^{2-} - und 16 PO_4^{3-} -Ionen vierwertiges Titan vorliegt, werden nur 20, also $\frac{5}{8}$ dieser Lücken besetzt. Man gelangt so zur erweiterten Schreibweise $\square_3\text{Ti}^{\text{IV}}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$. Innerhalb der Ketten entlang $[0\ 2\ 1]$ und $[0\ \bar{2}\ 1]$, in denen $[\text{TiO}_6]$ -Oktaeder und $[\text{Ti}_2\text{O}_9]$ -Dimere vorliegen, welche durch Oktaederlücken getrennt werden, erfolgt die gleichartige Verknüpfung über $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder und oxidische Sauerstoffatome wie im Aristotypen. Die Besetzung innerhalb der Ketten ist $[\text{Ti}\ \text{Ti}\ \square\ \text{Ti}\ \text{Ti}\ \square\ \text{Ti}\ \square, \text{Ti}\ \text{Ti}\ \square\ \text{Ti}\ \text{Ti}\ \square\ \text{Ti}\ \square\dots]$ (Abbildung 8.9). $\text{Ti}^{\text{IV}}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ besteht aus 4 Basisformeleinheiten $M_2\text{O}(\text{PO}_4)$, $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ aus 3 Formeleinheiten. Die 1:1 Addition der Baueinheiten beider Verbindungen ($3 \cdot \text{Ti}^{\text{IV}}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4 + 4 \cdot \text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$) liefert $\text{Ti}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$, also die Zusammensetzung der Oxidphosphate $M^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ ($M = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Fe}$). Abbildung 8.10 illustriert die Gruppe-Untergruppe-Beziehungen zwischen dem Aristotypen der Lazulit-Strukturfamilie, $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$.

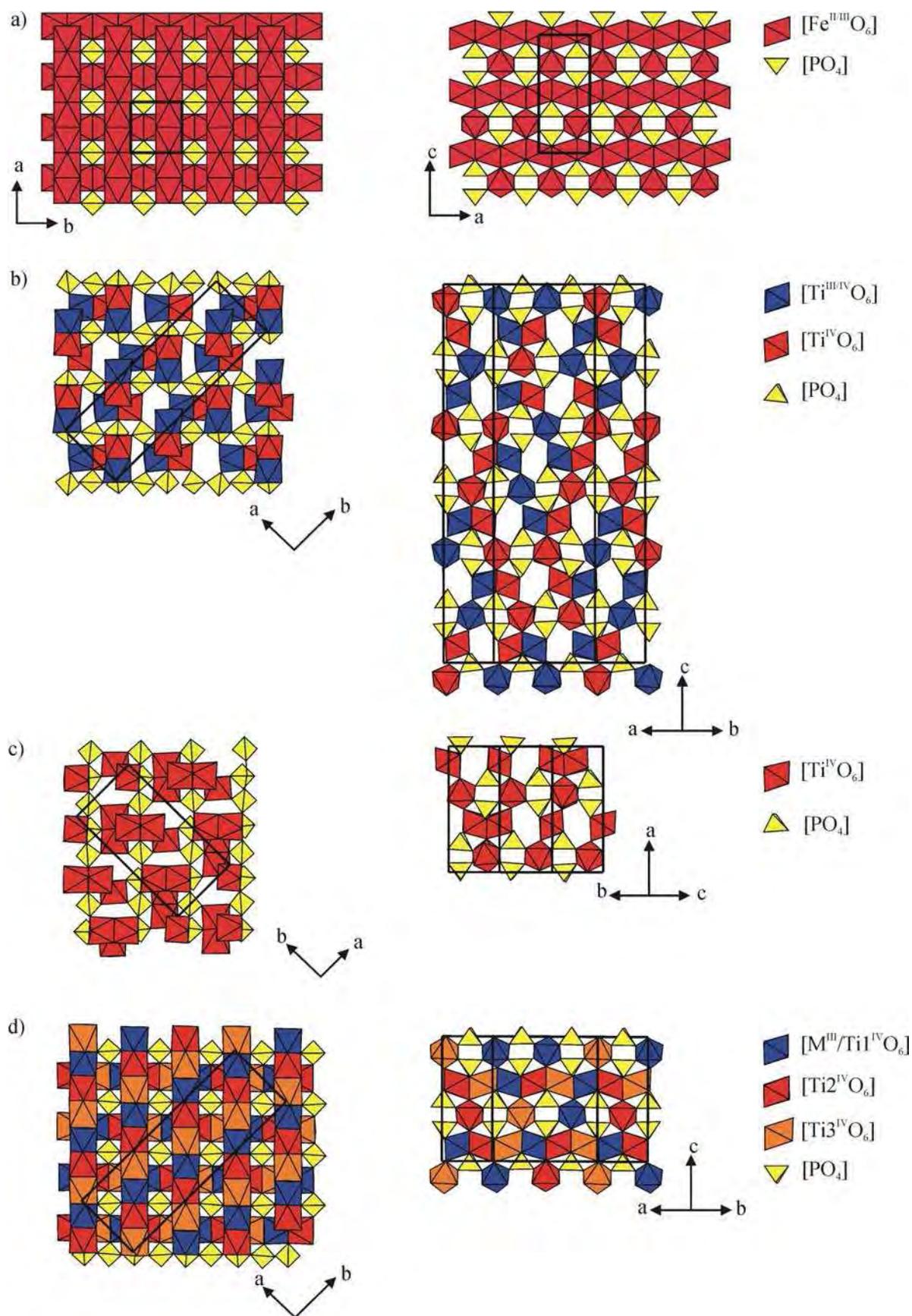


Abbildung 8.9 Vergleich der Kristallstrukturen von a) $\beta\text{-Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ b) $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$, (Ausschnitte aus der Struktur mit Schichtdicke $c/6$ bzw. d_{130}), c) $\text{Ti}^{\text{IV}}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$, (Ausschnitte aus der Struktur mit Schichtdicke $c/2$ bzw. d_{130}), d) $M^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ ($M = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Fe}$) (Ausschnitte aus der Struktur mit Schichtdicke $c/2$ bzw. d_{130}).

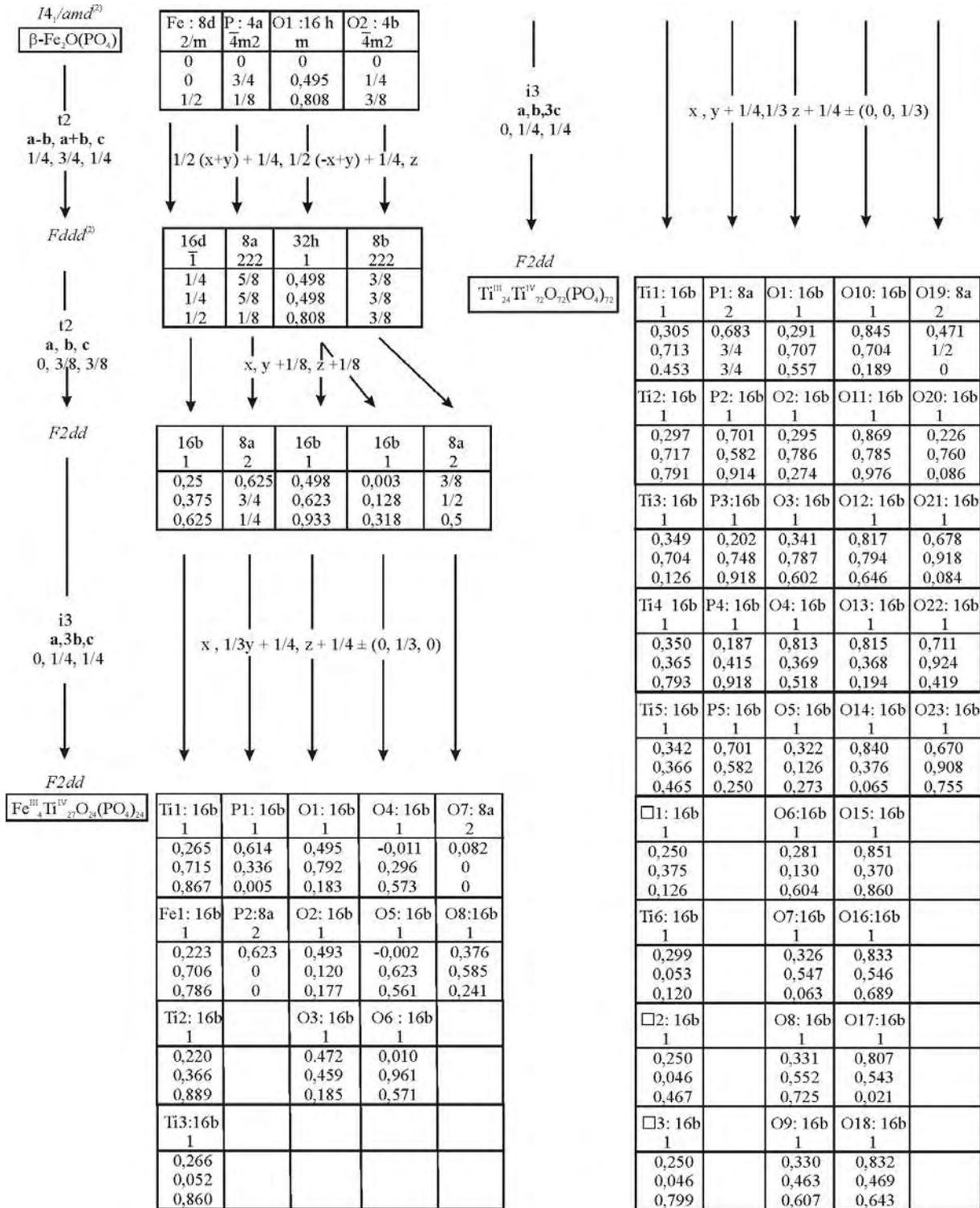


Abbildung 8.10 Gruppe-Untergruppe-Beziehungen zwischen $\beta\text{-Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$, $Fe^{III}_4Ti^{IV}_{27}O_{24}(PO_4)_{24}$ und $Ti^{III}Ti^{IV}_3O_3(PO_4)_3$. Für die Splitlagen Ti2A, Ti2B, Ti3A und Ti3B sind die mittleren Lagen angegeben. Darstellung nach Bärnighausen [18].

Weiterhin zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Lageparametern, die aus der Strukturverfeinerung erhalten wurden und jenen, die anhand von Gruppe-Untergruppe-Beziehungen, ausgehend von der Struktur des $\beta\text{-Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ errechnet wurden. Die racemische Verzwilligung, die für alle drei Oxidphosphate diagnostiziert wurde, ist das Resultat des *translationsgleichen* Symmetrieabstiegs von $Fddd$ nach $F2dd$. Bei diesem geht das Inversionszentrum verloren, wird jedoch als Zwillingselement konserviert. Aber auch die für diese Verbindung erhaltenen Lagen stimmen mit den theoretischen sehr gut überein. Durch den *isomorphen* Übergang vom Index 3 von $M^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ ($M = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Fe}$) nach $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ kommt es zur Ausbildung ausreichend vieler symmetrieunabhängiger Lagen, so dass eine Ordnung innerhalb der Struktur dieser Phase möglich wird.

8.5.2 Kristallchemische Variabilität innerhalb des Lazulit/Lipscombit-Strukturfamilie

Aus Überlegungen zum Ladungsausgleich folgt für die Vertreter der Lazulit/Lipscombit-Strukturfamilie ein einfacher Zusammenhang zwischen durchschnittlicher Kationenladung (n) und Besetzungsgrad ($occu$) der zur Verfügung stehenden Oktaederlücken (Abbildung 8.11). Weit weniger einfach ist die Vorhersage eines Verteilungsmusters der Kationen auf die bestehenden Lücken bei einer gegebenen Zusammensetzung. Volle Besetzung der Oktaederlücken wird für die Oxidphosphate $M^{\text{II,III}}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ ($n = 2,5+$, $occu = 1$, $M^{\text{II,III}} = \text{V/V}$, Fe/Fe , Ni/Cr) beobachtet, wobei sich aus elektronischen Gründen wahrscheinlich M^{II} und M^{III} innerhalb der Ketten aus flächenverknüpften Oktaedern abwechseln. Wird die durchschnittliche Ladung der Kationen auf $3,33+$ erhöht, so folgt daraus ein Besetzungsgrad von $0,75$. Dieser Fall wird für die Oxidphosphate $M^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ ($M^{\text{II}} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) beobachtet (siehe Abschnitt 7). Bei diesen Vertretern der Lazulit/Lipscombit-Strukturfamilie werden ausschließlich trimere Einheiten $[\text{O}_3\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_3M^{\text{II}}\text{O}_3\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_3]$ beobachtet, die durch Leerstellen voneinander getrennt sind. Für $M^{\text{III}}M^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ ($n = 3,75+$, $occu = 2/3$, $M^{\text{III/IV}} = \text{Ti/Ti}$, V/V [103], Cr/Ti [9]) und $\text{Ti}^{\text{IV}}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ ($n = 4$, $occu = 5/8$) [8, 9] werden ebenso geordnete Verteilungsmuster der Kationen auf die Oktaederlücken beobachtet. Bei den Oxidphosphaten $M^{\text{III}}M^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ ($M^{\text{III/IV}} = \text{Ti/Ti}$, V/V , Cr/Ti) werden ausschließlich über Oktaederlücken getrennte Dimere $[\text{Ti}^{\text{IV}}_2\text{O}_9]$ beobachtet. In der Kristallstruktur von $\text{Ti}^{\text{IV}}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ kommt es zur Ausbildung von Dimeren und einem isolierten Oktaeder $[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_6]$, die Baugruppen sind durch Lücken voneinander getrennt. Im Hinblick auf die verschiedenen, sehr gut geordneten Strukturen erscheint die hochgradig fehlgeordnete

Verteilung der Kationen innerhalb der Oxidphosphate $\square_{17}M^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ ($M = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Fe}$; $n = 3.87+$, $\text{occu} = 0.646$) ebenso überraschend wie das Fehlen einer signifikanten Phasenbreite bei den strukturell verwandten Oxidphosphaten. Jedoch deuten die beobachteten Besetzungsfaktoren für $\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ (Tabelle 8.5) und $\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ (Tabelle 8.6) darauf hin, dass auch bei diesen Verbindungen eine gewisse Ordnung der Kationen vorhanden ist. Vernachlässigt man das Auftreten der Splitpositionen der Lagen $M2$ und $M3$ (beide Wyckoff Position $16b$), so wird während der Strukturverfeinerungen der Chrom- und Eisenverbindung eine Gesamtbesetzung von 1 für diese beide Lagen gefunden. Gemäß der Limitierung über die Zusammensetzung folgt für die Lage $M1$ ein s.o.f.($M1$) = 15/16 in beiden Verbindungen. Die Besetzung der Oktaederlücken ist in Abbildung 8.8 gezeigt. Geht man davon aus, dass die gleichzeitige Besetzung dreier benachbarter Oktaeder auf Grund der elektrostatischen Abstoßung unwahrscheinlich ist, so ergibt sich eine Verteilung der Kationen auf 4 Dimere $[M^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_9]$, 11 Dimere $[\text{Ti}^{\text{IV}}_2\text{O}_9]$ und einem isolierten Oktaeder $[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_6]$ über die 48 Oktaederlücken der Elementarzelle. Wie bereits beschrieben entspricht dies der 1 : 1 Kombination der Struktur motive von $M^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Ti}^{\text{IV}}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$. Letztendlich ist also auch die beobachtete Fehlordnung der Metallkationen über die Lagen $M1$, $M2$, und $M3$ im Einklang mit der definierten Zusammensetzung $M^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$.

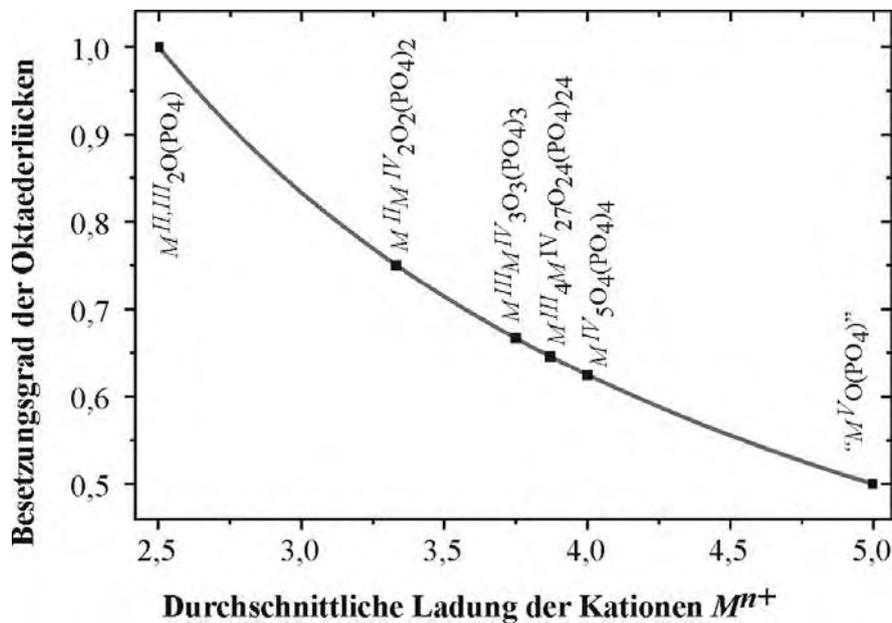


Abbildung 8.11 Besetzungsgrad der Oktaederlücken in Abhängigkeit von der durchschnittlichen Kationenladung in Oxidphosphaten des Lazulit/Lipscombittyps.

Die Kationenverteilung und somit auch mögliche stabile Zusammensetzungen für wasserfreie Oxidphosphate der Lazulit/Lipscombit-Strukturfamilie wird bestimmt durch Überlegungen zum Ladungsausgleich und in erster Näherung der elektrostatischen Abstoßung zwischen den Kationen. Eine Vollbesetzung aller Oktaederlücken ist nur möglich für kleine, nicht zu hoch geladene Kationen (z.B. $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Cr}^{\text{III}}$) oder in Fällen, in denen Metall-Metall-Wechselwirkungen die ungünstige elektrostatische Abstoßung zu einem gewissen Teil kompensieren, wie in den Oxidphosphaten $\text{V}^{\text{II}}\text{V}^{\text{III}}\text{O}(\text{PO}_4)$ und $\beta\text{-Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}(\text{PO}_4)$. Durchschnittliche Oxidationszahlen über 2,5+ sind nur möglich, wenn eine ausreichende Anzahl an Leerstellen verbleibt, was dann eine Relaxation der möglicherweise stärkeren elektrostatischen Abstoßung erlaubt. Diese Relaxation erfolgt durch „*cation-off-centering*“, wobei die Metallkationen aus dem Zentrum der Oktaederplätze auf die Leerstellen zurücken. In diesem Zusammenhang wird klar, dass auch eine nur geringe Oxidation von $\beta\text{-Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}(\text{PO}_4)$ zu $\square_x\text{Fe}^{\text{II}}_{1-3x}\text{Fe}^{\text{III}}_{1+2x}\text{O}(\text{PO}_4)$ im Sinne von



zu einer elektrostatisch sehr ungünstigen Verteilung der fünf Fe^{3+} -Ionen auf sechs Oktaederlücken führt. Werden vierwertige Kationen in die Struktur eingebaut, so folgt daraus sofort eine größere Anzahl an unbesetzten Oktaederlücken. Aus diesem Grund wird die Ausbildung von Trimeren $[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}_2\text{O}_{12}]$ sowie die offenbar günstige Verteilung von Dimeren $[\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{IV}}\text{O}_9]$ und $[\text{M}^{\text{IV}}_2\text{O}_9]$ neben Leerstellen möglich. Wird die durchschnittliche Ladung der Kationen weiter erhöht, so führt dies zu weiter erniedrigten Besetzungsfaktoren. Dieser Fall ist in $\square_3\text{Ti}^{\text{IV}}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ durch die Ausbildung monomerer Einheiten $[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_6]$ neben Leerstellen und Dimeren $[\text{Ti}^{\text{IV}}_2\text{O}_9]$ realisiert. Bislang wurde nicht untersucht, ob der Einbau fünf- oder sechswertiger Kationen (z.B. $\text{V}^{\text{V}}, \text{Nb}^{\text{V}}, \text{Mo}^{\text{V}}, \text{Mo}^{\text{VI}}$) in den Lazulit/Lipscombit-Strukturtyp neben geringerer Besetzung der Oktaederlücken möglich ist.

9 Phosphate des NASICON-Strukturtyps

9.1 Einleitung

Der Name NASICON leitet sich ab von „NAtrium Super Ionic CONductor“, dies sind substituierte Zirkoniumphosphate der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{SiO}_4)_x$, die Feststoffionenleitung zeigen [6]. Durch die Substitution Phosphat/Silicat werden zusätzliche Na^+ -Ionen in die miteinander verbundenen Hohlräume des starren NASICON-Gerüsts eingebaut, wodurch eine erhöhte Ionenleitfähigkeit erreicht wird. Auch der NASICON-Strukturtyp zeichnet sich, wie die Lazulit/Lipscombit-Strukturfamilie, durch eine Vielzahl von Vertretern aus. Aristotyp dieser Strukturfamilie ist $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [6], das in der rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}c$ kristallisiert ($Z = 3$, $a = 8,8043(2)\text{Å}$, $c = 22,7585(9)\text{Å}$). Die Struktur wird aus einem Netzwerk von $[\text{ZrO}_6]$ -Oktaedern und $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern aufgebaut. Zwischen den Dreiecksflächen von zwei $[\text{ZrO}_6]$ -Oktaedern befinden sich eine weitere Oktaederlücke, die von den Na^+ -Ionen vollständig besetzt wird. Dadurch werden $[\text{NaZr}_2\text{O}_{12}]$ -Trimere aus flächenverknüpften Oktaedern aufgebaut. Diese Trimere sind mit ihrer Verbindungslinie Zr-Na-Zr parallel zur kristallographischen c -Achse ausgerichtet. Zusätzlich liegt entlang dieser Achse eine Stapelung der Trimere vor. Jedes $[\text{NaZr}_2\text{O}_{12}]$ -Trimer ist über insgesamt 12 $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder mit 8 weiteren Trimeren verbrückt (Abbildung 9.1). Polynäre Phosphate $A\text{B}_2(\text{PO}_4)_3$ des NASICON-Strukturtyps treten in vielfältigen Kombinationen der Elemente A und B auf. Bei A (z.B.: Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) handelt es sich vorwiegend um niedrig geladene, große Kationen, während die B -Kationen (z.B.: Zr^{4+} , Ti^{4+}) in oktaedrischer Koordination meist kleiner sind, eine höhere Ladung tragen und gemeinsam mit den Phosphatgruppen das Netzwerk aufbauen. Die kristallchemische Variabilität des Strukturtyps erlaubt schließlich auch die Ausbildung einer variablen Zahl von Leerstellen auf den A -Positionen. So bildet $\square\text{Nb}^{\text{IV}}\text{Nb}^{\text{V}}(\text{PO}_4)_3$ eine „leere“ NASICON-Struktur, in der 1/3 der Oktaederlücken (Wyckoff-Lage $6b$) unbesetzt bleibt [118]. Weitere bekannte Zusammensetzungen sind $A^{\text{II}}_{1/2}B^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (zum Beispiel $\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ [119]) und $A^{\text{III}}_{1/3}B^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (zum Beispiel $\text{La}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ [120]), in denen nur ein Teil der Oktaederlücken besetzt ist. Die NASICON-Struktur wird auch von einigen wasserfreien Sulfaten mit Zusammensetzung $M^{\text{III}}_2(\text{SO}_4)_3$ (Beispiele: $M = \text{Cr}$, Al [115], Ga , In [121]) ausgebildet. Eine ganze Reihe polynärer Titan(IV)-phosphate der NASICON-Strukturfamilie mit der Zusammensetzung $\square_{1/2}A^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ wurde bereits synthetisiert ($A = \text{Mg}$ [119], Ca [122],

Sr [122], Mn [123,124], Fe [125], Co [72,73,74] und Cu [126]). Die Kristallstrukturverfeinerungen dieser Verbindungen erfolgten allerdings nur aus Pulverdaten. Kristalle mit ausreichender Qualität für Einkristallstrukturanalysen waren bislang nicht zugänglich.

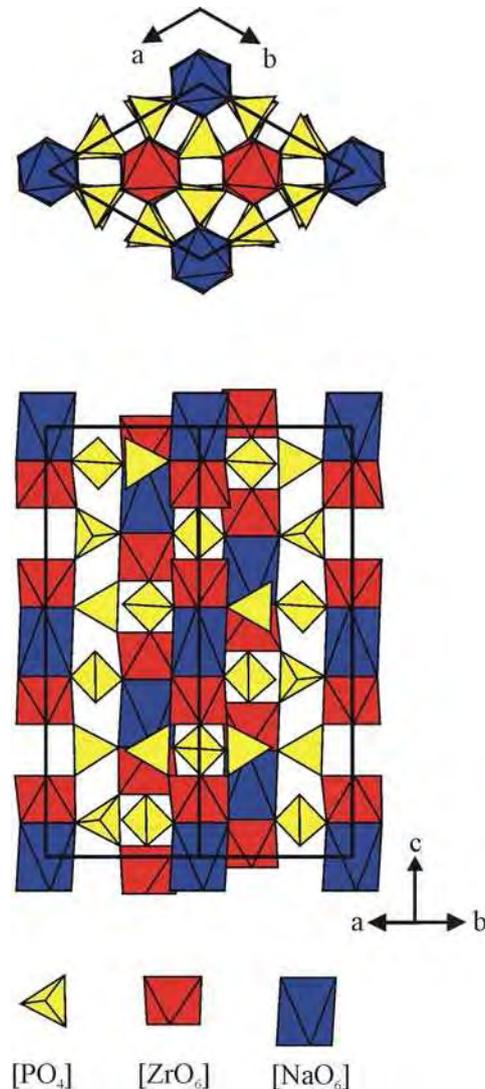


Abbildung 9.1 Kristallstruktur von NaZr₂(PO₄)₃ [6].

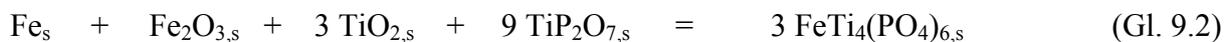
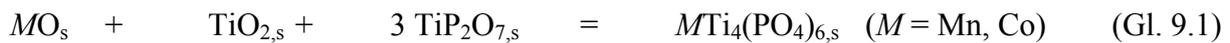
Wie in Abschnitt 7 beschrieben, fielen während der Experimente zur Darstellung und Kristallisation der Verbindungen CoTi₂O₂(PO₄)₂ und FeTi₂O₂(PO₄)₂ als Nachbarphasen CoTi₄(PO₄)₆ und das bislang nicht beschriebene Phosphat FeTi₄(PO₄)₆ in kristalliner Form an. In vorangegangenen, eigenen Einkristalluntersuchungen ($R\bar{3}c$, $Z = 3$, FeTi₄(PO₄)₆: $a = 8,484(1) \text{ \AA}$, $c = 21,162(4) \text{ \AA}$; CoTi₄(PO₄)₆: $a = 8,4723(4) \text{ \AA}$, $c = 21,534(1) \text{ \AA}$) wurden für die Oktaeder [CoO₆] und [FeO₆] sehr ungewöhnliche Abstände $d(M-O)$ und auch angulare Verzerrungen gefunden [15]. So liegen gängige Abstände $d(Fe-O)$ im Bereich von 2,00 – 2,20

Å, ($\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$: $2,019 \text{ \AA} \leq d \leq 2,168 \text{ \AA}$ [127], $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$: $2,046 \text{ \AA} \leq d \leq 2,186 \text{ \AA}$ [128]). Die Abstände $d(\text{Co-O})$ liegen bei etwa gleichen Werten ($\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$: $2,03 \leq d \leq 2,16 \text{ \AA}$ [75]). Aus den eigenen Kristallstrukturverfeinerungen ergaben sich jedoch Abstände $d(\text{Fe-O}) = 2,32 \text{ \AA}$ und $d(\text{Co-O}) = 2,41 \text{ \AA}$. Diese Beobachtungen decken sich mit vielen in der Literatur beschriebenen Vertretern des NASICON-Typs, deren Strukturen nur anhand von Pulverdaten verfeinert wurden und in denen außergewöhnlich lange Bindungsabstände $d(A-O)$ für die Metalle inmitten der trimeren Einheiten $[\text{AB}_2\text{O}_{12}]$ berichtet werden. Die Kristallstruktur von $\text{FeTi}_4(\text{PO}_4)_6$ wird in der Literatur in der Raumgruppe $R\bar{3}$ mit $a = 8,511(1) \text{ \AA}$ und $c = 20,985(3) \text{ \AA}$ beschrieben. Für Eisen(II) wurde eine Fehlordnung über zwei Lagen ($3a$ und $3b$) mit Besetzungsfaktoren 0,73 und 0,27 gefunden. Während für die Atome Fe1 auf der Lage $3a$ eine annähernd reguläre oktaedrische Koordination mit interatomaren Abständen $d(\text{Fe-O}) = 2,18 \text{ \AA}$ beschrieben wird, ergab die Verfeinerung für die Lage Fe2 ($3b$) kristallchemisch unsinnige Abstände $d(\text{Fe-O}) = 2,50 \text{ \AA}$, die mit elektrostatischer Abstoßung zwischen den Titan- und Eisenionen begründet werden. Auch für die aus Pulverdaten vormals verfeinerte Struktur von $\text{CoTi}_4(\text{PO}_4)_6$ wurden kristallchemisch fragwürdige Bindungsabstände $d(\text{Co-O})$ beschrieben [72, 73].

Ursache für diese Ergebnisse könnten übersehene Überstrukturen oder Fehler bei der Raumgruppenbestimmung sein. Aus diesen Überlegungen ergab sich die Motivation für die eingehendere kristallchemische Untersuchung des Strukturtyps mittels Einkristallstrukturanalyse.

9.2 Experimente zur Synthese und Kristallisation von $MTi_4(PO_4)_6$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$)

Mikrokristalline Pulver der Verbindungen $MTi_4(PO_4)_6$ ($M = Mn, Fe, Co$) wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch isotherme Temperexperimente in geschlossenen und evakuierten Kieselglasampullen bei $T = 1000^\circ C$ erhalten. Dazu wurden gemäß Gleichungen 9.1 und 9.2 TiP_2O_7 , TiO_2 , MnO beziehungsweise CoO und Fe/Fe_2O_3 eingesetzt.



$CoTi_4(PO_4)_6$ wurde so als lilafarbenes Pulver erhalten. $MnTi_4(PO_4)_6$ fiel als farbloses und $FeTi_4(PO_4)_6$ als orangefarbenes Pulver an. In Experimenten zur Synthese der Phasen „ $NiTi_4(PO_4)_6$ “ und „ $ZnTi_4(PO_4)_6$ “ wurde nur das Auftreten der Verbindungen $NiTi_2O_2(PO_4)_2$ und $ZnTi_2O_2(PO_4)_2$ mit Lazulit-Struktur neben TiP_2O_7 beobachtet.

Die Kristallisation der polynären Phosphate $MTi_4(PO_4)_6$ ($M = Mn, Fe, Co$) vom NASICON-Strukturtyp erfolgte über chemische Transportexperimente. In allen Experimenten wurde ein Temperaturgradient $1000 \rightarrow 900^\circ C$ genutzt. Als Ausgangsbodenkörper dienen Gemenge gemäß Gleichung 9.1 und 9.2 oder bereits synthetisierte Phosphate $MTi_4(PO_4)_6$ ($M = Mn, Fe, Co$). Zwischen diesen beiden Varianten wurden keine signifikanten Unterschiede im Transportverhalten festgestellt (Tabelle 9.1).

Die Abscheidung rosarbener Kristalle von $CoTi_4(PO_4)_6$ wurde unter Zusatz von Chlor (aus der thermischen *in situ* Zersetzung von $PtCl_2$), Gemischen $H_2/HCl/(N_2)$ (aus der thermischen *in situ* Zersetzung von NH_4Cl), $HCl/(N_2)$ (aus der gemeinsamen thermischen *in situ* Zersetzung von $PtCl_2$ und NH_4Cl) und Gemischen $Cl_2/PCl_3/TiCl_4$ (aus der *in situ* Reaktion von TiP mit Chlor) beobachtet. Besonders gut ausgebildete, plättchenförmige Kristalle wurden unter Zusatz von 5 mg NH_4Cl und 100 mg $PtCl_2$ auf der Senkenseite neben wenig α - SiO_2 (bedingt durch Korrosion der Ampullenwand) abgeschieden. Durch Zugabe eines Überschusses an TiO_2 (etwa 10 mg) wurde darüber hinaus das Auftreten weiterer Nachbarphasen im Senkenbodenkörper verhindert. So wurden nach 14 Tagen etwa 5 mg wohlkristallisiertes $CoTi_4(PO_4)_6$ erhalten.

Tabelle 9.1 Experimente zur Darstellung und zum chemischen Transport von Phosphaten $MTi_4(PO_4)_6$ ($M = Mn, Fe, Co$). Als Edukte wurden TiP_2O_7 (0,9 mmol), TiO_2 (0,3 mmol), CoO (0,3 mmol), MnO (0,3 mmol) bzw. Fe_2O_3 (0,15 mmol) und Fe (1,15 mmol) eingesetzt. Mengenangaben Senke: (+) einige mg, (~) einige Kristalle, (-) einzelne, wenige Kristalle, QBK: Quellenbodenkörper, SBK: Senkenbodenkörper.

M^{II}	TM / mg	$T_2 \rightarrow T_1$ / °C	t / d	QBK (nach Guinieraufnahmen)	SBK
Mn	PtCl ₂ 100	1000 → 900	7	MnTi ₄ (PO ₄) ₆ (farblos)	kein Transport
Mn	I ₂ 100 P _{rot} 10	1000 → 900	7	MnTi ₄ (PO ₄) ₆ (schwarz)	Mn _{1,65} Ti ₄ (PO ₄) ₆ (+) ^{a)} (schwarz)
Mn	NH ₄ Cl 30	1000 → 900	7	MnTi ₄ (PO ₄) ₆ (schwarz)	kein Transport
Mn	PtCl ₂ 100 NH ₄ Cl 15	1000 → 900	7	MnTi ₄ (PO ₄) ₆ (farblos)	kein Transport
Fe	NH ₄ Cl 30	1000 → 900	7	FeTi ₄ (PO ₄) ₆ (schwarz)	Ti ^{III} _{4-x} Fe ^{II} _{x/2} Ti ^{IV} _{x/2} - [Si ₂ O(PO ₄) ₆] (-) ^{a)}
Fe	I ₂ 100 TiP 5	1000 → 900	7	FeTi ₄ (PO ₄) ₆ (orange) + TiP ₂ O ₇	TiP ₂ O ₇ (~)
Fe	PtCl ₂ 100 TiP 3	1000 → 900	7	FeTi ₄ (PO ₄) ₆ (orange) + TiP ₂ O ₇	FeTi ₄ (PO ₄) ₆ (+) ^{a)}
Co	PtCl ₂ 100 NH ₄ Cl 15	1000 → 900	28	CoTi ₄ (PO ₄) ₆ + TiP ₂ O ₇	CoTi ₄ (PO ₄) ₆ (~) α-SiO ₂ (+)
Co	NH ₄ Cl 30	1000 → 900	21	CoTi ₄ (PO ₄) ₆	CoTi ₄ (PO ₄) ₆ (-) CoTi ₂ O ₂ (PO ₄) ₂ (-) rot-violette Kristalle (-) ^{b)} α-SiO ₂ (+)
Co	PtCl ₂ 100	1000 → 900	14	CoTi ₄ (PO ₄) ₆ + TiP ₂ O ₇	CoTi ₄ (PO ₄) ₆ (-) CoTi ₂ O ₂ (PO ₄) ₂ (-) rot-violette Kristalle (-) ^{b)}
Co	PtCl ₂ 100 NH ₄ Cl 5	1000 → 900	14	CoTi ₄ (PO ₄) ₆	CoTi ₄ (PO ₄) ₆ (~) ^{a) c)} α-SiO ₂ (-)

^{a)} Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse.

^{b)} Vermutlich handelt es sich um Co₂P₄O₁₂

^{c)} Ein Überschuss von TiO₂ (ca. 10 mg) wurde dem Ansatz zugegeben.

Wurde auf den Überschuss an TiO_2 verzichtet, traten im Senkraum neben $\text{CoTi}_4(\text{PO}_4)_6$ auch $\text{CoTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ sowie wenige, intensiv rot-violette Kristalle auf, bei denen es sich vermutlich um $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ handelt. Bei Verwendung größerer Mengen an NH_4Cl als Transportzusatz wurden auf der Senkenseite stark verwachsene Kristalle von $\text{CoTi}_4(\text{PO}_4)_6$ erhalten, die sich für Einkristalluntersuchungen als ungeeignet erwiesen (Abbildung 9.2). Darüber hinaus wurde unter diesen Bedingungen ein starker Ampullenangriff und die Abscheidung von $\alpha\text{-SiO}_2$ im Senkenraum beobachtet.

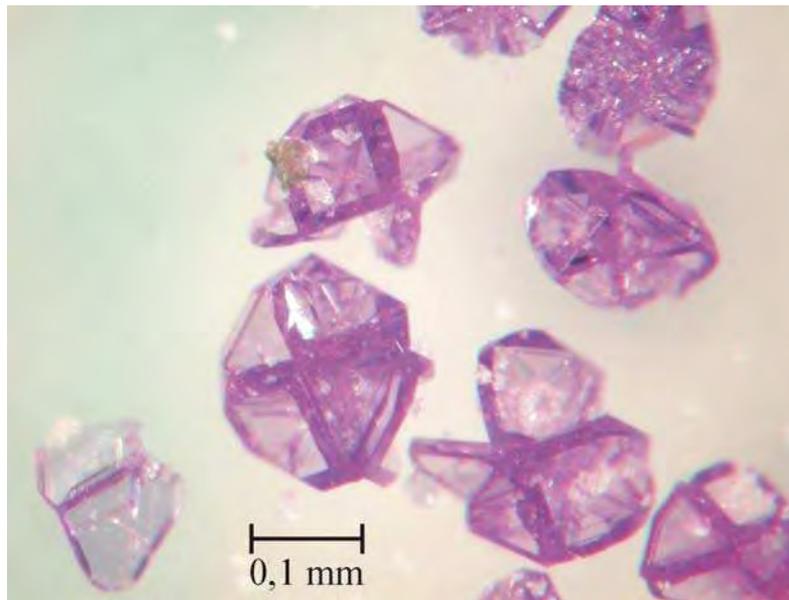
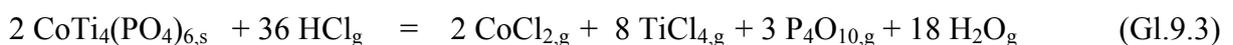


Abbildung 9.2 Durch ein Transportexperiment unter Zusatz von NH_4Cl erhaltene Kristalle von $\text{CoTi}_4(\text{PO}_4)_6$.

In einigen Experimenten wurde auf der Quellenseite TiP_2O_7 als Nachbarphase neben $\text{CoTi}_4(\text{PO}_4)_6$ nachgewiesen. Dies kann Folge einer nicht vollständigen Umsetzung oder eines geringfügigen Einwaagefehlers sein. In keinem Experiment traten weitere Phasen im Quellbodenkörper auf.

Die dominierende Transportreaktion bei Verwendung von HCl als Transportmittel wird durch Gleichung 9.3 beschreiben.



Orangefarbene Kristalle von $\text{FeTi}_4(\text{PO}_4)_6$ mit Kantenlängen von maximal 0,4 mm wurden in chemischen Transportexperimenten unter Zusatz von Gemischen $\text{Cl}_2/\text{PCl}_3/\text{TiCl}_4$ (aus der *in situ* Reaktion von 3 mg TiP mit 100 mg PtCl_2) als Transportmittel bei siebentägiger

Reaktionsdauer erhalten (Abbildung 9.3). Etwa 20 mg des Phosphats wurden so auf der Senkenseite abgeschieden.

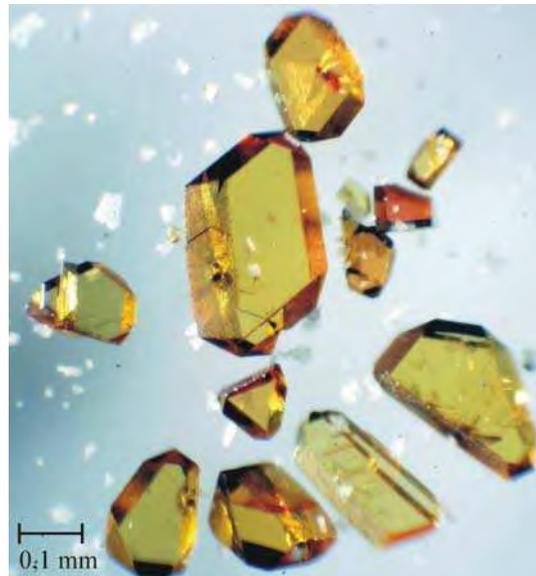


Abbildung 9.3 Durch Transportexperimente erhaltene Kristalle von $\text{FeTi}_4(\text{PO}_4)_6$.

Weder im Quellen- noch im Senkenraum wurde das Auftreten weitere Phasen beobachtet. Auf Grund der stark halogenierenden Bedingungen kam es zu einer leichten Korrosion der Ampullenwand.

Tabelle 9.2 Ergebnis der EDX-Analyse verschiedener Kristalle aus dem SBK des Versuchs 7 sowie die idealen Zusammensetzungen für „ $\text{FeTi}_4(\text{PO}_4)_6$ “ und „ $\text{FeTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ “.

	Fe [at %]	Ti [at %]	P [at %]	O [at %]
Kristall 1	3,80	15,53	26,57	54,10
Kristall 2	2,33	9,93	20,11	67,63
Kristall 3	2,68	10,84	21,14	65,34
Kristall 4	1,70	6,91	14,62	76,77
Kristall 5	2,57	10,47	20,36	66,60
Kristall 6	2,57	10,79	21,07	65,57
Kristall 7	2,56	10,53	20,50	66,35
Mittelwert	2,60	10,71	20,63	66,05
ideale Zusammensetzung für $\text{FeTi}_4(\text{PO}_4)_6$	2,86	11,43	17,14	68,57
ideale Zusammensetzung für $\text{FeTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$	6,67	13,33	13,33	66,66

Ein dadurch verursachter signifikanter Einbau von Silizium in das Phosphat konnte durch EDX ausgeschlossen werden. Diese Messungen stehen weiterhin im Einklang mit der Zusammensetzung „ $\text{FeTi}_4(\text{PO}_4)_6$ “ (Tabelle 9.2).

Graue Kristalle von $\text{FeTi}_4(\text{PO}_4)_6$ fielen in einem chemischen Transportexperiment an, das auf die Kristallisation von $\text{FeTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ abzielte (vgl. Abschnitt 7.3). In diesem Experiment wurde ein Zusatz von NH_4Cl verwendet. In einem Vergleichsexperiment (ABK: $\text{FeTi}_4(\text{PO}_4)_6$) zur gezielten Kristallisation von $\text{FeTi}_4(\text{PO}_4)_6$ unter Verwendung von 30 mg NH_4Cl als Transportzusatz wurde jedoch enormer Ampullenangriff und die Abscheidung von sehr wenigen schwarzen Kristallen beobachtet. In einer nachfolgenden Einkristalluntersuchung zeigte sich, dass es sich dabei um ein Silicophosphat der $M^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ Strukturfamilie handelt (vgl. Abschnitt 10). Die dabei zunächst angenommene Zusammensetzung $\text{Ti}^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ erscheint nach den Ergebnissen der Einkristallstrukturanalyse fragwürdig. Der Einbau von Eisen(II) neben Titan(IV) in diese Kristalle, ähnlich wie im Saphir, ist sehr wahrscheinlich, da für die beiden kristallographisch unabhängigen Titanatome deutlich unterschiedliche interatomare Abstände ($1,90 \text{ \AA} \leq d(\text{Ti1-O}) \leq 2,05 \text{ \AA}$; $1,99 \text{ \AA} \leq d(\text{Ti2-O}) \leq 2,20 \text{ \AA}$) beobachtet wurden (siehe Anhang C). Diese unterscheiden sich deutlich von Abständen $d(\text{Ti-O})$, die im reinen Titan(III)-silicophosphat beobachtet wurden (vgl. Kapitel 10). Bei Zusatz von NH_4Cl kommt es offenbar zur Reduktion von Titan(IV) zu Titan(III), was die grau-schwarze Farbe der so erhaltenen Kristalle und Pulver von $\text{FeTi}_4(\text{PO}_4)_6$ erklärt. Die Bildung des Silicophosphats erfolgt durch die Umsetzung des SiO_2 aus der Ampullenwand mit HCl zu gasförmigen SiCl_4 .

Ähnlich der in Kapitel 7 für $\text{FeTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ beschriebenen Situation werden durch den Zusatz von PtCl_2 und wenig TiP günstige Transportbedingungen für die Kristallisation von $\text{FeTi}_4(\text{PO}_4)_6$ geschaffen. Die Oxidation von Eisen(II) und die Reduktion von Titan(IV) werden so verhindert (Gl 9.4).



Zur Gitterkonstantenbestimmung von $\text{FeTi}_4(\text{PO}_4)_6$ wurden orange Kristalle aus dem Senkenbodenkörper eines Transportexperiments verrieben und damit eine Guinieraufnahme aufgenommen. Es wurden 24 Reflexe im Winkelbereich von $6,07 \leq \theta \leq 33,83^\circ$ indiziert und so die Gitterkonstanten $a = 8,5164(8) \text{ \AA}$ und $c = 41,853(6) \text{ \AA}$ erhalten (vgl. Anhang B).

Kristalle eines **Mangan-titan-phosphats** mit NASICON-Struktur wurden in chemischen Transportexperimenten unter reduzierenden Bedingungen bei Verwendung eines Gemisches PI_3 und Iod (aus der *in situ* Reaktion von 100 mg Iod mit 10 mg rotem Phosphor) erhalten

(siehe Abbildung 9.4). Nach sieben Tagen hatten sich etwa 50 mg an schwarzen Kristallen auf der Senkenseite abgeschieden. Dies steht im Gegensatz zur Bildung eines farblosen Bodenkörpers unter leicht oxidierenden Bedingungen. Auch der unter reduzierenden Bedingungen erhaltenen Quellenbodenkörper war schwarz. Grund für diese Farbe ist offenbar ein IVCT ($\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$). Dieses erste Anzeichen für eine partielle Reduktion von Titan(IV) zu Titan(III) im Mangan-titan-phosphat wurde in Einkristalluntersuchungen bestätigt (siehe Abschnitt 9.3). Diese ergaben die Zusammensetzung $\text{Mn}_{1,65}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$.

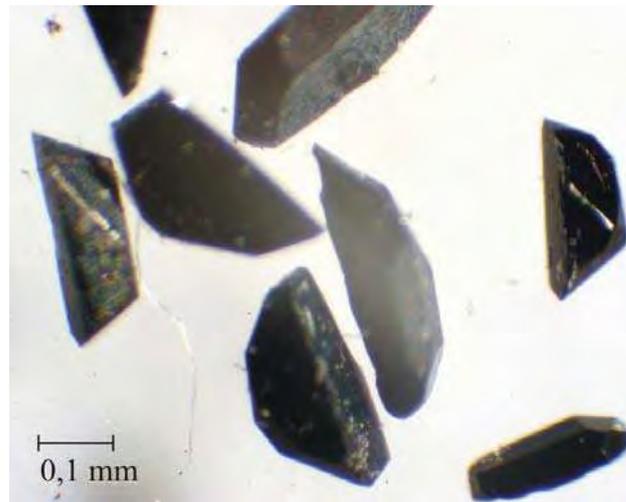
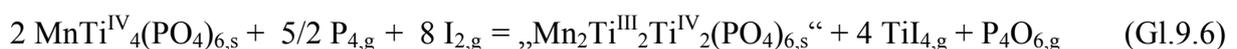
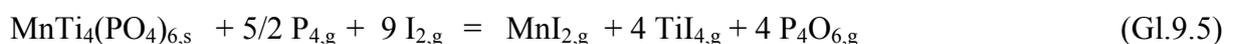


Abbildung 9.4 Kristalle von $\text{Mn}_{1,65}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$ aus einem chemischen Transportexperiment.

Als dominierende Transportreaktion lässt sich Gleichung 9.5 formulieren. Die partielle Reduktion von Titan(IV) im NASICON unter den experimentellen Bedingungen ergibt sich aus Gleichung 9.6.



Die Bestimmung der Gitterkonstanten von $\text{Mn}_{1,65}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$ erfolgte nach Indizierung von 20 Reflexen im Winkelbereich von $10,39 \leq \theta \leq 33,80^\circ$. Diese lieferte $a = 8,5575(17) \text{ \AA}$ und $c = 20,898(5) \text{ \AA}$.

9.3 Röntgenographische Untersuchungen von $MTi_4(PO_4)_6$ ($M = Mn, Fe, Co$)

Zur Datensammlung von „ $MnTi_4(PO_4)_6$ “ am κ -CCD wurde ein schwarzer Kristall mit den Kantenlängen $0,45 \cdot 0,35 \cdot 0,32 \text{ mm}^3$ auf einem Glasfaden befestigt. Im Messbereich von $3,37 \leq \theta \leq 34,52^\circ$ wurde eine „volle Kugel“ gemessen (21466 davon 1261 unabhängige Reflexe). Die Absorptionskorrektur erfolgte über Multiscans [38]. Auf Basis der Intensitätsverteilung sowie der systematischen Auslöschungen konnte die Raumgruppe $R\bar{3}$ als möglicher Kandidat abgeleitet werden. Die Phosphor- und Metalllagen wurden durch die Strukturlösung über *Direkte Methoden* mittels SHELXS [35] gefunden. Die Sauerstofflagen wurden dann während anschließender Strukturverfeinerungszyklen aus den Δ -Fouriersynthesen lokalisiert. Es zeigte sich, dass in der Struktur zwei spezielle Lagen ($3a$ und $3b$) von Mn^{2+} -Ionen besetzt werden. Die Besetzung dieser Lagen wurde frei verfeinert. Dabei zeigte sich, dass die Lage $3a$ einen Besetzungsgrad von 65,1 % hat während die Lage $3b$ voll besetzt ist. Dies führt zur Zusammensetzung $Mn_{1,65}Ti_4(PO_4)_6$. Zwei verschiedene Kristalle des gleichen Ansatzes lieferten das gleiche Ergebnis.

In diesem Stadium der Strukturverfeinerung zeigten sich noch sehr hohe R -Werte ($R_1 \approx 10\%$). In der anisotropen Verfeinerung wurden physikalisch nicht sinnvolle Auslenkungsparameter beobachtet („*non positive definite*“). Nach Berücksichtigung einer 2-zähligen Achse entlang $[1\ 1\ 0]$ als Zwillingselement wurden sinnvolle Auslenkungsparameter sowie ein R_1 -Wert von 2,45 % erzielt. Die beiden Zwillingselemente werden über die Matrix $[0\ 1\ 0\ 1\ 0\ 0\ 0\ 0\ \bar{1}]$ ineinander überführt.

Die Datensammlung eines Kristalls der Kantenlängen $0,27 \cdot 0,12 \cdot 0,04 \text{ mm}^3$ zur Kristallstrukturbestimmung von $FeTi_4(PO_4)_6$ erfolgte ebenfalls am κ -CCD. Es wurde die „volle Kugel“ im Messbereich von $2,92 \leq \theta \leq 35,02^\circ$ gemessen (38627 davon 2598 unabhängige Reflexe). Die erhaltenen Reflexintensitäten wurden über Multiscans [38] korrigiert. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gefundene Elementarzelle zeigte gegenüber der in der Literatur berichteten [125] eine verdoppelte c -Achse. Auch die Indizierung einer Guinieraufnahme von $FeTi_4(PO_4)_6$ lieferte im Winkelbereich $8,00 \leq \theta \leq 15,13^\circ$ fünf zusätzliche Reflexe, die nur auf Basis der verdoppelten c -Achse zuzuordnen waren (siehe Anhang B). Aus den Auslöschungsbedingungen und der Intensitätsverteilung wurde für $FeTi_4(PO_4)_6$ zunächst die Raumgruppe $R3$ abgeleitet. Über die Strukturlösung mittels *Direkter Methoden* (Programm SHELXS [35]) konnten zunächst die Metall- und

Phosphorlagen bestimmt werden. In der anschließenden Strukturverfeinerung mit SHELXL [36] wurden aus sukzessiven Δ -Fouriersynthesen auch die Sauerstofflagen erhalten. Nach Berücksichtigung racemischer Verzwilligung konnten alle Lagen anisotrop verfeinert werden. Eine nachfolgende Symmetrieanalyse mit dem Programm PLATON [129] führte schließlich zu einem Strukturmodell in der höhersymmetrischen Raumgruppe $R32$. Dies konnte unter Berücksichtigung der racemischen Verzwilligung bis zu einem Restwert $R_1 = 5,31\%$ anisotrop verfeinert werden.

Zur Datensammlung für die Einkristallstrukturanalyse von $\text{CoTi}_4(\text{PO}_4)_6$ wurde ein plättchenförmiger Kristall mit den Kantenlängen $0,12 \cdot 0,16 \cdot 0,02 \text{ mm}^3$ am κ -CCD vermessen. Im Messbereich von $3,07 \leq \theta \leq 29,94^\circ$ wurde die „volle Kugel“ gemessen (55115 davon 4308 unabhängige Reflexe). Die aus der Einkristalluntersuchung erhaltenen Gitterparameter belegten eine Überstruktur mit Verfünffachung der c -Achse gegenüber der typischen trigonalen NASICON-Elementarzelle ($a = 8,4973(2) \text{ \AA}$ und $c = 105,9594(1) \text{ \AA}$, siehe Abbildung 9.5). Zur Datensammlung wurde ein Abstand Kristall-Detektor von 120 mm gewählt. Systematische Auslöschungen und Intensitätsverteilungen deuteten auf die Raumgruppe $R\bar{3}c$ hin. Die Startpunktlagen für die Strukturverfeinerung in dieser Raumgruppe, so wie in den maximalen Untergruppen $R\bar{3}$, $R32$, $R3c$, $P\bar{3}c$ und $C2/c$ wurden auf Basis von Gruppe-Untergruppe-Beziehungen ausgehend vom eigenen Strukturmodell [15] dieser Verbindung in der Subzelle errechnet. Das beste Verfeinerungsergebnis wurde in der Raumgruppe $R\bar{3}$ erzielt. Zwölf der in der Elementarzelle erhaltenen 15 Cobalt(II)-Ionen konnten problemlos lokalisiert werden. Für diese Cobaltionen wurden oktaedrische $[\text{CoO}_6]$ -Koordinationspolyeder mit Abständen $2,093(9) \text{ \AA} \leq d(\text{Co-O}) \leq 2,216(8) \text{ \AA}$ beobachtet (Tabelle 9.11). Die fehlenden drei Cobaltionen wurden zunächst über zwei Lagen fehlgeordnet verfeinert. Dies führte zu unsinnigen Bindungsabständen $d(\text{Co-O})$ von etwa $2,50 \text{ \AA}$. Deshalb wurde das Strukturmodell ohne diese Cobaltionen verfeinert. Alle Lagen wurden isotrop verfeinert, da sich bei dem Versuch der anisotropen Verfeinerung besonders bei den Tensorcoeffizienten der anisotropen Schwingungsellipsoide sehr hohe Korrelationen zwischen unabhängigen Parametern zeigten. Auch wurden für einige der Sauerstofflagen physikalisch unsinnige Auslenkungsparameter („*non positive definite*“) beobachtet. Unter Berücksichtigung einer Spiegelebene senkrecht zur kristallographischen a -Achse wurde ein Restwert $R_1 = 0,073$ erreicht.

Angaben zu den Datensammlungen und Strukturverfeinerungen sind in Tabelle 9.3 aufgeführt. Lageparameter, Valenzsummen und ausgewählte interatomare Abstände sind in den Tabellen 9.4-9.11 zusammengestellt.

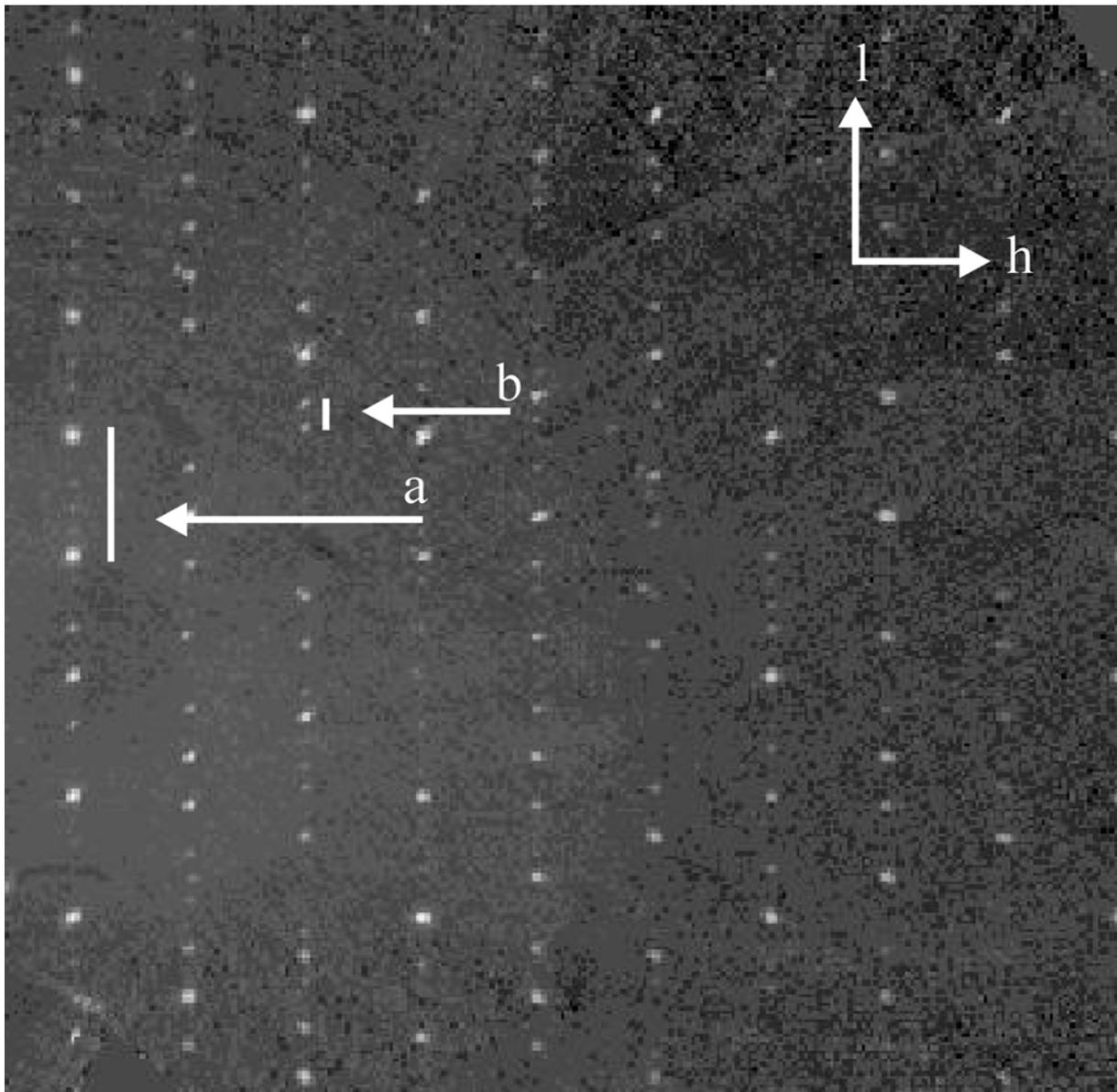


Abbildung 9.5 $\text{CoTi}_4(\text{PO}_4)_6$. Simulierte Precession-Aufnahme der $h2l$ -Schicht (Ausschnitt). a) c^* -Achse der Subzelle, b) c^* -Achse der Überstruktur ($c^* = \frac{1}{5} \cdot c^*$).

Tabelle 9.3 Angaben zu den Datensammlungen und Strukturverfeinerungen von $\text{Mn}_{1,65}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$, $\text{FeTi}_4(\text{PO}_4)_6$ und „ $\text{CoTi}_4(\text{PO}_4)_6$ “.

Zusammensetzung	$\text{Mn}_{1,65}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$	$\text{FeTi}_4(\text{PO}_4)_6$	$\text{CoTi}_4(\text{PO}_4)_6$
Molmasse [g/mol]	852,25	817,14	820,35
Kristallsystem	trigonal	trigonal	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$ (Nr. 148)	$R32$ (Nr. 155)	$R\bar{3}$ (Nr. 148)
Gitterparameter (aus Guinieraufnahmen, $\text{CoTi}_4(\text{PO}_4)_6$ aus Einkristallaufnahmen)			
a [Å]	8,5575(17)	8,5164(8)	8,4973(2)
b [Å]	20,898(5)	41,853(6)	105,959(1)
Zellvolumen [Å ³]	1325,3 (5)	2628,8(5)	6624,5
Z	3	6	15
Absorp. Koeff. [mm ⁻¹]	3,548	3,234	3,326
Ber. Dichte [g/cm ³]	3,203	3,097	3,085
Farbe	schwarz	orange	rosa
Kristallmorphologie	Prisma	Plättchen	Plättchen
Kristallgröße [mm ³]	0,45 · 0,35 · 0,32	0,267 · 0,12 · 0,04	0,12 · 0,16 · 0,02
F(000)	1234	2376	5955
Temperatur [K]	293	293	293
Wellenlänge (Mo-K α) 0,71073 Å. Graphit Monochromator, κ -CCD Diffraktometer (Fa. Nonius)			
Winkelbereich [°]	$3,30 \leq \theta \leq 30,32$	$3,32 \leq \theta \leq 28,72$	$3,07 \leq \theta \leq 29,94$
Absorptionskorrektur	Multiscans [38] in WinGx [82]	Multiscans [38] in WinGx [82]	Multiscans [38] in WinGx [82]
Gemessene Reflexe	21466	38627	55115
Unabhängige Reflexe	1261 [$R_{\text{int}} = 0,0331$]	2598 [$R_{\text{int}} = 0,0611$]	4308 [$R_{\text{int}} = 0,0996$]
Messbereich	$-13 \leq h \leq 13$ $-13 \leq k \leq 13$ $-33 \leq l \leq 33$	$-13 \leq h \leq 13$ $-13 \leq k \leq 13$ $-67 \leq l \leq 67$	$-11 \leq h \leq 11$ $-11 \leq k \leq 11$ $-148 \leq l \leq 148$
Parameter	59	109	127
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] ^{a)}	$R_1 = 0,0245$ $wR_2 = 0,0605$	$R_1 = 0,0531$ $wR_2 = 0,1375$	$R_1 = 0,0731$ $wR_2 = 0,1960$
R-Werte (alle Daten) ^{a)}	$R_1 = 0,0249$ $wR_2 = 0,0604$	$R_1 = 0,0563$ $wR_2 = 0,1392$	$R_1 = 0,1317$ $wR_2 = 0,2593$
Goodness-of-fit ^{a)}	1,251	1,216	1,082
BASF	0,4919(24)	0,516(64)	0,4981(19)
Wichtungsschema ^{a)}	A = 0,0142 B = 7,8297	A = 0,0401, B = 63,903301	A = 0,139 B = 101,53
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	max. +0,531 min. -0,638	max. +4,466 min. -1,509	max. +7,690 min. -2,152

^{a)} Definitionen siehe Seite 31.

Tabelle 9.4 Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Mn}_{1,65}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$ [\AA^2].

Atom	Position	x	y	z	s.o.f.	U_{eq} [\AA^2] ^a
Mn1	3a	0	0	0	1	0,0129(2)
Mn2	3b	0	0	1/2	0,652(5)	0,0100(4)
Ti1	6c	0	0	0,14732(3)	1	0,0068(1)
Ti2	6c	0	0	0,64007(3)	1	0,0088(1)
P1	18f	0,29407(7)	0,0042(1)	0,25166(3)	1	0,0072(1)
O1	18f	0,4845(3)	0,1419(3)	0,52514(9)	1	0,0130(3)
O2	18f	0,1438(3)	0,4652(3)	0,97815(9)	1	0,0171(4)
O3	18f	0,6498(3)	0,1526(2)	0,41392(8)	1	0,0106(3)
O4	18f	0,1404(3)	0,6405(3)	0,0878(1)	1	0,0147(3)

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

Tabelle 9.5 Interatomare Abstände in $\text{Mn}_{1,65}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$ [\AA].

[Mn1O ₆]		[Mn2O ₆]	
Mn1-O3 (6x)	2,2421(2)	Mn2-O4 (6x)	2,263(2)
Mn1-Ti1 (2x)	3,0787(9)	Mn2-Ti2 (2x)	2,9272(9)
[Ti1O ₆]		[Ti2O ₆]	
Ti1-O1 (3x)	1,8505(19)	Ti2-O2 (3x)	1,957(2)
Ti1-O3 (3x)	2,0336(18)	Ti2-O4 (3x)	2,011(2)
[PO ₄]			
P1-O1	1,5414(19)	P1-O2	1,500(2)
P1-O3	1,5406(19)	P1-O4	1,526(2)

Tabelle 9.6 Valenzsummen für Mangan, Titan und Phosphor innerhalb der Kristallstruktur von $\text{Mn}_{1,65}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$.

Atom	V_i^{a}	Atom	V_i^{a}
Mn1	1,672	Ti1	4,112
Mn2	1,768	Ti2	3,571
P	4,932		

$$^a) V_i = \sum_j \exp((R_{ij} - d_{ij})/0,37); R_{ij}: \text{protokollierter Wert in [117]}; d_{ij}: \text{Abstand eines Kation-Anion Paares}$$

Tabelle 9.7 Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{FeTi}_4(\text{PO}_4)_6$ [\AA^2].

Atom	Position	x	y	z	s.o.f.	U_{eq} [\AA^2] ^a
Fe1	6c	0	0	0,12435(3)	1	0,0119(2)
Ti1	6c	0	0	0,44433(3)	1	0,0074(2)
Ti2	6c	0	0	0,94735(3)	1	0,0072(2)
Ti3	6c	0	0	0,30365(3)	1	0,0074(2)
Ti4	6c	0	0	0,80483(3)	1	0,0071(2)
P1	9e	0,2878(2)	0	1/2	1	0,0076(3)
P2	9d	0,2894(2)	0	1/2	1	0,0083(3)
P3	18f	0,6735(2)	0,0477(2)	0,08523(3)	1	0,0076(2)
O1	18f	0,1751(7)	0,9761(7)	0,0298(1)	1	0,0213(9)
O2	18f	0,8537(5)	0,0435(5)	0,08587(8)	1	0,0088(6)
O3	18f	0,1697(5)	0,9837(5)	0,16236(9)	1	0,0109(6)
O4	18f	0,6832(5)	0,1570(5)	0,11523(1)	1	0,0134(7)
O5	18f	0,6599(6)	0,1462(6)	0,05635(1)	1	0,0151(7)
O6	18f	0,4752(6)	0,1615(6)	0,00301(1)	1	0,0200(9)
O7	18f	0,3496(5)	0,8652(5)	0,13653(9)	1	0,0127(7)
O8	18f	0,5096(6)	0,8568(5)	0,08572(9)	1	0,0156(8)

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

Tabelle 9.8 Interatomare Abstände in $\text{FeTi}_4(\text{PO}_4)_6$ [\AA].

[FeO₆]					
Fe1-O2	(3x)	2,178(4)	Fe1-O3	(3x)	2,200(4)
Fe1-Ti4		2,9639(18)	Fe1-Ti2		3,0008(18)
[Ti1O₆]			[Ti2O₆]		
Ti1-O7	(3x)	1,888(4)	Ti2-O1	(3x)	1,864(4)
Ti1-O8	(3x)	1,945(4)	Ti2-O2	(3x)	2,021(3)
[Ti3O₆]			[Ti4O₆]		
Ti3-O6	(3x)	1,913(4)	Ti4-O4	(3x)	1,888(4)
Ti3-O5	(3x)	1,923(4)	Ti4-O3	(3x)	2,048(4)
[P1O₄]			[P2O₄]		
P1-O7	(2x)	1,515(4)	P2-O6	(2x)	1,495(4)
P1-O3	(2x)	1,544(4)	P2-O1	(2x)	1,535(4)
[P3O₄]					
P3-O5		1,508(4)	P3-O4		1,540(4)
P3-O8		1,525(4)	P3-O2		1,553(4)

Tabelle 9.9 Valenzsummen für Eisen, Titan und Phosphor innerhalb der Kristallstruktur von $\text{FeTi}_4(\text{PO}_4)_6$.

Atom	$V_i^{\text{a)}}$	Atom	$V_i^{\text{a)}}$
Ti1	4,070	Fe	1,878
Ti2	4,086	P1	4,899
Ti3	4,256	P2	4,872
Ti4	4,286	P3	5,097

^{a)} $V_i = \sum_j \exp((R_{ij} - d_{ij}) / 0,37)$; R_{ij} : protokollierter Wert in [117]; d_{ij} : Abstand eines Kation-Anion Paares

Tabelle 9.10 Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter für „CoTi₄(PO₄)₆“ [Å²].

Atom	Position	x	y	z	s.o.f.	U_{eq} [Å ²] ^a
Co1 ^{b)}	6c	0	0	0,89999(3)	1	0,0094(7)
Co2 ^{b)}	6c	0	0	0,60004(3)	1	0,0086(7)
Ti1	6c	0	0	0,47087(4)	1	0,0066(9)
Ti2	6c	0	0	0,02926(4)	1	0,0067(9)
Ti3	6c	0	0	0,82886(3)	1	0,0066(10)
Ti4	6c	0	0	0,67114(4)	1	0,0075(10)
Ti5	6c	0	0	0,42788(4)	1	0,0058(9)
Ti6	6c	0	0	0,07206(4)	1	0,0046(9)
Ti7	6c	0	0	0,87136(3)	1	0,0051(9)
Ti8	6c	0	0	0,62861(3)	1	0,0060(9)
Ti9	6c	0	0	0,77218(4)	1	0,0051(9)
Ti10	6c	0	0	0,72767(4)	1	0,0053(9)
P1	18f	0,6747(5)	0,6270(5)	0,38455(3)	1	0,0056(8)
P2	18f	0,6289(5)	0,6780(5)	0,11551(3)	1	0,0055(7)
P3	18f	0,3792(4)	0,0446(4)	0,58332(4)	1	0,0047(3)
P4	18f	0,6663(5)	0,0470(5)	0,48296(3)	1	0,0057(8)
P5	18f	0,0442(5)	0,6624(5)	0,01708(3)	1	0,0066(8)
O1	18f	0,8560(12)	0,8192(13)	0,38533(7)	1	0,009(2)
O2	18f	0,8117(14)	0,8455(12)	0,11488(7)	1	0,011(2)
O3	18f	0,3520(11)	0,8567(12)	0,58168(6)	1	0,0072(19)
O4	18f	0,8503(11)	0,3604(11)	0,91840(6)	1	0,0060(19)
O5	18f	0,8479(12)	0,0616(13)	0,68075(7)	1	0,012(2)
O6	18f	0,0600(13)	0,8548(13)	0,81839(7)	1	0,017(2)
O7	18f	0,1824(12)	0,9905(11)	0,71787(7)	1	0,0064(18)
O8	18f	0,9834(13)	0,1753(13)	0,78283(7)	1	0,014(2)
O9	18f	0,1490(14)	0,4871(13)	0,64771(7)	1	0,013(2)
O10	18f	0,4803(13)	0,1401(13)	0,85212(7)	1	0,0088(19)
O11	18f	0,0307(14)	0,8275(14)	0,36277(8)	1	0,018(2)
O12	18f	0,8255(12)	0,0220(12)	0,13745(7)	1	0,0063(18)
O13	18f	0,5249(13)	0,8482(13)	0,60344(7)	1	0,0095(19)
O14	18f	0,8479(14)	0,5294(14)	0,89671(7)	1	0,013(2)
O15	18f	0,0566(14)	0,2054(15)	0,66021(7)	1	0,017(3)
O16	18f	0,2106(15)	0,0602(14)	0,83969(7)	1	0,018(3)
O17	18f	0,0123(11)	0,8150(11)	0,73790(6)	1	0,0039(16)
O18	18f	0,8250(13)	0,0181(14)	0,76136(7)	1	0,018(2)
O19	18f	0,6800(13)	0,5252(15)	0,37319(7)	1	0,015(2)
O20	18f	0,5270(14)	0,6790(13)	0,12725(7)	1	0,0110(19)

^{a)} $U_{\text{eq}} = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$ ^{b)} Im Vergleich zur Zusammensetzung CoTi₄(PO₄)₆ fehlen im Strukturmodell noch 3 Cobaltatome.

Tabelle 9.11 Interatomare Abstände in „CoTi₄(PO₄)₆“ [Å].

[Co1O₆]			[Co2O₆]		
Co1-O2	(3x)	2,160(9)	Co2-O1	(3x)	2,093(9)
Co1-O3	(3x)	2,216(8)	Co2-O4	(3x)	2,155(7)
Co1-Ti6		2,961(5)	Co2-Ti5		2,958(5)
Co1-Ti7		3,034(5)	Co2-Ti8		3,027(5)
[Ti1O₆]			[Ti2O₆]		
Ti1-O20	(3x)	1,932(10)	Ti2-O9	(3x)	1,893(9)
Ti1-O10	(3x)	1,950(9)	Ti2-O19	(3x)	1,936(10)
[Ti3O₆]			[Ti4O₆]		
Ti3-O6	(3x)	1,909(11)	Ti4-O5	(3x)	1,912(9)
Ti3-O16	(3x)	1,966(10)	Ti4-O15	(3x)	1,944(10)
[Ti5O₆]			[Ti6O₆]		
Ti5-O13	(3x)	1,855(10)	Ti6-O13	(3x)	1,842(9)
Ti5-O4	(3x)	2,002(8)	Ti6-O3	(3x)	2,062(8)
[Ti7O₆]			[Ti8O₆]		
Ti7-O12	(3x)	1,839(9)	Ti8-O11	(3x)	1,853(10)
Ti7-O2	(3x)	2,076(9)	Ti8-O1	(3x)	2,039(9)
[Ti9O₆]			[Ti10O₆]		
Ti9-O8	(3x)	1,929(10)	Ti10-O7	(3x)	1,900(9)
Ti9-O18	(3x)	1,944(10)	Ti10-O17	(3x)	1,955(8)
[P1O₄]			[P2O₄]		
P1-O7		1,496(10)	P2-O2		1,494(11)
P1-13		1,545(9)	P2-O20		1,518(9)
P1-O1		1,591(11)	P2-O8		1,538(11)
P1-O19		1,591(11)	P2-O14		1,554(9)
[P3O₄]			[P4O₄]		
P3-O18		1,499(10)	P4-O16		1,499(10)
P3-O3		1,504(9)	P4-O6		1,504(9)
P3-O17		1,528(8)	P4-O12		1,528(8)
P3-O4		1,603(9)	P4-O10		1,603(9)
[P5O₄]					
P5-O5		1,485(10)	P5-O9		1,565(11)
P5-O11		1,568(10)	P5-O15		1,530(9)

9.5 Diskussion der Kristallstrukturen von $MTi_4(PO_4)_6$ ($M = Fe, Co$) und $Mn_{1,65}Ti_4(PO_4)_6$

Die Strukturen der quaternären Phosphate $Mn_{1,65}Ti_4(PO_4)_6$ ($R\bar{3}$, $Z = 3$, $a = 8,5575(17)$ Å, $c = 20,898(5)$ Å) $FeTi_4(PO_4)_6$ ($R32$, $Z = 6$, $a = 8,5164(8)$ Å, $c = 41,853(6)$ Å) und $CoTi_4(PO_4)_6$ ($R\bar{3}$, $Z = 15$, $a = 8,4973(2)$ Å, $c = 105,959(1)$ Å) leiten sich von der in Kapitel 9.1 beschriebenen NASICON-Struktur ab. In den Strukturen existieren jedoch Leerstellen im Kationenteilgitter, wodurch zwischen zwei benachbarten, mit Ti^{4+} -Ionen besetzten Oktaederlücken auch unbesetzte Oktaederlücken auftreten. In einer eigenen, neuartigen Beschreibung der Kristallstrukturen von Phosphaten der NASICON-Strukturfamilie über Gruppe-Untergruppe-Beziehungen lassen sich diese auf das einfache Muster der hexagonal dichtesten Packung zurückzuführen. Im Fall des Aristotypen der NASICON-Verbindung, $NaZr_2(PO_4)_3$ ($R\bar{3}c$, $Z = 3$, $a = 8,8043(2)$ Å, $c = 22,7585(9)$ Å) handelt es sich um die hexagonal dichteste Packung von Phosphatgruppen, wobei Phosphor als Zentralteilchen der Phosphateinheit die Position $18e$ besetzt. $2/3$ der durch die Phosphatgruppen gebildeten Oktaederlücken $[M(PO_4)_6]$ werden von Zirkonium-Ionen (Wyckoff-Lage $12c$) und $1/3$ von Natrium-Ionen (Wyckoff-Lage $6b$) besetzt. Die Translationsperiode für die Stapelung von dichtest gepackten Schichten aus Phosphatgruppen beträgt 6 Schichten $[a_1 b_1 a_2 b_2 a_3 b_3 a_1 \dots]$. Gruppentheoretisch lässt sich die Struktur von der NiAs-Struktur ableiten, die in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ kristallisiert [130]. In dieser Struktur bilden die Arsen-Ionen die hexagonal dichteste Packung (Wyckoff-Lage $2c$) und alle Oktaederlücken werden von Nickel-Ionen (Wyckoff-Lage $2a$) besetzt. Abbildung 9.5 zeigt die Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen den Kristallstrukturen von NiAs und $NaZr_2(PO_4)_3$.

In Abbildung 9.6 wird die Anordnung der As-Ionen, die durch Transformation der NiAs-Elementarzelle von $P6_3/mmc$ in die Raumgruppe $R\bar{3}c$ erhalten wird, mit der Anordnung der Phosphatgruppen innerhalb der Struktur von $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ verglichen.

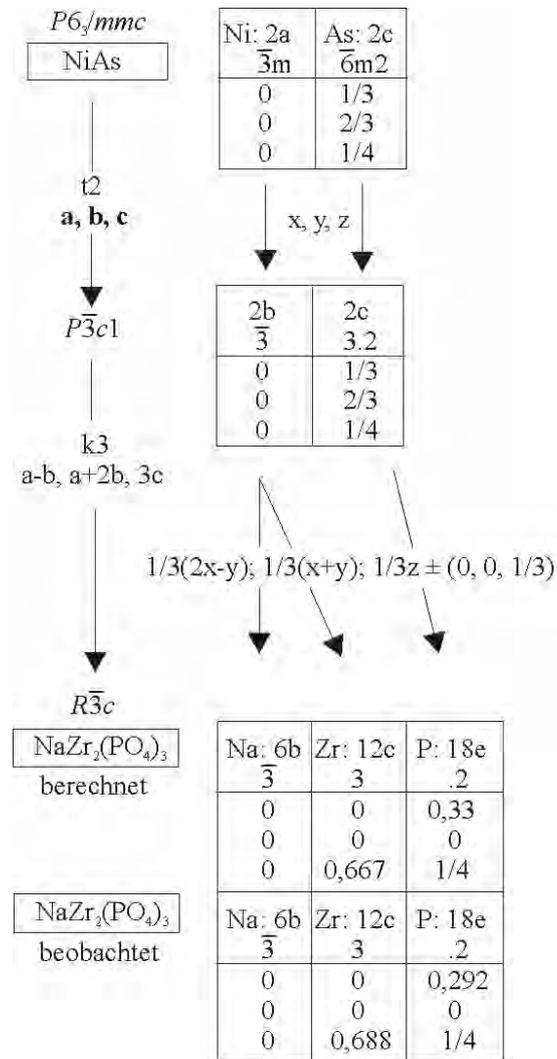


Abbildung 9.5 Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen NiAs und $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$.

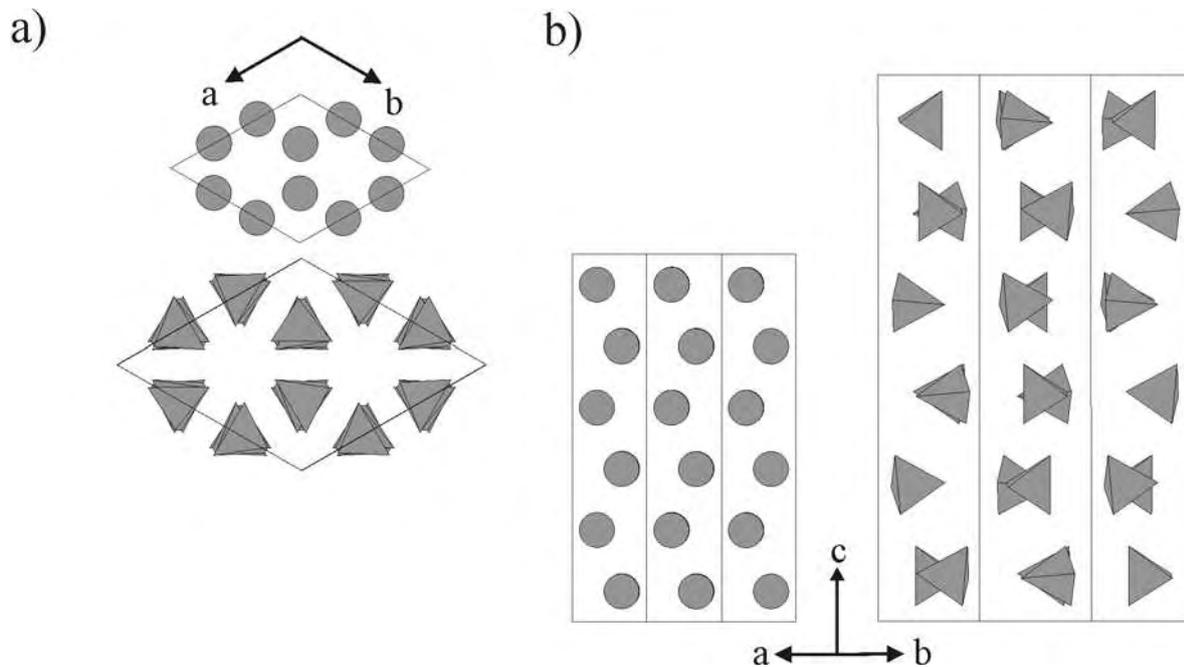


Abbildung 9.6 Vergleich der Packung von As innerhalb der NiAs-Struktur nach $R\bar{3}c$ transformiert mit der Anordnung der [PO₄]-Einheiten innerhalb der Struktur von NaZr₂(PO₄)₃. a) Projektion entlang [0 0 1] b) Projektion entlang [1 1 0].

Während in der Struktur von NaZr₂(PO₄)₃ alle durch hexagonal dichteste Packung von [PO₄]-Einheiten gebildeten Oktaederplätze besetzt sind, kommt es bei Mn_{1,65}Ti₄(PO₄)₆ und FeTi₄(PO₄)₆ zu unbesetzten Oktaederlücken. Dieses Auftreten von Leerstellen kann durch statistische Fehlordnung, Symmetrieabstieg und Ausbildung von Überstrukturen realisiert werden. In eigenen Arbeiten [15], wie auch in der aus Pulverdaten verfeinerten Kristallstruktur von CoTi₄(PO₄)₆ [72, 73] wurden die Strukturen in der Raumgruppe des Aristotypen $R\bar{3}c$ beschrieben und für die Lage $6b$ eine Besetzung von 50% mit M^{2+} -Ionen angenommen. Dies führte wie bereits erwähnt zu kristallchemisch unsinnigen Bindungslängen. Als Alternativen dazu könnten Symmetrieabstieg und die Ausbildung von Überstrukturen auftreten, wodurch es zur Ausbildung mehrerer unabhängiger Lagen ausgehend von der Lage $6b$ und somit zu einer Ordnung aus besetzten und vakanten Oktaederlücken kommt. Tatsächlich wird bei Mn_{1,65}Ti₄(PO₄)₆ Symmetrieabstieg in die Raumgruppe $R\bar{3}$ durch Verlust der 2-zähligen Achse parallel zu den a -Achsen beobachtet. Dabei wird die Wyckoff-Lage $6b$ in die Lagen $3a$ und $3b$ aufgespalten (s. Abbildung 9.7). In der Strukturanalyse zeigte sich, dass die Lage $3b$ vollständig mit Mn²⁺-Ionen besetzt ist. Zusätzlich ist auch die Lage $3a$ zu 65% durch Mn²⁺-Ionen besetzt, wodurch die Zusammensetzung Mn_{1,65}Ti₄(PO₄)₆ resultiert. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der

Beobachtung, dass die unter reduzierenden Bedingungen erhaltenen Kristalle schwarz waren. Offenbar kommt es zur partiellen Reduktion von Titan(IV) zu Titan(III), wodurch zusätzliches Mangan(II) zum Ladungsausgleich eingebaut wird. Die schwarze Farbe folgt aus dem IVCT ($\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$). Die partielle Reduktion des vierwertigen Titans wird auch durch Berechnungen der Valenzsummen gestützt (siehe Tabelle 9.6). Aus diesen geht ebenfalls hervor, dass auf der Lage Ti2 neben Titan(IV) auch Titan(III) vorliegt.

Die Besetzungsabfolge der Oktaederlücken $[M(\text{PO}_4)_6]$ entlang $[0\ 0\ 1]$ lautet $[\text{Mn}^{2+}/\square\ \text{Ti}^{4+}\ \text{Ti}^{4+}\ \text{Mn}^{2+}\ \text{Ti}^{4+}\ \text{Ti}^{4+}\ \text{Mn}^{2+}/\square\dots]$.

Die beim Symmetrieabstieg wegfallenden 2-zähligen Achsen werden in Form einer Verzwilligung indirekt konserviert (vgl. Kapitel 11).

Im Fall von $\text{FeTi}_4(\text{PO}_4)_6$ kommt es neben einer Symmetrierniedrigung auch zu der Bildung einer Überstruktur mit verdoppelter c -Achse. Während beim Übergang von $R\bar{3}c$ nach $R32$ aus der Wyckoff-Lage $6b$ nur die Lage $6c$ resultiert, kommt es beim *isomorphen* Übergang vom Index 2 zu einer Aufspaltung von $6c$ in zwei unabhängige Lagen ($6c$), von denen eine vollständig mit Fe^{2+} -Ionen besetzt und die andere vollständig unbesetzt ist. Die Translationsperiode für die Stapelung von dichtest gepackten Schichten aus Phosphatgruppen beträgt für diese Verbindung 12 Schichten entlang der c -Achse $[a_1\ b_1\ a_2\ b_2\ a_3\ b_3\ a_4\ b_4\ a_5\ b_5\ a_6\ b_6\ \dots]$.

Die Besetzungsabfolge der Oktaederlücken $[M(\text{PO}_4)_6]$ entlang $[0\ 0\ 1]$ lautet $[\text{Ti}^{4+}\ \text{Fe}^{2+}\ \text{Ti}^{4+}\ \text{Ti}^{4+}\ \square\ \text{Ti}^{4+}\ \text{Ti}^{4+}\ \square\ \text{Ti}^{4+}\ \text{Ti}^{4+}\ \text{Fe}^{2+}\ \text{Ti}^{4+}\ \text{Ti}^{4+}\ \dots]$.

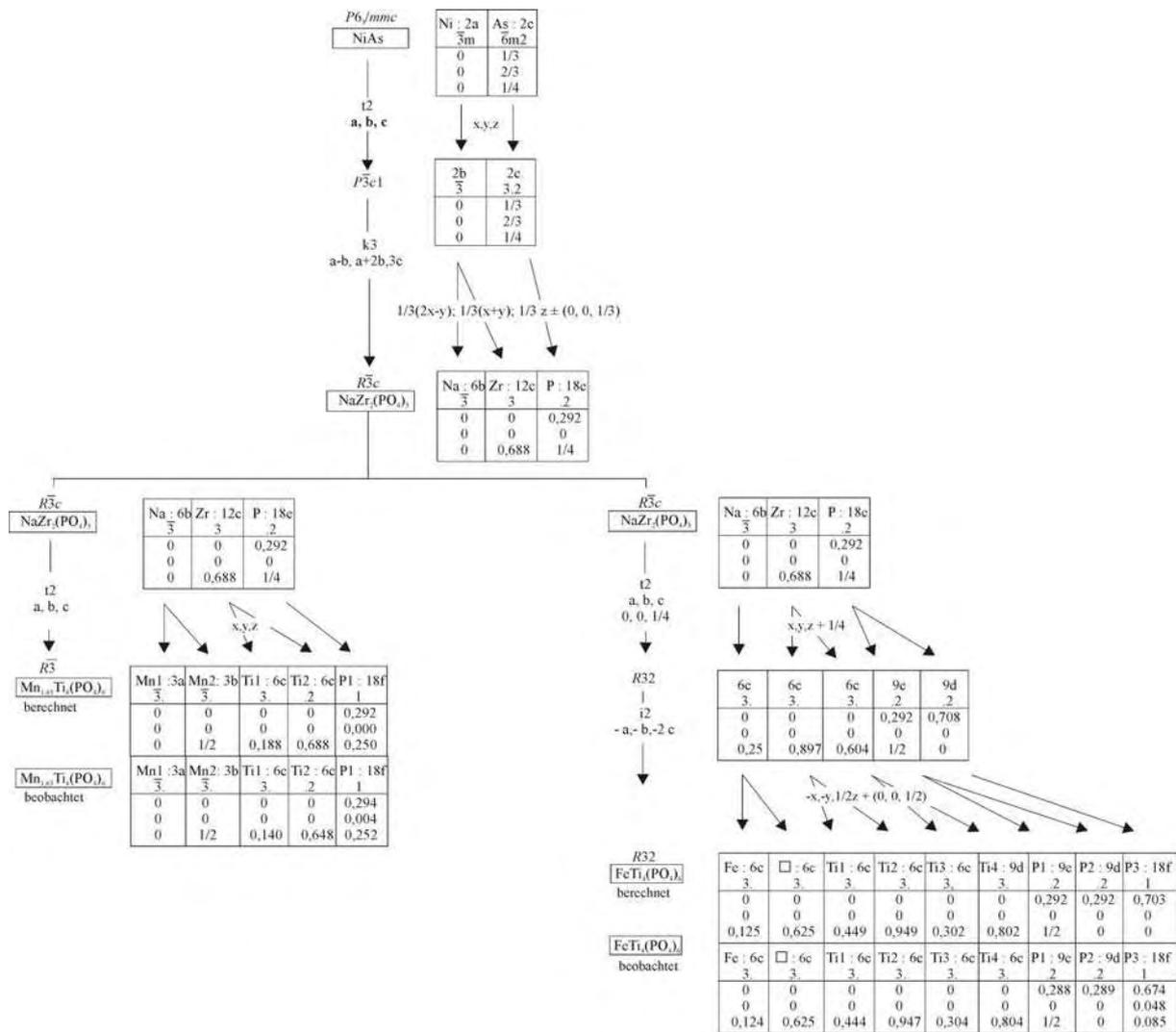


Abbildung 9.7 Symmetriebeziehungen zwischen NiAs, dem Aristotypen der NASICON-Struktur NaZr₂(PO₄)₃ und den Phasen MTi₄(PO₄)₆ (M = Mn, Fe).

Für NaZr₂(PO₄)₃ sowie Mn_{1,65}Ti₄(PO₄)₆ und FeTi₄(PO₄)₆ zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten Lagen ausgehend von der Kristallstruktur von NiAs und den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalysen (Abbildung 9.7).

In den Strukturen der polynären Phosphate MTi₄(PO₄)₆ (M= Mn, Fe, Co) werden alle Metallkationen von sechs Sauerstoffanionen oktaedrisch koordiniert. Es kommt zur Ausbildung von Oktaedertrimeren [MTi₂O₁₂] (siehe Abbildung 9.8) sowie zur Ausbildung von isolierten Oktaedern [TiO₆] die durch eine freie Oktaederlücke [□O₆] getrennt werden. Durch die erniedrigte Symmetrie in den für diese beiden Strukturen gefundenen Raumgruppen R $\bar{3}$ beziehungsweise R32 werden kristallchemisch sinnvolle Abstände zwischen Metall und Sauerstoff mit 2,18 Å ≤ d(Fe-O) ≤ 2,20 Å beziehungsweise 2,24 Å ≤ d(Mn-O) ≤ 2,26 Å beobachtet (siehe Abbildung 9.9).

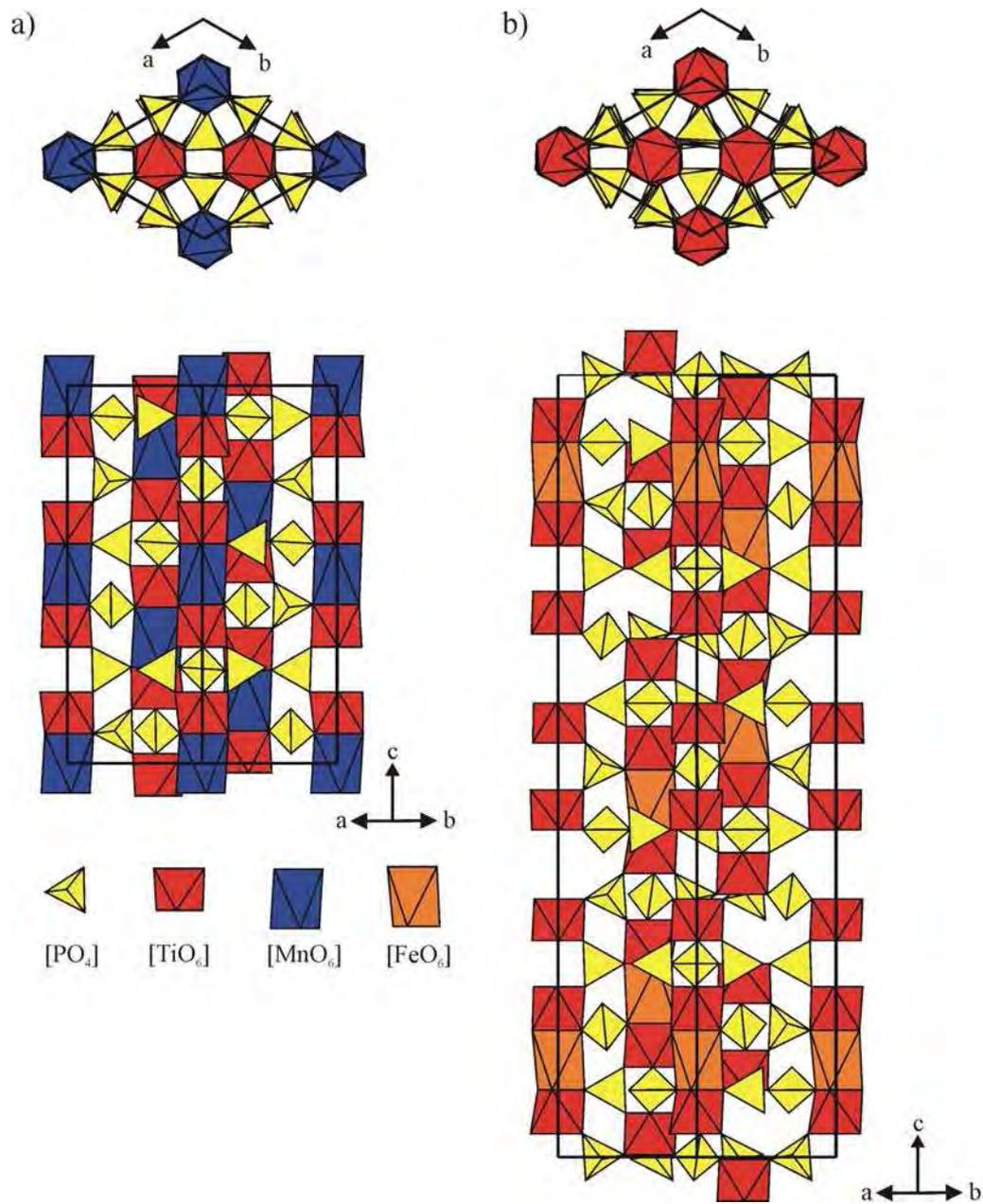


Abbildung 9.8 Polyederdarstellung der Kristallstrukturen von $\text{Mn}_{1.65}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$ (a) und $\text{FeTi}_4(\text{PO}_4)_6$ (b).

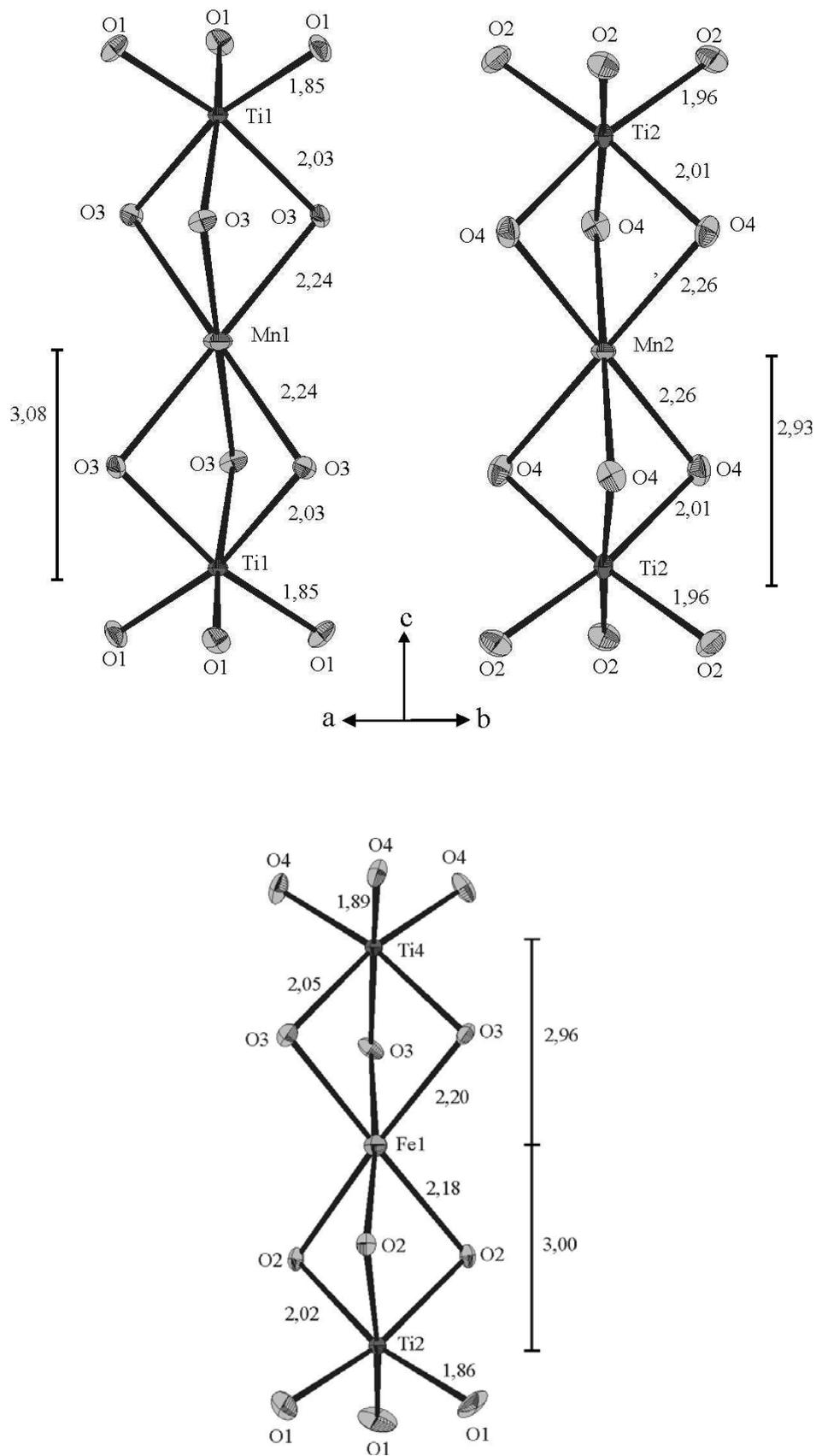
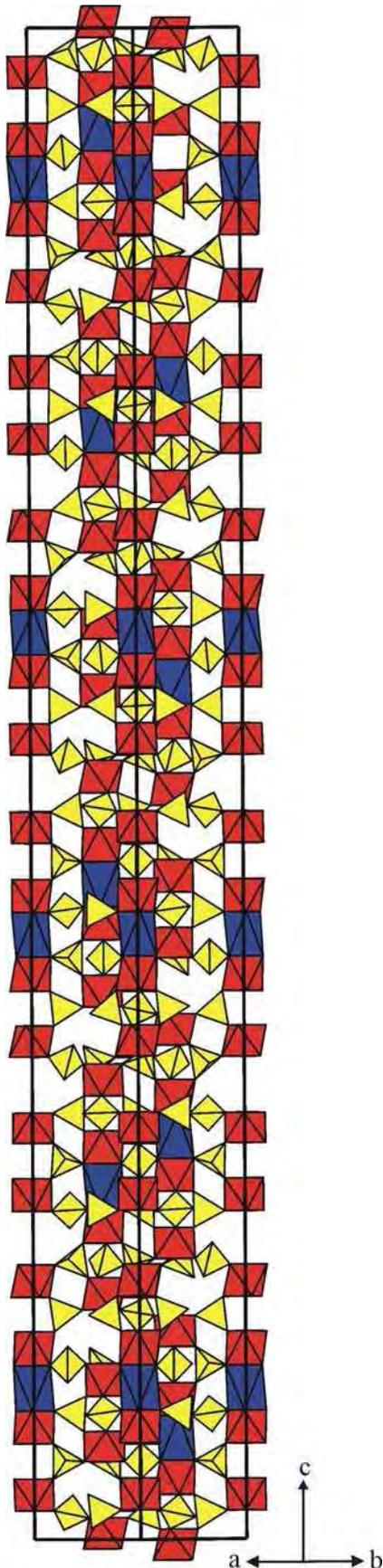


Abbildung 9.9 $MTi_4(PO_4)_6$. ORTEP-Darstellungen von $[MnTi_2O_{12}]$ (oben) und $[FeTi_2O_{12}]$ (unten) Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



Die Kristallstruktur von $\text{CoTi}_4(\text{PO}_4)_6$ wurde auf Basis von Pulverdaten 1994 in der typischen NASICON-Zelle ($R\bar{3}c$, $Z = 3$, $a = 8,510(3)\text{\AA}$, $c = 21,03(5)\text{\AA}$) beschrieben [72]. Aus dieser Verfeinerung resultierten mit $d(\text{Co-O}) = 2,28\text{ \AA}$ sehr ungewöhnliche Abstände. Einige Jahre später wurden dann die Raumgruppen $R\bar{3}$ und $R32$ für diese Verbindung diskutiert, jedoch wurden keine veränderten Bindungsabstände vorgestellt [73]. In der hier vorliegenden Einkristallstrukturanalyse konnte nun das Vorhandensein einer Überstruktur gezeigt werden, die durch

$$(a', b', c') = (a, b, c) \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 5 \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 9.x})$$

aus der NASICON-Subzelle hervorgeht. Es konnte ein vorläufiges Strukturmodell für $\text{CoTi}_4(\text{PO}_4)_6$ in dieser Zelle erhalten werden ($R\bar{3}$, $Z = 15$, $a = 8,4973(2)\text{ \AA}$, $c = 105,959(1)\text{ \AA}$, Abbildung 9.10). Zwar deuten die Intensitätsverteilung sowie die systematischen Auslöschungen zunächst auf die Raumgruppe $R\bar{3}c$ hin, jedoch ist davon auszugehen, dass dies nur das Resultat der hohen Pseudosymmetrie innerhalb der Kristallstruktur ist.



Abbildung 9.10 Strukturmodell für $\text{CoTi}_4(\text{PO}_4)_6$.

Gruppentheoretische Überlegungen zeigen, dass für die Überstruktur $R\bar{3}$ die höchstsymmetrische Raumgruppe ist, in der eine geordnete Verteilung der Kationen auf die Oktaederlücken möglich ist. Ausgehend von der Struktur des Aristotyps in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ kommt es zunächst beim *isomorphen* Übergang vom Index 5 zu einer Aufspaltung der Wyckoff Lage $6b$ (Position der Natriumionen in $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$) in die Lagen $6b$ und $2 \times 12c$. Die 15 Cobaltatome der Elementarzelle lassen sich nicht geordnet auf diese Lagen verteilen. Beim *translationsgleichen* Übergang zur Raumgruppe $R\bar{3}$ spalten die Lagen $12c$ dann in 4 Lagen $6c$ auf, die Lage $6b$ spaltet in die Lagen $3a$ und $3b$ auf. Durch die Besetzung von zwei Lagen $6c$ sowie der Lage $3a$ oder $3b$ wäre eine geordnete Verteilung der Cobaltatome auf die Oktaederlücken möglich. Diese Ordnung ist in anderen maximalen Untergruppen von $R\bar{3}c$ nicht möglich (Abbildung 9.11).

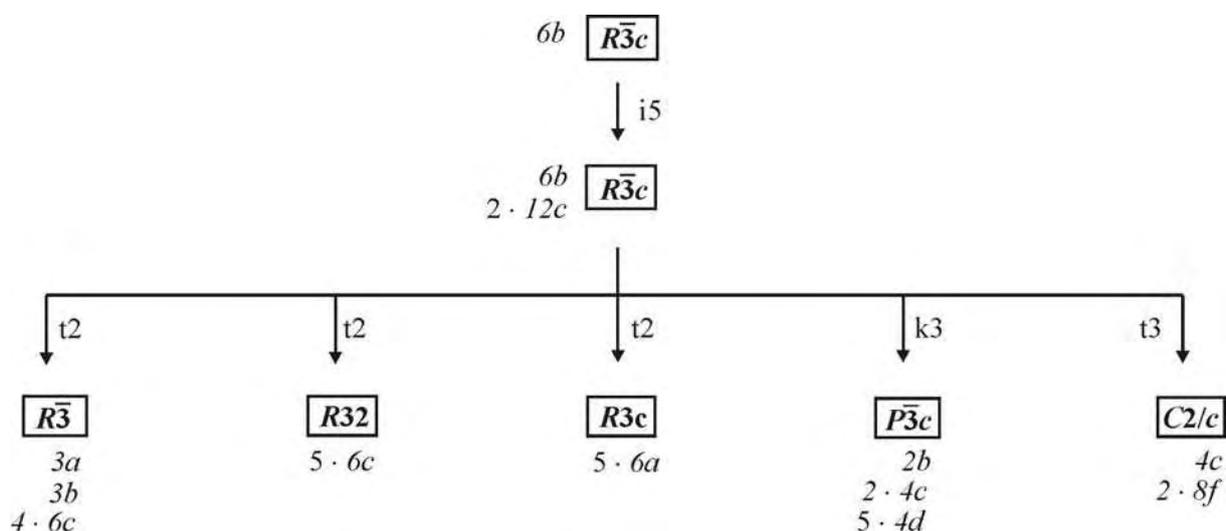


Abbildung 9.11 Aufspaltung der Wyckoff-Lage $6b$ in $R\bar{3}c$ bei Ausbildung einer 5fachen Überstruktur und Symmetrieabstieg in maximale Untergruppen.

Im Strukturmodell, das durch Berechnung der Atomlagen über Gruppe-Untergruppe-Beziehungen abgeleitet werden konnte, wurden in Übereinstimmung mit diesen Überlegungen 12 Cobaltatome auf zwei Lagen $6c$ gefunden. Dabei zeigten sich kristallchemisch sinnvolle Abstände $2,093 \leq d(\text{Co-O}) \leq 2,216 \text{ \AA}$ (Abbildung 9.12). Die fehlenden drei Cobaltatome konnten dagegen nicht einwandfrei lokalisiert werden.

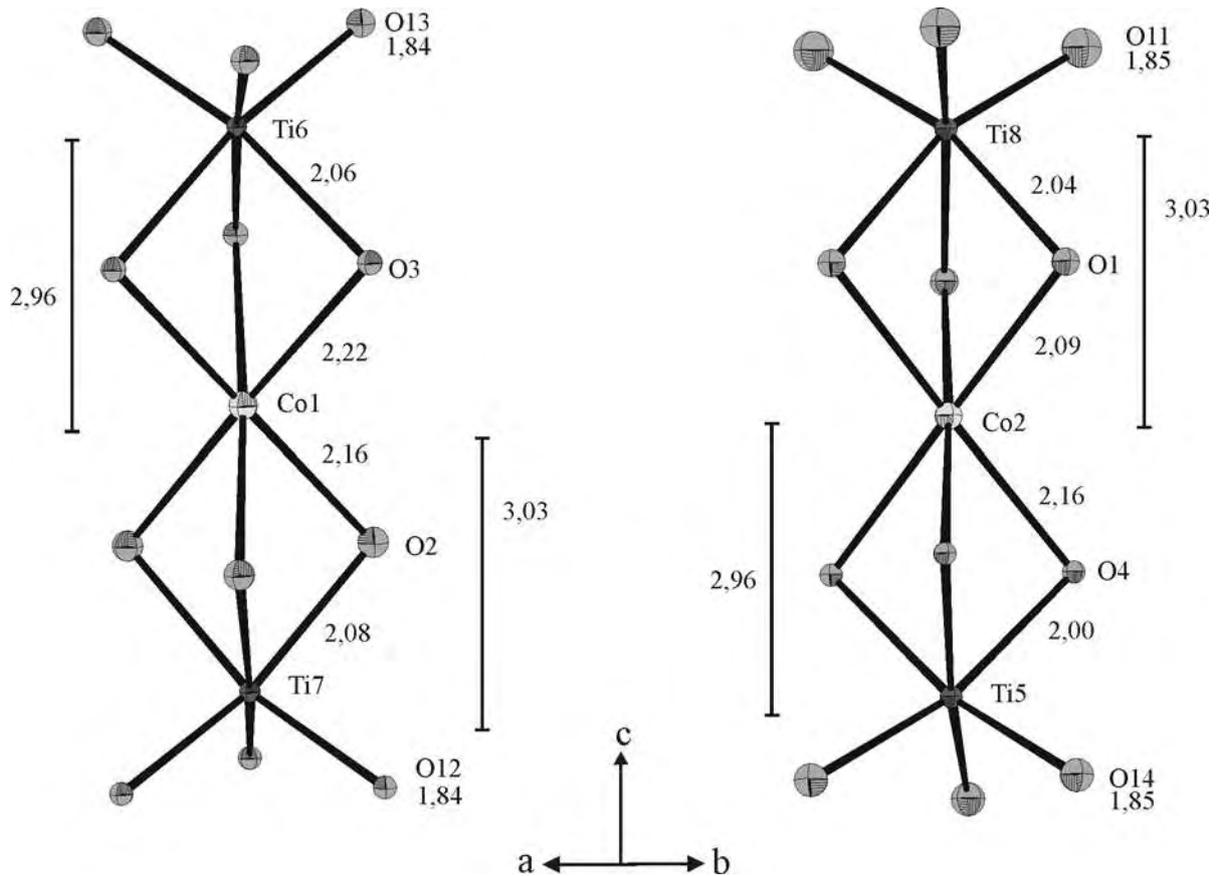


Abbildung 9.12 $\text{CoTi}_4(\text{PO}_4)_6$. ORTEP-Darstellungen von $[\text{CoTi}_2\text{O}_{12}]$. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Auf den Lagen $3a$ und $3b$ wurde deutliche Restelektronendichte gefunden. Deren Zuordnung zu den fehlenden Cobaltatomen resultierte in Abständen $d(\text{Co-O}) \approx 2,5 \text{ \AA}$. Weiterhin wurde auch auf Zwischengitterplätzen zwischen zwei benachbarten Trimeren $[\text{CoTi}_2\text{O}_{12}]$ deutliche Elektronendichte gefunden. Allerdings ergab sich auch für diese Positionen keine kristallchemisch plausible Koordination für Cobalt. Daher wurden nur 12 Cobaltatome in dem hier beschriebenen, vorläufigen Strukturmodell berücksichtigt. Die Einkristallstrukturanalyse gibt deutliche Hinweise darauf, dass die in [72] beschriebenen, ungewöhnlich Abstände $d(\text{Co-O})$ offenbar das Resultat der übersehenen Überstruktur sind. Aufgrund der ungewöhnlich langen c -Achse ist es möglich, dass es während der Datenprozessierung zu einer fehlerhaften Integration der Reflexintensitäten kam, wodurch eine abschließende Einkristallstrukturanalyse von $\text{CoTi}_4(\text{PO}_4)_6$ anhand der vorhandenen Daten nicht möglich war.

10 Die ersten Phosphat-silicophosphate und Überlegungen zur Kristallchemie polynärer Silicophosphate

10.1 Einleitung

Silicophosphate sind in der Literatur mit Kationen in den Oxidationsstufen +1 bis +5 bekannt (Tabelle 10.1). In jedem Fall sind in diesen Verbindungen die Kationen nur durch Sauerstoffatome der Phosphatgruppen koordiniert. Hierin liegt der Unterschied zu den Silicatphosphaten $M_5(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$ ($M = \text{Ca}$ [131], Cd [132]), in welchen Calcium und Cadmium an Silicat- und Phosphatgruppen gebunden sind.

Innerhalb der Silicophosphate werden sehr unterschiedliche Struktur motive für die anionische Teilstruktur beobachtet (Tabelle 10.1). Besondere Stabilität besitzen offenbar Heteropolyanionen $[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]^{12-}$, die mit drei- und vierwertigen Gegenkationen auftreten und in kondensierter Form auch in $\text{RhP}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$ [133] beobachtet werden.

Wie schon bei den in Kapitel 9 beschriebenen Phosphaten des NASICON-Strukturtyps lassen sich die Strukturen der Silicophosphate $M^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$, $M^{\text{IV}}_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$, $\text{RhP}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (alternativ formuliert als $\text{Rh}^{\text{III}}[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_{6/2}]$) und $M^{\text{III}}\text{P}_3\text{SiO}_{11}$ (alternativ formuliert als $M^{\text{III}}_2[\text{Si}_2\text{O}(\text{P}_2\text{O}_7)_{6/2}]$) auf dichteste Packungen von Phosphatgruppen zurückführen. In diesen dichtesten Packungen sind die Oktaederlücken, die aus sechs Phosphateinheiten ausgebildet werden, mit Kationen M^{III} , M^{IV} oder $[\text{Si}_2\text{O}]$ -Einheiten gefüllt (siehe Abbildung 10.1). Die in dieser Art der Strukturbeschreibung gut erkennbare, hohe Pseudosymmetrie der Silicophosphatstrukturen begünstigt Viellingsbildung beim Kristallwachstum. So wurden zum Beispiel für $\text{Ti}^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ bislang ausschließlich Kristalle erhalten, die eine Kombination von Schwalbenschwanz- und Dauphiné-Verzwilligung aufweisen [9]. Offensichtlich sind nicht erkannte Verzwilligungen auch verantwortlich für die fehlerhaften Strukturverfeinerungen der Silicophosphate „ $M^{\text{III}}_3\text{P}_5\text{SiO}_{19}$ “ ($M = \text{V}$ [139], Mo [141], Fe [140], $Z = 4$), welche korrekt mit der Zusammensetzung $M^{\text{III}}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ ($Z = 3$) zu beschreiben sind [1, 9].

Tabelle 10.1 Zusammenstellung der bislang strukturell charakterisierten Silicophosphate und Phosphat-silicate.

Zusammensetzung	Anionische Teilstruktur	Metall
$M^I_2[\text{Si}(\text{P}_4\text{O}_{13})]$	Schichten $[\text{Si}(\text{P}_4\text{O}_{13})]^{2-}$ mit Oktaedern $[\text{Si}^{\text{IV}}\text{O}_6]$ und Tetraphosphatanionen	Rb [134]
$M^{\text{II}}_5(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$	isolierte Silicat- und Phosphatanionen	Ca [131], Cd [132]
$M^{\text{II}}_2[\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]$	Bänder $[\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{4-}$ mit Tetraedern $[\text{Si}^{\text{IV}}\text{O}_4]$ und Diphosphatanionen	Mn [135], Fe [69], Co [136], Ni [69], Cu [69], Cd [137]
$M^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$	isolierte Heteropolyanionen $[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]^{12-}$	Ti [9], V [1,17], Mo [138], In [133],
„ $M^{\text{III}}_3\text{P}_5\text{SiO}_{19}$ “	isolierte Heteropolyanionen $[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]^{12-}$ und kristallchemisch unsinnige $[\text{P}_4\text{O}_{13}]^{6-}$ -Einheiten als Resultat einer fehlerhaften Verfeinerung mit falschem Verhältnis $n(\text{Si}):n(\text{P})$, vgl. $M^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$	V [139], Fe [140], Mo [141]
$M^{\text{III}}[\text{Si}_2\text{O}(\text{P}_2\text{O}_7)_{6/2}]_{1/2}$	3-dimensionale $[\text{Si}_2\text{O}(\text{P}_2\text{O}_7)_{6/2}]^{6-}$ Netzwerke, in welchen Disilicatgruppen über sechs Diphosphatgruppen verknüpft sind	Ti [9], V [142], Mo [143], Ru [144], Fe [145], In [146]
$M^{\text{III}}[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_{6/2}]$	3-dimensionale Anionen $[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_{6/2}]^{3-}$, in welchen Disilicatgruppen über sechs Monophosphatgruppen verknüpft sind	Rh [133]
$(M^{\text{IV}}\text{O})[\text{Si}(\text{PO}_4)_2]$	Stränge $[\text{Si}(\text{PO}_4)_{4/2}]^{2-}$	V [147]
$M^{\text{IV}}_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$	isolierte Heteropolyanionen $[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]^{12-}$	Si [148], Ge [149], Ir [150, 151], Re [152]
$(M^{\text{V}}\text{O})_2[\text{Si}_4\text{O}_5(\text{PO}_4)_4]$	Bänder aus Hexasilicatrinen, über Phosphatgruppen 3-dimensional verknüpft	Mo [153]

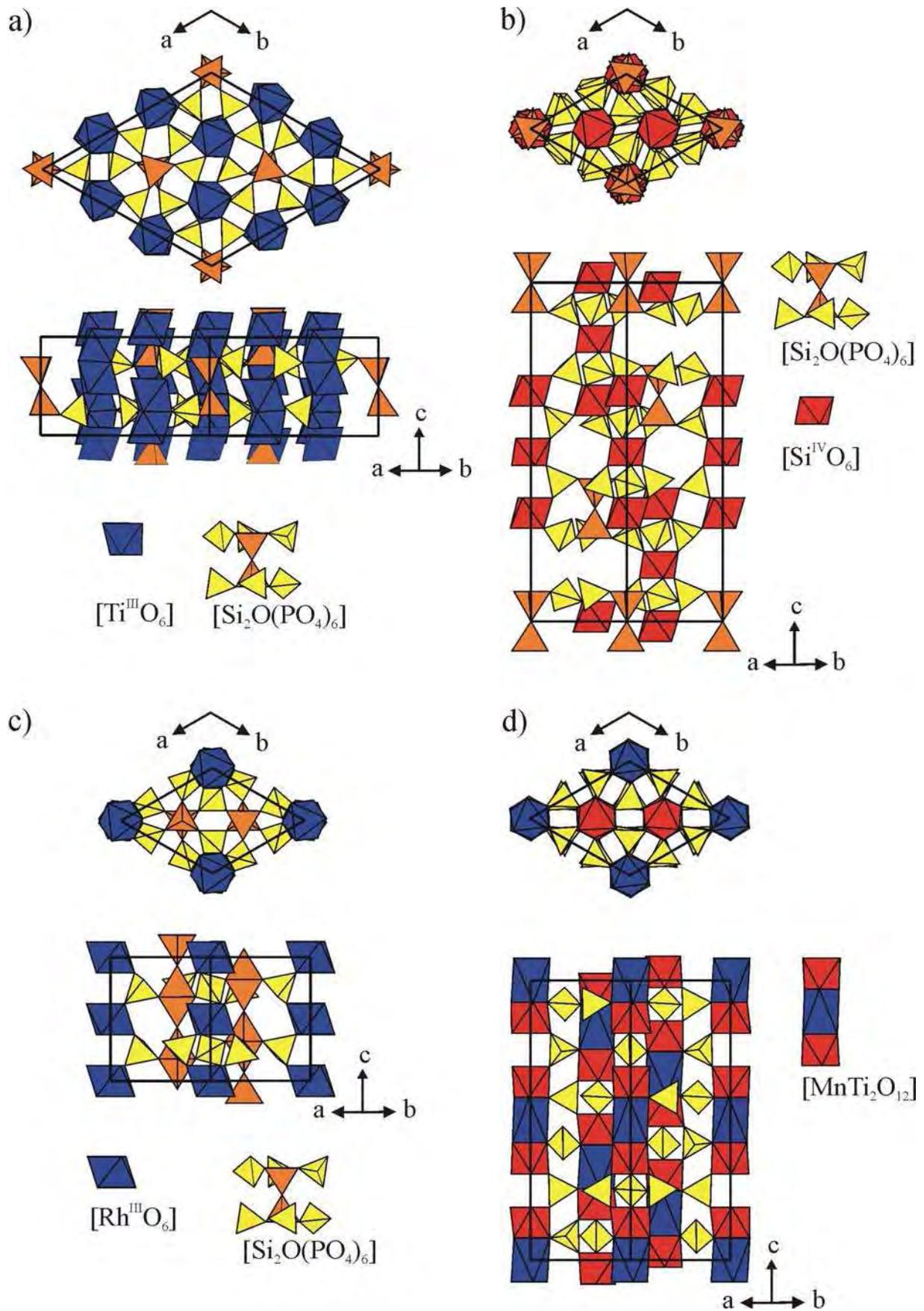


Abbildung 10.1 Kristallstrukturen von $M^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ ($M = \text{Ti}$ [9, diese Arbeit], V [1,17], Cr , Mo [138]) (a) $\text{Si}_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ [148] (b) $\text{Rh}[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_{6/2}]$ [133] (c) und $\text{Mn}_{1.65}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$ (d).

Die Analogie zur hexagonal dichtesten Packung und die damit verbundene Pseudosymmetrie innerhalb der Strukturen verschiedener Silicophosphate stellen die Motivation für eine neue kristallchemische Betrachtung auf Basis von Gruppe-Untergruppe-Beziehungen dar. Diese Behandlung erlaubt eine systematische Analyse des Zusammenhangs zwischen Kristallstruktur, Viellingsbildung und Pseudosymmetrie (falsche Raumgruppenwahl). Eine erneute Einkristallstrukturanalyse von $\text{Ti}^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ anhand von Flächendetektordaten erscheint in diesem Zusammenhang sinnvoll, um die widersprüchlichen Angaben zur Zusammensetzung des Titan(III)-silicophosphats endgültig zu klären und das Zustandekommen fehlerhafter Strukturbeschreibungen bei anderen Silicophosphaten zu beleuchten.

Auf Grund der engen Verwandtschaft von NASICON- und Silicophosphat-Strukturtypen, die in Abbildung 10.1 erkennbar ist, erscheinen Versuche zur Synthese von Verbindungen interessant, die Merkmale beider Strukturfamilien aufweisen. Auf diese Weise könnte es möglich sein, polynäre Silicophosphate des Titans in der Oxidationsstufe +IV zu erhalten. Darüber hinaus stellen Silicophosphate durch die Kerne ^{29}Si und ^{31}P interessante Objekte für NMR-spektroskopische Untersuchungen an Festkörpern dar, die gerade im Hinblick auf Silicophosphatgläser reizvoll sind. Hieraus ergab sich die Motivation zur Synthese diamagnetischer Silicophosphate des vierwertigen Titans. Tatsächlich gelang im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Synthese und Kristallstrukturanalyse von Phosphat-silicophosphaten der Zusammensetzung $M^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ ($M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{In}$). Über die entsprechenden Untersuchungen wird im nachfolgenden Abschnitt berichtet. Die Beschreibung und Diskussion der Kristallstrukturen lieferte Anlass für eine systematische Behandlung der Silicophosphat- und NASICON-Strukturen. Es werden hierbei die Kristallstrukturen von Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzungen $M\text{X}_4(\text{PO}_4)_6$, $M^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$, $M^{\text{IV}}_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$, $M^{\text{III}}[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_{6/2}]$ und $M^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ erörtert.

10.2 Synthese und Kristallisation

Burgunderfarbene Kristalle des Titan(III)-silicophosphats $\text{Ti}^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ wurden durch Abscheidung aus der Gasphase erhalten (Abbildung 10.2). Als Ausgangsbodenkörper wurden 200 mg TiP_2O_7 eingesetzt. HCl aus der thermischen *in situ* Zersetzung von 40 mg NH_4Cl ($n(\text{NH}_4\text{Cl}):n(\text{TiP}_2\text{O}_7) = 0,90:0,75$) diente als Mineralisator und Transportmittel (Gl. 10.1). Die Kieselglasampulle wurde über 14 Tage in einen Temperaturgradienten $1000 \rightarrow 900 \text{ }^\circ\text{C}$ gebracht. Hierbei kam es zu einer quantitativen Bildung des Titan(III)-silicophosphats. Der Zusatz von NH_4Cl und die hohen Temperaturen bewirken offenbar die vollständige Reduktion von Titan(IV). Darüber hinaus werden so Bedingungen geschaffen, bei denen das SiO_2 aus der Ampullenwand als SiCl_4 in die Gasphase überführt wird. Das Silicophosphat wird dann als stabiler Bodenkörper aus der Gasphase abgeschieden (Gl. 10.2). Ein reversibler chemischer Transport von $\text{Ti}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ ist hingegen nicht möglich, wie bereits gezeigt wurde [9, 17].

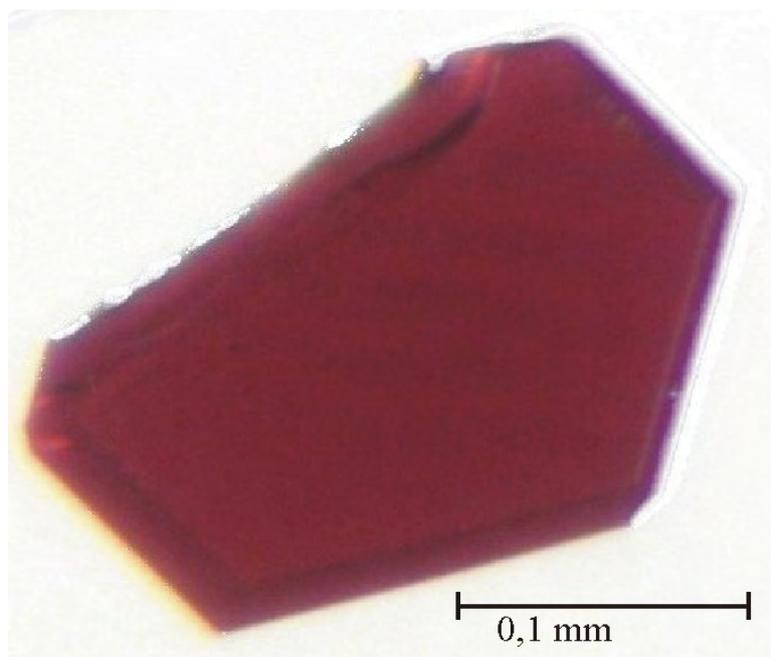
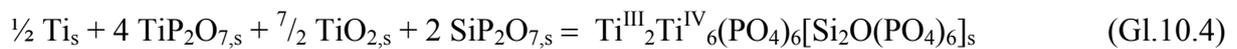
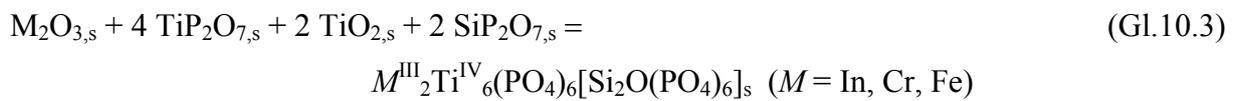


Abbildung 10.2 Aus der Gasphase abgeschiedener Kristall von $\text{Ti}^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$.

Pulver der Phosphat-silicophosphate $M_2Ti_6(PO_4)_6[Si_2O(PO_4)_6]$ ($M = In$ [farblos], Cr [bräunlich], Fe [blass-grün]) wurden durch Glühen an Luft von M_2O_3 , TiO_2 , TiP_2O_7 und SiP_2O_7 im idealen Mischungsverhältnis (Gl. 10.3) in mikrokristalliner Form erhalten (1100°C, Pressling, 2 Wochen, Platintiegel). Dabei war selbst nach mehrmaligem Verreiben, Pressen und Tempern der Reaktionsgemenge nicht umgesetztes TiP_2O_7 in geringen Mengen (*ca.* 5%) nachweisbar. Die oxidationsempfindlichen Phosphat-silicophosphate mit dreiwertigem Titan (schwarz-violett) und Vanadium (olivgrün) wurden in ähnlicher Weise dargestellt (Gl. 10.4 und 10.5). Allerdings wurden die Presslinge in diesen Fällen in verschlossenen, evakuierten Kieselglasampullen unter Zusatz von 100 mg Iod als Mineralisator getempert.



Die Kristallisation von $In_2Ti_6(PO_4)_6[Si_2O(PO_4)_6]$ erfolgte durch chemischen Transport im Temperaturgefälle 1000 \rightarrow 900 °C unter Zusatz von 70 mg $PtCl_2$ und 3,5 mg TiP . Als Ausgangsmaterial wurde dazu vorreagiertes Phosphat-silicophosphat eingesetzt. Es wurden farblose Kristalle von $In_2Ti_6(PO_4)_6[Si_2O(PO_4)_6]$ mit Kantenlängen bis zu 0,25 mm erhalten. Die Transportrate betrug $TR \sim 1$ mg/d. Versuche zur Steigerung der sehr kleinen Transportrate durch Verwendung größerer Phosphidzusätze blieben ebenso erfolglos wie der Zusatz von $NH_4Cl/PtCl_2$. Die Zusammensetzung der abgeschiedenen, farblosen Kristalle wurde durch EDX-Analysen überprüft (Tabelle 10.2).

Tabelle 10.2 Ergebnis der EDX-Analyse eines auf der Senkenseite abgeschiedenen Kristalls von $In^{III}_2Ti^{IV}_6(PO_4)_6[Si_2O(PO_4)_6]$.

	In [at %]	Ti [at %]	P [at %]	Si [at %]
farbloser Kristall aus dem SBK	8,7	24,2	56,4	10,7
ideale Zusammensetzung für $In^{III}_2Ti^{IV}_6(PO_4)_6[Si_2O(PO_4)_6]$	9,0	27,3	54,5	9,0

In einer Reihe von Experimenten zur Kristallisation von $\text{Ti}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ unter Zusatz von NH_4Cl wurde lediglich die Bildung violetter Kristalle von $\text{Ti}^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ beobachtet. Die Kristallisation des gemischtvalenten Titan(III, IV)-phosphat-silicophosphats erfolgte wie in Abschnitt 8.1 beschrieben (Abbildung 10.3). Dazu wurde gemäß Gleichung 8.1 auf die Zusammensetzung der Verbindung $\text{Ti}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ eingewogen [155,27 mg (0,7 mmol) TiP_2O_7 , 95,05 mg (1,19 mmol) TiO_2 und 39,99 mg (0,28 mmol) TiPO_4]. Der Transport erfolgte im Temperaturgradienten $1000 \rightarrow 900 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Zusatz von 30 mg PtCl_2 . Dagegen wurde in ähnlichen Experimenten, bei denen der Transport im Temperaturgradienten $900 \rightarrow 800 \text{ }^\circ\text{C}$ erfolgte, kein Einbau von Silizium beobachtet. Hier wurden Kristalle der Zielverbindung $\text{Ti}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ erhalten. Offenbar sorgen die höheren Temperaturen unter Anwesenheit von Cl_2 für eine nennenswerte Anreicherung von SiCl_4 in der Gasphase und somit für die Abscheidung des Titan(III, IV)-phosphat-silicophosphats. Die Ergebnisse deuten an, dass das Phosphat-silicophosphat nicht in reversiblen Transportexperimenten zugänglich ist.

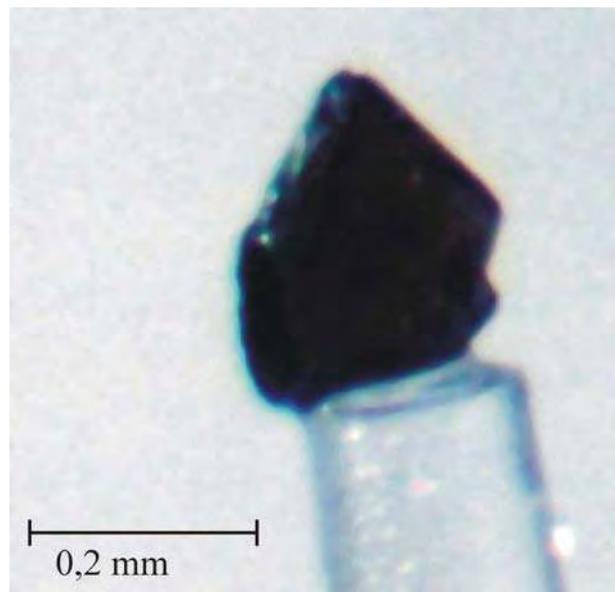


Abbildung 10.3 Auf der Senkenseite abgeschiedener Kristall von $\text{Ti}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ befestigt auf einem Glasfaden.

10.3 Einkristallstrukturanalyse von $\text{Ti}^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ und $M^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ ($M = \text{Ti, In}$)

Die Datensammlungen zur Einkristallstrukturanalyse von $\text{Ti}^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ und $\text{In}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ wurden an einem κ -CCD Flächendetektor der Firma Enraf-Nonius durchgeführt.

Die Messungen einer vollen Kugel für $\text{Ti}^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ erfolgte im Winkelbereich von $1,62 \leq \theta \leq 46,07^\circ$ (125196, davon 7649 symmetrieunabhängige Reflexe). Für $\text{In}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ wurde die „volle Kugel“ im Winkelbereich von $3,33 \leq \theta \leq 30,05^\circ$ (26955 davon 1809 symmetrieunabhängige Reflexe) aufgenommen. Die Intensitätsdaten beider Verbindungen wurden einer empirischen Absorptionskorrektur über Multiscans [38] unterworfen.

Die Datensammlung für $\text{Ti}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ wurde am Smart-Apex I (Fa. Bruker) vorgenommen. Im Winkelbereich von $1,38 \leq \theta \leq 28,27^\circ$ wurden hier etwa 80 % der „vollen Kugel“ gemessen (3703 davon 1240 symmetrieunabhängige Reflexe). Die empirische Absorptionskorrektur erfolgte über einen Vergleich symmetrieäquivalenter Reflexe mit dem Programm XPREP [39].

Für $\text{Ti}^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ wurde eine hexagonal-primitive Zelle gefunden. Aus den systematischen Auslöschungen und der Intensitätsverteilung wurden zunächst die Laue-Gruppe $6/m$ und die Raumgruppe $P6_3$ abgeleitet. Mittels *Direkter Methoden* (Programm SHELXS [35]) konnte in dieser Raumgruppe allerdings kein brauchbares Strukturmodell abgeleitet werden. Da die bereits bei *Reinauer* [9] beschriebene Zwillingsproblematik bei trigonalen Silicophosphaten $M^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ eine falsche hexagonale Laue-Gruppe und damit Raumgruppe vortäuschen kann, wurde schließlich $P\bar{3}$ (Laue-Gruppe $\bar{3}$) als Basis für die Strukturlösung gewählt (siehe Kapitel 11). Aus der Strukturlösung in dieser Raumgruppe konnten die Metall- und Phosphorpositionen bestimmt werden. In der anschließenden Strukturverfeinerung mit SHELXL [36] wurden dann die Sauerstofflagen über sukzessive Δ -Fouriersynthesen lokalisiert. Dabei wurden jedoch sehr hohe Korrelationen zwischen unabhängigen Parametern sowie schlechte Gütefaktoren ($R_1 > 10\%$) erhalten. Die Sauerstoffatome ließen sich zudem nicht „anisotrop“ verfeinern. Es wurde das Zwillingsgesetz $[1\ 0\ 0\ 0\ 1\ 0\ 0\ 0\ \bar{1}]$, welches einer Spiegelebene senkrecht zu c entspricht, eingeführt. Dieses Symmetrieelement geht beim *translationsgleichen* Übergang vom Index 2 von $P6_3$ (Laue-Gruppe $6/m$) nach $P\bar{3}$ verloren. Die Verfeinerung der Volumenanteile beider

Zwillingsdomänen lieferte $V_1:V_2=54:46$. Alle Atome konnten anschließend mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert werden. Die Verfeinerung konvergierte bei einem Wert $R_1 = 3,9 \%$. Abschließend wurde mit KPLOT [84] wie auch mit PLATON [129] eine Symmetrieanalyse durchgeführt. Dabei wurde keine höhere Symmetrie gefunden und $P\bar{3}$ als korrekte Raumgruppe bestätigt.

Auch für $\text{In}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ konnte die Raumgruppe nicht eindeutig aus den systematischen Auslöschungen und der Intensitätsverteilung bestimmt werden. Die integralen Auslöschungen zeigten eindeutig eine rhomboedrische Zelle an. Die niedrigsten internen R-Werte wurden für die Laue-Gruppen $\bar{3}$ ($R_{\text{int}} = 11,6$) und $\bar{3}m$ ($R_{\text{int}} = 12,2$) erhalten. Aufgrund dieser ähnlichen aber hohen Werte wurde zunächst von der niedersymmetrischen Laue-Gruppe $\bar{3}$ ausgegangen, jedoch eine mögliche Verzwilligung von vorne herein in Betracht gezogen. Die Statistik der E-Werte deutete auf eine zentrische Raumgruppe hin. Daher wurde die Strukturlösung in $R\bar{3}$ als rhomboedrische, zentrische Raumgruppe geringster Symmetrie vorgenommen. Aus der Strukturlösung über *Direkte Methoden* wurden zunächst die Metallatome, Phosphor und Silizium zugeordnet. In den anschließenden Verfeinerungszyklen konnten die Sauerstoffatome jedoch nicht lokalisiert werden. Die isotropen Auslenkungsparameter zeigten darüber hinaus für alle Lagen physikalisch und chemisch unsinnige Werte. Auch die Gütefaktoren waren bei diesem Stand der Verfeinerung enorm hoch ($R_1 > 35 \%$). Aus diesem Grund wurden mögliche Verzwilligungen, die im Falle der Laue-Gruppe $\bar{3}$ häufig auftreten und höhersymmetrische Laue-Gruppe ($\bar{3}1m$, $\bar{3}m1$ und $6/m$) vortäuschen, überprüft (siehe Kapitel 11). In Übereinstimmung mit dem geringsten internen R-Wert für $\bar{3}m1$ dieser Laue-Gruppen zeigte sich die gleiche Verzwilligung, die schon für $\text{Mn}_{1,65}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$ beobachtet wurde. Als Zwillings-elemente kommen 2-zählige Achsen parallel zu a ($1\ 0\ 0\ \bar{1}\ 1\ 0\ 0\ 0\ \bar{1}$) oder Spiegelebenen senkrecht zu a ($\bar{1}\ 0\ 0\ 1\ 1\ 0\ 0\ 0\ 1$) in Frage, wodurch die Laue-Gruppe $\bar{3}$ in $\bar{3}m1$ überführt wird. Das verfeinerte Volumenverhältnis der Zwillingsindividuen beträgt $V_1:V_2 = 52:48$. Nach Berücksichtigung des Zwillingsgesetzes konnten alle Atome gefunden und „anisotrop“ verfeinert werden. Es wurde ein R_1 -Wert von $4,4 \%$ erzielt. Abschließend wurde mittels KPLOT [84] und PLATON [129] eine Symmetrieanalyse vorgenommen, die $R\bar{3}$ als korrekte Raumgruppe bestätigte.

Das für Indium(III)-titan(IV)-phosphat-silicophosphat erhaltene Strukturmodell wurde für die Verfeinerung von $\text{Ti}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ zu Grunde gelegt. Es lieferte sofort eine sehr gute Anpassung. Auch die bei der Indium-Verbindung beobachtete Zwillingsbildung musste bei der Verfeinerung des Titan(III,IV)-phosphat-silicophosphats berücksichtigt werden (Volumenanteile der Zwillingsindividuen: $V_1:V_2 = 57:43$). Alle Atome wurden „anisotrop“

verfeinert und der R_1 -Wert lag am Ende der Verfeinerung bei 4,7 %. Für beide Strukturen ergaben sich vergleichsweise hohe Restelektronendichten, $\rho(0,0,0) = 8,8 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ für die Indium-Verbindung und $\rho(0,0,0) = 5,0 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ für die Titan-Verbindung. Verfeinerungsversuche mit einer partiellen Besetzung dieser Positionen durch Silizium oder Titan ergaben aber weder signifikante Besetzungsfaktoren noch verbesserte Restwerte. Alle sonstigen Indikatoren (anisotrope Auslenkungsparameter, Standardabweichungen der Variablen, kristallchemische Schlüssigkeit) sprechen für eine korrekte Strukturverfeinerung. Es ist daher davon auszugehen, dass die *ghost peaks* mit Mängeln in den Datensätzen zu erklären sind. Einzelheiten zu den kristallographischen Daten, den Messungen und den Strukturverfeinerungen sind in Tabelle 10.4 zusammengestellt. Lageparameter und ausgewählte interatomare Abstände werden in Tabellen 10.5-10.10 wiedergegeben.

Zur Gitterkonstantenbestimmung der Phosphat-silicophosphate $M^{\text{III}}_2\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ ($M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{In}$) wurde zunächst für jede der Verbindungen eine Simulation des Pulverdiffraktogramms auf Basis der Lageparameter von $\text{In}_2\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ mit dem Programm LAZY-Pulverix [30] angefertigt. Anhand dieser Simulationen erfolgte dann die Indizierung der gemessenen Guinierdiagramme (vgl. Anhang B). Eine Zusammenfassung der erhaltenen Gitterkonstanten gibt Tabelle 10.3.

Tabelle 10.3 Ergebnisse der Gitterkonstantenbestimmung von $M^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ ($M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{In}$).

M	Winkelbereich	a [Å]	c [Å]
Ti	$6,12 \leq \theta \leq 34,83$	8,4372(8)	44,205(6)
V	$6,19 \leq \theta \leq 32,07$	8,355(2)	44,340(8)
Cr	$6,25 \leq \theta \leq 35,38$	8,375(1)	44,056(9)
Fe	$6,40 \leq \theta \leq 33,36$	8,405(1)	44,156(8)
In	$5,98 \leq \theta \leq 28,88$	8,4387(9)	44,295(8)

Tabelle 10.4 Angaben zu den Strukturverfeinerungen von $\text{Ti}^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ und $M^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ ($M = \text{Ti, In}$).

Zusammensetzung	$\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$	$\text{Ti}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_6\text{Si}_2\text{P}_{12}\text{O}_{49}$	$\text{In}_2\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{P}_{12}\text{O}_{49}$
Molmasse [g/mol]	833,52	1595,02	1728,664
Kristallsystem	trigonal	trigonal	trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3}$ (Nr. 147)	$R\bar{3}$ (Nr. 148)	$R\bar{3}$ (Nr. 148)
Gitterparameter (aus Guinieraufnahmen)			
a [Å]	14,471(2)	8,446(2)	8,439(1)
c [Å]	7,365(1)	44,21(2)	44,295(8)
Zellvolumen [Å ³]	1335,7 (3)	2731,2(15)	2731,8(8)
Z	3	3	3
Absorp. Koeff. [mm ⁻¹]	2,545	2,418	3,20
Ber. Dichte [g/cm ³]	3,109	2,909	3,11
Farbe	violett	dunkel-violett	farblos
Kristallmorphologie	hexagonales Plättchen	hexagonales Plättchen	hexagonales Plättchen
Kristallgröße [mm ³]	0,16 · 0,15 · 0,02	0,15 · 0,15 · 0,02	0,50 · 0,40 · 0,15
F(000)	1218	2328	2490
Temperatur [K]	293	293	293
Diffraktometer	κ -CCD (Nonius)	APEX SMART-CCD	κ -CCD (Nonius)
Wellenlänge (Mo-K α) 0,71073 Å. Graphit Monochromator			
Winkelbereich [°]	$1,62 \leq \theta \leq 46,07$	$1,38 \leq \theta \leq 28,27$	$3,33 \leq \theta \leq 30,05$
Absorptionskorrektur	Multiscans [38] in WinGX [82]	empirisch in XPREP [39]	Multiscans [38] in WinGX [82]
Gemessene Reflexe	125196	6338	26955
Unabhängige Reflexe	7649 [$R_{\text{int}} = 0,0658$]	1373 [$R_{\text{int}} 0,0441$]	1809 [$R_{\text{int}} = 0,1199$]
Messbereich	$-29 \leq h \leq 29$ $-29 \leq k \leq 29$ $-14 \leq l \leq 14$	$-7 \leq h \leq 10$ $-10 \leq k \leq 9$ $-58 \leq l \leq 57$	$-11 \leq h \leq 11$ $-11 \leq k \leq 11$ $-62 \leq l \leq 62$
Parameter	170	109	109
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$] ^{a)}	$R_1 = 0,040$ $wR_2 = 0,091$	$R_1 = 0,047$ $wR_2 = 0,120$	$R_1 = 0,044$ $wR_2 = 0,106$
R -Werte (alle Daten) ^{a)}	$R_1 = 0,044$ $wR_2 = 0,092$	$R_1 = 0,052$ $wR_2 = 0,126$	$R_1 = 0,051$ $wR_2 = 0,1120$
Goodness-of-fit ^{a)}	1,298	1,054	1,139
BASF	0,468(1)	0,434(3)	0,476(3)
Wichtungsschema ^{a)}	A = 0,0335 B = 4,727	A = 0,0089 B = 0	A = 0,0546 B = 0
Extinktionskoeff.	0,0025(3)	0	0
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	max. +1,831 min. -1,455	max. +4,958 min. -0,706	max. + 8,758 min. -0,846

^{a)} Definitionen siehe Seite 31.

Tabelle 10.5 Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Ti}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ [\AA^2].

Atom	Position	x	y	z	U_{eq} [\AA^2] ^{a)}
Ti1	6g	0,34982(3)	0,01562(3)	0,94192(5)	0,0058(0)
Ti2	6g	0,98187(3)	0,31997(2)	0,56350(5)	0,0059(0)
P1	6g	0,23664(3)	0,10308(4)	0,24534(8)	0,0058(1)
P2	6g	0,89553(3)	0,43112(3)	0,25648(8)	0,0056(1)
P3	6g	0,56506(3)	0,74216(3)	0,25749(8)	0,0052(1)
Si1	2c	0	0	0,28590(13)	0,0061(1)
Si2	2d	1/3	2/3	0,79187(14)	0,0054(1)
Si3	2d	1/3	2/3	0,21847(13)	0,0052(1)
O1	6g	0,28163(12)	0,22278(10)	0,2412(2)	0,0087(2)
O2	6g	0,44918(10)	0,41711(11)	0,2576(2)	0,0080(2)
O3	6g	0,25477(11)	0,39360(11)	0,2449(2)	0,0087(2)
O4	6g	0,37965(14)	0,46621(14)	0,5827(3)	0,0133(3)
O5	6g	0,38719(14)	0,48533(13)	-0,0744(2)	0,0112(2)
O6	6g	0,39184(14)	0,28055(14)	0,5755(3)	0,0125(3)
O7	6g	0,18434(13)	0,25269(14)	0,5710(2)	0,0113(2)
O8	6g	0,41761(14)	0,29952(14)	-0,0815(2)	0,0120(3)
O9	6g	0,20782(14)	0,27777(15)	-0,0869(3)	0,0136(3)
O10	6g	0,11701(13)	0,05412(16)	0,2074(3)	0,0155(3)
O11	2d	1/3	2/3	0,0067(5)	0,0185(6)
O12	1b	0	0	1/2	0,0181(8)
O13	6g	0,24370(13)	0,55574(12)	0,2948(2)	0,0116(2)
O14	6g	0,58522(12)	0,36729(12)	0,2819(2)	0,0102(2)

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

Tabelle 10.6 Interatomare Abstände in $\text{Ti}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ [\AA].

[Ti1O₆]		[Ti2O₆]	
Ti1-O9	1,9146(17)	Ti2-O6	1,9209(16)
Ti1-O5	1,9702(17)	Ti2-O4	1,9343(17)
Ti1-O8	1,9803(17)	Ti2-O7	1,9836(17)
Ti1-O2	2,0629(16)	Ti2-O1	2,0583(16)
Ti1-O3	2,0843(16)	Ti2-O3	2,0698(15)
Ti1-O1	2,0925(16)	Ti4-O2	2,0981(15)
Ti1-Ti2	2,7935(6)		
[Si1₂O₇]			
Si1-O10 (3x)	1,5775(17)		
Si1-O12	1,5769(10)		
Brückenwinkel $\angle(\text{Si1}, \text{O12}, \text{Si1}) = 180^\circ$			
[Si2Si3O₇]			
Si2-O14 (3x)	1,5827(15)		
Si2-O11	1,571(7)		
Si3-O10 (3x)	1,608(3)		
Si3-O11	1,582(4)		
Brückenwinkel $\angle(\text{Si2}, \text{O11}, \text{Si3}) = 180^\circ$			
[P1O₄]			
P1-O9	1,4935(18)	P1-O1	1,5157(14)
P1-O7	1,5012(18)	P1-O10	1,5331(17)
[P2O₄]			
P2-O14	1,5489(15)	P2-O4	1,4892(18)
P2-O2	1,5110(14)	P2-O5	1,5064(18)
[P3O₄]			
P3-O6	1,4881(17)	P3-O3	1,5173(13)
P3-O8	1,5030(17)	P3-O13	1,5412(15)

Tabelle 10.7 Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Ti}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ [\AA^2].

Atom	Position	x	y	z	U_{eq} [\AA^2] ^{a)}
Ti1	6c	0	0	0,2425(1)	0,0050(3)
Ti2	6c	0	0	0,0697(1)	0,0086(3)
Ti3	6c	0	0	0,3437(1)	0,0048(3)
Ti4	6c	0	0	0,8255(1)	0,0070(3)
Si	6c	1/3	2/3	0,1306(1)	0,0098(5)
P1	18f	0,3792(2)	0,0480(2)	0,6258(1)	0,0053(3)
P2	18f	0,2887(2)	-0,0003(2)	0,1232(1)	0,0070(3)
O1	18f	0,5521(5)	0,8535(5)	0,5139(1)	0,0155(8)
O2	18f	0,4823(5)	0,8768(5)	0,0346(1)	0,0146(9)
O3	18f	0,5347(5)	0,8412(5)	0,4037(1)	0,0123(8)
O4	18f	0,8444(5)	0,5235(5)	0,2374(1)	0,0185(9)
O5	18f	0,3593(5)	0,8531(5)	0,4584(1)	0,0115(8)
O6	18f	0,2744(5)	0,8152(5)	0,9845(1)	0,0145(9)
O7	18f	0,8551(5)	0,3397(5)	0,2874(1)	0,0145(9)
O8	3b	0	0	1/2	0,022(2)
O9	18f	0,8469(6)	0,8469(6)	0,8469(6)	0,0185(9)

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

Tabelle 10.8 Interatomare Abstände in $\text{Ti}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ [\AA].

[Ti4^{III}O₆]		[Ti1^{IV}O₆]	
Ti ^{III} -O1 (3x)	1,979(4)	Ti1-O3 (3x)	1,838(4)
Ti ^{III} -O5 (3x)	2,100(3)	Ti1-O5 (3x)	2,114(4)
Ti4 ^{III} -Ti1 ^{IV}	3,006(2)		
[Ti2^{IV}O₆]		[Ti3^{IV}O₆]	
Ti2-O7 (3x)	1,885(4)	Ti2-O4 (3x)	1,943(4)
Ti3-O2 (3x)	1,910(4)	Ti3-O6 (3x)	1,938(4)
[P1O₄]		[P2O₄]	
P1-O6	1,516(4)	P1-O7	1,528(4)
P1-O2	1,512(4)	P1-O3	1,555(4)
P2-O9	1,559(4)	P2-O5	1,548(4)
P2-O1	1,511(4)	P2-O4	1,498(4)
[Si₂O₇]		[Si-O8]	
Si-O9 (6x)	1,592(4)	Si-O8 (2x)	1,595(2)

Brückenwinkel $\angle(\text{Si},\text{O8},\text{Si}) = 180^\circ$

Tabelle 10.9 Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{In}_2\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ [\AA^2].

Atom	Position	x	y	z	U_{eq} [\AA^2] ^a
Ti1	<i>6c</i>	0	0	0,24370(3)	0,0043(2)
Ti2	<i>6c</i>	0	0	0,06977(3)	0,0083(3)
Ti3	<i>6c</i>	0	0	0,34364(3)	0,0071(3)
In	<i>6c</i>	0	0	0,82718(1)	0,0110(2)
Si	<i>6c</i>	1/3	2/3	0,13081(5)	0,0099(4)
P1	<i>18f</i>	0,37937(18)	0,04760(19)	0,62609(3)	0,0088(2)
P2	<i>18f</i>	0,29318(19)	-0,00101(19)	0,12248(3)	0,0093(3)
O1	<i>18f</i>	0,5680(6)	0,8614(6)	0,51443(10)	0,0176(8)
O2	<i>18f</i>	0,4853(5)	0,8745(6)	0,03447(10)	0,0175(9)
O3	<i>18f</i>	0,5361(6)	0,8395(6)	0,40309(10)	0,0168(8)
O4	<i>18f</i>	0,8537(6)	0,5189(6)	0,23749(10)	0,0180(9)
O5	<i>18f</i>	0,3706(5)	0,8567(5)	0,45690(9)	0,0125(8)
O6	<i>18f</i>	0,2751(6)	0,8163(6)	0,98471(10)	0,0178(9)
O7	<i>18f</i>	0,8513(6)	0,3330(6)	0,28728(9)	0,0151(8)
O8	<i>3b</i>	0	0	1/2	0,0196(18)
O9	<i>18f</i>	0,8352(6)	0,3193(6)	0,78419(10)	0,0189(9)

Tabelle 10.10 Interatomare Abstände in $\text{In}_2\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ [\AA].

[In^{III}O₆]			[Ti1O₆]		
In-O1	(3x)	2,049(4)	Ti1-O3	(3x)	1,826(4)
In-O5	(3x)	2,202(4)	Ti1-O5	(3x)	2,104(4)
In-Ti1		3,140(1)			
[Ti2O₆]			[Ti3O₆]		
Ti2-O7	(3x)	1,881(4)	Ti2-O4	(3x)	1,951(4)
Ti3-O2	(3x)	1,902(4)	Ti3-O6	(3x)	1,934(4)
[P1O₄]			[P2O₄]		
P1-O6		1,507(4)	P1-O7		1,518(4)
P1-O2		1,509(4)	P1-O3		1,551(4)
P2-O9		1,559(4)	P2-O5		1,541(4)
P2-O1		1,503(4)	P2-O4		1,488(4)
[Si₂O₇]					
Si-O9	(6x)	1,598(4)	Si-O8	(2x)	1,588(2)
Brückenwinkel $\angle(\text{Si}, \text{O8}, \text{Si}) = 180^\circ$					

10.3 Kernresonanzspektroskopische Untersuchung von $\text{In}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$

In Übereinstimmung mit den Kristallstrukturdaten von $\text{In}_2\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ zeigen die Ergebnisse der ^{31}P -MAS-NMR-Messung (Varian Infinity Plus; 9,4 Tesla Magnet; 4,0 mm MAS-Trippele resonanzprobenkopf T3, Rotationsfrequenz: 1,95-20 kHz, Relaxationszeit $T_1 \approx 20$ s; vgl. Abbildung 10.4) das Vorliegen von zwei Phosphorlagen. Die chemischen Verschiebungsparameter wurden durch Anpassung mit numerisch berechneten Spektren (Programm SIMPSON [154], Minit-Routinen in SIMPSON [155]) ermittelt.

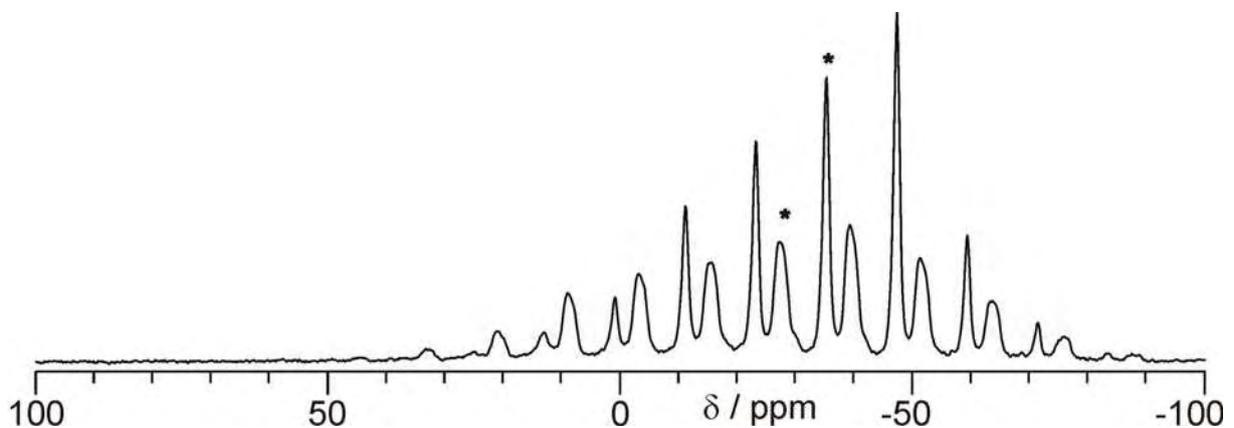


Abbildung 10.4 ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $\text{In}_2\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$. Die Rotationsfrequenz beträgt 1950 Hz, die isotropen Resonanzen wurden mit einem Sternchen markiert.

Die chemischen Verschiebungsparameter von $\text{In}_2\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ wurden zu $\delta_{\text{iso}} = -27,2$ ppm, $\delta_{\text{aniso}} = 53$ ppm, $\eta = 0,87$ (für Phosphoratom P2, Linienbreite 450 Hz) und $\delta_{\text{iso}} = -35,2$ ppm, $\delta_{\text{aniso}} = 38$ ppm, $\eta = 0,70$ (für Phosphoratom P1, Linienbreite 190 Hz) bestimmt. Die chemischen Verschiebungswerte sind relativ zur ^{31}P -Resonanz von 85%iger Phosphorsäure angegeben.

Ein ^{29}Si -MAS-Spektrum wurde in einem Kreuzpolarisationsexperiment (CPRAMP [156]; vgl. Abbildung 10.5) mit einer Kontaktzeit von 33 ms aufgenommen. Man beobachtet eine Resonanz mit einer isotropen chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{iso}} = -125,7$ ppm bezogen auf Tetramethylsilan. Um die Phosphorresonanzen den P-Lagen in der Kristallstruktur zuzuweisen, wurde ein 2D-CP-HETCOR aufgenommen. Da der kleinste Abstand $d(\text{P-Si})$ von Phosphoratom P1 mit $5,03 \text{ \AA}$ signifikant größer ist als der des Phosphoratoms P2 ($d(\text{P2-Si}) = 3,02 \text{ \AA}$), lassen sich die Resonanzen wie folgt zuordnen.

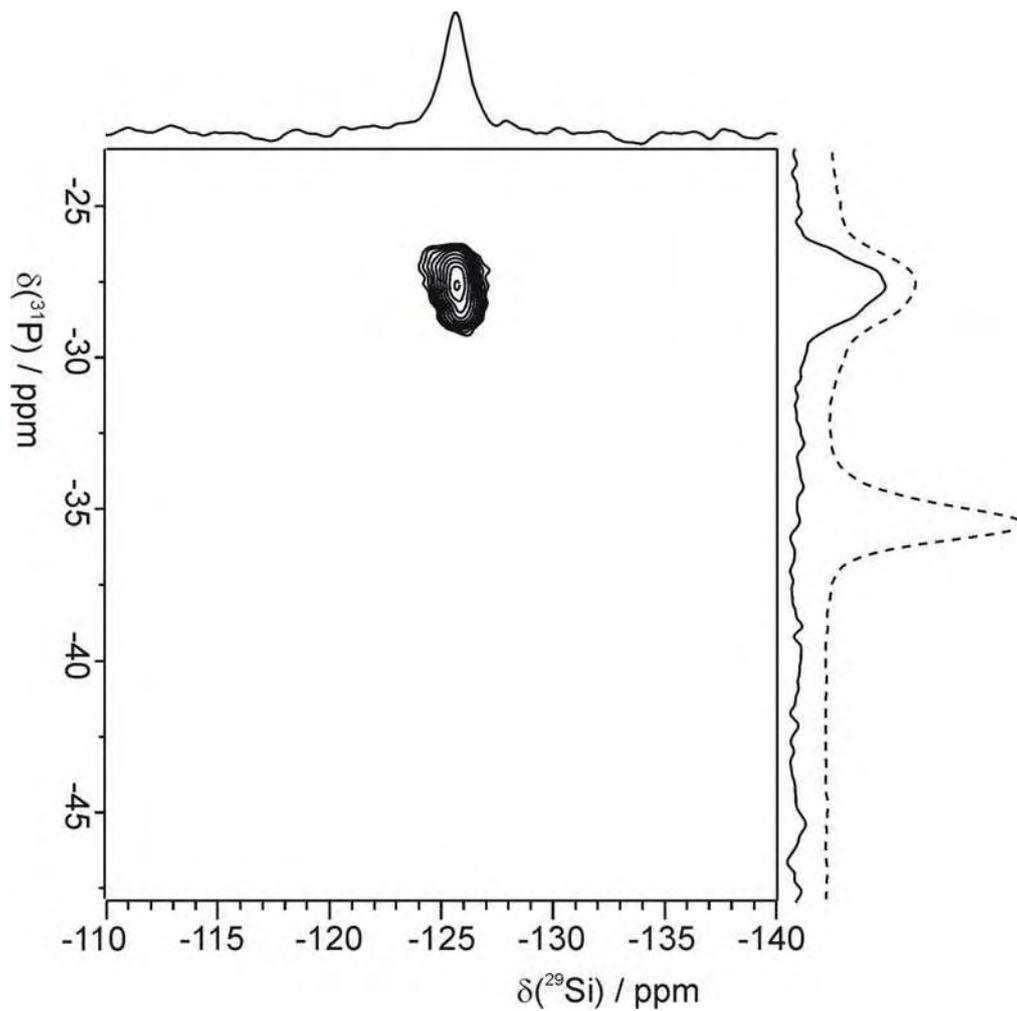


Abbildung 10.5 Rotorsynchronisiertes $^{29}\text{Si}\{^{31}\text{P}\}$ -CP-MAS-Korrelationsspektrum. Die 1D-Spektren oben und rechts (durchgezogene Linien) sind Summenprojektionen, das 1D-Spektrum (rechts, gestrichelte Linie) ist ein vergleichbares ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum bei direkter Anregung.

10.5 Kristallchemie der Silicophosphate $\text{Ti}^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ und $M^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ ($M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{In}$)

Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse von $\text{Ti}^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ bestätigt die zuvor von *Glaum* [17] und *Reinauer* [9] erhaltenen Strukturmodelle. Es wurden keinerlei Hinweise auf eine Abweichung von der beschriebenen Zusammensetzung gefunden. Die Kristallstrukturverfeinerung in $P\bar{3}$ unter Beachtung der Dauphiné-Verzwilligung [157] erlaubt die Beschreibung der Struktur ohne Einfügen von Splitlagen. Die Struktur ($P\bar{3}$, $Z = 3$, $a = 14,471(2)$ Å, $c = 7,365(1)$ Å) wird durch $[\text{Ti}^{\text{III}}_2\text{O}_9]$ -Doppeloktaeder und $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ -Gruppen aufgebaut, die durch Phosphatgruppen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind (Abbildung 10.1a und 10.8b). Dieses Verknüpfungsmuster führt zur Ausbildung von diskreten Heteropolyanionen $[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]^{12-}$, innerhalb derer lineare Si_2O -Einheiten vorhanden sind (Abbildung 10.6a und 10.6b). Durch die elektrostatische Abstoßung zwischen benachbarten Titan(III)-Ionen kommt es bei den flächenverknüpften $[\text{Ti}^{\text{III}}\text{O}_6]$ -Oktaedern zu trigonalen „*out-of-center*“-Verzerrungen (Abbildung 10.6c). So werden für beide kristallographisch unabhängigen Titanlagen je drei kürzere Abstände $d(\text{Ti}-\text{O})$ zu den terminalen Sauerstoffatomen ($1,90 \text{ Å} \leq d(\text{Ti1}-\text{O}_t) \leq 1,91 \text{ Å}$, $1,99 \text{ Å} \leq d(\text{Ti2}-\text{O}_t) \leq 2,00 \text{ Å}$) und drei längere Abstände zu den verbrückenden Sauerstoffatomen ($1,91 \text{ Å} \leq d(\text{Ti1}-\text{O}_b) \leq 2,06 \text{ Å}$, $1,92 \text{ Å} \leq d(\text{Ti2}-\text{O}_b) \leq 2,06 \text{ Å}$) beobachtet. Der Abstand zweier Titan-Kationen innerhalb der Dimere beträgt $2,79 \text{ Å}$. Der Vergleich von Abständen $d(\text{Ti}-\text{Ti})$ innerhalb von Dimeren $[\text{Ti}_2\text{O}_9]$ mit Titan in unterschiedlichen Oxidationsstufen zeigt einen deutlichen Unterschied zwischen den Dimeren $[\text{Ti}^{\text{III}}_2\text{O}_9]$ und $[\text{Ti}^{\text{IV}}_2\text{O}_9]$ (Tabelle 10.11). Während bei letzteren nur die elektrostatische Abstoßung wirksam ist, zeigen sich in Dimeren $[\text{Ti}^{\text{III}}_2\text{O}_9]$ offensichtlich attraktive Wechselwirkungen.

Tabelle 10.11 Abstände $d(\text{Ti}-\text{Ti})$ in verschiedenen Phosphaten.

Phosphat	Baueinheiten	$d(\text{Ti}-\text{Ti})$	$d(\text{Ti}-\text{O})$
$\text{Ti}^{\text{IV}}_4\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$	$[\text{Ti}^{\text{IV}}_2\text{O}_9]$	3,09 - 3,12 Å	1,72 - 2,34 Å
$\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}_3^{\text{IV}}\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$	$[\text{Ti}^{\text{IV}}_2\text{O}_9], [\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_9]$	3,03 - 3,07 Å	1,70 - 2,39 Å
$\text{Ti}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}]$	$[\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_9]$	3,00 Å	1,83 - 2,11 Å
$\text{Ti}^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$	$[\text{Ti}^{\text{III}}_2\text{O}_9]$	2,80 Å	1,91 - 2,09 Å

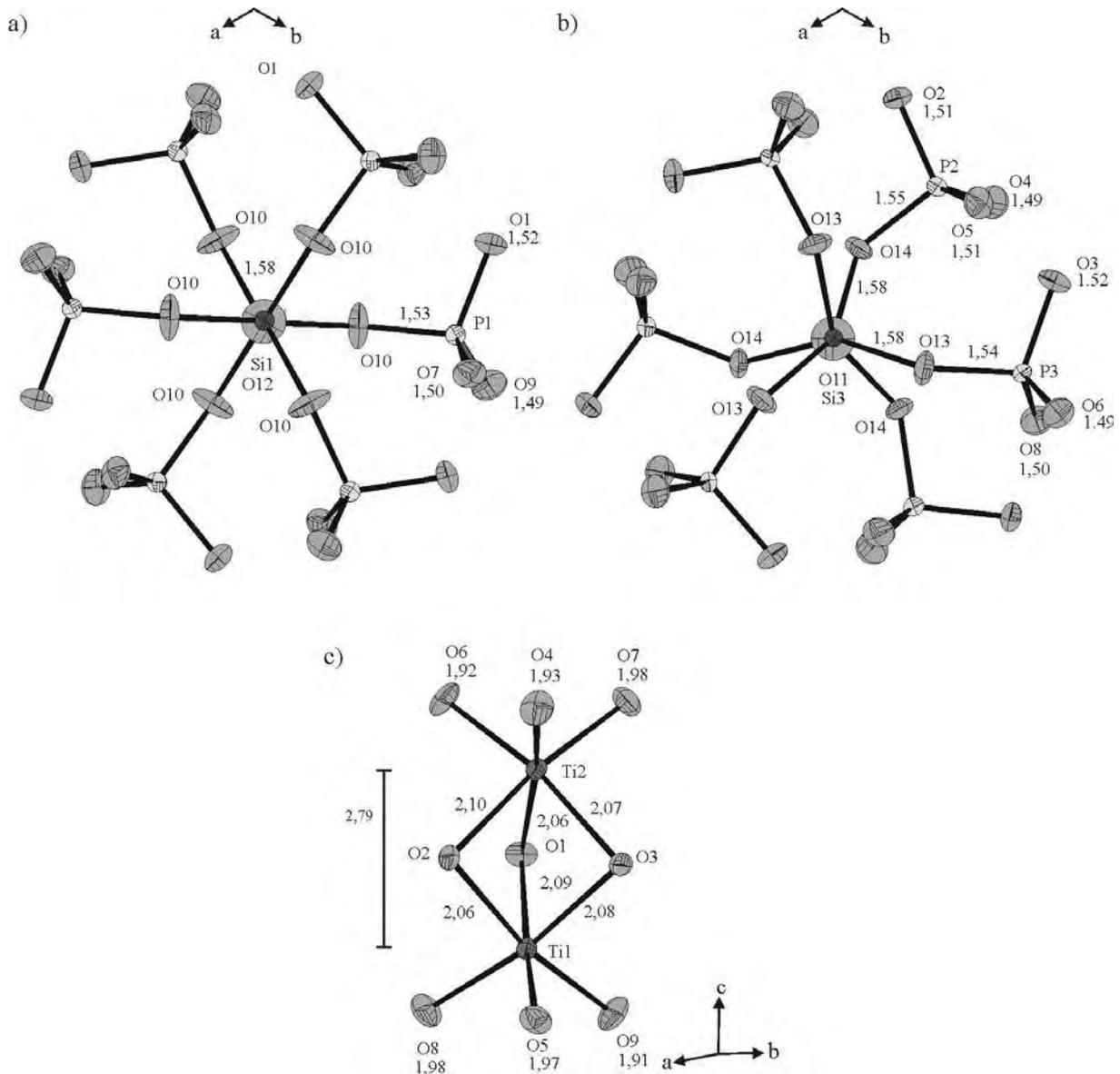


Abbildung 10.6 $\text{Ti}^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$. ORTEP-Darstellungen von a) $[\text{Si}_{12}\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ b) $[\text{Si}_2\text{Si}_3\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ c) $[\text{Ti}^{\text{III}}_2\text{O}_9]$. Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Wie schon bei den Phosphaten vom NASICON-Strukturtyp (siehe Kapitel 9), lässt sich auch die Kristallstruktur von $\text{Ti}^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ in einer neuen Beschreibung durch das sehr einfache Muster der hexagonal dichtesten Packung von Phosphatgruppen mit besetzten Oktaederlücken beschreiben. Auch diese Struktur lässt sich über Gruppe-Untergruppe-Beziehungen formal von der NiAs-Struktur [130] ableiten (Abbildung 10.7). Es existieren drei kristallographisch unabhängige Phosphorpositionen ($6g$), welche die Zentralatome der Phosphatgruppen darstellen. Diese Phosphatgruppen bilden im Sinne der dichtesten Kugelpackung 18 Oktaederlücken $[M(\text{PO}_4)_6]$ aus. Zwölf dieser Lücken ($\equiv 4/6$) werden von Ti^{3+} -Ionen ($2 \times 6g$) besetzt, 3 ($\equiv 1/6$) von $[\text{Si}_2\text{O}]$ -Gruppen (verbrückende Sauerstoffatome im Zentrum der Oktaederlücken auf $1 \times 1b$, $2 \times 2d$). Die restlichen 3 Lücken ($\equiv 1/6$) bleiben

unbesetzt ($1a$ und $2d$). Ausgehend von der Raumgruppe $P6_3/mmc$ des Aristotyps erfolgt zunächst ein *translationsgleicher* Übergang vom Index 2 in eine der Untergruppen $P6_3/m$, $P\bar{3}m1$ oder $P\bar{3}1c$. Ein weiterer *translationsgleicher* Übergang vom Index 2 führt dann zur Raumgruppe $P\bar{3}$, von der aus zwei aufeinander folgende *isomorphe* Übergänge vom Index 3 letztendlich zur Struktur von $Ti^{III}_4[Si_2O(PO_4)_6]$ führen. (Abbildung 10.7)

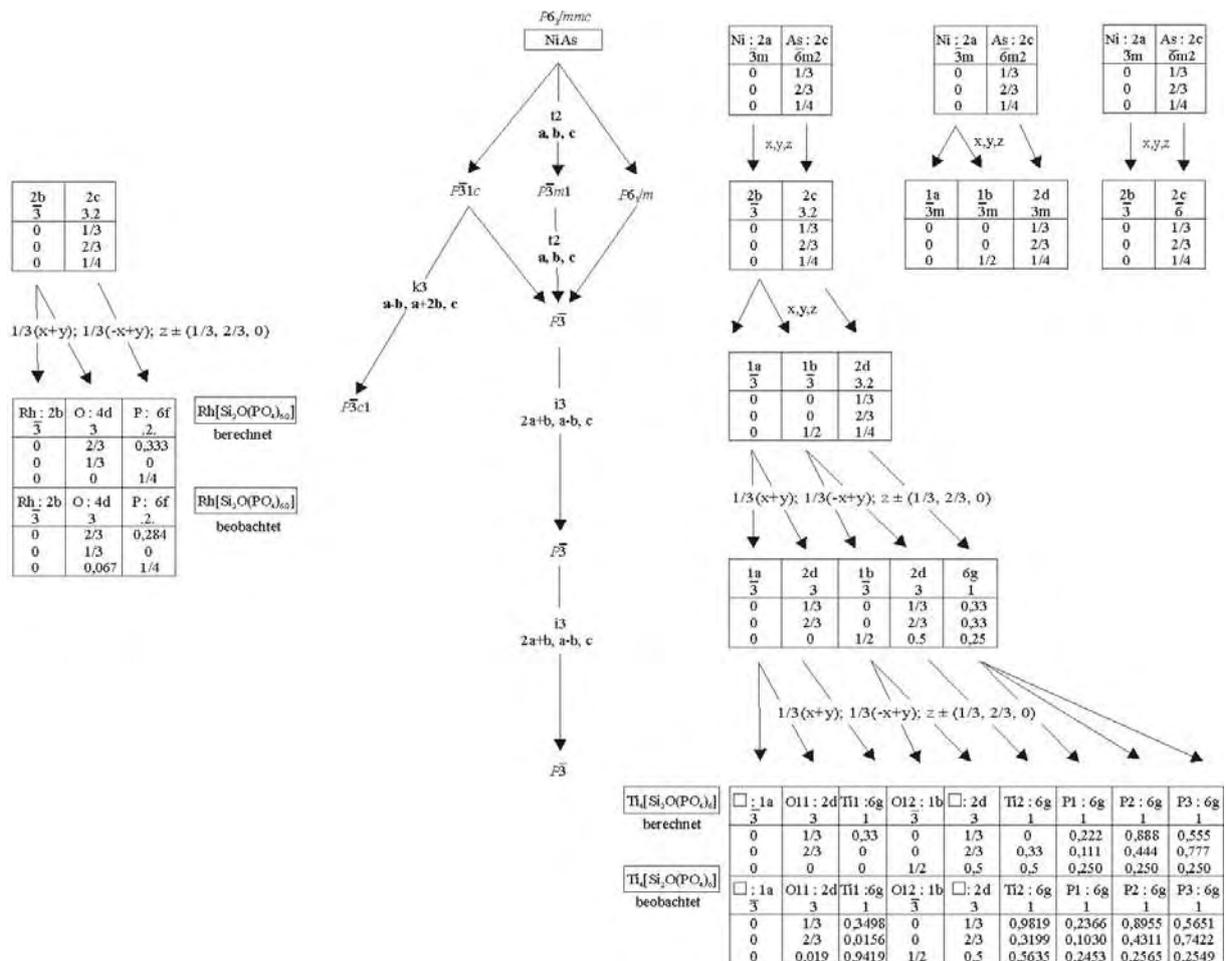


Abbildung 10.7. Symmetriebeziehungen zwischen $NiAs$, $Ti^{III}_4[Si_2O(PO_4)_6]$ und $Rh[Si_2O(PO_4)_{6/2}]$.

Wie schon bei den in Kapitel 9 beschriebenen Vertretern der NASICON-Strukturfamilie zeigen auch hier die aus Röntgendaten erhaltenen Lageparameter eine sehr gute Übereinstimmung mit den anhand der Symmetriebetrachtungen abgeleiteten Werten. Die auf diese Weise verdeutlichte enge Symmetrieverwandtschaft von $Ti^{III}_4[Si_2O(PO_4)_6]$ zur hochsymmetrischen Struktur von $NiAs$, die sich auch in einer deutlichen Neigung zur Zwillings- bzw. Viellingsbildung äußert, ist offenbar auch die Ursache für die fehlerhaften Verfeinerungen von „ $M^{III}P_5SiO_{19}$ “ ($M = V$ [139], Fe [140], Mo [141]), deren korrekte Zusammensetzung ebenfalls $M^{III}_4[Si_2O(PO_4)_6] = M^{III}_4P_6Si_2O_{25}$ entspricht [17]. Diese drei

Verbindungen wurden in der Raumgruppe $P6_3$ beschrieben [139, 140, 141], die zur Laue-Gruppe $6/m$ gehört. Auch in der eigenen Strukturverfeinerung von $\text{Ti}^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ wurde diese Raumgruppe zunächst unter Annahme der Laue-Gruppe $6/m$ aus der Intensitätsverteilung abgeleitet. Allerdings konnte gezeigt werden, dass die tatsächliche Raumgruppe $P\bar{3}$ und die Laue-Gruppe $\bar{3}$ sind. Es wurden deutliche Intensitäten für die Reflexe $00l$ mit $l \neq 2n$ beobachtet. Dieser Befund belegt das Fehlen der 6_3 -Schraubenachse senkrecht zur kristallographischen c -Achse. Die Raumgruppe $P6_3$ kommt somit für die Kristallstruktur des Titan(III)-silicophosphats wie auch für die weiteren isotypen Silicophosphate mit V^{3+} , Cr^{3+} , Mo^{3+} und Fe^{3+} nicht in Frage. Durch die vorliegende Dauphiné-Verzwilligung wird die hexagonale Laue-Gruppe $6/m$ vorgetäuscht. Wird diese Verzwilligung nicht erkannt, kommt es zur Ableitung der Raumgruppe $P6_3$ (siehe auch Kapitel 11). Ebenso wie die Zelle von $\text{Ti}^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ in $P\bar{3}$, gehen die in $P6_3$ beschriebenen Zellen von $M^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ ($M = \text{V}, \text{Fe}, \text{Mo}$) aus zwei *translationsgleichen* Übergängen vom Index 2 und zwei *isomorphen* Übergängen vom Index 3 aus der Zelle des NiAs hervor. Dabei wird die Wyckoff-Lage $2a$ (Oktaederlücke) in $P6_3$ letztendlich aufgespalten in $1 \times 2a$, $2 \times 2b$ und $2 \times 6c$. Diese Aufspaltung impliziert eine Fehlordnung der M^{3+} -Ionen, $[\text{Si}_2\text{O}]$ -Einheiten und Leerstellen. Neben den Ergebnissen der Einkristallstrukturanalyse von $\text{Ti}^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ und den vorgestellten Symmetriebetrachtungen sprechen weitere Gründe gegen die Zusammensetzung „ $M^{\text{III}}\text{P}_5\text{SiO}_{19}$ “. So wurden durch Röntgenfluoreszenzuntersuchungen verschiedener Proben die Verhältnisse $n(\text{P}):n(\text{Si}) = 3:1$ und $n(M^{3+}):n(\text{P}) = 4:6$ ($M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Ti}$) bestimmt [92]. Diese entsprechen den Zusammensetzungen $M^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ ($M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Ti}$). Darüber hinaus sind die $[\text{P}_4\text{O}_{13}]^{6-}$ -Ionen, die innerhalb der Struktur von „ $M^{\text{III}}\text{P}_5\text{SiO}_{19}$ “ beschrieben werden, kristallchemisch nicht sinnvoll. Diese Baueinheit wird beschrieben als ein Q^3 -Phosphat, welches mit drei Q^1 -Phosphaten verbunden ist. Solche Baugruppen wurden jedoch bislang nicht beobachtet.

Wie in Abbildung 10.7 zu erkennen, lässt sich auch die Struktur des Silicophosphats $\text{Rh}[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_{6/2}]$ [133] über Gruppe-Untergruppe-Beziehungen aus der NiAs-Struktur ableiten. In diesem Silicophosphat werden die aus Phosphatgruppen gebildeten 6 Oktaederlücken vollständig durch Rh auf Position $2b$ und $[\text{Si}_2\text{O}]$ mit dem verbrückenden Sauerstoffatom auf Position $4d$ besetzt (vgl. Abbildung 10.1c).

Die Kristallstruktur der Serie $M^{\text{III}}_2\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ ($M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{In}$) fügt sich nahtlos in die vorgestellte Struktursystematik der bekannten Silicophosphate ein (Abbildung 10.8c und 10.11) ($R\bar{3}$, $Z = 3$, $a \approx 8,4$ (2) Å, $c \approx 44,0$ Å, siehe Tabelle 10.3).

In der hexagonal-dichtesten Packung von Phosphatanionen sind 1/6 der 36 Oktaederlücken mit M^{3+} -Ionen (6c), die Hälfte mit Ti^{4+} -Ionen (3 x 6c) und 1/12 mit $[Si_2O]$ -Gruppen besetzt (verbrückender Sauerstoff auf 3b). Letzteres führt zur Ausbildung diskreter Heteropolyanionen $[Si_2O(PO_4)_6]^{12-}$. 3/12 der Lücken sind unbesetzt (3a und 6c). Die Translationsperiode für die Stapelung von dichtest-gepackten Schichten aus Phosphatgruppen beträgt, wie schon bei $FeTi_4(PO_4)_6$, 12 Schichten [a1 b1 a2 b2 a3 b3 a4 b4 a5 b5 a6 b6 ...]. Innerhalb eines Strangs aus flächenverknüpften Oktaederlücken $[M(PO_4)_6]$ ergibt sich entlang [0 0 1] die Besetzungsfolge $[\square Ti^{4+} M^{3+} Ti^{4+} Ti^{4+} \square Si_2O \square Ti^{4+} Ti^{4+} M^{3+} Ti^{4+} \dots]$. Hieraus folgen flächenverknüpfte Doppeloktaeder $[M^{III}Ti^{IV}O_9]$. Diese zeigen eine ungewöhnlich starke trigonale Verzerrung der Oktaeder $[Ti^{IV}O_6]$ und $[M^{III}O_6]$ (Abbildungen 10.9b und 10.10b). Wie schon in der Kristallstruktur von $Ti^{III}_4[Si_2O(PO_4)_6]$ kommt diese „out-of-center“-Verzerrung durch die elektrostatische Abstoßung der benachbarten Metallkationen innerhalb der flächenverknüpften Oktaeder zustande. Anhand der unterschiedlichen Bindungsabstände (Tabelle 10.8, Abbildung 10.9b) wie auch aus Valenzsummenrechnungen [117] können im Falle von $Ti^{III}_2Ti_6(PO_4)_6[Si_2O(PO_4)_6]$ die Valenzen für Titan klar zugeordnet werden (Tabelle 10.11). Die Lagen Ti1, Ti2 und Ti3 werden ausschließlich von Titan in der Oxidationsstufe +IV besetzt, während Lage Ti4 mit Titan +III besetzt ist.

Tabelle 10.11 Valenzsummen für Titan, Phosphor und Silizium innerhalb der Kristallstruktur von $Ti^{III}_2Ti_6(PO_4)_6[Si_2O(PO_4)_6]$.

Atom	$V_i^{a)}$	Atom	$V_i^{a)}$
Ti1	3,893	Ti3	4,192
Ti2	4,317	Ti4	3,104
P1	4,919	P2	4,906
Si	4,348		

^{a)} $V_i = \sum_j \exp((R_{ij} - d_{ij}) / 0,37)$; R_{ij} : protokollierter Wert in [117]; d_{ij} : Abstand eines Kation-Anion Paares

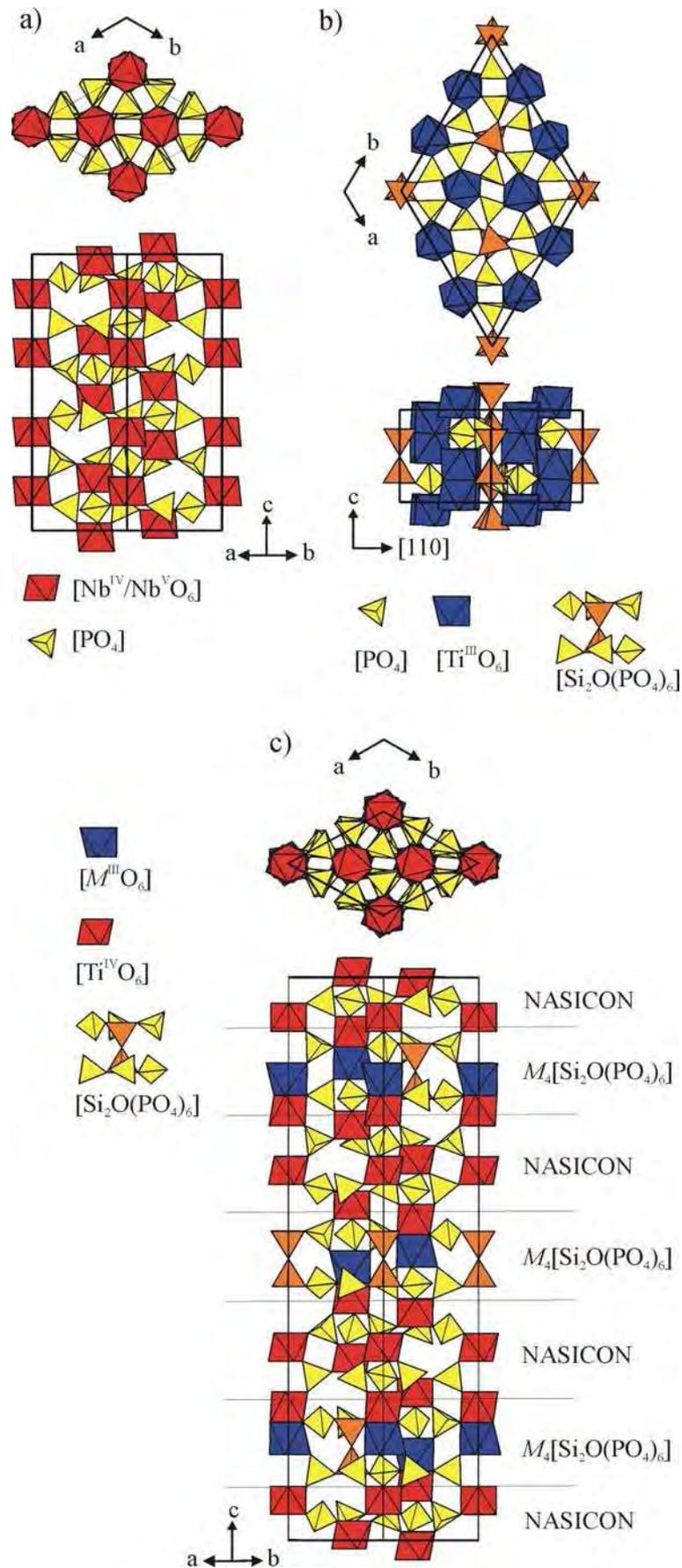


Abbildung 10.8 Kristallstrukturen von a) $\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_3$ [158] b) $\text{Ti}^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ und c) $M^{\text{II}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ ($M = \text{Ti, V, Cr, Fe, In}$).

Die beiden kristallographisch unabhängigen Phosphorlagen im Phosphat-silicophosphat unterscheiden sich deutlich durch ihre Bindungspartner (Abbildungen 10.9d u. e, 10.10d u. e). Die Phosphatgruppe $[P1O_4]$ weist drei kurze und einen langen Abstand $d(P-O)$ auf. Alle Sauerstoffatome dieser Gruppe sind an Titan(IV) gebunden. Die Phosphatgruppe $[P2O_4]$ zeigt im Unterschied dazu zwei kurze und zwei längere Abstände $d(P-O)$. Die vier Sauerstoffatome dieser Gruppe sind an Titan(IV), Silizium(IV), Metall(III) oder Metall(III) und Titan(IV) gebunden. Die Phosphoratome in $In_2Ti_6(PO_4)_6[Si_2O(PO_4)_6]$ besitzen wegen der unterschiedlichen zweiten Koordinationssphären unterschiedliche isotrope chemische Verschiebungen ($\delta_{iso}(P1) = -35,2$ ppm; $\delta_{iso}(P2) = -27,2$ ppm). Konsistent mit der Zuordnung der ^{31}P -NMR-Resonanzen durch das 2D-HETCOR-Experiment beobachtet man für Phosphoratom P2 eine sehr viel größere Linienbreite als für das Phosphoratom P1. Dies ist nachvollziehbar, da sich in der zweiten Koordinationssphäre von P2 mit Indium-115 ein Quadrupolkern mit oft großen Quadrupolkopplungskonstanten befindet. Die Kreuzterme zwischen der Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung und der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung lassen sich nicht vollständig durch Magic-Angle-Spinning unterdrücken und führen zu der beobachteten größeren Linienbreite. Auch die Anisotropie der chemischen Verschiebung von P2 ($\delta_{aniso} = 53$ ppm) ist größer als jene von P1 ($\delta_{aniso} = 38$ ppm). Hierin drückt sich die sehr unterschiedliche chemische Umgebung der beiden Phosphoratome und, daraus folgend, deren unterschiedliche elektronische Situation aus.

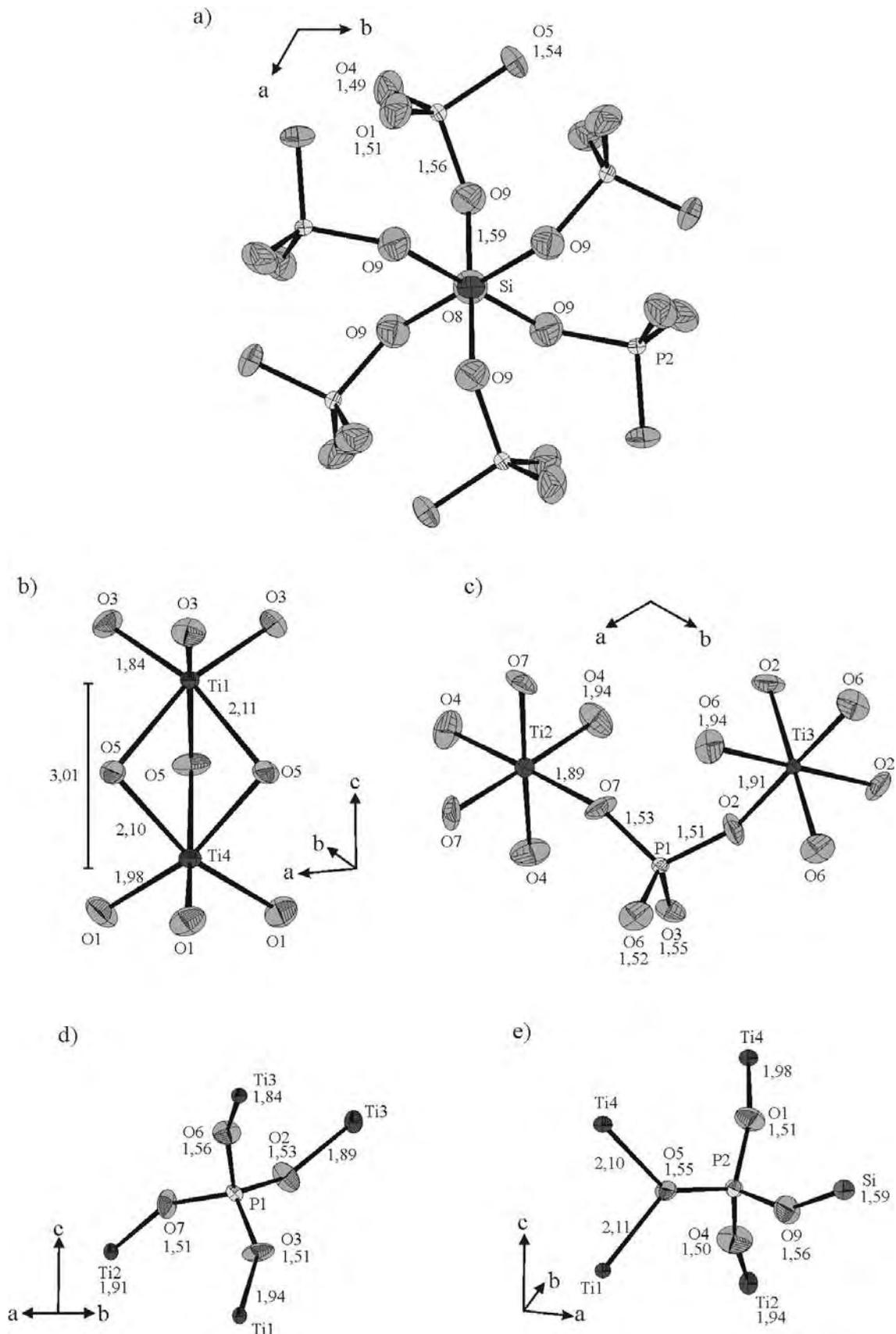


Abbildung 10.9 Ti^{III}Ti^{IV}(PO₄)₆[Si₂O(PO₄)₆]. ORTEP-Darstellungen von [Si₂O(PO₄)₆] (a), [Ti^{III}Ti^{IV}O₉]-Doppeloktaeder (b), Oktaeder [Ti^{IV}O₆] und [Ti^{III}O₆] (c) sowie der Phosphatgruppen mit zweiter Koordinationssphäre [P1O₄] (d) und [P2O₄] (e). Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

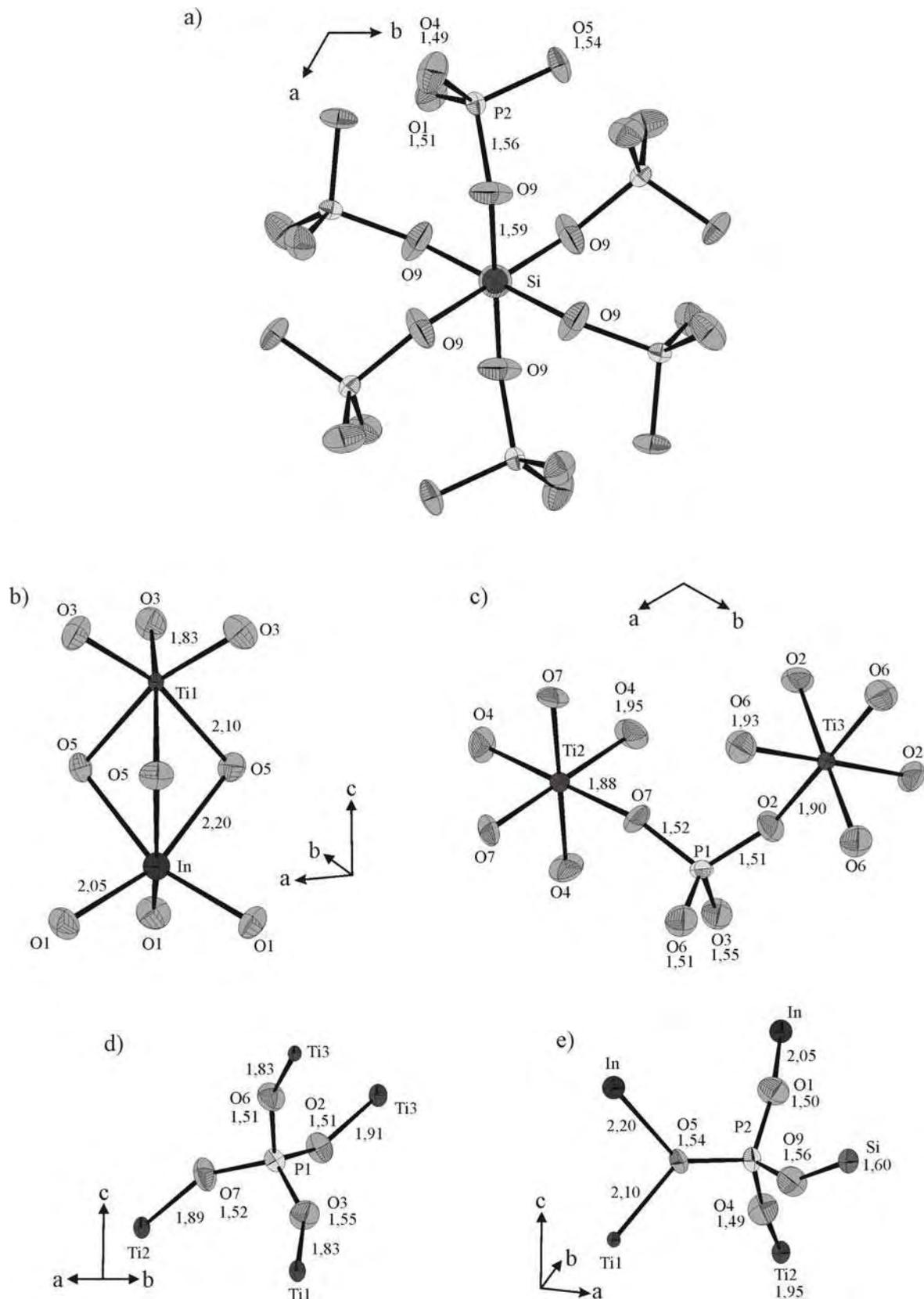


Abbildung 10.10 $In_2Ti_6(PO_4)_6[Si_2O(PO_4)_6]$. ORTEP-Darstellungen von $[Si_2O(PO_4)_6]$ (a), $[InTi^{IV}O_9]$ -Doppeloktaeder (b), Oktaeder $[Ti_2^{IV}O_6]$ und $[Ti_3^{IV}O_6]$ (c) sowie der Phosphatgruppen mit zweiter Koordinationssphäre $[P1O_4]$ (d) und $[P2O_4]$ (e). Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Abbildung 10.11 gibt einen Überblick zu den Symmetriebeziehungen zwischen den Strukturen von NiAs, den Vertretern des NASICON-Strukturtyps, Silicophosphaten $M^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$, $\text{Rh}[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_{6/2}]$ und $M^{\text{IV}}_5[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ sowie der Hybridstruktur $M^{\text{III}}_2\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$. Dies verdeutlicht, dass diese neue Kristallstruktur ebenfalls in der Betrachtungsweise ausgehend von NiAs beschrieben werden kann. Die hohe Pseudosymmetrie ist auch bei diesen Verbindungen der Grund für die große Neigung zur Zwillingsbildung. Weiterhin ist Abbildung 10.11 zu entnehmen, dass auch die Kristallstrukturen von $\text{Si}^{\text{0}}_3[\text{Si}^{\text{t}}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ [148] und dem dazu isotypen $\text{Ir}_x\text{Si}^{\text{0}}_{3-x}[\text{Si}^{\text{t}}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ [151] in dieses Schema passen. Es zeigt sich sogar, dass letztere Strukturen homöotyp zu $\text{Mn}_{1,65}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$ sind (vgl. auch Abbildung 10.1b und 10.1d).

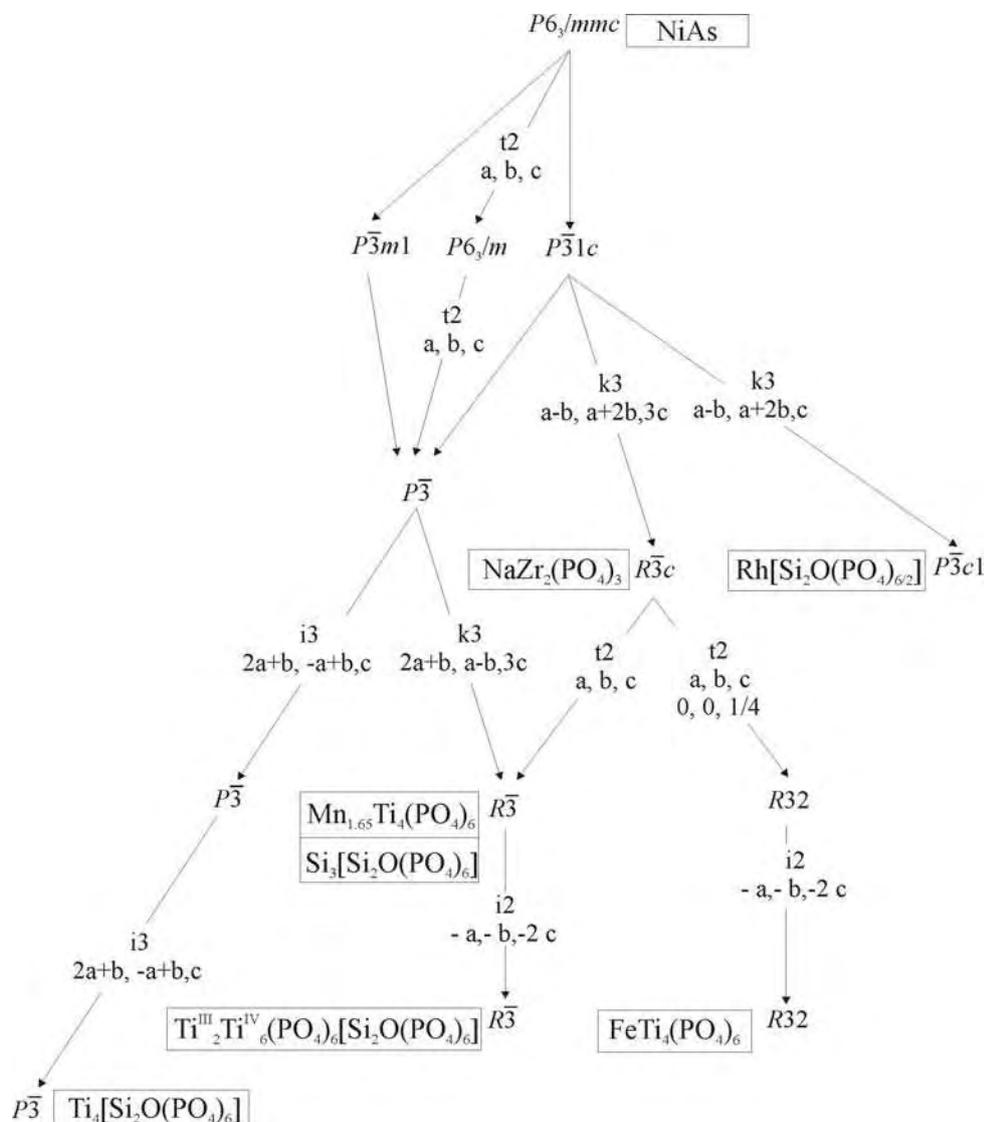


Abbildung 10.11 Symmetriestammbaum verschiedener Silicophosphate, Vertretern der NASICON-Strukturfamilie sowie der Struktur von $\text{Ti}^{\text{III}}_2\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$. Darstellung nach *Bärnighausen* [18].

In Abbildung 10.12 sind darüber hinaus die detaillierten Gruppe-Untergruppe-Beziehungen von NiAs, NASICON und $M^{III}_2Ti_6(PO_4)_6[Si_2O(PO_4)_6]$ verdeutlicht.

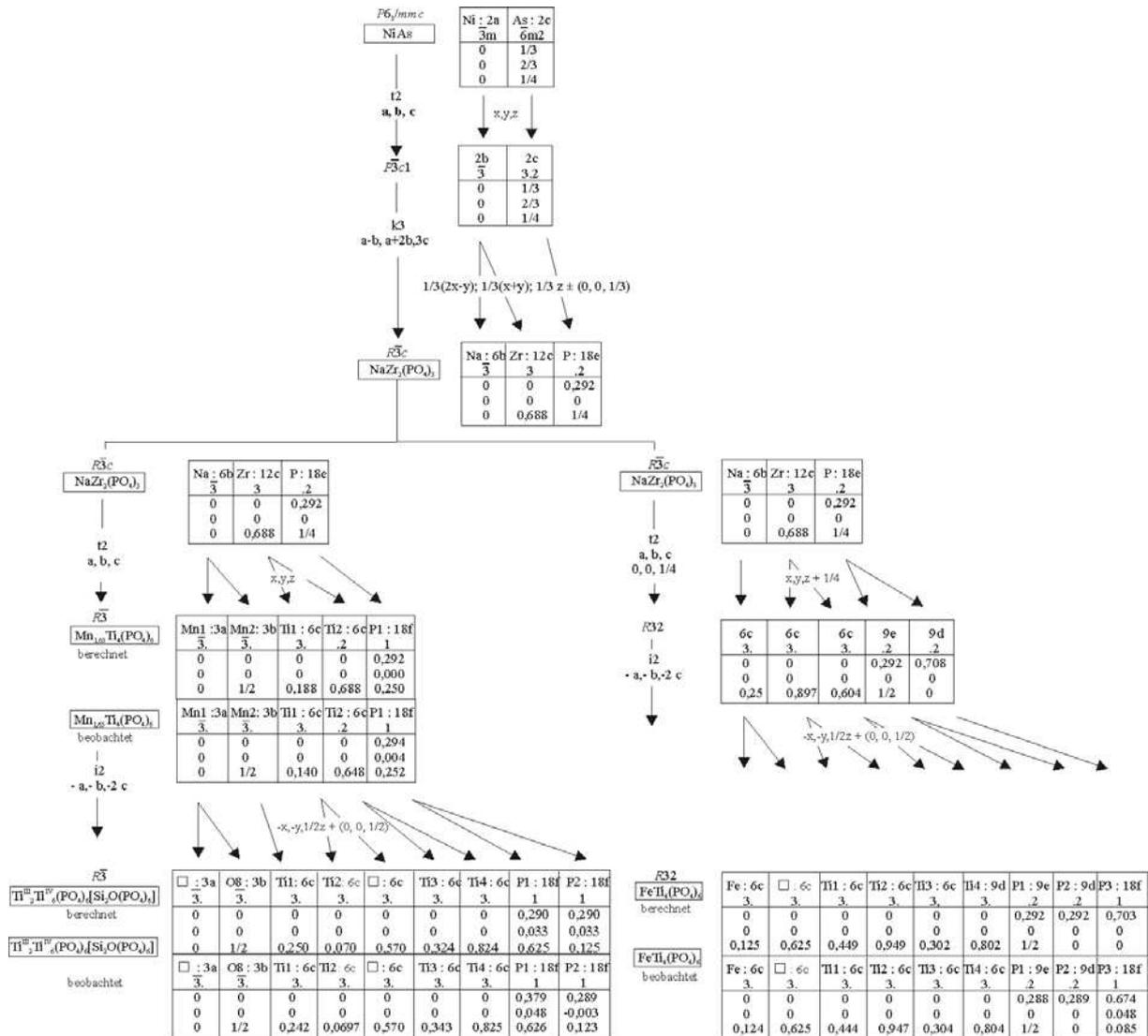


Abbildung 10.12 Gruppe-Untergruppe-Beziehungen zwischen NiAs, Vertretern der NASICON-Strukturfamilie sowie der Struktur von $Ti^{III}_2Ti^{IV}_6(PO_4)_6[Si_2O(PO_4)_6]$. Darstellung nach *Bärnighausen* [18].

Es zeigt sich eine hervorragende Übereinstimmung zwischen den aus Gruppe-Untergruppe-Beziehungen abgeleiteten Lageparametern und den aus Röntgendaten ermittelten Werten.

In einer alternativen Beschreibung wird die Kristallstruktur von $In_2Ti_6(PO_4)_6[Si_2O(PO_4)_6]$ aus senkrecht zur kristallographischen c -Achse alternierenden Schichten $\{M^{III}_2Ti^{IV}_2[Si_2O(PO_4)_6]\}^{2+}$ und $[Ti_4(PO_4)_6]^{2-}$ aufgebaut. Die kationischen Schichten besitzen die gleiche Struktur wie neutrale Silicophosphate $M^{III}_4[Si_2O(PO_4)_6]$ (Abbildung. 10.8). Die

anionischen Schichten entsprechen der Kristallstruktur von $\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_3$ [158] und dem anionischen Netzwerk der NASICON-Strukturfamilie. Auch in dieser Beschreibung wird die Verwandtschaft zu diesen beiden Strukturtypen deutlich. Die Kristallstrukturen der Metall(III)-titan(IV)-phosphat-silicophosphate können somit als Hybridstruktur der beiden Basisstrukturen aufgefasst werden.

11 Zwillingsbildung bei Silicophosphaten und Phosphaten der NASICON-Strukturfamilie

Die in den Kapiteln 9 und 10 vorgestellten Phosphate der NASICON-Strukturfamilie wie auch die Silicophosphate kristallisieren in trigonalen Raumgruppen. Alle diese Strukturen zeichnen sich durch hohe Pseudosymmetrie aus und lassen sich über Gruppe-Untergruppe-Beziehungen von der hexagonal dichtesten Packung mit besetzten Oktaederlücken, der NiAs-Struktur [130], ableiten (Abbildung 10.11). Diese hohe Pseudosymmetrie begünstigt die Zwillings- oder sogar Viellingsbildung. Tatsächlich wurde für alle Vertreter dieser trigonalen Verbindungen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, systematische Verzwilligung beobachtet.

Meroedrische Verzwilligung liegt dann vor, wenn das zu Grunde liegende Zwillingselement eine höher symmetrische Laue-Gruppe vortäuscht, die zum gleichen Kristallsystem gehört wie die tatsächliche Laue-Gruppe. Über die Auslöschungsbedingungen und die Intensitätsverteilung wird dann häufig die holoedrische Laue-Gruppe des Kristallsystems vorgetäuscht, die der Symmetrie des Gitters entspricht. Damit ist die meroedrische Zwillingsbildung beschränkt auf tetragonale, trigonal, hexagonale und kubische Strukturen. Durch die exakte Überlappung der reziproken Gitter der Zwillingsindividuen bei meroedrischer Zwillingsbildung ist diese Form der Verzwilligung nicht ohne weiteres anhand des Beugungsbildes zu erkennen. Das gleiche Problem tritt bei pseudo-meroedrischer Zwillingsbildung auf, wenn bei Vorliegen einer trigonalen Raumgruppe eine hexagonale Raumgruppe vorgetäuscht wird. Bei pseudo-meroedrischer Verzwilligung wird durch das Zwillingselement eine Laue-Gruppe eines höher symmetrischen Kristallsystems vorgetäuscht. Bei pseudo-meroedrischer Verzwilligung ändert sich beim Symmetrieabstieg auch das Kristallsystem. Kommt es dabei zu Abweichungen von den metrischen Restriktionen der Obergruppe, so überlappen die Reflexe nicht optimal (gerade bei hohen Beugungswinkeln). Diese Form der Zwillingsbildung kann dann anhand des Beugungsbildes erkannt werden [33].

Anhand der Gruppe-Untergruppe-Beziehungen lassen sich Zwillingsgesetze für meroedrische und pseudo-meroedrische Verzwilligungen ableiten, die sich aus *translationsgleichen* Übergängen zwischen zwei Raumgruppen ergeben. Bei diesen Übergängen ändert sich die Kristallklasse. Dies bedeutet, dass bei einem Symmetrieabstieg bestimmte Symmetrieelemente verloren gehen, welche dann in Form von Zwillingselementen erhalten

bleiben können. *Klassengleiche* Übergänge führen dagegen nicht zur Zwillingsbildung, sondern zur Ausbildung von Antiphasendomänen [159]. Ist das (makroskopische) zur Zwillingsbildung führende Symmetrieelement bekannt, kann dies während der Verfeinerung berücksichtigt werden. Dabei ist zu beachten, dass bei Gittertransformationen während des Symmetriestiegs auch das zu Grunde liegende Symmetrieelement transformiert werden muss. Neben der Möglichkeit, das entsprechende Gesetz zeichnerisch abzuleiten, kann das Zwillingsgesetz auch über Gruppe-Untergruppe-Beziehung mathematisch erhalten werden.

Es gilt:

$$Z = P^{-1} \cdot W \cdot P \quad (\text{Gl.11.1})$$

Z : Zwillingsmatrix

W : Symmetriematrix

P : Transformationsmatrix

P^{-1} : inverse Transformationsmatrix

Bei den im Folgenden behandelten Fällen sind jedoch keine Gittertransformationen zu beachten.

Einen besonderen Fall stellt der Übergang zwischen zwei Kristallklassen dar, die zur gleichen Laue-Gruppe gehören. In diesem Fall ist das Symmetrieelement, welches verloren geht und als Zwillingsselement auftreten kann, ein Inversionszentrum. Es liegt dann racemische Verzwilligung vor und die beiden Individuen werden durch die Matrix 11.2 ineinander überführt.

$$(a, b, c) \cdot \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} = (a_{\text{Twin}}, b_{\text{Twin}}, c_{\text{Twin}}) \quad (\text{Gl.11.2})$$

Im Falle der Strukturen, die sich wie in Kapitel 9 und 10 beschrieben von der NiAs-Struktur ableiten, kommt es ausgehend von $P6_3/mmc$ (Laue-Gruppe $6/mmm$) zunächst durch *translationsgleiche* Übergänge zum Symmetriestieg nach $P\bar{3}m1$ (Laue-Gruppe $\bar{3}2/m1$), $P\bar{3}1c$ (Laue-Gruppe $\bar{3}12/m$) oder $P6_3/m$ (Laue-Gruppe $6/m$). Von diesen Raumgruppen führt dann ein weiterer *translationsgleicher* Übergang zur Raumgruppe $P\bar{3}$, in der die

Silicophosphate $M^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ kristallisieren. Diese zwei aufeinander folgenden *translationsgleichen* Übergänge können Ursache unterschiedlicher Viellingsbildungen sein.

Ausgehend von $P\bar{3}1c$ gelangt man durch einen *klassengleichen* Übergang zur Raumgruppe $R\bar{3}c$, in der $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ als Aristotyp der NASICON-Strukturfamilie kristallisiert. Durch *translationsgleiche* Übergänge gelangt man zu den davon abgeleiteten Strukturen von $\text{Mn}_{1,65}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$ in $R\bar{3}$ und $\text{FeTi}_4(\text{PO}_4)_6$ in $R32$. Letztere Raumgruppe gehört wie $R\bar{3}c$ zur Laue-Gruppe $\bar{3}2/m1$. Durch den *translationsgleichen* Übergang von $R\bar{3}c$ nach $R32$ kommt als Zwillingsselement somit nur ein Inversionszentrum in Frage, was in der Verfeinerung beachtet werden musste. Beim Übergang von $R\bar{3}c$ (Laue-Gruppe $\bar{3}2/m1$) nach $R\bar{3}$ (Laue-Gruppe $\bar{3}$) gehen die 2-zähligen Achsen parallel zu a und Spiegelebenen senkrecht zu a verloren. Diese Symmetrieelemente werden bei $\text{Mn}_{1,65}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$, $\text{Ir}_{3-x}\text{Si}_x[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ [151] und auch bei $M^{\text{III}}_2\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ ($M = \text{Ti}, \text{In}$) in Form von Verzwilligungen konserviert.

In der vorliegenden Arbeit sowie in den Untersuchungen von *Reinauer* [9] wurden bei Silicophosphaten und Phosphaten der NASICON-Strukturfamilie die nachfolgend beschriebenen Zwillingsgesetze beobachtet.

1.) Verzwilligung nach dem **Dauphiné-Gesetz**, Verzwilligung nach $[0\ 0\ 0\ 1]$.

Diese pseudo-meroedrische Verzwilligung, die in der Verfeinerung von $\text{Ti}^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ beachtet werden musste (siehe Kapitel 10), täuscht bei trigonalen Raumgruppen der Laue-Gruppe $\bar{3}$ die Laue-Gruppe $6/m$ vor. Im Fall von $\text{Ti}^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ wurde aus den Auslöschungsbedingungen sowie aus der Intensitätsverteilung zunächst die Raumgruppe $P6_3$ erhalten. Als Zwillingsselemente kommen dann eine Spiegelebene senkrecht zu c oder eine 2-zählige Achse parallel zu c in Frage (vgl. Abbildung 11.1a). Die Zwillingsindividuen werden dann über folgende Matrizen ineinander überführt:

$m \perp c$:

$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}) \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} = (\mathbf{a}_{\text{Twin}}, \mathbf{b}_{\text{Twin}}, \mathbf{c}_{\text{Twin}}) \quad (\text{Gl.11.3})$$

In der Schreibweise der SHELX-Eingabe ergibt sich für die 3 x 3 Matrix: 1 0 0 0 1 0 0 0 -1

2 || c :

$$(a, b, c) \cdot \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = (a_{\text{Twin}}, b_{\text{Twin}}, c_{\text{Twin}}) \quad (\text{Gl.11.4})$$

SHELX-Eingabe: -1 0 0 0 -1 0 0 0 1

2.) Verzwillingung nach (1 0 0), **Schwalbenschwanz-Gesetz**.

Diese Art der Zwillingsbildung wurde neben der Verzwillingung nach dem Dauphiné-Gesetz von *Reinauer* ebenfalls bei der Verbindung $\text{Ti}^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ festgestellt [9]. Liegt ausschließlich Verzwillingung nach (1 0 0) vor, so werden die Zwillingsdomänen über Gleichung 11.5 ineinander überführt.

$$(a, b, c) \cdot \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = (a_{\text{Twin}}, b_{\text{Twin}}, c_{\text{Twin}}) \quad (\text{Gl.11.5})$$

SHELX-Eingabe: - 1 -1 0 0 1 0 0 0 1

Da die Zwillingsene (1 0 0) senkrecht auf [2 1 0] steht, wird die Laue-Gruppe $\bar{3}12/m$ bei tatsächlicher Laue-Gruppe $\bar{3}$ vorgetäuscht. Dementsprechend kann auch eine 2-zählige Achse parallel [2 1 0] als Zwillingengesetz formuliert werden:

$$(a, b, c) \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} = (a_{\text{Twin}}, b_{\text{Twin}}, c_{\text{Twin}}) \quad (\text{Gl.11.6})$$

SHELX-Eingabe: 1 1 0 0 -1 0 0 0 -1

Da [2 1 0] durch die 3-zählige Achse parallel zu *c* in [1 $\bar{1}$ 0] und [1 2 0] überführt wird (Gleichung 11.07), stellen auch Spiegelebenen senkrecht und 2-zählige Achsen parallel zu diesen Richtungen äquivalente Zwillingengesetze dar (vgl. Abbildung 11.1b).

$$\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 11.7})$$

$$m \perp [2 \ 1 \ 0] \quad \bar{3} \parallel c \quad m \perp [1 \ \bar{1} \ 0]$$

$m \perp [1 \ \bar{1} \ 0]$:

$$(a, b, c) \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = (a_{\text{Twin}}, b_{\text{Twin}}, c_{\text{Twin}}) \quad (\text{Gl.11.8})$$

SHELX-Eingabe: 0 1 0 1 0 0 0 1

$2 \parallel [1 \ \bar{1} \ 0]$:

$$(a, b, c) \cdot \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} = (a_{\text{Twin}}, b_{\text{Twin}}, c_{\text{Twin}}) \quad (\text{Gl.11.9})$$

SHELX-Eingabe: 0 -1 0 1 0 0 0 -1

$m \perp [1 \ 2 \ 0]$:

$$(a, b, c) \cdot \begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = (a_{\text{Twin}}, b_{\text{Twin}}, c_{\text{Twin}}) \quad (\text{Gl.11.10})$$

SHELX-Eingabe: 1 0 0 -1 -1 0 0 1

$2 \parallel [1 \ 2 \ 0]$:

$$(a, b, c) \cdot \begin{pmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} = (a_{\text{Twin}}, b_{\text{Twin}}, c_{\text{Twin}}) \quad (\text{Gl.11.11})$$

SHELX-Eingabe: -1 0 0 1 1 0 0 0 -1

3.) Verzwillingung nach dem **Brasilianer Gesetz**, Verzwillingung nach $(1\ 1\ \bar{2}\ 0)$.

Bei dieser Art der Zwillingsbildung wird bei vorliegender Lauegruppe $\bar{3}$ die Laue-Gruppe $\bar{3}2/m1$ vorgetäuscht. Bei den Strukturverfeinerungen von $Mn_{1,65}Ti_4(PO_4)_6$ und $M^{III}_2Ti_6(PO_4)_6[Si_2O(PO_4)_6]$ ($M = Ti, In$) wurde diese Form der meroedrischen Zwillingsbildung diagnostiziert. In diesen Beispielen war der interne R-Wert für die Laue-Gruppen $\bar{3}$ und $\bar{3}2/m1$ sehr ähnlich, während für die weiteren trigonalen und hexagonalen Laue-Gruppen ein deutlich höherer Wert beobachtet wurde. Als Zwillings-elemente treten bei dieser Form der Verzwillingung eine Spiegelebene senkrecht zu a oder eine 2-zählige Achse parallel zu a auf. Die Zwillingsindividuen werden dann über folgende Matrizen ineinander überführt:

$m \perp a$:

$$(a, b, c) \cdot \begin{pmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = (a_{Twin}, b_{Twin}, c_{Twin}) \quad (Gl.11.12)$$

SHELX-Eingabe: -1 0 0 1 1 0 0 0 1

$2 \parallel a$:

$$(a, b, c) \cdot \begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} = (a_{Twin}, b_{Twin}, c_{Twin}) \quad (Gl.11.13)$$

SHELX-Eingabe: 1 0 0 -1 1 0 0 0 -1

Da $[1\ 0\ 0]$, $[0\ 1\ 0]$ und $[\bar{1}\ \bar{1}\ 0]$ durch die 3-zählige Achse entlang c symmetrieäquivalent sind, lassen sich auch eine Spiegelebene senkrecht oder eine 2-zählige Achse parallel zu $[\bar{1}\ \bar{1}\ 0]$ als Zwillingsgesetze formulieren (vgl. Abbildung 11.1c):

$m \perp b$:

$$(a, b, c) \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = (a_{Twin}, b_{Twin}, c_{Twin}) \quad (Gl.11.14)$$

SHELX-Eingabe: 1 1 0 0 -1 0 0 0 1

$2 \parallel b$:

$$(a, b, c) \cdot \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} = (a_{\text{Twin}}, b_{\text{Twin}}, c_{\text{Twin}}) \quad (\text{Gl.11.15})$$

SHELX-Eingabe: -1 1 -0 0 1 0 0 0 -1

$m \perp [\bar{1} \bar{1} 0]$:

$$(a, b, c) \cdot \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = (a_{\text{Twin}}, b_{\text{Twin}}, c_{\text{Twin}}) \quad (\text{Gl.11.16})$$

SHELX-Eingabe: 0 -1 0 -1 0 0 0 0 1

$2 \parallel [\bar{1} \bar{1} 0]$:

$$(a, b, c) \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} = (a_{\text{Twin}}, b_{\text{Twin}}, c_{\text{Twin}}) \quad (\text{Gl.11.17})$$

SHELX-Eingabe: 0 1 0 1 0 0 0 0 -1

Gelingt während der Strukturverfeinerung in einer hochsymmetrischen Raumgruppe die Ableitung eines plausiblen Strukturmodells nicht, so sollte als Basis für die Verfeinerung eine niedersymmetrischere Raumgruppe gewählt werden. Das bei diesem Symmetrieabstieg wegfallende Symmetrieelement sollte dann während der Verfeinerung beachtet werden. Abschließend ist eine Symmetrieanalyse mit KPLOTT [84] und PLATON [129] durchzuführen, um festzustellen, ob es sich tatsächlich um eine Verzwilligung handelt oder ob das für die Verzwilligung verantwortliche Symmetrieelement zur tatsächlichen Kristallklasse gehört und dementsprechend doch eine Raumgruppe höherer Symmetrie gewählt werden muss.

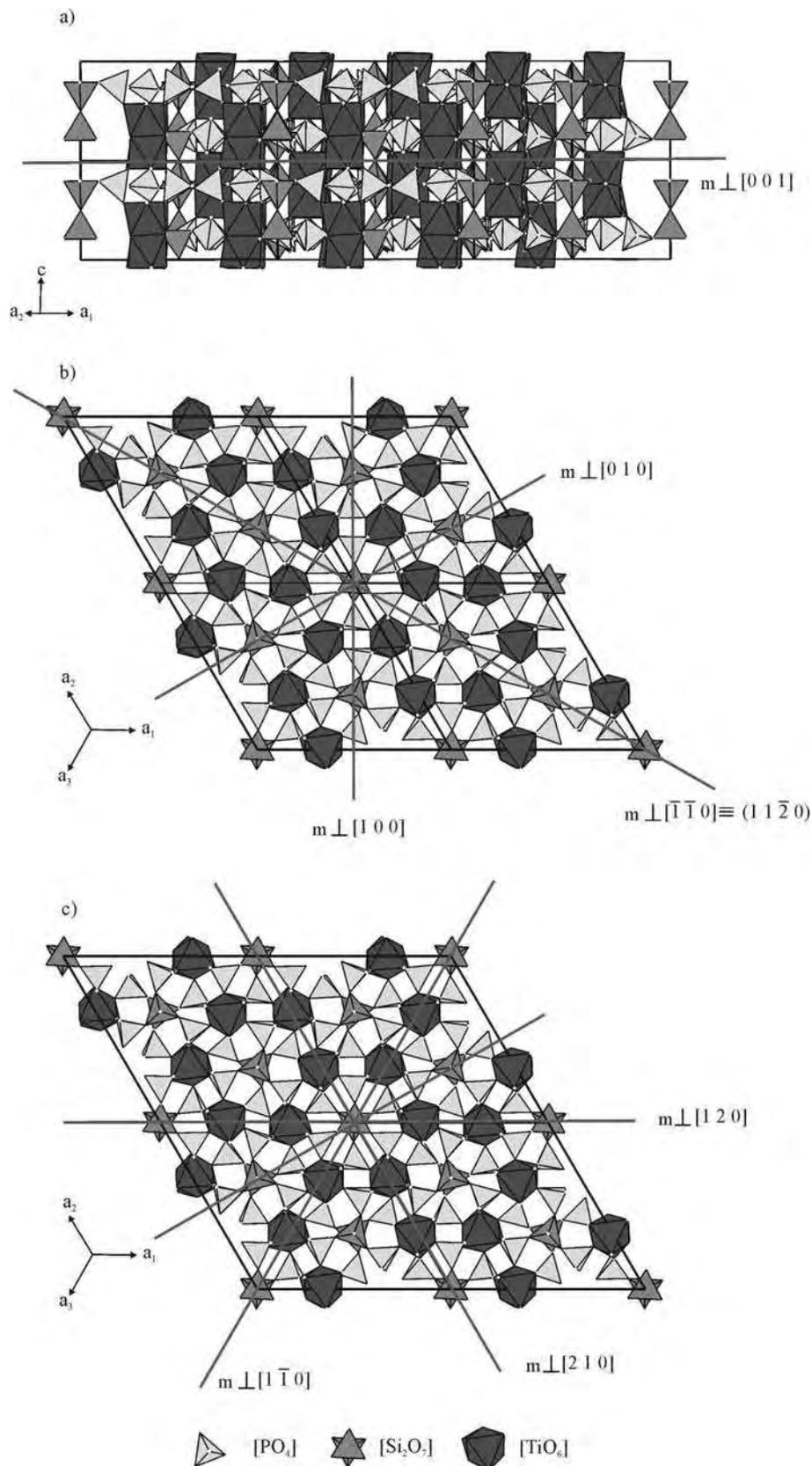


Abbildung 11.1 Mögliche meroedrische und pseudo-meroedrische Zwillingsbildung bei Laue-Gruppe $\bar{3}$, die auf die falschen Laue-Gruppen $6/m$ (a), $\bar{3}m1$ (b) oder $\bar{3}1m$ (c) hindeuten; hier verdeutlicht anhand der Kristallstruktur von $Ti_4[Si_2O(PO_4)_6]$.

12 Polynäre Zirkoniumphosphate des $Sc_2(WO_4)_3$ -Strukturtyps

12.1 Einleitung

Wie Titan(IV), so bildet auch Zirkonium(IV) zahlreiche polynäre Phosphate der NASICON-Strukturfamilie. Neben dem bereits erwähnten $NaZr_2(PO_4)_3$ kristallisieren auch die polynären Phosphate $M^{II}Zr_4(PO_4)_6$ ($M = Ca$ [160], Sr [160], Ba [161], Mn [162]) in der trigonalen NASICON-Struktur. Dagegen wird für $NiZr_4(PO_4)_6$ in der Literatur [163] eine davon abweichende Kristallstruktur beschrieben, die sich vom $Sc_2(WO_4)_3$ -Typ [164] ableitet ($Pnca$, $Z = 4$, $a = 9,596(4) \text{ \AA}$, $b = 13,330(3) \text{ \AA}$, $c = 9,512(4) \text{ \AA}$). Die Struktur wird durch $[Sc^{III}O_6]$ -Oktaeder aufgebaut, die über alle sechs Ecken mit $[W^{VI}O_4]$ -Tetraedern zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind (Abbildung 12.1).

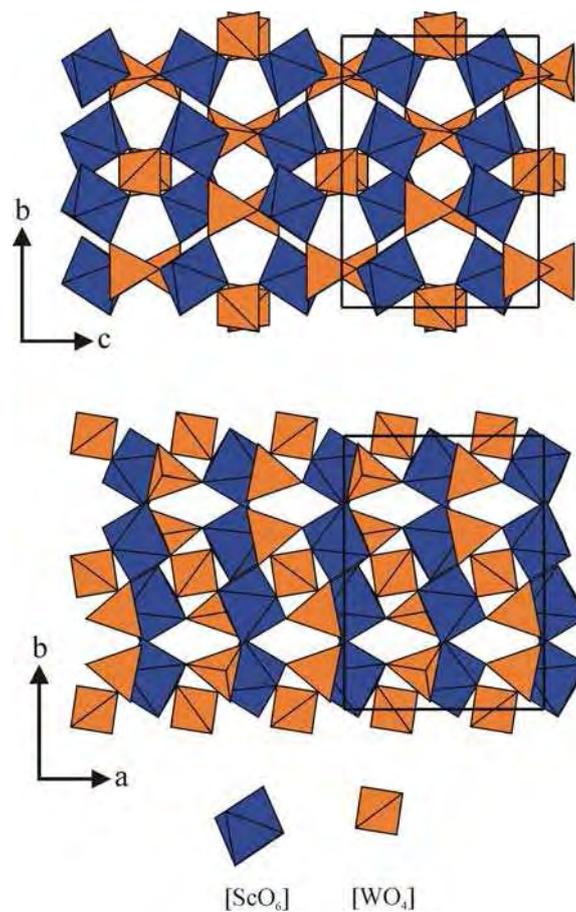


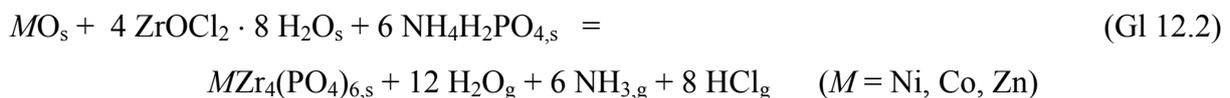
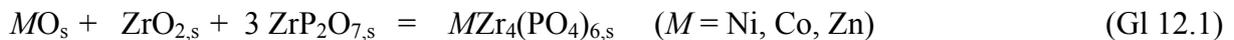
Abbildung 12.1 $Sc_2(WO_4)_3$. a) Projektion der Kristallstruktur entlang $[1\ 0\ 0]$, b) entlang $[0\ 0\ 1]$.

Die bislang nur aus Pulverdaten verfeinerte Kristallstruktur von $NiZr_4(PO_4)_6$ wird mit monokliner Symmetrie ($P2_1/n$, $Z = 2$, $a = 12,388(1) \text{ \AA}$, $b = 8,9269(7) \text{ \AA}$, $c = 8,8449(7) \text{ \AA}$, $\beta = 90,55(1)^\circ$) beschrieben, wobei Zirkonium(IV) oktaedrisch von sechs Phosphatgruppen koordiniert ist. Nickel(II) besitzt in dieser Struktur eine sehr ungewöhnliche vierfach Koordination. Die $[NiO_4]$ -Einheiten sind mit zwei $[ZrO_6]$ -Oktaedern kantenverknüpft. Aus dieser Koordination und der damit verbundenen elektronischen Struktur für Nickel(II) sollte eine ungewöhnliche Farbe resultieren. Zu den physikalischen Eigenschaften von $NiZr_4(PO_4)_6$ gab es allerdings keine Angaben. Daraus resultierte die Motivation, von dieser Verbindung Einkristalle mit ausreichender Qualität für eine Einkristallstrukturanalyse zu erhalten, um die Struktur genauer zu untersuchen. Weiterhin sollte die elektronische Struktur der Verbindung mittels UV/vis/NIR-Spektroskopie untersucht werden. Angaben zu möglicherweise isotypen Verbindung mit Cobalt(II), Eisen(II), Kupfer(II) oder Zink(II) lagen bislang nicht vor.

Die Synthese und Kristallisation neuer Verbindungen der Zusammensetzung $M^{II}Zr_4(PO_4)_6$ ($M = Co, Ni, Zn$), deren Charakterisierung sowie Bestimmung der Kristallstrukturen werden in dem folgenden Abschnitt beschrieben.

12.2 Synthese und Kristallisation

Pulverförmige Proben der Verbindungen $M^{II}Zr_4(PO_4)_6$ [$M = Ni$ (rot), Co (tief-violett), Zn (farblos)], Abbildung 12.2) wurden durch isotherme Festkörperreaktionen in offenen Korundtiegeln phasenrein erhalten. Dazu wurden gemäß Gleichung 12.1 entweder $M^{II}O$, ZrO_2 und ZrP_2O_7 (Reaktion I) oder gemäß Gleichung 12.2 $M^{II}O$, $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ und $NH_4H_2PO_4$ (Reaktion II) eingesetzt.



Bei der Synthese nach Gleichung 12.1 wurden die Edukte gründlich verrieben und dann bei $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ über 7 Tage getempert. Nach jeweils 24 h wurden die Proben erneut verrieben. Bei der Synthese nach Gleichung 12.2 wurden die Edukte nach dem Verreiben zunächst für 12 h zur thermischen Zersetzung von Zirkonylchloridhydrat und Ammoniumhydrogenphosphat bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Die Gemenge wurden im Anschluss ebenfalls bei $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ über 7 Tage getempert und in Abständen von 24 h verrieben.

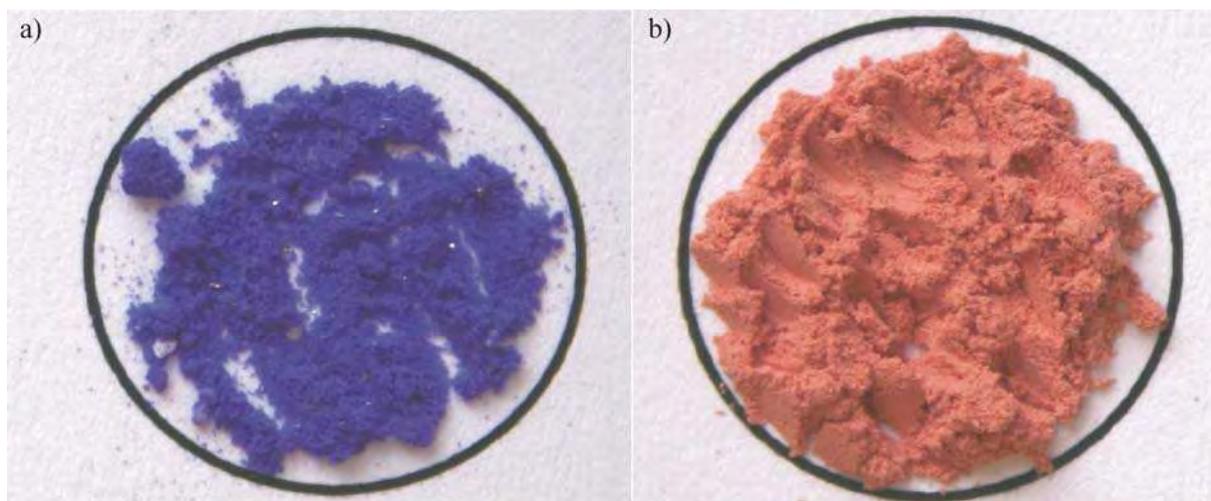


Abbildung 12.2 Pulverförmige Proben von $CoZr_4(PO_4)_6$ (a) und $NiZr_4(PO_4)_6$ (b).

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten von $MZr_4(PO_4)_6$ ($M = Co, Ni, Zn$) wurde auf Basis der Lageparameter von $NiZr_4(PO_4)_6$ zunächst eine Simulation des Pulverdiffraktogramms angefertigt. Anhand dieser Simulation erfolgte dann die Indizierung der beobachteten Guinierdiagramme (Anhang B). Eine Zusammenfassung der erhaltenen Gitterkonstanten gibt Tabelle 12.1.

Tabelle 12.1 Angaben zu den Gitterkonstantenbestimmungen von $MZr_4(PO_4)_6$ ($M = Co, Ni, Zn$).

M	Winkelbereich	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]
Co	$7,95 \leq \theta \leq 31,71$	8,842(2)	8,954(1)	12,410(3)	90,45(2)
Ni	$6,15 \leq \theta \leq 34,14$	8,777(1)	8,925(1)	12,391(3)	90,76(2)
Zn	$6,25 \leq \theta \leq 35,51$	8,791(1)	8,938(1)	12,366(2)	90,68(2)

Bei Versuchen zur Synthese der Phosphate $M^{II}Zr_4(PO_4)_6$ ($M = Fe, Cu$) konnte anhand von Guinieraufnahmen keine Umsetzung der Edukte festgestellt werden. Die Versuche zur Synthese von „ $CuZr_4(PO_4)_6$ “ erfolgten im offenen Korundtiegel ($T = 900$ °C) nach Gleichung 12.3. Die Festkörperreaktionen zur Synthese der Eisen(II)-Verbindung nach Gleichung 12.4 wurden in geschlossenen und evakuierten Kieselglasampullen ($T = 1100$ °C) durchgeführt, um die Oxidation von Eisen(II) zu verhindern. Ein Mineralisator wurde nicht zugesetzt. Die Einwaage erfolgte gemäß Gleichung 12.4.



Die Kristallisation von $CoZr_4(PO_4)_6$ und $NiZr_4(PO_4)_6$ erfolgte über chemischen Gasphasentransport. Die Abscheidung geringer Mengen (< 5 mg) von sehr kleinen, violetten Kristallen mit Kantenlängen bis zu 0,05 mm von $CoZr_4(PO_4)_6$ erfolgte bei Zusatz von 100 mg $PtCl_2$ und 5 mg Phosphor im Temperaturgradienten $1100^\circ C \rightarrow 1000^\circ C$ über 14 Tage (Abbildung 12.3a). Bei dieser Transportreaktion wurde ein starker Ampullenangriff beobachtet. Auf der Senkenseite schied sich neben der Zielverbindung auch $\alpha\text{-SiO}_2$ ab. Durch EDX-Analysen konnte die Einlagerung nennenswerter Mengen von Silizium in die Kristalle ausgeschlossen werden.

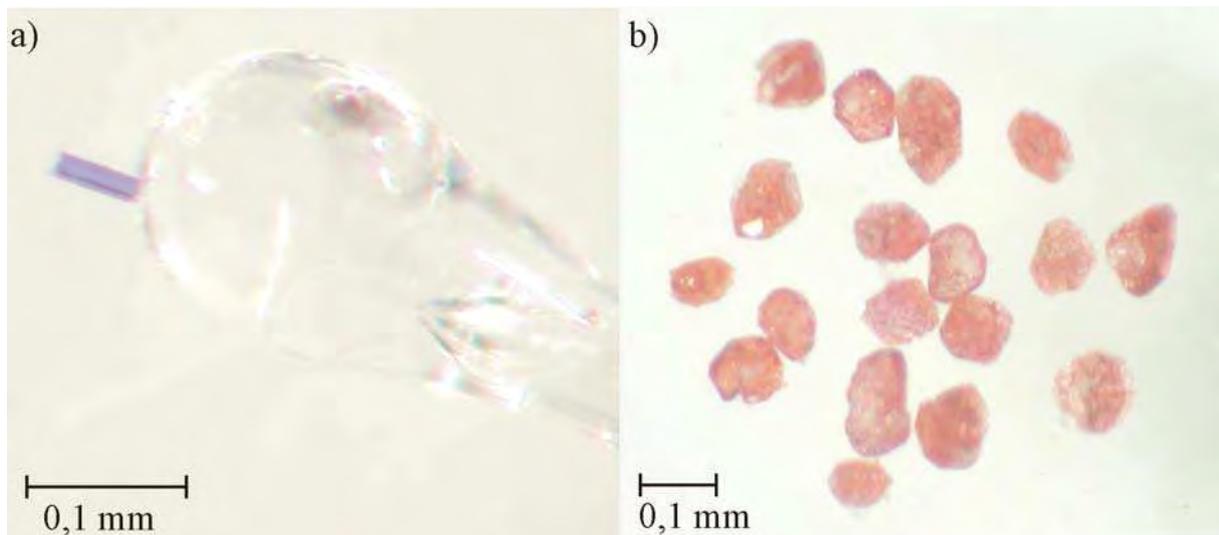


Abbildung 12.3 Kristall von $CoZr_4(PO_4)_6$ (befestigt an einem Glasfaden) (a) und Kristalle von $NiZr_4(PO_4)_6$ (b) aus Transportexperimenten.

Der chemische Transport von $NiZr_4(PO_4)_6$ erfolgte unter Zusatz von 100 mg $PtCl_2$ ebenfalls im Temperaturgradienten $1100^\circ C \rightarrow 1000^\circ C$ über 14 Tage. Dabei wurden rote Kristalle (< 5 mg) mit Kantenlängen bis zu 0,1 mm auf der Senkenseite abgeschieden (Abbildung 12.3b). Ein Ampullenangriff wurde nicht beobachtet.

12.3 Einkristallstrukturanalyse von $CoZr_4(PO_4)_6$ und $NiZr_4(PO_4)_6$

Die Datensammlungen für die Einkristallstrukturanalysen von $CoZr_4(PO_4)_6$ und $NiZr_4(PO_4)_6$ erfolgten an einem κ -CCD der Firma Enraf-Nonius. Für beide Verbindungen wurde die „volle Kugel“ gemessen. Für $CoZr_4(PO_4)_6$ erfolgte die Messung im Winkelbereich von $3,24 \leq \theta \leq 29,99^\circ$ (32469 davon 2863 symmetrieunabhängige Reflexe) und für $NiZr_4(PO_4)_6$ von $3,26 \leq \theta \leq 30,41^\circ$ (27123 davon 2883 symmetrieunabhängige Reflexe). Die empirische Absorptionskorrektur wurde jeweils nach der Datenreduktion über Multiscans [38] im Programm WinGX [82] durchgeführt. Für $CoZr_4(PO_4)_6$ wurde anhand der systematischen Auslöschungen und der Intensitätsverteilung die Raumgruppe $P2_1/n$ bestimmt. Durch die Strukturlösung mittels *Direkter Methoden* mit dem Programm SHELXS [35] im Programmpaket WinGX [82] konnten die Metall- und Phosphorpositionen ermittelt werden. In der anschließenden Strukturverfeinerung mit SHELXL [36] wurden dann die Sauerstofflagen über sukzessive Δ -Fouriersynthesen lokalisiert. Die Besetzung der Cobaltlage wurde frei verfeinert und lieferte einen Besetzungsfaktor $s.o.f(Co^{2+}) = 0,464(4)$. Dieser Wert wurde aus chemischen Überlegungen auf $s.o.f(Co^{2+}) = 0,5$ festgesetzt. Alle Atome konnten anisotrop verfeinert werden. Da der monokline Winkel mit $90,45^\circ$ sehr nahe an der orthorhombischen Metrik liegt, wurde eine pseudo-meroedrische Verzwillingung nach (1 0 0) in Betracht gezogen, die sich aber nicht bestätigte. Die Symmetrieanalyse mit KPLOT [84] und PLATON [129] ergab keine Hinweise auf übersehene Symmetrieelemente. Für $NiZr_4(PO_4)_6$ wurde am Flächendetektor zunächst eine Zelle gefunden, die bezogen auf die Zellen von $CoZr_4(PO_4)_6$ und die für $NiZr_4(PO_4)_6$ in der Literatur angegebene [163] verdoppelte a und c - Achsen aufwies. Eine entsprechende Überstruktur war aus gruppentheoretischen Überlegungen, wie sie in ähnlicher Form für „Dirutil“ beschrieben sind [18], auszuschließen. Daher wurde ausgehend von der Kristallstruktur von $CoZr_4(PO_4)_6$ ein Startmodell für $NiZr_4(PO_4)_6$ in der Raumgruppe $P1$ und der gefundenen, großen Zelle errechnet. Die Symmetrieanalyse dieses Strukturmodells in KPLOT ergab, dass eine Zellreduktion mit halbiertem a - und c -Achse erforderlich war und dann die Struktur in $P2_1/n$ zu beschreiben ist. Nach Transformation der Zelle, der Atomlagen sowie der Reflexe wurde in der Strukturverfeinerung eine gute Anpassung erreicht. Auch hier wurde die Besetzung der Nickellage auf 0,5 festgesetzt. Die freie Verfeinerung der Besetzungsparameter lieferte den Wert $s.o.f(Ni^{2+}) = 0,479(3)$. Die Gütefaktoren waren in diesem Stadium der Strukturverfeinerung noch sehr hoch und nicht alle Atome konnten mit physikalisch

sinnvollen Werten anisotrop verfeinert werden. Daher wurde für $NiZr_4(PO_4)_6$ eine Verzwillingung nach (1 0 0) in Betracht gezogen. Die beiden Zwillingsindividuen werden durch $(\bar{1} 0 0 0 1 0 0 0 1)$ ineinander überführt. Es ergab sich ein Verhältnis von 51:49 für die beiden Zwillingsindividuen. Für die Atome O4, O5 und O8 wurden sehr ungewöhnliche und chemisch nicht sinnvolle anisotrope Auslenkungsparameter beobachtet. Aus diesem Grund wurden diese Parameter über EADP-Constraints (Programm SHELXL [36]) an chemisch äquivalente Sauerstoffatome gekoppelt. Es wurde ein R_1 -Wert von 3,9 % erreicht. In der abschließenden Symmetrieanalyse mit KPLOT [84] und PLATON [129] wurde auch hier die Raumgruppe $P2_1/n$ bestätigt. Einzelheiten zu den kristallographischen Daten, den Messungen und den Strukturverfeinerungen sind in Tabelle 12.2 zusammengestellt. In den Tabellen 12.3-12.6 werden Lageparameter und ausgewählte Bindungslängen angegeben.

Tabelle 12.2 Angaben zu den Strukturverfeinerungen von $CoZr_4(PO_4)_6$ und $NiZr_4(PO_4)_6$.

Summenformel	$CoZr_4(PO_4)_6$	$NiZr_4(PO_4)_6$
Molmasse [g/mol]	993,63	993,41
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr.14)	$P2_1/n$ (Nr.14)
Gitterparameter (aus Guinieraufnahmen)		
a [Å]	8,842(2)	8,7777(16)
b [Å]	8,9544(15)	8,9252(19)
c [Å]	12,411(3)	12,392(3)
β [°]	90,45(2)	90,77(2)
Zellvolumen [Å ³]	982,6(4)	970,7(4)
Z	2	2
Absorp. Koeff. [mm ⁻¹]	3,487	3,645
ber. Dichte [g/cm ³]	3,358	3,399
Farbe	violett	rot
Kristallmorphologie	rhombische Nadel	unregelmäßig isometrisch
Kristallgröße [mm ³]	0,11 · 0,025 · 0,024	0,14 · 0,1 · 0,08
F(000)	938	940
Temperatur [K]	293(2)	293(2)
Winkelbereich [°]	$3,24 \leq \theta \leq 29,99$	$3,26 \leq \theta \leq 30,41$
Wellenlänge (Mo-K α) 0,71073 Å, Graphit Monochromator, κ -CCD Diffraktometer (Nonius)		
Absorptionskorrektur	Multiscans [38] in WinGx [82]	Multiscans [38] in WinGx [82]
Gemessene Reflexe	32469	27123
Unabhängige Reflexe	2863 [R(int) = 0,1471]	2883 [R(int) = 0,0443]
Messbereich	$-12 \leq h \leq 12$ $-12 \leq k \leq 12$ $-17 \leq l \leq 17$	$-12 \leq h \leq 12$ $-12 \leq k \leq 12$ $-17 \leq l \leq 17$
Parameter	164	147
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$] ^{a)}	$R_1 = 0,0547$ $wR_2 = 0,1200$	$R_1 = 0,0386$ $wR_2 = 0,0955$
R -Werte (alle Daten) ^{a)}	$R_1 = 0,1056$ $wR_2 = 0,1384$	$R_1 = 0,0446$ $wR_2 = 0,0988$
Goodness-of-fit ^{a)}	1,046	1,056
BASF	-	0,519(2)
Wichtungsschema ^{a)}	$A = 0,0512, B = 8,867$	$A = 0,0477, B = 5,2111$
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	max. +3,018 min. -1,178	max. +1,469 min. -1,398

^{a)} Definitionen siehe Seite 31.

Tabelle 12.3 Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter für $CoZr_4(PO_4)_6$ [\AA^2].

Atom	Position	x	y	z	s.o.f	U_{eq} [\AA^2] ^a
Co1	4e	0,7915(3)	0,7887(3)	0,8262(2)	0,5	0,0368(6)
Zr1	4e	0,2495(1)	0,4706(1)	0,6188(1)	1	0,0154(2)
Zr2	4e	0,7471(1)	0,4606(1)	0,8891(1)	1	0,0207(2)
P1	4e	0,6105(2)	0,6031(2)	0,6446(1)	1	0,0149(4)
P2	4e	0,4669(2)	0,2493(2)	0,0058(2)	1	0,0158(4)
P3	4e	0,1027(2)	0,6167(2)	0,8532(2)	1	0,0161(4)
O1	4e	0,6660(6)	0,4923(6)	0,7314(4)	1	0,0233(12)
O2	4e	0,6530(6)	0,6656(6)	0,9289(4)	1	0,0251(12)
O3	4e	0,8293(7)	0,2590(6)	0,8245(4)	1	0,0259(12)
O4	4e	0,9314(6)	0,5909(6)	0,8431(4)	1	0,0250(12)
O5	4e	0,3237(7)	0,4440(9)	0,4617(5)	1	0,0418(18)
O6	4e	0,4398(6)	0,6035(6)	0,6412(4)	1	0,0235(12)
O7	4e	0,1839(7)	0,5187(7)	0,7736(4)	1	0,0292(13)
O8	4e	0,3673(6)	0,2824(6)	0,6670(4)	1	0,0262(13)
O9	4e	0,1170(7)	0,6424(6)	0,5671(5)	1	0,0285(13)
O10	4e	0,8473(6)	0,4256(6)	0,0334(4)	1	0,0229(12)
O11	4e	0,5551(6)	0,3581(6)	0,9357(5)	1	0,0271(13)
O12	4e	0,0717(6)	0,3295(6)	0,5843(5)	1	0,0291(13)

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

Tabelle 12.4 Interatomare Abstände in $CoZr_4(PO_4)_6$ [Å].

[Co1O₄]			
Co1-O1	1,995(6)		
Co1-O2	2,089(6)		
Co1-O3	2,163(6)		
Co1-O4	2,169(6)		
[Zr1O₆]		[Zr2O₆]	
Zr1-O9	2,035(5)	Zr2-O10	2,016(5)
Zr1-O7	2,057(5)	Zr2-O11	2,018(5)
Zr1-O12	2,059(6)	Zr2-O2	2,076(5)
Zr1-O8	2,066(5)	Zr2-O4	2,087(5)
Zr1-O5	2,075(6)	Zr2-O1	2,098(5)
Zr1-O6	2,078(5)	Zr2-O3	2,107(5)
[P1O₄]			
P1-O5	1,506(6)	P1-O1	1,542(5)
P1-O6	1,510(6)	P1-O3	1,542(6)
[P2O₄]			
P2-O9	1,508(6)	P2-O11	1,525(6)
P2-O12	1,515(6)	P2-O2	1,541(5)
[P3O₄]			
P3-O7	1,508(6)	P3-O8	1,529(6)
P3-O10	1,519(5)	P3-O4	1,536(6)

Tabelle 12.5 Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter für $NiZr_4(PO_4)_6$ [\AA^2].

Atom	Position	x	y	z	s.o.f	U_{eq} ^{a)}
Ni1	4e	0,7821(2)	0,7977(2)	0,8292(1)	0,5	0,0214(3)
Zr1	4e	0,2488(1)	0,4726(1)	0,6196(1)	1	0,0161(1)
Zr2	4e	0,7481(1)	0,4603(1)	0,8904(1)	1	0,0181(1)
P1	4e	0,6125(2)	0,6001(2)	0,6447(1)	1	0,0169(3)
P2	4e	0,4675(1)	0,2496(2)	0,0062(1)	1	0,0141(2)
P3	4e	0,1017(2)	0,6190(2)	0,8535(1)	1	0,0175(3)
O1	4e	0,6658(5)	0,4895(4)	0,7328(3)	1	0,0206(8)
O2	4e	0,6537(5)	0,6677(6)	0,9281(4)	1	0,0293(7)
O3	4e	0,8266(6)	0,2577(5)	0,8259(4)	1	0,031(1)
O4	4e	0,9300(5)	0,5959(5)	0,8429(4)	1	0,0293(7)
O5	4e	0,3181(6)	0,4489(7)	0,4608(4)	1	0,0369(8)
O6	4e	0,4415(6)	0,6021(7)	0,6407(4)	1	0,0369(8)
O7	4e	0,1828(6)	0,5214(5)	0,7722(4)	1	0,0288(7)
O8	4e	0,3688(6)	0,2847(5)	0,6660(4)	1	0,0288(7)
O9	4e	0,1134(6)	0,6422(5)	0,5681(4)	1	0,0271(10)
O10	4e	0,8494(6)	0,4252(5)	0,0328(4)	1	0,0288(10)
O11	4e	0,5560(5)	0,3629(4)	0,9393(3)	1	0,0220(8)
O12	4e	0,0717(6)	0,3300(5)	0,5846(4)	1	0,0342(11)

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

Tabelle 12.6 Interatomare Abstände in $NiZr_4(PO_4)_6$ [Å].

[NiO₄]			
Ni1-O1	1,933(4)		
Ni1-O2	2,038(5)		
Ni1-O3	2,165(6)		
Ni1-O4	2,225(5)		
[Zr1O₆]		[Zr2O₆]	
Zr1-O9	2,022(4)	Zr2-O10	1,990(5)
Zr1-O7	2,033(5)	Zr2-O11	1,999(4)
Zr1-O12	2,051(5)	Zr2-O2	2,084(5)
Zr1-O8	2,058(4)	Zr2-O1	2,089(4)
Zr1-O6	2,063(6)	Zr2-O4	2,095(4)
Zr1-O5	2,077(5)	Zr2-O3	2,097(4)
[P1O₄]			
P1-O6	1,500(5)	P1-O1	1,541(4)
P1-O5	1,515(5)	P1-O3	1,546(5)
[P2O₄]			
P2-O9	1,501(4)	P2-O11	1,526(4)
P2-O12	1,504(5)	P2-O2	1,538(5)
[P3O₄]			
P3-O7	1,516(5)	P3-O8	1,521(5)
P3-O10	1,519(5)	P3-O4	1,525(5)

12.4 Ergebnisse und Diskussion

12.4.1 Beschreibung der Kristallstrukturen von $MZr_4(PO_4)_6$ ($M = Co, Ni, Zn$)

Die Einkristallstrukturanalysen von $NiZr_4(PO_4)_6$ und $CoZr_4(PO_4)_6$ entsprechen dem aus Pulverdaten abgeleiteten Strukturmodell ($P2_1/n$, $a \approx 8,6 \text{ \AA}$, $b \approx 8,9 \text{ \AA}$, $c \approx 12,4 \text{ \AA}$, $\beta \approx 90,5^\circ$, $Z = 2$). Weiterhin konnte noch das zu diesen Verbindungen isotype $ZnZr_4(PO_4)_6$ dargestellt werden. Die Simulation des Guinierdiagramms für diese Verbindung anhand der Lageparameter von $NiZr_4(PO_4)_6$ zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Diffraktogramm (siehe Anhang B).

Ähnlich zur Anordnung von $[Sc^{III}O_6]$ -Oktaedern und $[W^{VI}O_4]$ -Tetraedern innerhalb der Struktur von $Sc_2(WO_4)_3$ (Abbildung 12.1), wird die Kristallstruktur von $MZr_4(PO_4)_6$ ($M = Co, Ni, Zn$) aus $[ZrO_6]$ -Oktaedern aufgebaut, die über alle sechs Ecken mit $[PO_4]$ -Einheiten zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind. Die $[ZrO_6]$ -Einheiten sind in Form von parallelen Zick-Zack-Ketten angeordnet, die entlang der b -Achse verlaufen und in Ebenen parallel zu $(1\ 0\ 0)$ liegen (Abbildung 12.4). Diese Ketten werden entlang der c -Achse abwechselnd von $[Zr1O_6]$ und $[Zr2O_6]$ gebildet.

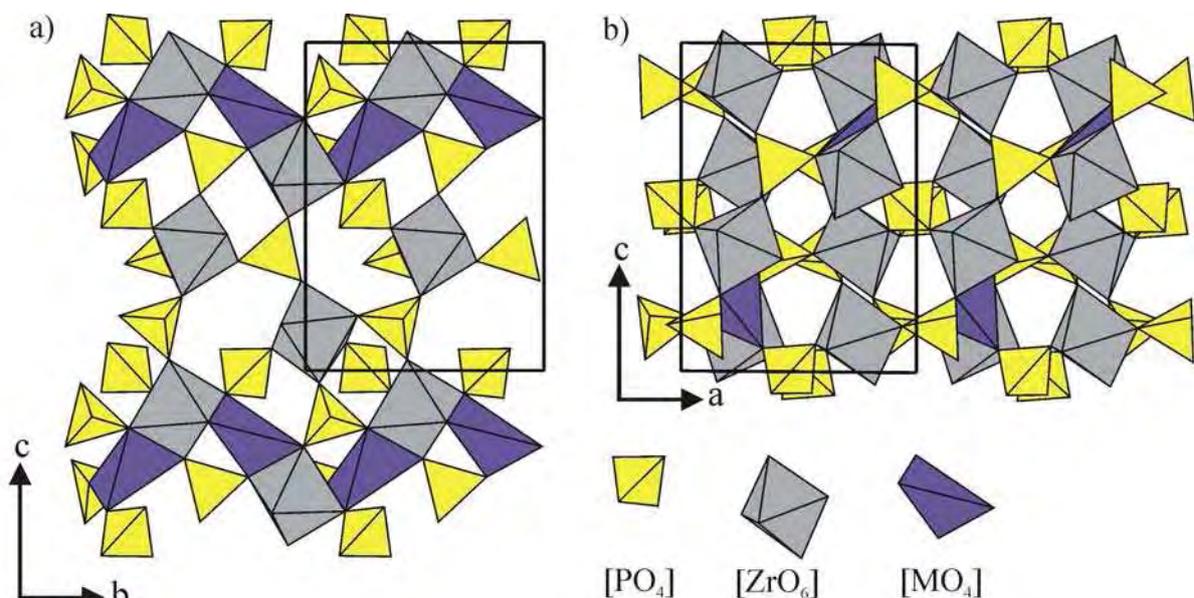


Abbildung 12.4 Kristallstruktur von $MZr_4(PO_4)_6$ ($M = Co, Ni, Zn$). a) Abbildung einer Schicht parallel $(0\ 0\ 1)$ b) Projektion entlang $[0\ 1\ 0]$.

Während die von Zr1 gebildeten Oktaeder ausschließlich über Phosphateinheiten verbrückt sind, ist jedes $[Zr_2O_6]$ -Oktaeder zusätzlich mit zwei $[M^{II}O_4]$ -Einheiten kantenverknüpft. Über diese wird jedes $[Zr_2O_6]$ -Oktaeder zusätzlich mit zwei weiteren Oktaedern der gleichen Kette verbunden. Durch diese Verknüpfung zeigen die $[Zr_2O_6]$ -Oktaeder eine leichte Verzerrung, während die $[Zr_1O_6]$ -Oktaeder annähernd ideal sind. Die $[MO_4]$ -Einheiten zeigen eine sehr ungewöhnliche räumliche Struktur (Abbildungen 12.5 und 12.6). Auffälligerweise werden für Nickel und Cobalt sehr geringe Valenzsummen berechnet (Tabelle 12.7). Dieser Befund spricht dafür, dass durch das vorgeschlagene Strukturmodell trotz guter Gütefaktoren die Koordination um diese Kationen nicht richtig beschrieben wird. Dies wird gestützt durch die Beobachtung, dass das elektronische Absorptionsspektrum von $CoZr_4(PO_4)_6$ auf Basis des Strukturmodells nicht ausreichend gut modelliert werden kann (siehe Abschnitt 12.5.2).

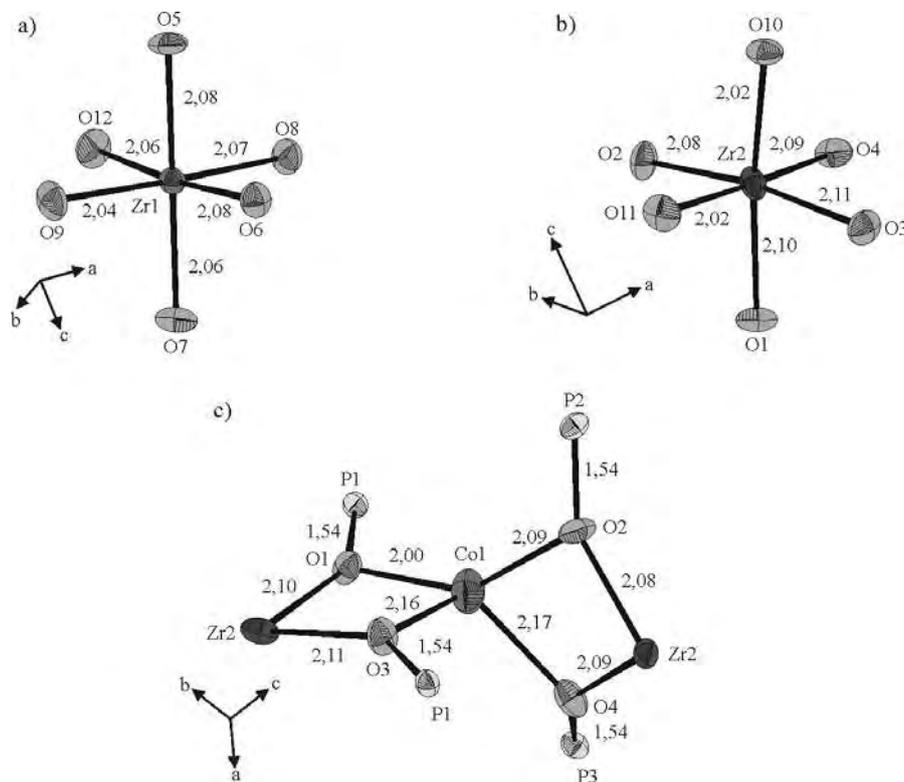


Abbildung 12.5 $CoZr_4(PO_4)_6$. ORTEP-Darstellungen von a) $[Zr_1O_6]$, b) $[Zr_2O_6]$ und c) $[CoO_4]$. Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

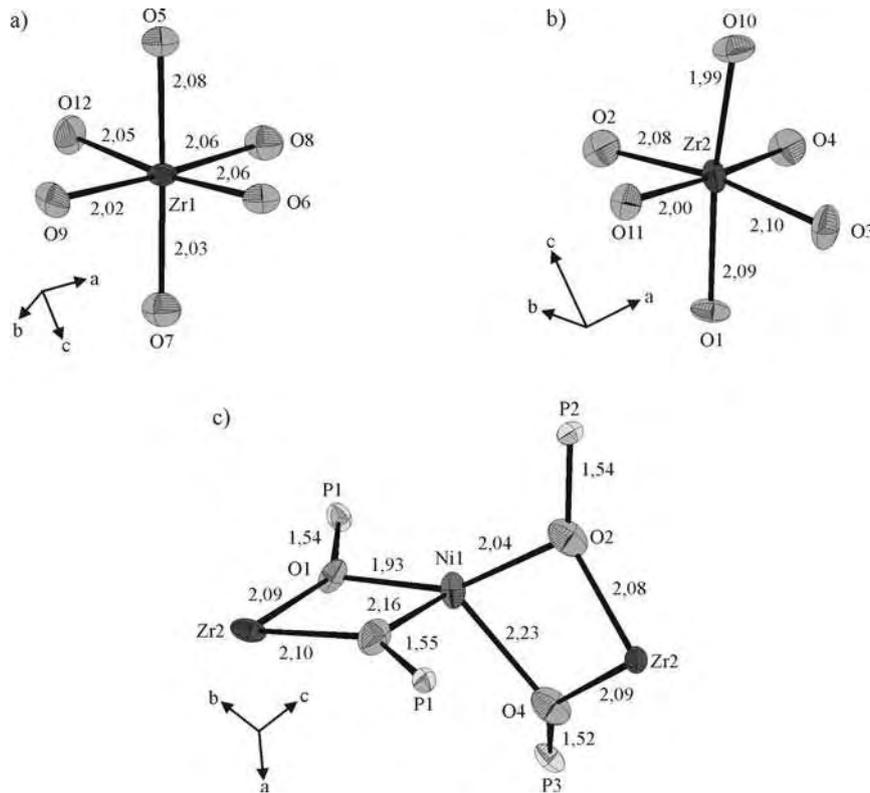


Abbildung 12.6 $NiZr_4(PO_4)_6$. ORTEP-Darstellungen von a) $[Zr1O_6]$, b) $[Zr2O_6]$ und c) $[NiO_4]$. Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 12.7 Valenzsummen für Cobalt, Nickel, Zirkonium und Phosphor innerhalb der Kristallstrukturen von $CoZr_4(PO_4)_6$ und $NiZr_4(PO_4)_6$.

Atom	$V_i^{a)}$	Atom	$V_i^{a)}$
Co	1,339	Ni	1,288
Zr1	4,285	Zr1	4,418
Zr2	4,241	Zr2	4,352
P1	4,960	P1	4,953
P2	4,992	P2	5,061
P2	4,982	P2	5,012

^{a)} $V_i = \sum_j \exp((R_{ij} - d_{ij})/0,37)$; R_{ij} : protokollierter Wert in [117]; d_{ij} : Abstand eines Kation-Anion Paares

Die hohe Pseudosymmetrie innerhalb der Kristallstrukturen von $MZr_4(PO_4)_6$ begünstigt pseudo-meroedrische Zwillingsbildung, was für die Nickelverbindung auch beobachtet wurde. Die Kristallstruktur leitet sich von der orthorhombischen $Sc_2(WO_4)_3$ -Struktur ab, die in der Raumgruppe $Pbna$ (entspricht der beschriebenen Raumgruppe $Pnca$) kristallisiert. Die Elementarzelle der $MZr_4(PO_4)_6$ -Strukturen ($M = Co, Ni, Zn$) liegt mit einem monoklinen Winkel von etwa $90,5^\circ$ sehr nahe an der orthorhombischen Metrik. Die Symmetrie der

Raumgruppe $Pbna$ wird nur durch die M^{2+} -Kationen durchbrochen, was in Abbildung 12.7 veranschaulicht wird.

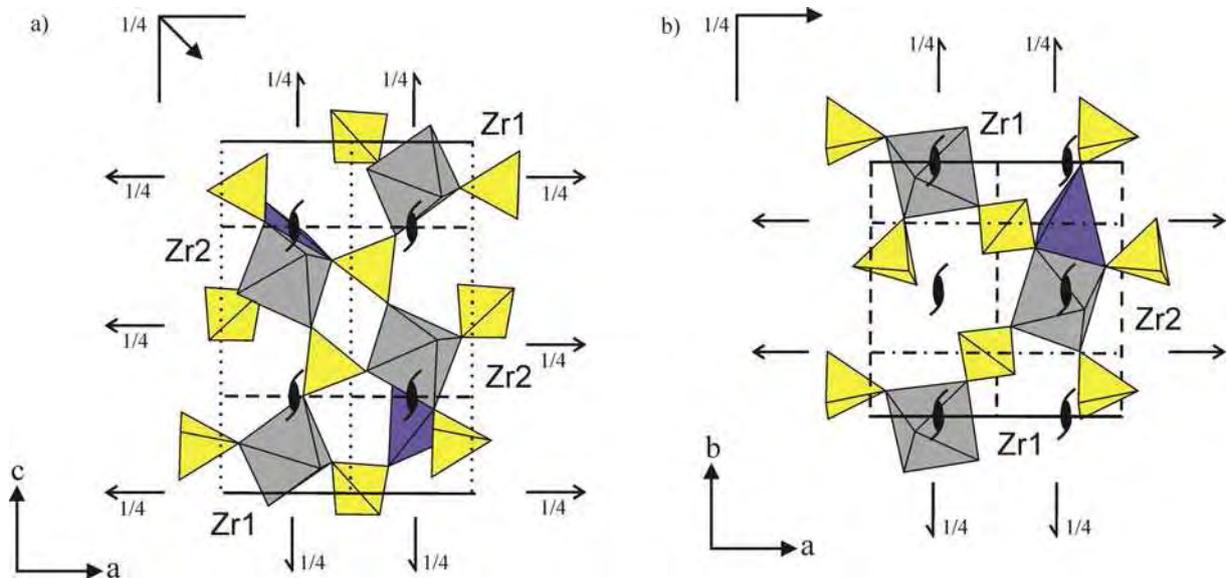


Abbildung 12.7 Kristallstruktur von $MZr_4(PO_4)_6$ ($M = Co, Ni, Zn$) mit eingezeichneten Symmetrieelementen der Raumgruppe $Pbna$ a) Abbildung einer Schicht parallel $(0\ 1\ 0)$ b) Abbildung einer Schicht parallel $(0\ 0\ 1)$.

$Pbna$ gehört zur Laue-Gruppe mmm , während $P2_1/n$ zur Laue-Gruppe $2/m$ gehört. Dementsprechend kommt eine Spiegelebene senkrecht zu a als Zwillingselement für die pseudo-merohedrische Zwillingsbildung in Frage, was für $NiZr_4(PO_4)_6$ tatsächlich beobachtet wurde. Die Zwillingsdomänen werden durch

$$(a, b, c) \cdot \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = (a_{Twin}, b_{Twin}, c_{Twin}) \quad (\text{Gl. 12.4})$$

ineinander überführt.

Durch die 2-zahlige Drehachse parallel zu b wird die Zwillingslebene $(1\ 0\ 0)$ in $(0\ 0\ 1)$ überführt:

$$\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 12.5})$$

Daher lautet ein alternatives Zwillingsgesetz:

$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}) \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} = (\mathbf{a}_{\text{Twin}}, \mathbf{b}_{\text{Twin}}, \mathbf{c}_{\text{Twin}}) \quad (\text{Gl. 12.6})$$

Ebenso lassen sich auch die 2-zähligen Achsen parallel zu a und c als Zwillingselemente formulieren.

Hinweise auf weitere Verzwillingungen oder auf das Vorhandensein einer Überstruktur, die zu einer abweichenden Beschreibung der Koordination um das Metall(II)-Kation führen könnten, wurden nicht gefunden.

12.4.2 UV/vis/NIR-Spektren von $MZr_4(PO_4)_6$ ($M = Co, Ni$)

Die von $NiZr_4(PO_4)_6$ erhaltenen Pulver und Kristalle zeigen eine intensive rote Farbe (Abbildungen 12.2 und 12.3). Einen ähnlichen Farbton weisen Proben des quaternären Phosphats $SrNiP_2O_7$ [165, 67] auf, in dem $[Ni^{II}O_5]$ -Chromophore mit annähernd quadratisch-pyramidaler Koordination (C_{4v} -Symmetrie) enthaltenen sind. In den Spektren von Ni^{2+} -Oxoverbindungen mit O_h -Symmetrie der Chromophore $[Ni^{II}O_6]$ werden drei spinerlaubte Übergänge beobachtet, welche je nach Abweichung von der idealen Oktaedersymmetrie aufgespalten sind (vgl. Abschnitt 7). Diese Übergänge liegen üblicherweise bei $\tilde{\nu}_1 \approx 8000 \text{ cm}^{-1}$ (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$), $\tilde{\nu}_2 \approx 12000 \text{ cm}^{-1}$ (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(\text{F})$) und $\tilde{\nu}_3 \approx 24000 \text{ cm}^{-1}$ (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(\text{P})$) [67,68].

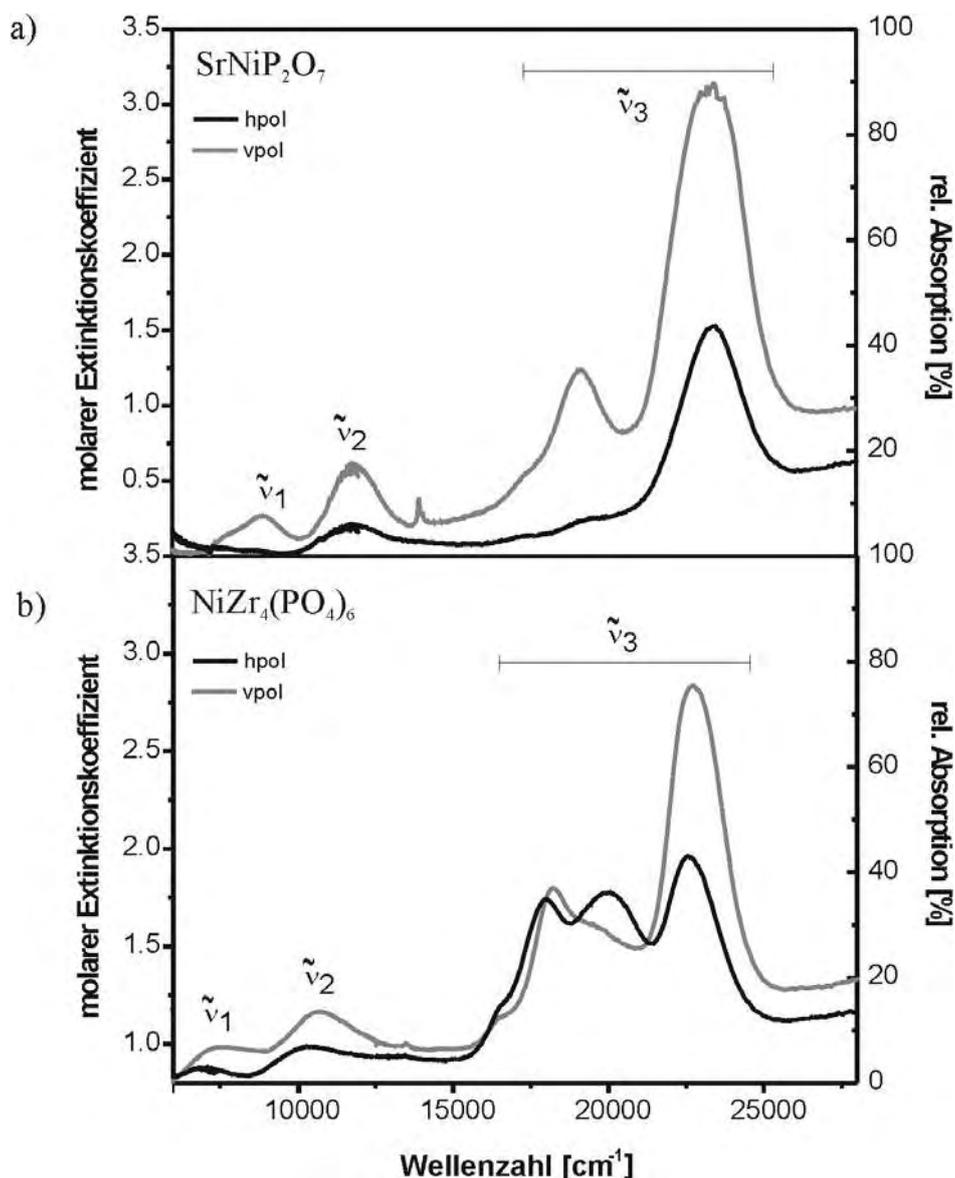


Abbildung 12.8 UV/vis/NIR-Spektren von a) $SrNiP_2O_7$ [165] und b) $NiZr_4(PO_4)_6$.

Im Falle von $SrNiP_2O_7$ werden die 3T -Terme durch die Symmetrierniedrigung von O_h nach C_{4v} in je einen 3E - und einen 3A - bzw. 3B -Term aufgespalten. Neben der Aufspaltung der Terme kommt es durch die verminderte σ -Wechselwirkung durch das Fehlen eines axialen Liganden zu einer geringeren Ligandenfeldaufspaltung. Sowohl Termaufspaltung wie auch die verminderte Ligandenfeldstärke, die durch Verschiebung der beobachteten Übergänge zu niedrigeren Wellenzahlen erkennbar ist, sind im Spektrum von $SrNiP_2O_7$ gut zu erkennen (Abbildung 12.8a [165]). Bemerkenswerterweise zeigt das Spektrum von $NiZr_4(PO_4)_6$ (Abbildung 12.8b) deutliche Ähnlichkeiten mit jenem von $SrNiP_2O_7$, obwohl die $[Ni^{II}O_4]$ -Chromophore von $NiZr_4(PO_4)_6$ zunächst eine verzerrt tetraedrische Koordination nahe legen. Ähnlich zu der Situation bei $SrNiP_2O_7$ kommt es hier durch das Fehlen von zwei Liganden zu einer weiteren Verminderung der Ligandenfeldstärke. In Übereinstimmung damit werden die

Übergänge für $NiZr_4(PO_4)_6$ bei noch geringeren Wellenzahlen als bei $SrNiP_2O_7$ beobachtet. Die 3E -Terme in C_{4v} werden durch weitere Symmetrierniedrigung der $[Ni^{II}O_4]$ -Chromophore in 3A - bzw. 3B -Terme aufgespalten. Auch diese Aufspaltung ist im Spektrum deutlich zu erkennen. Diese Beobachtungen sprechen für ein verzerrt oktaedrisches Ligandenfeld der $[Ni^{II}O_4]$ -Chromophore („*holoedrische Symmetrie des Ligandenfeldes*“ [166]. Werden fiktive Liganden $O3'$ und $O4'$ an den $[Ni^{II}O_6]$ -Chromophor ergänzt, entsteht ein verzerrt oktaedrischer $[Ni^{II}O_6]$ -Chromophor, der die Symmetrie des Ligandenfeldes wiedergibt (Abbildung 12.9).

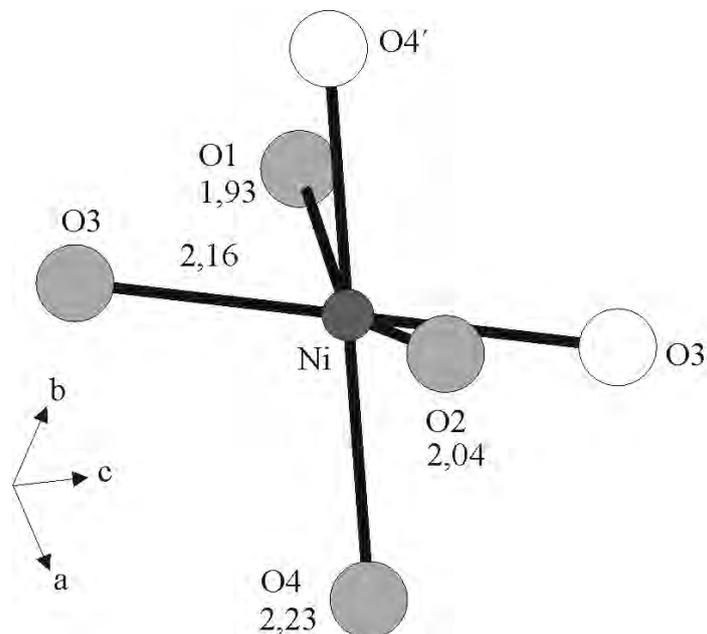


Abbildung 12.9 Holoedrische Symmetrie des Ligandenfeldes der $[Ni^{II}O_4]$ -Chromophore. Bei $O3'$ und $O4'$ handelt es sich um fiktive Liganden.

Auch in den Spektren von Cobalt(II)-oxoverbindungen, die $[Co^{II}O_6]$ -Chromophore mit O_h -Symmetrie enthalten, werden drei spinerlaubte Übergänge beobachtet (z.B.: $CoTi_2O_2(PO_4)_2$ vgl. Abschnitt 7, $Co_3(PO_4)_2$, $Co_2P_4O_{12}$ [69]). Diese Übergänge liegen üblicherweise bei $\tilde{\nu}_1 \approx 8000 \text{ cm}^{-1}$ (${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$), $\tilde{\nu}_2 \approx 15000 \text{ cm}^{-1}$ (${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$) und $\tilde{\nu}_3 \approx 20000 \text{ cm}^{-1}$ (${}^4T_{1g} \rightarrow {}^3A_{1g}(P)$).

Dagegen weisen die Spektren von Co^{2+} -Oxoverbindungen mit tetraedrischen $[Co^{II}O_4]$ -Chromophoren in der UV/vis/NIR-Region typischerweise zwei breite Absorptionsbanden auf, wie zum Beispiel im Spektrum von $CoAl_2O_4$ (Abbildung 12.10a) Diese sind den Übergängen $\tilde{\nu}_1$ (${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$) und $\tilde{\nu}_2$ (${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$) zuzuordnen. Der erste mögliche Übergang ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2(F)$ liegt im Infrarot-Bereich und wird somit nicht beobachtet. Aufgrund der verminderten Ligandenfeldstärke gegenüber oktaedrischen $[Co^{II}O_6]$ -Chromophoren werden diese

Übergänge bei geringeren Wellenzahlen beobachtet als Übergänge innerhalb der oktaedrischen Chromophore.

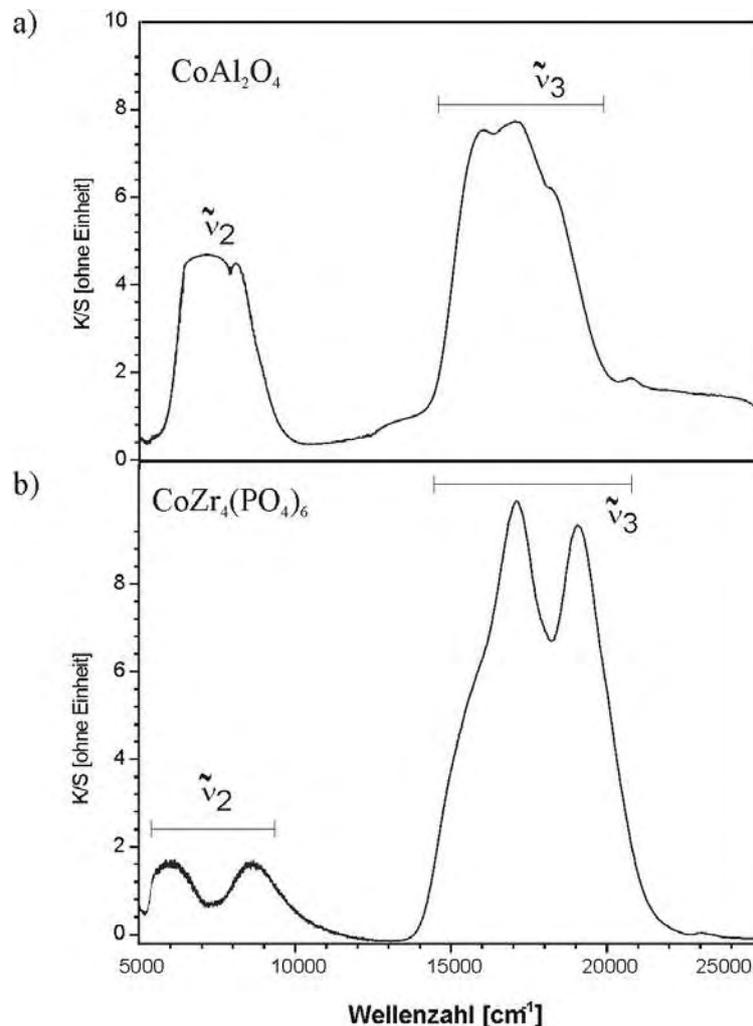


Abbildung 12.10 UV/vis/NIR-Spektren von a) $CoAl_2O_4$ und b) $CoZr_4(PO_4)_6$.

Interessanterweise zeigt das Spektrum von $CoZr_4(PO_4)_6$ (Abbildung 12.10b) deutliche Ähnlichkeiten zu jenem von $CoAl_2O_4$ auf. Für $\tilde{\nu}_2$ wird eine enorme Aufspaltung beobachtet, die sich durch Symmetrierniedrigung ausgehend von T_d (Punktgruppe der $[Co^{II}O_4]$ -Tetraeder in $CoAl_2O_4$) erklären lässt. Die UV/vis-Spektren legen hier im Gegensatz zu den beschriebenen $[Ni^{II}O_4]$ -Chromophoren im $NiZr_4(PO_4)_6$ eine verzerrt tetraedrische Koordination für Co^{2+} nahe.

13 Zusammenfassung

In Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen zur Synthese, Kristallchemie und Farbigkeit von polynären Phosphaten, Oxidphosphaten und Silicophosphaten des Titans durchgeführt. Polynäre Zirkonium-phosphate der allgemeinen Zusammensetzung $MZr_4(PO_4)_6$ ($M = Co, Ni, Zn$) stellen einen weiteren Aspekt der Arbeit dar.

Von den bereits bekannten, aber bislang nur aus Pulverdaten strukturell untersuchten Oxidphosphaten $M^{II}Ti_2O_2(PO_4)_2$ ($M = Fe, Co, Ni$) wurden in chemischen Transportexperimenten Kristalle mit ausreichender Qualität für Einkristallstrukturanalysen erhalten ($NiTi_2O_2(PO_4)_2$: grüne Kristalle, TM: 100 mg $PtCl_2$ + 5 mg TiP , 1020 °C → 920 °C; $CoTi_2O_2(PO_4)_2$: rot-violette Kristalle, TM: 105 mg $PtCl_2$, 1040 °C → 940 °C; $FeTi_2O_2(PO_4)_2$: rote Kristalle, TM: 100 mg $PtCl_2$ + 2,5 mg TiP , 1000 °C → 900 °C). Durch Zugabe eines Überschusses an TiO_2 konnte die Abscheidung von Nebenphasen ($CoTi_4(PO_4)_6$ und $\alpha-Co_2P_2O_7$ bzw. $FeTi_4(PO_4)_6$ und $Fe_2P_2O_7$) verhindert werden. Die Einkristallstrukturverfeinerungen der Oxidphosphate $M^{II}Ti_2O_2(PO_4)_2$ ($M = Fe, Co, Ni$) in der Raumgruppe $P2_1/c$ ($a \approx 7,3 \text{ \AA}$, $b \approx 7,3 \text{ \AA}$, $c \approx 7,4 \text{ \AA}$, $\beta \approx 120^\circ$, $Z = 2$) belegten eine enge kristallchemische Verwandtschaft zu tetragonalem $\beta-Fe_2OPO_4$, dem Aristotypen der Lazulit/Lipscombit-Strukturfamilie (Abbildung 13a). Die Kristallstrukturen dieser Familie enthalten Ketten aus flächenverknüpften Oktaedern, von denen bei den Oxidphosphaten $M^{II}Ti_2O_2(PO_4)_2$ $^{3/4}$ mit Kationen besetzt werden, die übrigen Oktaederlücken bleiben leer. Hierdurch entstehen Trimere $[M^{II}Ti_2O_{12}]$, die durch Leerstellen getrennt sind (Abbildung 13b). Die Besetzung der Oktaederlücken ist in unterschiedlichem Maße fehlgeordnet. Durch Gruppe-Untergruppe-Beziehungen konnte auch der symmetrische Zusammenhang der Kristallstrukturen dieser polynären Titan-oxidphosphate zur Struktur des Aristotypen verdeutlicht werden. Zudem konnte gezeigt werden, dass die beobachteten pseudo-meroedrischen Verzwilligungen das Resultat dieser Symmetrieverwandtschaft sind. Die dazugehörigen Zwillingsgesetze wurden abgeleitet.

Die aus den Chromophoren $[M^{II}Ti_2O_{12}]$ resultierenden UV/vis-Spektren weisen eine Reihe von Besonderheiten auf. Dazu gehören:

- eine große Aufspaltung einzelner Absorptionsbanden, was auf ein niedersymmetrisches Ligandenfeld hinweist.
- ein niedriges nephelauxetisches Verhältnis β .

Berechnungen im Rahmen des *Angular Overlap Model* können an diese Beobachtungen angepasst werden. Dabei sind starke angulare Verzerrungen und sogenannte *second sphere ligand field effects* zu berücksichtigen (keine π -Wechselwirkungen zwischen M^{2+} und O^{2-} ; schwache, direkte Wechselwirkungen zwischen M^{2+} und Ti^{4+}).

Die Kristallstrukturen der zu Beginn der Arbeiten zwar bekannten aber strukturell nicht ausreichend charakterisierten Oxidphosphate $Cr^{III}Ti^{IV}_{27}O_{24}(PO_4)_{24}$ und $Ti^{III}Ti^{IV}_3O_3(PO_4)_3$ sowie der neuen Verbindung $Fe^{III}Ti^{IV}_{27}O_{24}(PO_4)_{24}$ konnten anhand von Einkristalldaten verfeinert werden. Auch für diese Oxidphosphate konnte anhand von Gruppe-Untergruppe-Beziehungen die Verwandtschaft zur Lazulit/Lipscombit Strukturfamilie gezeigt werden. Für $Ti^{III}Ti^{IV}_3O_3(PO_4)_3$ wurde eine geordnete Struktur gefunden, in der $\frac{2}{3}$ der Oktaederlücken besetzt sind („ $\square_2Ti^{III}Ti^{IV}_3O_3(PO_4)_3$ “). Innerhalb der Ketten aus flächenverknüpften Oktaedern ist die Besetzungsabfolge $[\square Ti^{3+/4+} Ti^{4+} \square]$, wodurch es zur Ausbildung von Doppeloktaedern $[Ti_2O_9]$ kommt (Abbildung 13.c). In diesen sind die einzelnen $[TiO_6]$ -Oktaeder auf Grund der elektrostatischen Abstoßung zwischen benachbarten Titanionen trigonal verzerrt (angulare „*out-of-center*“-Verzerrung). Während im isotypen $V^{III}V^{IV}_3O_3(PO_4)_3$ die Besetzung der Oktaederlücken mit Vanadium(III) oder Vanadium(IV) deutlich zuzuordnen ist, wird in $Ti^{III}Ti^{IV}_3O_3(PO_4)_3$ eine Mischbesetzung der Lagen mit Ti^{3+}/Ti^{4+} beobachtet.

Für $Cr^{III}Ti^{IV}_{27}O_{24}(PO_4)_{24}$ und $Fe^{III}Ti^{IV}_{27}O_{24}(PO_4)_{24}$ wurden stark fehlgeordnete Kristallstrukturen gefunden. Während der Strukturverfeinerungen wurden drei Sorten von Fehlordnungen diagnostiziert. Innerhalb der Kristallstrukturen der Phasen bleiben 17/48 der Oktaederlücken unbesetzt („ $\square_{17}M^{III}Ti^{4+}_{27}O_{24}(PO_4)_{24}$ “, $M = Cr, Fe$). Bemerkenswerterweise werden alle möglichen Oktaederpositionen zumindest teilweise besetzt. Tatsächlich ist die Position $M2$ zu etwa 70 % besetzt, während die Position $M3$ zu etwa 30 % besetzt ist. Die Position $M1$ ist darüber hinaus eine Mischposition von M^{3+} , Ti^{4+} und Leerstellen. Mögliche Besetzungsabfolgen innerhalb einer Kette sind $[M1 Ti3 \square]$, $[\square Ti2 M1]$, $[\square Ti3 \square]$ und $[\square Ti2 \square]$. Durch die beschriebene Fehlordnung der Metallkationen wird in der unmittelbaren Nachbarschaft eine Relaxation des Gitters verursacht. Aufgrund der elektrostatischen Abstoßung zwischen den Kationen werden die Lagen $Ti2$ und $Ti3$ in je 2 unabhängige $Ti2A$ und $Ti2B$ beziehungsweise $Ti3A$ und $Ti3B$ aufgespalten. Die spezielle Bindungssituation innerhalb der Doppeloktaeder $[M^{III}Ti^{IV}O_9]$ ist ähnlich wie bei den Oxidphosphaten $MTi_2O_2(PO_4)_2$ verantwortlich für die spektralen Besonderheiten, die im Falle von $Cr^{III}Ti^{IV}_{27}O_{24}(PO_4)_{24}$ beobachtet wurden. Der Einfluss des stark elektronenziehenden Ti^{4+} in der zweiten Koordinationssphäre des Cr^{3+} auf die elektronischen Übergänge wurde im

Rahmen der *Angular Overlap Modellierung* aufgezeigt. Basierend auf Gruppe-Untergruppe-Beziehungen wurde für die Lazulit/Lipscombit Strukturfamilie eine kristallchemische Systematisierung abgeleitet, in der alle bekannten Mitglieder dieser Familie berücksichtigt werden. Diese Systematisierung macht es möglich, bei neuen Vertretern dieser Strukturfamilie auftretende Zwillingsbildung zu erkennen und die Zwillingsgesetze abzuleiten.

Erstmalig erfolgten Einkristallstrukturanalysen an polynären Titan-phosphaten $M^{II}Ti_4(PO_4)_6$ ($M = Co, Fe$) und $Mn_{1,65}Ti_4(PO_4)_6$ der **NASICON-Strukturfamilie**. Orangefarbene Kristalle von $FeTi_4(PO_4)_6$ wurden in chemischen Transportexperimenten erhalten (TM: 100 mg $PtCl_2$ + 3 mg TiP, 1000 \rightarrow 900 $^{\circ}C$). Die Abscheidung schwarzer Kristalle von $Mn_{1,65}Ti_4(PO_4)_6$ erfolgte unter Zusatz von 100 mg Iod und 10 mg rotem Phosphor (1000 \rightarrow 900 $^{\circ}C$).

Durch die Strukturanalyse konnte für $FeTi_4(PO_4)_6$ die Ausbildung einer Überstruktur sowie eine im Vergleich zum Aristotypen, $NaZr_2(PO_4)_3$, erniedrigte Symmetrie nachgewiesen werden ($R32$, $Z = 6$, $a = 8,5164(8)$ Å, $c = 41,853(6)$ Å). Im Gegensatz zu vorangegangenen Verfeinerungen aus Pulverdaten wurden auch kristallchemisch plausible Abstände $2,18$ Å $\leq d(Fe-O) \leq 2,20$ Å erhalten. Auch in der Einkristallstrukturanalyse von $Mn_{1,65}Ti_4(PO_4)_6$ ($R\bar{3}$, $Z = 3$, $a = 8,5575(17)$ Å und $c = 20,898(5)$ Å) wurden kristallchemisch sinnvolle Abstände $2,24$ Å $\leq d(Mn-O) \leq 2,26$ Å erhalten. Durch eine partielle Reduktion von Titan(IV) zu Titan(III) kommt es hier zu einem zusätzlichen Einbau von Mangan, was eine Besetzung von weiteren Oktaederlücken erzwingt. **Auf Basis von Gruppe-Untergruppe-Beziehungen wurde eine neue kristallchemische Betrachtungsweise des NASICON-Strukturtyps entwickelt.** Dieser lässt sich von der NiAs-Struktur ableiten und kann so als hexagonal-dichteste Packung von Phosphatgruppen beschrieben werden, in denen die Kationen Oktaederlücken $[\square(PO_4)_6]$ besetzen. Diese Betrachtungsweise ließ sich auch auf die verschiedenen Vertreter der **Silicophosphate** $M^{III}_4[Si_2O(PO_4)_6]$, $M^{IV}_3[Si_2O(PO_4)_6]$, $M^{III}[Si_2O(PO_4)_{6/2}]$ übertragen, in denen die durch Phosphateinheiten gebildeten Oktaederlücken zum Teil durch $[Si_2O]$ -Gruppen besetzt werden. Durch diese neuartige kristallchemische Betrachtung der Strukturen ist es möglich, die häufig beschriebene Zwillingsbildung bei den Vertretern der Silicophosphate zu verstehen. Sie lässt darüber hinaus Rückschlüsse auf möglicherweise auftretende Zwillingsgesetze zu. Die mit der großen Neigung zur Zwillingsbildung verbundenen Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Raumgruppe, die in einigen Arbeiten zu fehlerhaften Einkristallstrukturverfeinerungen führten, werden ebenfalls erklärt. In diesem Zusammenhang erfolgte eine erneute Einkristallstrukturanalyse von $Ti^{III}_4[Si_2O(PO_4)_6]$ anhand

von Flächendetektordaten, durch die der Zusammenhang zwischen Raumgruppe, Zwillingsbildung und fehlerhafter Raumgruppenwahl demonstriert werden konnte. Im Weiteren konnte der komplette Symmetriestammbaum für NiAs, den Strukturen der erwähnten Silicophosphate und den Vertretern der NASICON Strukturfamilie aufgestellt werden. Dieser verdeutlicht die enge Verwandtschaft zwischen diesen Strukturen. Basierend auf dieser Erkenntnis war es möglich, Verbindungen des neuen Strukturtyps $M^{\text{III}}_2\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ ($M = \text{Ti, V, Cr, Fe, In}$), der eine Hybride aus den Strukturen des NASICON- und $M^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ - Strukturtyps darstellt (Abbildung 13.d), zu synthetisieren ($R\bar{3}$, $Z = 3$, $a \approx 8,4 \text{ \AA}$, $c \approx 44,0 \text{ \AA}$). Die Verbindungen $M^{\text{III}}_2\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ ($M = \text{Ti, In}$) konnten in einkristalliner Form in chemischen Transportexperimenten erhalten werden.

In Festkörperreaktionen ($T = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$) konnten das vor Beginn der Arbeit bereits beschriebene Nickel(II)-zirkonium(IV)-phosphat $\text{NiZr}_4(\text{PO}_4)_6$ sowie die neuen, dazu isotypen Verbindungen $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ und $\text{ZnZr}_4(\text{PO}_4)_6$ synthetisiert werden. Die Kristallstruktur des Nickel(II)-tetrazirkonium(IV)-hexakis(orthophosphats) war zuvor nur aus Pulverdaten verfeinert worden. $\text{NiZr}_4(\text{PO}_4)_6$ und $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ wurden in chemischen Transportexperimenten kristallisiert ($\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$: violette Kristalle, TM: 100 mg $\text{PtCl}_2 + 5 \text{ mg TiP}$, $1100 \rightarrow 1000 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{NiZr}_4(\text{PO}_4)_6$: rote Kristalle, TM: 100 mg PtCl_2 , $1100 \rightarrow 1000 \text{ }^\circ\text{C}$). Die Einkristallstrukturanalyse beider Verbindungen belegte eine enge Verwandtschaft zur orthorhombischen $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ -Struktur. Die polynären Zirkoniumphosphate kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ ($Z = 2$, $a \approx 8,6 \text{ \AA}$, $b \approx 8,9 \text{ \AA}$, $c \approx 12,4 \text{ \AA}$, $\beta \approx 90,5^\circ$). Die hohe Pseudosymmetrie in der Struktur, die schon durch den monoklinen Winkel angedeutet wird, begünstigt die pseudo-meroedrische Zwillingsbildung, die im Falle der Nickelverbindung auch beobachtet wurde. Die Kristallstruktur wird aus isolierten $[\text{ZrO}_6]$ -Oktaedern aufgebaut, die über alle Ecken mit Phosphatgruppen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind. Die $[\text{ZrO}_6]$ -Einheiten sind in Form von parallel verlaufenden Zick-Zack Ketten angeordnet. In jeder zweiten Kette sind zwischen zwei Oktaedern zusätzlich $[\text{M}^{\text{II}}\text{O}_4]$ -Gruppen eingebaut, die mit den Oktaedern kantenverknüpft sind. Diese $[\text{M}^{\text{II}}\text{O}_4]$ -Gruppen zeigen eine starke Abweichung von der idealen Tetraedersymmetrie. Diese ungewöhnliche Koordination ist verantwortlich für die außergewöhnlichen Farben, die für $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ (tief-violett) und $\text{NiZr}_4(\text{PO}_4)_6$ (rot) beobachtet wurden.

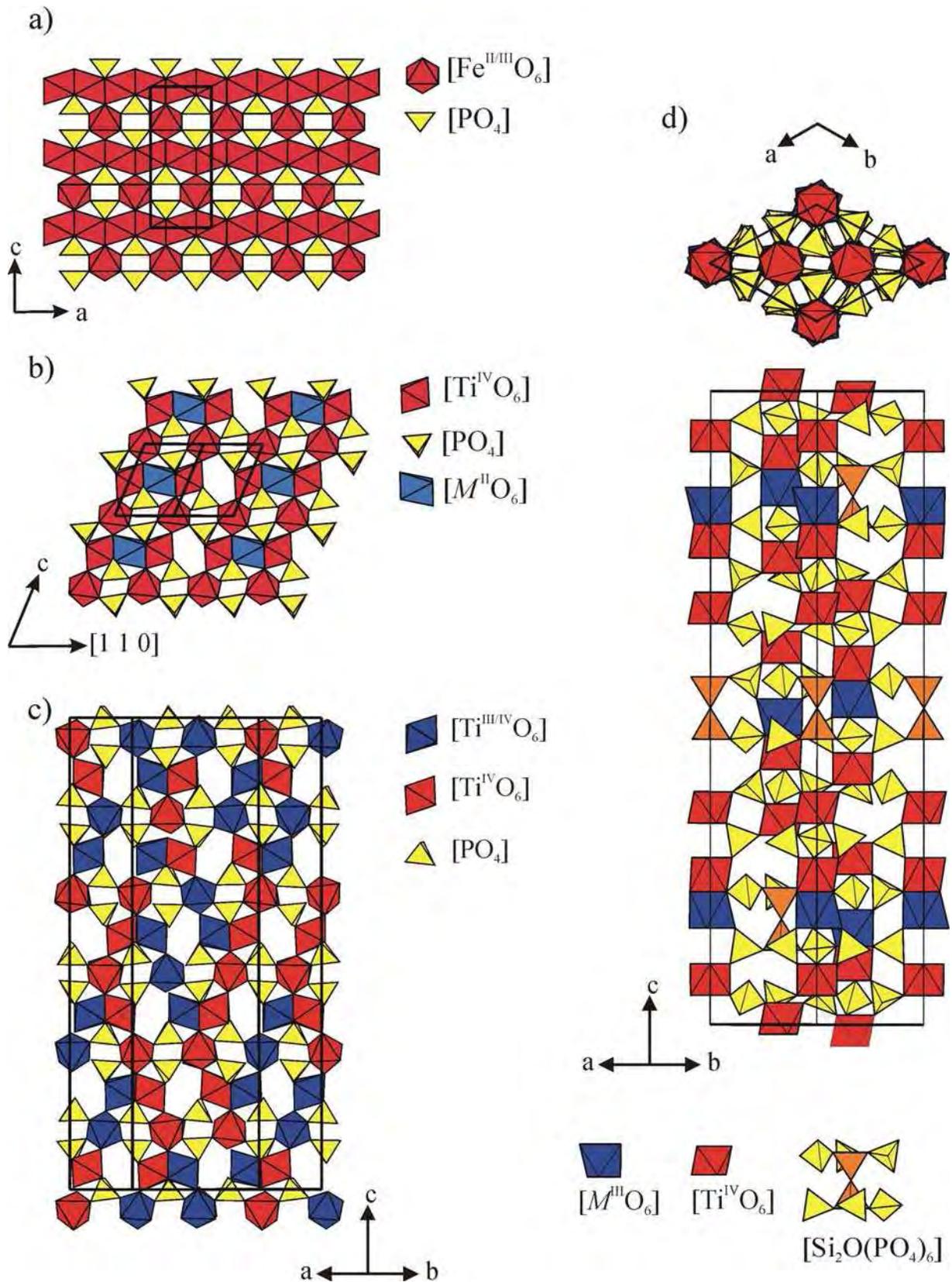


Abbildung 13 Kristallstrukturen von $\beta\text{-Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ (a), $M^{\text{II}}\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ ($M = \text{Fe, Co, Ni}$) (b), $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ (c), $M^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ ($M = \text{Ti, V, Cr, Fe, In}$) (d).

14 Anhang A – Anisotrope Auslenkungsparameter

Tabelle A.1 Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{FeTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ [\AA^2].

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Fe1	0,00871(18)	0,00704(17)	0,00916(18)	0,00028(13)	0,00525(15)	-0,0005(1)
Fe2	0,00871(18)	0,00704(17)	0,00916(18)	0,00028(13)	0,00525(15)	-0,0005(1)
Ti1	0,00592(14)	0,00632(15)	0,00631(14)	0,00016(10)	0,00291(11)	-0,0002(1)
Ti2	0,00592(14)	0,00632(15)	0,00631(14)	0,00016(10)	0,00291(11)	-0,0002(1)
P	0,0054(2)	0,0051(2)	0,0059(2)	0,00010(15)	0,00272(17)	0,00005(15)
O1	0,0117(7)	0,0114(7)	0,0080(6)	0,0003(5)	0,0052(5)	0,0006(5)
O2	0,0127(7)	0,0081(6)	0,0111(6)	0,0008(5)	0,0082(6)	0,0023(5)
O3	0,0065(6)	0,0108(7)	0,0134(7)	-0,0029(5)	0,0035(5)	-0,0022(5)
O4	0,0167(7)	0,0088(6)	0,0115(7)	-0,0003(6)	0,0094(6)	-0,0020(5)
O5	0,0057(6)	0,0083(6)	0,0127(7)	-0,0018(5)	0,0037(5)	-0,0029(5)

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

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Co1	0,0077(3)	0,0063(3)	0,0083(3)	0,0003(2)	0,0049(2)	-0,0006(2)
Co2	0,0077(3)	0,0063(3)	0,0083(3)	0,0003(2)	0,0049(2)	-0,0006(2)
Ti1	0,0052(3)	0,0053(3)	0,0056(3)	0,0003(2)	0,0025(2)	-0,0001(2)
Ti2	0,0052(3)	0,0053(3)	0,0056(3)	0,0003(2)	0,0025(2)	-0,0001(2)
P	0,0047(4)	0,0036(3)	0,0047(3)	0,0001(3)	0,0022(3)	0,0000(3)
O1	0,0095(11)	0,0094(11)	0,0068(10)	0,0007(9)	0,0035(9)	0,0013(9)
O2	0,0105(11)	0,0078(10)	0,0115(11)	0,0012(9)	0,0075(9)	0,0020(9)
O3	0,0057(11)	0,0111(11)	0,0123(11)	-0,0025(9)	0,0031(9)	-0,0014(9)
O4	0,0161(12)	0,0073(11)	0,0125(11)	-0,0002(9)	0,0098(10)	0,0012(9)
O5	0,0064(11)	0,0077(11)	0,0116(11)	-0,0019(9)	0,0042(9)	-0,0026(9)

Tabelle A.3 Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{NiTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ [\AA^2].

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ni1	0,0082(5)	0,0067(5)	0,0076(5)	0,0001(4)	0,0057(4)	-0,0012(4)
Ni2	0,0082(5)	0,0067(5)	0,0076(5)	0,0001(4)	0,0057(4)	-0,0012(4)
Ti1	0,0050(5)	0,0068(5)	0,0062(4)	-0,0005(4)	0,0020(4)	-0,0004(4)
Ti2	0,0050(5)	0,0068(5)	0,0062(4)	-0,0005(4)	0,0020(4)	-0,0004(4)
P	0,0064(7)	0,0031(5)	0,0034(5)	-0,0001(5)	0,0028(6)	-0,0002(4)
O1	0,018(2)	0,009(2)	0,0055(16)	0,0011(16)	0,0048(18)	0,0026(16)
O2	0,0091(18)	0,0137(19)	0,0095(17)	0,0036(18)	0,0050(15)	0,0047(16)
O3	0,0077(19)	0,014(2)	0,018(2)	-0,0032(17)	0,0072(17)	-0,0061(18)
O4	0,023(3)	0,013(2)	0,0115(18)	-0,001(2)	0,0117(18)	-0,0030(17)
O5	0,012(2)	0,012(2)	0,019(2)	-0,0064(18)	0,0080(19)	-0,0075(18)

Tabelle A.4 Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ [\AA^2].

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ti1	0,0078(2)	0,00781(17)	0,00853(19)	-0,00060(15)	0,00011(16)	0,0001(1)
Ti2	0,0076(2)	0,00939(18)	0,01403(18)	-0,00159(16)	0,00239(17)	-0,0025(1)
Ti3	0,0078(2)	0,00918(18)	0,01387(19)	-0,00087(17)	0,00209(16)	-0,0025(1)
Ti4	0,0084(2)	0,00918(18)	0,01525(19)	0,00193(16)	-0,00367(17)	-0,0028(1)
Ti5	0,0076(2)	0,00781(18)	0,00934(17)	0,00055(14)	-0,00034(15)	-0,0007(1)
Ti6	0,0069(2)	0,00774(17)	0,00837(16)	-0,00023(16)	0,00008(14)	-0,0002(1)
P1	0,0075(5)	0,0075(4)	0,0084(4)	0	0	0,0002(3)
P2	0,0067(4)	0,0063(3)	0,0078(2)	0,0001(2)	-0,0002(2)	0,0002(2)
P3	0,0070(4)	0,0076(3)	0,0086(3)	-0,0002(3)	0,00048(19)	0,0003(2)
P4	0,0064(4)	0,0078(3)	0,0088(3)	0,0003(2)	-0,0002(2)	0,0001(2)
P5	0,0062(3)	0,0083(3)	0,0081(3)	-0,00006(19)	0,0001(2)	-0,0003(2)
O1	0,0157(10)	0,0122(8)	0,0153(9)	0,0011(8)	0,0019(8)	-0,0043(6)
O2	0,0177(11)	0,0129(8)	0,0161(9)	-0,0007(8)	-0,0058(8)	-0,0031(6)
O3	0,0122(9)	0,0137(8)	0,0179(9)	-0,0008(7)	-0,0060(8)	-0,0026(6)
O4	0,0105(9)	0,0143(8)	0,0168(8)	0,0016(7)	0,0064(7)	-0,0022(6)
O5	0,0066(9)	0,0125(8)	0,0131(7)	-0,0012(7)	-0,0028(7)	-0,0015(6)
O6	0,0160(11)	0,0165(9)	0,0188(9)	-0,0026(8)	-0,0030(8)	-0,0070(7)
O7	0,0114(9)	0,0140(8)	0,0178(9)	0,0002(8)	0,0037(7)	-0,0013(7)
O8	0,0103(10)	0,0185(9)	0,0140(8)	0,0001(8)	0,0031(7)	-0,0053(7)
O9	0,0085(9)	0,0093(7)	0,0122(8)	-0,0008(7)	-0,0016(7)	-0,0017(6)
O10	0,0154(10)	0,0106(8)	0,0147(8)	0,0003(7)	0,0036(8)	-0,0019(6)
O11	0,0147(11)	0,0118(8)	0,0164(9)	-0,0020(7)	-0,0016(7)	-0,0039(6)
O12	0,0111(1)	0,0118(8)	0,0120(8)	-0,0008(7)	-0,0020(7)	-0,0030(6)
O13	0,0117(10)	0,0177(9)	0,0176(9)	0,0000(8)	0,0035(7)	-0,0049(7)
O14	0,0086(9)	0,0098(7)	0,0132(7)	0,0003(7)	0,0017(7)	-0,0023(6)
O15	0,0093(9)	0,0096(8)	0,0148(8)	0,0012(7)	0,0027(8)	-0,0031(6)
O16	0,0101(9)	0,0102(7)	0,0139(8)	-0,0005(7)	0,0014(7)	-0,0012(6)
O17	0,0109(10)	0,0093(7)	0,0132(8)	-0,0002(7)	0,0021(7)	-0,0028(6)
O18	0,0114(10)	0,0179(9)	0,0173(9)	0,0010(8)	-0,0032(8)	-0,0071(7)
O19	0,0138(13)	0,0165(13)	0,0122(12)	0	0	0,0015(9)
O20	0,0133(10)	0,0135(7)	0,0092(8)	-0,0005(8)	0,0001(7)	0,0021(6)
O21	0,0108(10)	0,0194(10)	0,0106(9)	-0,0019(7)	-0,0023(7)	0,0000(7)
O22	0,0134(10)	0,0148(9)	0,0094(8)	-0,0009(7)	0,0026(7)	-0,0017(6)
O23	0,0109(9)	0,0114(7)	0,0099(7)	-0,0009(7)	0,0002(7)	-0,0005(6)

Tabelle A.5 Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ [\AA^2].

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
P1	0,0116(8)	0,0092(6)	0,0090(6)	0,0018(3)	-0,0022(7)	-0,0022(9)
P2	0,0079(13)	0,0063(9)	0,0086(10)	0	0	-0,0009(10)
O1	0,016(3)	0,029(2)	0,009(2)	0,004(2)	0,004(2)	0,0095(17)
O2	0,035(4)	0,016(2)	0,030(3)	-0,003(2)	0,017(3)	0,008(2)
O3	0,032(4)	0,022(3)	0,020(3)	-0,003(3)	0,006(3)	0,0057(18)
O4	0,006(3)	0,030(3)	0,025(3)	0,002(2)	0,002(2)	0,006(2)
O5	0,035(4)	0,012(2)	0,016(3)	-0,016(2)	0,008(3)	-0,0024(16)
O6	0,032(4)	0,018(2)	0,027(3)	-0,011(2)	0,024(3)	-0,006(2)
O7	0,013(4)	0,038(4)	0,021(3)	0	0	-0,022(3)
O8	0,035(3)	0,039(3)	0,018(2)	0,0152(18)	0,001(2)	-0,006(3)

Tabelle A.6 Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{Cr}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ [\AA^2].

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
P1	0,0100(5)	0,0090(4)	0,0111(4)	0,0020(2)	-0,0014(5)	-0,0013(6)
P2	0,0092(8)	0,0077(7)	0,0124(7)	0,00000	0	0,0001(6)
O1	0,0107(19)	0,0289(16)	0,0205(16)	0,0057(14)	0,0067(14)	0,0077(12)
O2	0,034(3)	0,0120(14)	0,042(2)	0,0019(17)	0,021(2)	0,0075(13)
O3	0,023(2)	0,0181(14)	0,0284(18)	-0,0040(15)	0,0141(19)	0,0040(13)
O4	0,0102(19)	0,0305(16)	0,0230(17)	0,0003(15)	0,0039(16)	0,0113(13)
O5	0,036(3)	0,0089(12)	0,0141(14)	-0,0136(14)	0,0039(16)	-0,0009(10)
O6	0,039(3)	0,0110(13)	0,032(2)	-0,0109(15)	0,023(2)	-0,0032(13)
O7	0,006(2)	0,027(3)	0,029(3)	0	0	-0,018(2)
O8	0,030(2)	0,0369(17)	0,0178(14)	0,0130(13)	-0,0022(16)	-0,008(2)

Tabelle A.7 Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{Mn}_{1,65}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$ [\AA^2].

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Mn1	0,0161(3)	0,0161(3)	0,0065(3)	0,0080 (1)	0	0
Mn2	0,0119(4)	0,0119(4)	0,0060(5)	0,0060(2)	0	0
Ti1	0,0077(2)	0,0077(2)	0,0052(2)	0,00383(9)	0	0
Ti2	0,0070 (2)	0,0070(2)	0,0122(3)	0,00351(9)	0	0
P1	0,0066(2)	0,0070 (2)	0,0076(2)	0,0031(2)	0,0001 (2)	0,0009 (1)
O1	0,0137(8)	0,0094(7)	0,0139(7)	0,0043(6)	0,0066(6)	0,0046(5)
O2	0,0202(9)	0,0161(8)	0,0144(7)	0,0086(7)	-0,0037(7)	-0,0061(7)
O3	0,0153(8)	0,0074(7)	0,0101(6)	0,0064(6)	0,0023(6)	0,0013(5)
O4	0,0111(7)	0,0158(9)	0,0190(8)	0,0083(7)	0,0029(6)	0,0026(7)

Tabelle A.8 Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{FeTi}_4(\text{PO}_4)_6$ [\AA^2].

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Fe1	0,0127(3)	0,0127(3)	0,0105(4)	0,0063(1)	0	0
Ti1	0,0064(3)	0,0064(3)	0,0095(5)	0,0032(2)	0	0
Ti2	0,0072(3)	0,0072(3)	0,0072(5)	0,0035(2)	0	0
Ti3	0,0072(3)	0,0072(3)	0,0079(5)	0,0036(2)	0	0
Ti4	0,0073(3)	0,0073(3)	0,0068(5)	0,0036(2)	0	0
P1	0,0062(5)	0,0070(7)	0,0098(6)	0,0035(3)	-0,0004(3)	-0,0009(5)
P2	0,0075(5)	0,0086(7)	0,0092(6)	0,0043(4)	-0,0005(3)	-0,0009(5)
P3	0,0084(6)	0,0067(5)	0,0087(4)	0,0044(4)	0,0023(4)	0,0016(3)
O1	0,023(2)	0,034(2)	0,0168(16)	0,0217(19)	0,0126(15)	0,0056(16)
O2	0,0061(12)	0,0088(13)	0,0129(13)	0,0047(11)	0,0009(10)	-0,0002(10)
O3	0,0086(14)	0,0149(15)	0,0110(13)	0,0072(12)	0,004(1)	0,0055(11)
O4	0,0093(14)	0,0080(14)	0,0203(16)	0,0025(12)	0,0049(12)	-0,0034(12)
O5	0,0192(17)	0,0156(17)	0,0126(14)	0,0103(14)	0,0061(12)	0,0050(12)
O6	0,0124(18)	0,0140(18)	0,0259(19)	0,0007(14)	-0,0073(15)	0,0043(14)
O7	0,0116(14)	0,0060(13)	0,0155(14)	0,0008(11)	0,0041(12)	-0,0043(11)
O8	0,0218(19)	0,0055(15)	0,0113(14)	0,0007(13)	0,0091(13)	-0,0009(11)

Tabelle A.9 Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ [\AA^2].

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ti1	0,0061(1)	0,00527(9)	0,0062(1)	0,00295(8)	0,00026(9)	-0,00015(9)
Ti2	0,00528(9)	0,00608(9)	0,0060(2)	0,00252(8)	0,00039(9)	0,00076(9)
P1	0,0051(1)	0,0051(1)	0,0070(2)	0,0025(1)	0,0003(2)	-0,0004(2)
P2	0,0043(1)	0,0052(1)	0,0071(2)	0,0022(1)	-0,0003(1)	-0,0001(2)
P3	0,0045(1)	0,0047(1)	0,0069(2)	0,0028(1)	-0,0005(1)	-0,0002(2)
Si1	0,0052(2)	0,0052(2)	0,0079(4)	0,00260(9)	0	0
Si2	0,0044(2)	0,0044(2)	0,0072(3)	0,00223(9)	0	0
Si3	0,0041(2)	0,0041(2)	0,0072(4)	0,00207(8)	0	0
O1	0,0127(5)	0,0060(4)	0,0075(5)	0,0047(4)	0,0001(5)	-0,0001(4)
O2	0,0054(4)	0,0102(5)	0,0081(5)	0,0037(4)	-0,0002(4)	0,0007(5)
O3	0,0111(5)	0,0128(5)	0,0068(5)	0,0095(4)	0,0001(5)	0,0005(5)
O4	0,0126(6)	0,0117(6)	0,0147(7)	0,0053(5)	-0,0048(5)	-0,0067(5)
O5	0,0126(6)	0,0103(5)	0,0105(6)	0,0056(5)	0,0035(5)	0,0040(5)
O6	0,0125(6)	0,0129(6)	0,0139(6)	0,0078(5)	-0,0046(5)	0,0027(5)
O7	0,0101(5)	0,0137(6)	0,0104(6)	0,0062(5)	0,0039(5)	0,0012(5)
O8	0,0124(6)	0,0122(6)	0,0126(6)	0,0071(5)	0,0020(5)	-0,0035(5)
O9	0,0102(6)	0,0153(7)	0,0140(7)	0,0054(5)	-0,0069(5)	-0,0033(5)
O10	0,0048(5)	0,0220(7)	0,0154(7)	0,0033(5)	0,0007(4)	0,0017(6)
O11	0,0233(9)	0,0233(9)	0,0088(11)	0,0117(5)	0	0
O12	0,0244(13)	0,0244(13)	0,0055(14)	0,0122(7)	0	0
O13	0,0104(5)	0,0049(5)	0,0152(6)	0,0007(4)	0,0020(5)	-0,0004(4)
O14	0,0093(5)	0,0088(5)	0,0156(7)	0,0070(4)	0,0031(4)	0,0027(4)

Tabelle A.10 Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{Ti}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ [\AA^2].

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ti1	0.0049(5)	0.0049(5)	0.0052(6)	0.0025(2)	0	0
Ti2	0.0067(5)	0.0067(5)	0.0125(7)	0.0033(2)	0	0
Ti3	0.0039(5)	0.0039(5)	0.0067(6)	0.0019(2)	0	0
Ti4	0.0075(5)	0.0075(5)	0.0061(6)	0.0038(2)	0	0
Si	0.0102(8)	0.0102(8)	0.009(1)	0.0051(4)	0	0
P1	0.0045(6)	0.0044(7)	0.0066(5)	0.0019(5)	0.0006(5)	-0.0009(5)
P2	0.0060(7)	0.0063(6)	0.0073(6)	0.0021(6)	-0.0001(5)	-0.0001(5)
O1	0.013(2)	0.015(2)	0.0149(17)	0.0048(17)	-0.0030(15)	-0.0071(15)
O2	0.0075(19)	0.0108(19)	0.0188(17)	-0.0003(16)	0.0010(13)	-0.0060(15)
O3	0.0082(18)	0.014(2)	0.0120(16)	0.0030(16)	0.0029(14)	0.0029(14)
O4	0.019(2)	0.014(2)	0.0153(17)	0.0029(18)	0.0062(15)	0.0047(15)
O5	0.019(2)	0.0077(18)	0.0091(15)	0.0075(17)	-0.0014(15)	-0.0001(14)
O6	0.020(2)	0.018(2)	0.0090(15)	0.0118(19)	0.0036(15)	0.0081(14)
O7	0.017(2)	0.017(2)	0.0172(18)	0.0141(18)	-0.0030(15)	-0.0071(15)
O8	0.018(3)	0.018(3)	0.031(5)	0.0091(16)	0	0
O9	0.015(2)	0.027(2)	0.0198(19)	0.0157(19)	-0.0042(15)	-0.0068(16)

Tabelle A.11 Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{In}_2\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ [\AA^2].

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ti1	0,0038(3)	0,0038(3)	0,0053(5)	0,00190(17)	0	0
Ti2	0,0070(4)	0,0070(4)	0,0110(6)	0,00350(18)	0	0
Ti3	0,0056(4)	0,0056(4)	0,0101(6)	0,00281(18)	0	0
In	0,0108(2)	0,0108(2)	0,0115(3)	0,00539(10)	0	0
Si	0,0083(6)	0,0083(6)	0,0129(10)	0,0042(3)	0	0
P1	0,0068(6)	0,0010(4)	0,0068(6)	0,0010(4)	0,0068(6)	-0,0010(4)
P2	0,0072(6)	0,0071(6)	0,0131(6)	0,0032(5)	0,0002(5)	0,0004(5)
O1	0,015(2)	0,016(2)	0,0184(19)	0,0052(17)	-0,0037(16)	-0,0042(15)
O2	0,0119(18)	0,013(2)	0,024(2)	0,0036(16)	-0,0019(14)	-0,0075(17)
O3	0,016(2)	0,017(2)	0,0175(19)	0,0086(18)	0,0050(16)	0,0034(16)
O4	0,019(2)	0,013(2)	0,019(2)	0,0051(17)	0,0068(16)	0,0064(15)
O5	0,018(2)	0,0096(17)	0,0126(17)	0,0090(16)	-0,0001(14)	-0,0019(14)
O6	0,018(2)	0,018(2)	0,0184(18)	0,0100(18)	0,0003(15)	0,0055(14)
O7	0,013(2)	0,017(2)	0,0184(19)	0,0114(16)	-0,0034(15)	-0,0002(16)
O8	0,021(3)	0,021(3)	0,017(4)	0,0105(14)	0	0
O9	0,014(2)	0,0038(16)	0,0059(17)	0,014(2)	-0,0038(16)	-0,0059(17)

Tabelle A.12 Anisotrope Auslenkungsparameter $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ [\AA^2].

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Co1	0,0387(16)	0,0334(13)	0,0383(14)	-0,0015(11)	0,0006(12)	0,0116(11)
Zr1	0,0167(4)	0,0141(3)	0,0155(4)	0,0014(3)	0,0007(3)	0,0005(3)
Zr2	0,0165(4)	0,0245(4)	0,0212(4)	0,0053(3)	0,0031(3)	0,0089(3)
P1	0,0174(9)	0,0153(9)	0,0120(8)	-0,0008(7)	-0,0013(7)	0,0008(7)
P2	0,0133(9)	0,0125(8)	0,0216(10)	-0,0002(7)	-0,0008(7)	-0,0010(7)
P3	0,0174(9)	0,0157(9)	0,0151(9)	-0,0043(7)	0,0024(7)	-0,0008(7)
O1	0,033(3)	0,019(3)	0,018(3)	-0,005(2)	-0,009(2)	0,001(2)
O2	0,024(3)	0,019(3)	0,032(3)	0,005(2)	0,006(2)	-0,005(2)
O3	0,033(3)	0,019(3)	0,026(3)	0,008(2)	0,000(2)	-0,003(2)
O4	0,025(3)	0,032(3)	0,019(3)	-0,010(3)	0,000(2)	0,002(2)
O5	0,028(3)	0,080(5)	0,018(3)	0,007(3)	0,004(2)	-0,021(3)
O6	0,020(3)	0,021(3)	0,029(3)	-0,002(2)	-0,002(2)	-0,001(2)
O7	0,037(4)	0,029(3)	0,021(3)	0,002(3)	0,007(2)	-0,008(2)
O8	0,029(3)	0,020(3)	0,030(3)	0,008(2)	-0,006(2)	-0,001(2)
O9	0,027(3)	0,026(3)	0,032(3)	0,010(2)	0,001(2)	0,009(3)
O10	0,024(3)	0,029(3)	0,015(3)	-0,005(2)	-0,003(2)	0,005(2)
O11	0,023(3)	0,027(3)	0,031(3)	-0,010(2)	0,002(2)	0,004(3)
O12	0,022(3)	0,030(3)	0,036(3)	-0,008(2)	-0,006(2)	-0,005(3)

Tabelle A.13 Anisotrope Auslenkungsparameter $\text{NiZr}_4(\text{PO}_4)_6$ [\AA^2].

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ni1	0,0238(8)	0,0199(6)	0,0206(6)	-0,0049(5)	-0,0023(6)	0,0068(5)
Zr1	0,0229(3)	0,0130(2)	0,0123(2)	0,0043(2)	0,0005(4)	-0,0004(1)
Zr2	0,0149(2)	0,0205(2)	0,0190(2)	0,0048(2)	0,0045(4)	0,0084(2)
P1	0,0249(7)	0,0139(6)	0,0120(5)	0,0033(5)	0,0016(6)	0,0007(5)
P2	0,0126(5)	0,0116(5)	0,0180(6)	0,0008(5)	0,0008(6)	-0,0008(4)
P3	0,0187(6)	0,0210(6)	0,0130(6)	-0,0081(5)	0,0039(6)	-0,0023(5)
O1	0,030(2)	0,0127(16)	0,0186(19)	-0,0027(15)	-0,0112(16)	0,0030(14)
O2	0,0229(15)	0,0348(16)	0,0304(16)	-0,0137(13)	0,0069(13)	-0,0016(14)
O3	0,026(2)	0,021(2)	0,046(3)	0,0006(17)	0,011(2)	-0,010(2)
O4	0,0229(15)	0,0348(16)	0,0304(16)	-0,0137(13)	0,0069(13)	-0,0016(14)
O5	0,0332(19)	0,055(2)	0,0227(15)	0,0096(17)	0,0005(15)	-0,0095(16)
O6	0,0332(19)	0,055(2)	0,0227(15)	0,0096(17)	0,0005(15)	-0,0095(16)
O7	0,0371(18)	0,0220(14)	0,0273(15)	0,0054(13)	0,0013(14)	0,0021(12)
O8	0,0371(18)	0,0220(14)	0,0273(15)	0,0054(13)	0,0013(14)	0,0021(12)
O9	0,033(2)	0,0213(19)	0,027(2)	0,0155(19)	0,0017(18)	0,0080(16)
O10	0,033(3)	0,038(2)	0,0160(19)	-0,010(2)	-0,0015(18)	0,0012(18)
O11	0,021(2)	0,0177(17)	0,028(2)	-0,0052(16)	0,0066(16)	0,0022(16)
O12	0,024(2)	0,031(2)	0,047(3)	-0,0019(19)	-0,011(2)	-0,017(2)

15 Anhang B – Indizierung von Guinieraufnahmen

Tabelle B.1 $\text{ZnTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. Indizierung einer Guinieraufnahme (Abbildung B.1) mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	I_{calc} ^{a)}	I_{obs}
1	0	0	27,634	27,753	0,02	389	275
1	1	0	36,738	36,806	0,09	255	398
0	2	0	48,227	48,230	0,00	35	15
1	1	-2	54,045	54,052	0,02	1000	1000
1	1	1	54,196	54,172	0,05	634	615
0	0	2	56,047	55,929	0,24	101	80
2	1	-2	60,817	60,869	0,11	52	50
1	2	-2	68,746	68,728	0,05	235	245
3	0	-1	74,313	74,339	0,07	123	112
0	2	2	74,596	74,588	0,02	20	30
1	0	2	74,766	74,797	0,08	48	50
1	3	0	78,477	78,513	0,10	133	150
3	1	0	88,558	88,578	0,06	155	170
1	2	2	89,963	89,971	0,02	27	10
0	4	0	98,774	98,772	0,01	103	60
1	4	0	103,104	103,05	0,01	23	30
3	3	-1	106,168	106,135	0,11	48	50
2	2	-4	111,431	111,428	0,01	202	180
0	4	2	115,488	115,508	0,07	235	340
3	4	-1	126,778	126,756	0,08	16	20
4	3	-1	129,548	129,532	0,06	40	35
4	4	-2	144,653	144,665	0,05	219	175

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex. Der stärkste nicht beobachtete Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 16.

Tabelle B.2 $\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$. Indizierung einer Guinieraufnahme (Abbildung B.2) mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	I_{calc} ^{a)}	I_{obs}
1	1	1	28,131	29,017	0,22	97	46
1	-3	1	36,940	36,880	0,08	68	31
0	4	2	48,880	48,934	0,10	158	145
2	2	0	50,808	50,752	0,11	170	
1	3	3	54,171	54,136	0,07	1000	1000
2	0	2	55,680	55,693	0,03	412	396
0	6	2	56,565	56,542	0,05	402	270
1	7	1	63,976	63,978	0,01	41	40
2	6	0	69,219	69,257	0,09	371	179
3	1	1	74,308	74,375	0,18	132	72
3	3	1	78,360	78,345	0,04	228	123
1	9	1	79,669	79,612	0,16	210	111
3	3	3	88,385	88,338	0,14	125	65
1	9	3	89,573	89,525	0,15	363	211
2	6	4	90,063	90,033	0,09	249	178
4	0	0	98,410	98,438	0,09	567	423
2	2	6	100,181	100,252	0,24	97	53
3	3	5	106,163	106,152	0,04	8	4
3	9	1	107,036	106,999	0,13	10	5
2	6	6	111,465	111,512	0,17	208	
4	0	4	115,037	114,970	0,25	260	211
0	0	8	115,353	115,308	0,16	40	23
0	2	8	116,708	116,743	0,13	11	4
5	3	1	129,253	129,262	0,04	15	5
2	14	0	130,113	130,148	0,14	47	22
5	5	1	134,292	134,240	0,21	8	4
5	7	1	141,682	141,735	0,22	9	4

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex. Der stärkste nicht beobachtete Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 85.

Tabelle B.3 $\text{Mn}_{1,65}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$. Indizierung einer Guinieraufnahme (Abbildung B.3) mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	I_{calc} ^{a)}	I_{obs}
1	1	0	41,569	41,782	0,33	603	508
1	1	3	48,859	48,938	0,14	1000	998
2	0	2	51,106	51,217	0,21	202	98
2	0	4	59,057	59,092	0,07	132	121
1	0	7	64,600	64,579	0,05	114	97
1	1	6	66,273	66,391	0,28	513	468
2	1	4	72,723	72,756	0,09	7	4
2	0	8	84,590	84,565	0,07	104	89
3	0	6	89,897	89,848	0,15	34	22
2	1	8	95,111	95,072	0,12	220	198
3	1	5	98,734	98,702	0,10	34	22
4	0	2	99,900	99,889	0,04	30	17
0	0	12	105,166	105,085	0,28	83	64
3	0	9	108,326	108,338	0,04	6	2
3	2	4	113,809	113,825	0,06	9	7
4	0	7	117,176	117,158	0,06	3	3
4	0	8	122,572	122,618	0,18	89	77
3	1	10	126,841	126,801	0,16	12	6
3	2	8	130,883	130,945	0,24	43	23
2	0	14	135,203	135,209	0,02	99	67

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex. Der stärkste nicht beobachtete Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von < 5 .

Tabelle B.4 FeTi₄(PO₄)₆. Indizierung einer Guinieraufnahme (Abbildung B.4) mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$. Grau unterlegt: Überstrukturreflexe.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	I_{calc} ^{a)}	I_{obs}
1	0	1	24,350	24,280	0,06	195	78
1	0	4	29,364	29,356	0,01	128	101
0	1	5	32,005	32,124	0,14	84	42
0	0	9	38,137	37,998	0,20	34	37
1	1	0	41,686	41,705	0,03	770	550
1	1	3	43,607	43,523	0,14	29	51
1	1	6	48,942	48,922	0,04	1000	1000
0	2	4	51,181	51,218	0,07	125	51
1	1	9	56,791	56,729	0,13	13	5
2	0	8	59,225	59,312	0,19	370	201
1	0	13	60,531	60,503	0,06	19	11
1	2	2	64,744	64,814	0,16	153	94
2	1	4	66,463	66,424	0,09	312	123
1	2	14	88,791	88,804	0,04	15	12
3	1	8	95,392	95,377	0,05	163	174
1	3	10	99,117	99,142	0,09	28	42
4	0	4	100,396	100,423	0,09	59	38
2	3	8	114,336	114,314	0,08	41	29
3	2	10	117,632	117,619	0,05	21	20
2	3	14	126,159	126,161	0,01	17	11
3	1	20	127,096	127,119	0,09	36	25
3	2	16	131,325	131,304	0,08	22	32
0	0	30	134,052	134,056	0,02	2	1
0	4	20	135,332	135,348	0,06	43	30

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex. Der stärkste nicht beobachtete Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 18.

Tabelle B.5 $\text{Ti}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$. Indizierung einer Guinieraufnahme (Abbildung B.5) mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}}$	I_{obs}
1	0	1	24,534	24,487	0,04	31	15
0	1	2	25,498	25,465	0,03	340	155
0	1	5	31,441	31,386	0,06	167	90
1	0	7	37,109	37,047	0,09	245	105
0	1	8	40,260	40,262	0,00	71	37
1	1	0	42,081	42,029	0,08	501	411
1	0	10	47,002	46,931	0,12	297	126
1	1	-6	48,582	48,539	0,08	1000	1000
0	1	11	50,541	50,526	0,03	62	36
0	2	7	56,389	56,356	0,07	290	180
1	0	13	57,873	57,884	0,02	20	12
2	0	8	58,560	58,643	0,18	58	30
0	2	10	63,494	63,465	0,07	193	105
1	1	12	64,466	64,394	0,17	280	240
2	1	1	64,908	64,903	0,01	72	120
2	0	11	66,219	66,121	0,23	33	19
2	1	4	66,828	66,760	0,16	34	12
2	1	7	70,890	70,853	0,09	78	40
3	0	0	73,744	73,689	0,14	267	155
3	0	9	82,682	82,694	0,04	38	33
2	1	13	84,229	84,212	0,05	25	19
2	0	17	85,282	85,230	0,15	41	39
2	2	-6	89,295	89,284	0,03	46	33
0	2	19	92,439	92,459	0,06	39	12
1	3	7	94,105	94,056	0,16	4	6
1	2	17	96,029	96,093	0,21	79	66
0	0	24	98,881	98,918	0,12	46	31
2	2	12	99,539	99,557	0,06	122	98
0	4	5	102,014	102,093	0,27	40	27
2	1	19	102,603	102,642	0,13	62	45
2	3	-7	113,543	113,465	0,29	49	36
4	1	0	115,545	115,491	0,20	108	106
3	2	10	117,736	117,728	0,03	40	15
3	2	13	123,267	123,219	0,18	33	22
3	0	24	126,485	126,523	0,15	32	17
4	1	12	127,045	127,072	0,11	23	15
2	1	-26	128,564	128,590	0,10	8	7
4	0	19	129,673	129,698	0,10	35	18
2	0	29	132,790	132,813	0,09	50	31
2	4	7	139,275	139,322	0,19	22	15

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex. Der stärkste nicht beobachtete Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von < 5 .

Tabelle B.6 $V_2Ti_6(PO_4)_6[Si_2O(PO_4)_6]$. Indizierung einer Guinieraufnahme (Abbildung B.6) mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{calc} - \sin^2\theta_{obs}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	Δ	I_{calc} ^{a)}	I_{obs}
1	0	1	24,767	24,541	0,21	21	24
0	1	2	25,716	25,407	0,30	319	173
0	1	5	31,587	31,435	0,18	177	80
1	0	7	37,201	37,147	0,08	234	122
0	1	8	40,327	40,317	0,01	69	42
1	1	0	42,498	42,413	0,13	470	270
1	0	10	47,021	47,083	0,11	316	230
1	1	6	48,910	48,871	0,07	1000	1000
0	2	7	56,768	56,816	0,10	265	210
2	0	8	58,914	58,950	0,08	46	44
1	2	-1	65,558	65,543	0,04	126	71
2	0	11	66,492	66,607	0,28	40	19
1	1	-15	74,458	74,454	0,01	11	5
3	0	3	75,515	75,595	0,21	29	14
3	0	9	83,311	83,378	0,20	40	27
2	0	17	85,397	85,363	0,10	45	32
2	2	-6	90,126	90,125	0,00	43	30
1	1	-21	96,503	96,529	0,08	15	5
4	0	13	115,256	115,220	0,13	2	1
0	1	29	123,960	123,979	0,07	13	7
0	2	28	128,278	128,264	0,05	26	17

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex. Der stärkste nicht beobachtete Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 22.

Tabelle B.7 $\text{Cr}_2\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$. Indizierung einer Guinieraufnahme (Abbildung B.7) mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}$	I_{obs}
1	0	1	24,3713	24,999	0,27	24	23
0	1	2	25,676	25,676	0,09	325	60
0	1	5	31,623	31,723	0,12	165	37
1	0	7	37,299	37,345	0,06	224	36
0	1	8	40,457	40,520	0,10	72	15
1	0	10	47,214	47,236	0,04	307	266
1	1	6	48,897	49,012	0,21	1000	1000
0	2	7	56,756	56,792	0,08	357	241
0	2	10	63,869	63,869	0,19	207	123
1	1	12	64,804	64,797	0,02	300	237
2	1	1	65,399	65,475	0,18	71	23
3	0	0	74,307	74,332	0,07	286	198
0	3	9	83,251	83,314	0,18	15	11
2	2	6	89,960	89,962	0,01	4	1
2	2	12	100,218	100,197	0,07	137	87
2	3	-7	114,424	114,419	0,02	40	23
3	2	10	118,625	118,580	0,17	41	19
0	1	29	124,796	124,726	0,27	13	4
4	4	-8	141,537	141,514	0,10	2	3

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex. Der stärkste nicht beobachtete Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 41.

Tabelle B.8 $\text{Fe}_2\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$. Indizierung einer Guinieraufnahme (Abbildung B.8) mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	I_{calc} ^{a)}	I_{obs}
0	1	2	25,588	25,612	0,02	332	151
0	1	5	31,527	31,551	0,03	154	67
1	0	7	37,193	37,138	0,08	218	118
1	1	0	42,243	42,221	0,03	487	144
1	0	10	47,089	47,053	0,06	304	128
1	1	6	48,737	48,703	0,06	1000	1000
0	2	7	56,569	56,571	0,00	251	180
1	0	13	57,967	57,930	0,08	22	12
2	0	8	58,739	58,610	0,28	50	24
0	1	14	61,741	61,817	0,17	20	9
0	2	10	63,671	63,685	0,03	204	121
2	1	1	65,161	65,163	0,00	72	42
2	0	11	66,395	66,472	0,18	43	23
2	1	7	71,137	71,164	0,07	56	23
3	0	0	74,035	74,039	0,01	287	134
0	3	9	82,965	82,949	0,05	14	4
1	1	18	85,276	85,232	0,13	52	34
2	2	-6	89,634	89,659	0,08	46	22
1	2	17	96,271	96,286	0,05	70	43
2	2	12	99,872	99,872	0,00	138	79
2	1	19	102,848	102,860	0,04	51	23
2	3	-7	113,992	113,988	0,01	39	24
2	2	18	115,434	115,461	0,10	20	12
0	2	25	115,979	115,968	0,04	7	3
3	2	10	118,184	118,156	0,10	41	23
1	4	-6	118,963	118,952	0,04	26	20
3	3	0	133,423	133,434	0,05	70	39

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex. Der stärkste nicht beobachtete Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von < 5 .

Tabelle B.9 $\text{In}_2\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$. Indizierung einer Guinieraufnahme (Abbildung B.9) mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	I_{calc} ^{a)}	I_{obs}
0	0	6	23,955	23,917	0,03	54	23
1	0	1	24,528	24,471	0,05	97	44
0	1	2	25,489	25,407	0,08	468	259
1	0	7	37,063	36,984	0,11	107	57
0	1	8	40,205	40,182	0,04	151	116
1	1	0	42,074	42,012	0,10	618	560
1	1	3	43,778	43,841	0,10	70	146
1	0	10	46,929	46,947	0,03	232	140
1	1	6	48,551	48,565	0,03	1000	1000
0	1	11	50,459	50,565	0,20	121	143
1	1	9	55,653	55,680	0,05	47	46
2	0	8	58,516	58,543	0,06	83	62
0	2	10	63,434	63,454	0,05	154	102
1	1	12	64,385	64,385	0,12	320	426
2	1	1	64,896	64,931	0,08	78	57
2	0	11	66,150	66,186	0,09	72	54
3	0	0	73,73	73,716	0,04	301	206
3	0	9	82,635	82,638	0,01	65	45
2	0	17	85,238	85,206	0,09	2	6
2	2	9	93,621	93,591	0,10	67	43
3	1	8	95,483	95,456	0,09	14	8
2	0	20	95,985	95,968	0,06	14	10
2	1	19	102,465	102,474	0,03	41	32
4	1	0	115,523	115,531	0,03	126	65

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex. Der stärkste nicht beobachtete Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von < 5 .

Tabelle B.10 CoZr₄(PO₄)₆. Indizierung einer Guinieraufnahme (Abbildung B.10) mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	I_{calc} ^{a)}	I_{obs}
1	1	-1	31,629	31,803	0,21	174	99
1	1	-2	40,277	40,397	0,18	1000	1000
2	1	-1	46,980	46,912	0,12	138	186
1	0	-3	47,304	47,416	0,20	264	204
1	0	3	47,597	47,663	0,12	298	217
1	1	-3	51,367	51,479	0,21	55	49
2	2	0	56,692	56,792	0,21	644	386
0	0	4	57,498	57,593	0,20	400	195
2	2	-1	58,444	58,514	0,15	98	76
3	0	-1	62,212	62,160	0,12	77	65
1	3	-1	64,848	64,847	0,00	212	156
1	3	2	69,735	69,678	0,14	170	101
3	1	-2	70,067	70,055	0,03	259	256
0	2	4	70,321	70,264	0,14	199	176
2	0	4	70,894	70,860	0,09	146	89
3	2	-1	74,308	74,257	0,13	33	34
2	4	0	90,742	90,739	0,01	151	67
3	3	-2	91,078	90,988	0,28	132	91
3	3	2	91,408	91,367	0,13	168	103
2	4	1	92,031	92,085	0,17	55	53
1	1	6	92,479	92,464	0,05	175	104
2	2	5	93,406	93,352	0,17	50	34
2	0	-6	96,788	96,815	0,09	16	12
1	3	5	97,678	97,673	0,02	51	45
2	4	-3	101,278	101,219	0,20	87	56
1	5	1	105,257	105,277	0,07	69	43
1	5	-2	108,481	108,469	0,04	40	18
2	4	-4	109,012	108,959	0,19	72	60
4	2	-4	109,458	109,469	0,04	169	117
5	1	2	110,049	110,060	0,04	170	112
3	1	6	110,755	110,771	0,06	115	110
3	5	1	121,947	121,987	0,15	49	34
5	3	-2	125,449	125,470	0,08	44	45
4	4	-3	126,114	126,113	0,00	36	21
2	5	-4	126,842	126,877	0,13	14	8

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex. Der stärkste nicht beobachtete Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 35.

Tabelle B.11 NiZr₄(PO₄)₆. Indizierung einer Guinieraufnahme (Abbildung B.11) mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	I_{calc} ^{a)}	I_{obs}
1	0	-1	24,538	24,598	0,06	45	19
1	0	1	24,852	25,031	0,17	55	21
0	0	2	28,569	28,805	0,26	70	54
1	1	-1	31,826	31,875	0,06	165	112
2	0	0	40,435	40,309	0,19	607	312
2	1	0	45,116	44,976	0,23	210	147
1	2	1	47,019	47,100	0,14	237	187
1	1	-3	51,416	51,409	0,01	51	23
0	0	4	57,594	57,506	0,18	414	310
1	2	-3	62,186	62,203	0,04	42	21
1	3	1	70,024	69,934	0,22	165	116
2	0	-4	70,417	70,381	0,09	104	67
1	4	-2	88,560	88,532	0,09	27	12
3	3	-2	91,443	91,457	0,04	145	108
2	4	-1	92,278	92,276	0,01	48	23
2	4	-3	101,568	101,614	0,16	85	56
1	0	-7	105,712	105,720	0,03	23	11
4	2	-4	109,804	109,760	0,16	169	108
5	1	-2	110,216	110,181	0,13	127	87
5	2	2	117,567	117,610	0,16	14	3
5	2	3	122,448	122,425	0,09	5	3
3	3	-6	125,957	126,008	0,20	22	9
5	3	-2	126,145	126,179	0,13	49	23
4	5	0	135,189	135,199	0,04	2	1
6	2	1	135,776	135,794	0,07	3	1
2	6	2	136,562	136,531	0,13	4	2

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex. Der stärkste nicht beobachtete Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 30.

Tabelle B.12 $\text{ZnZr}_4(\text{PO}_4)_6$. Indizierung einer Guinieraufnahme (Abbildung B.12) mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}}$	I_{obs}
1	0	1	24,825	25,025	0,19	147	32
0	0	2	28,626	28,927	0,33	16	18
1	1	-1	31,786	31,873	0,10	110	98
0	1	2	34,851	35,040	0,25	242	16
2	0	0	40,371	40,381	0,02	993	958
2	1	0	45,045	45,024	0,03	159	91
1	2	1	46,955	46,993	0,07	428	197
2	1	1	47,460	47,538	0,14	249	213
1	0	3	47,864	47,746	0,21	373	138
2	0	-2	49,381	49,381	0,00	83	18
2	2	0	56,915	56,817	0,20	530	305
0	0	4	57,712	57,623	0,19	528	148
2	2	-1	58,632	58,549	0,18	194	71
3	0	-1	62,519	62,405	0,26	173	77
2	2	-2	63,757	63,652	0,24	121	22
1	3	-1	64,982	64,920	0,15	264	156
0	3	2	66,708	66,658	0,12	60	15
1	3	-2	69,740	69,788	0,12	262	149
0	2	4	70,542	70,469	0,19	177	205
3	1	2	70,952	70,980	0,07	241	207
0	3	3	74,408	74,367	0,11	21	17
0	4	0	80,654	80,575	0,22	45	12
2	2	-4	81,585	81,642	0,16	74	35
4	0	0	82,067	82,115	0,14	55	24
4	0	2	87,691	87,749	0,18	16	12
1	4	-2	88,469	88,557	0,27	57	23
2	4	0	90,994	90,992	0,01	202	81
3	3	-2	91,362	91,336	0,08	185	90
1	1	-6	92,426	92,489	0,20	186	104
1	1	6	92,919	92,883	0,11	188	107
2	3	-4	93,871	93,774	0,31	9	2
2	4	-2	95,720	95,789	0,22	16	12
3	3	-3	97,304	97,380	0,25	58	23
3	1	-5	97,882	97,846	0,12	22	12
4	2	-3	102,167	102,191	0,08	40	21
1	4	-4	102,799	102,842	0,14	8	1
3	2	5	105,613	105,679	0,23	52	23
1	3	-6	110,058	110,080	0,08	88	30
3	1	6	111,484	111,458	0,09	122	136
0	6	1	125,540	125,585	0,17	128	113
2	0	-8	127,016	127,023	0,03	9	13
6	1	0	128,763	128,720	0,17	28	12
6	0	2	131,203	131,210	0,03	3	1
2	2	8	135,534	135,528	0,02	98	19
1	6	4	142,097	142,037	0,25	8	3

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex. Der stärkste nicht beobachtete Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 201.

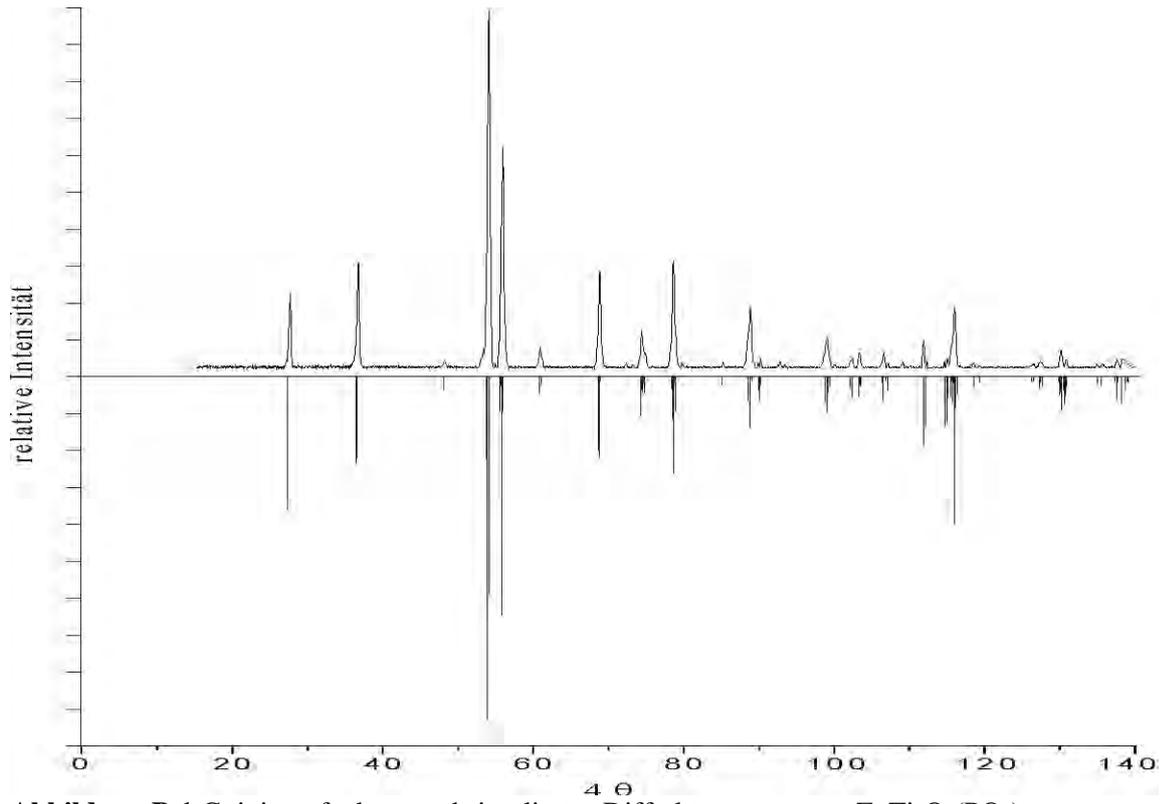


Abbildung B.1 Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von $\text{ZnTi}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$.

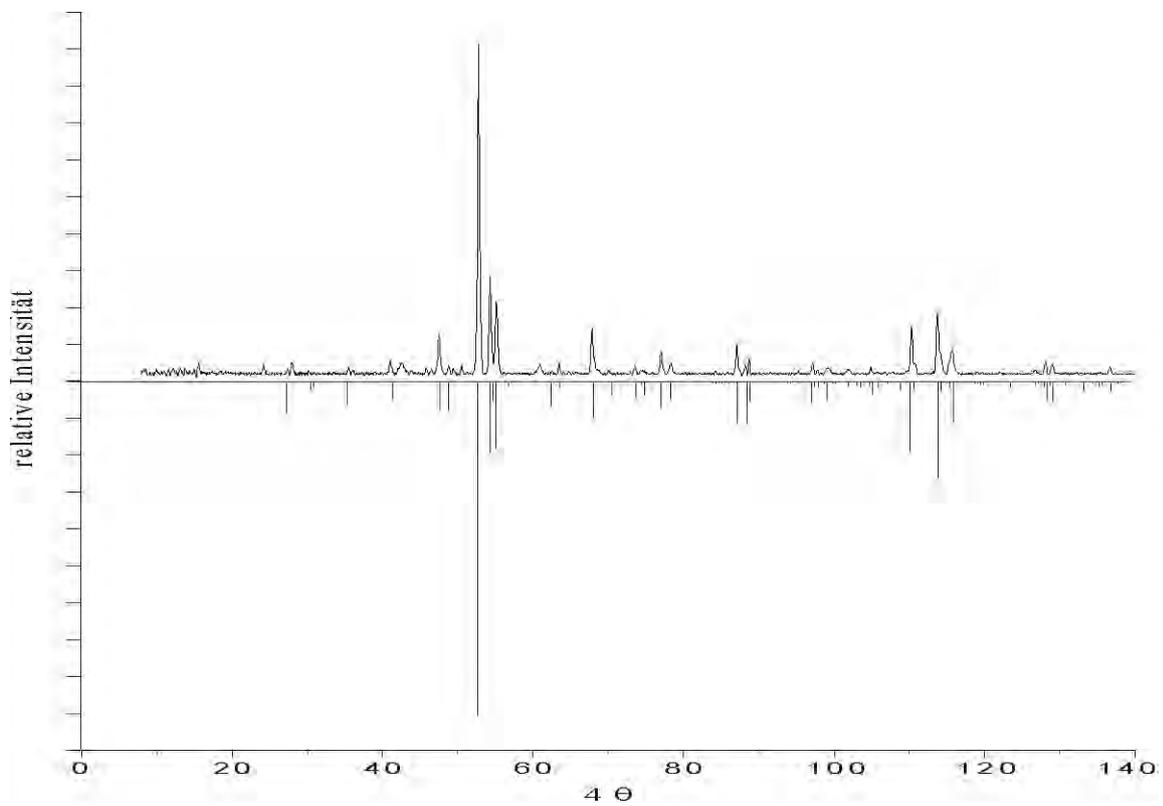


Abbildung B.2 Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von $\text{Fe}_4\text{Ti}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$.

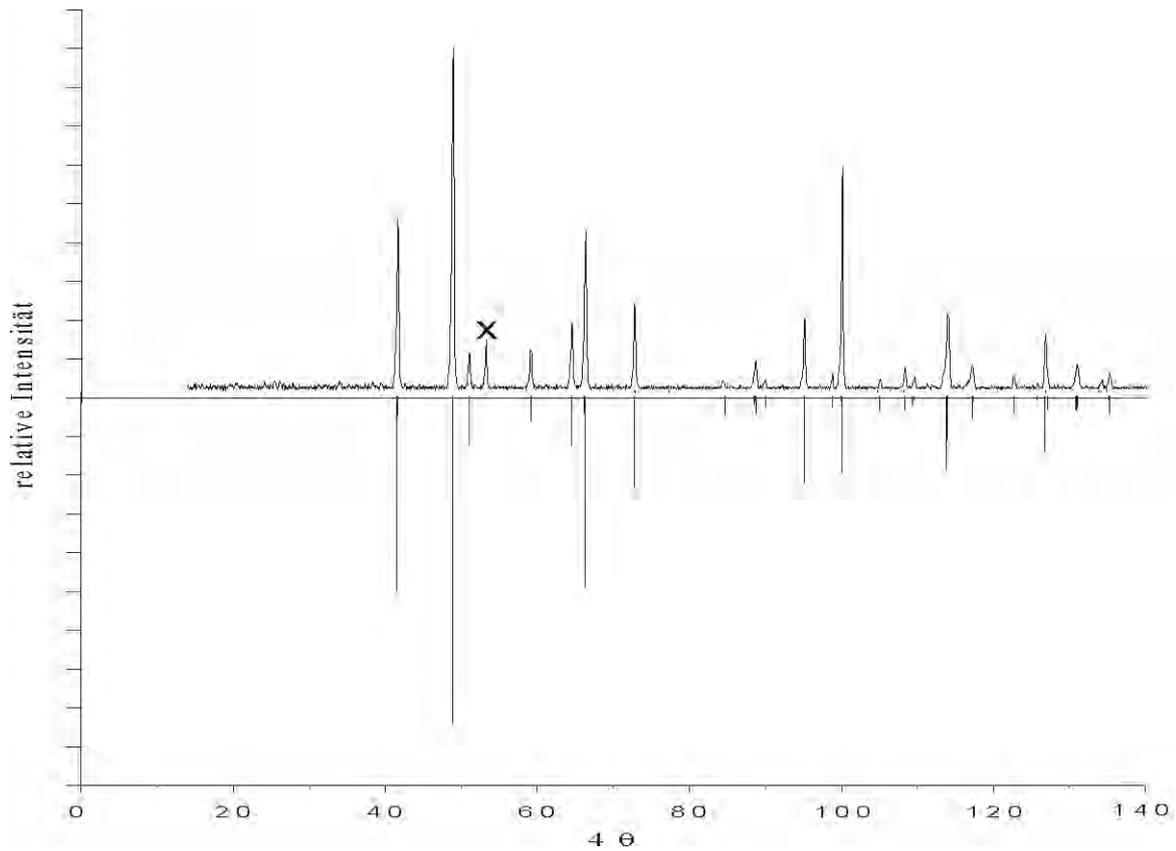


Abbildung B.3 $\text{Mn}_{1.65}\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$. Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm. X: SiO_2 .

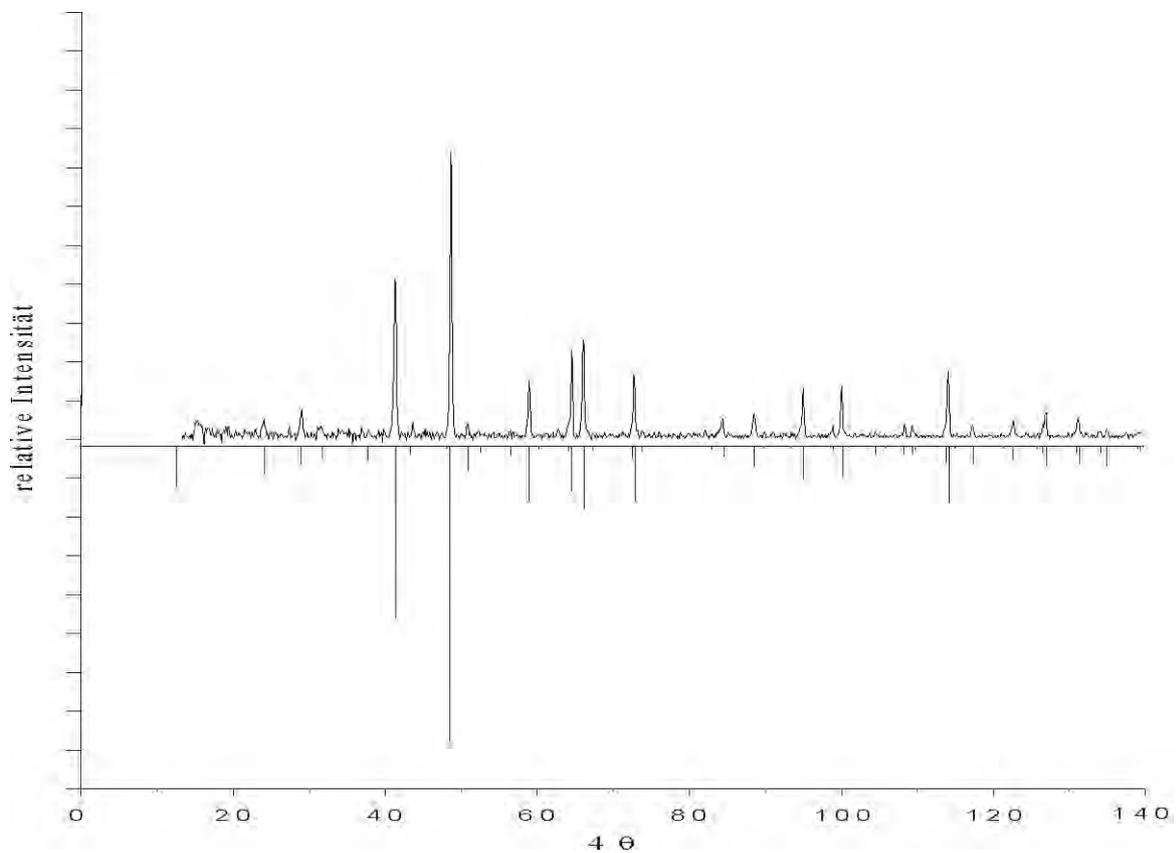


Abbildung B.4 $\text{FeTi}_4(\text{PO}_4)_6$. Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm.

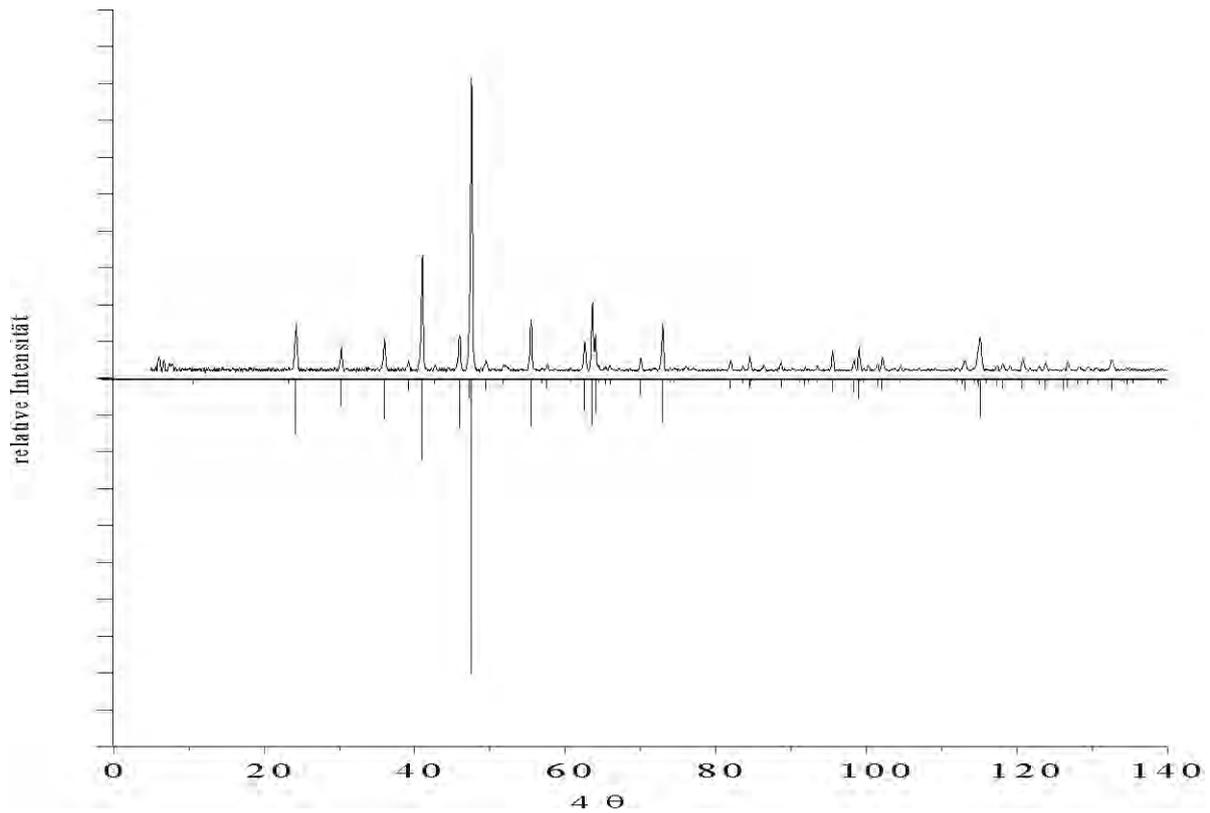


Abbildung B.5 $\text{Ti}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$. Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm.

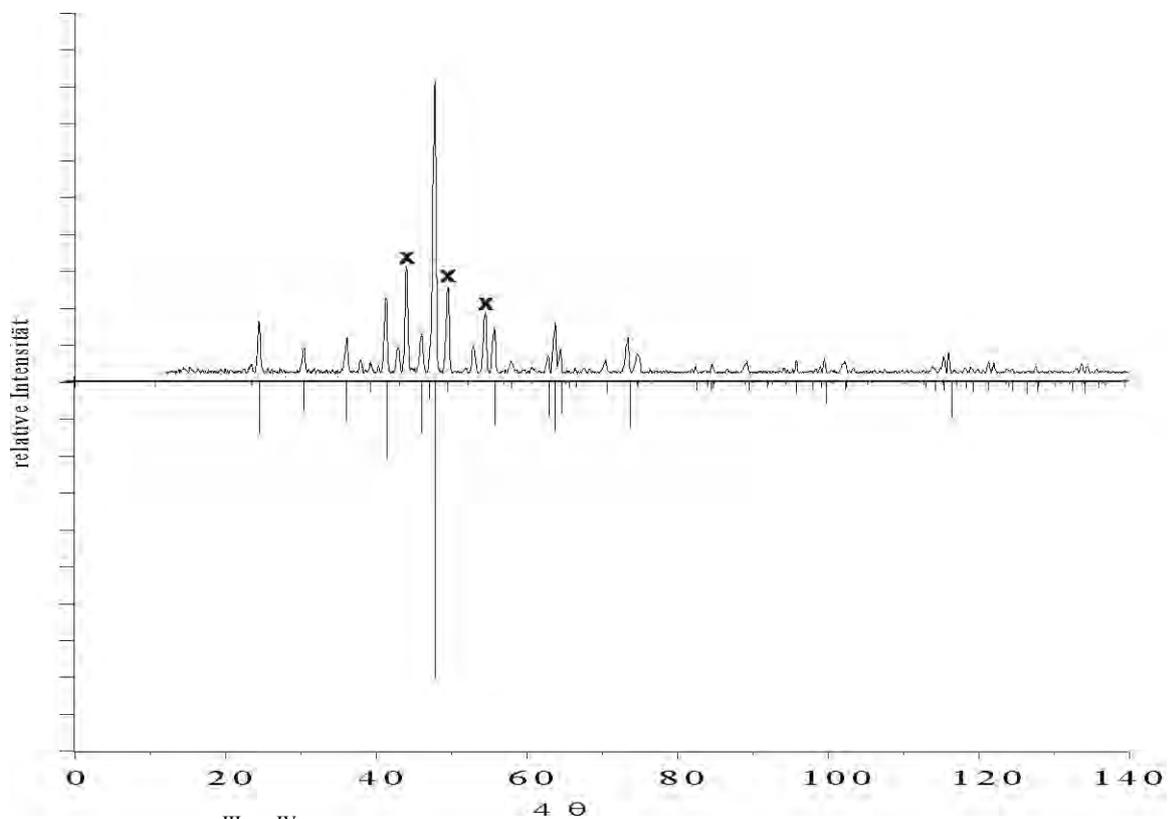


Abbildung B.6 $\text{V}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$. Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm. X: TiP_2O_7 .

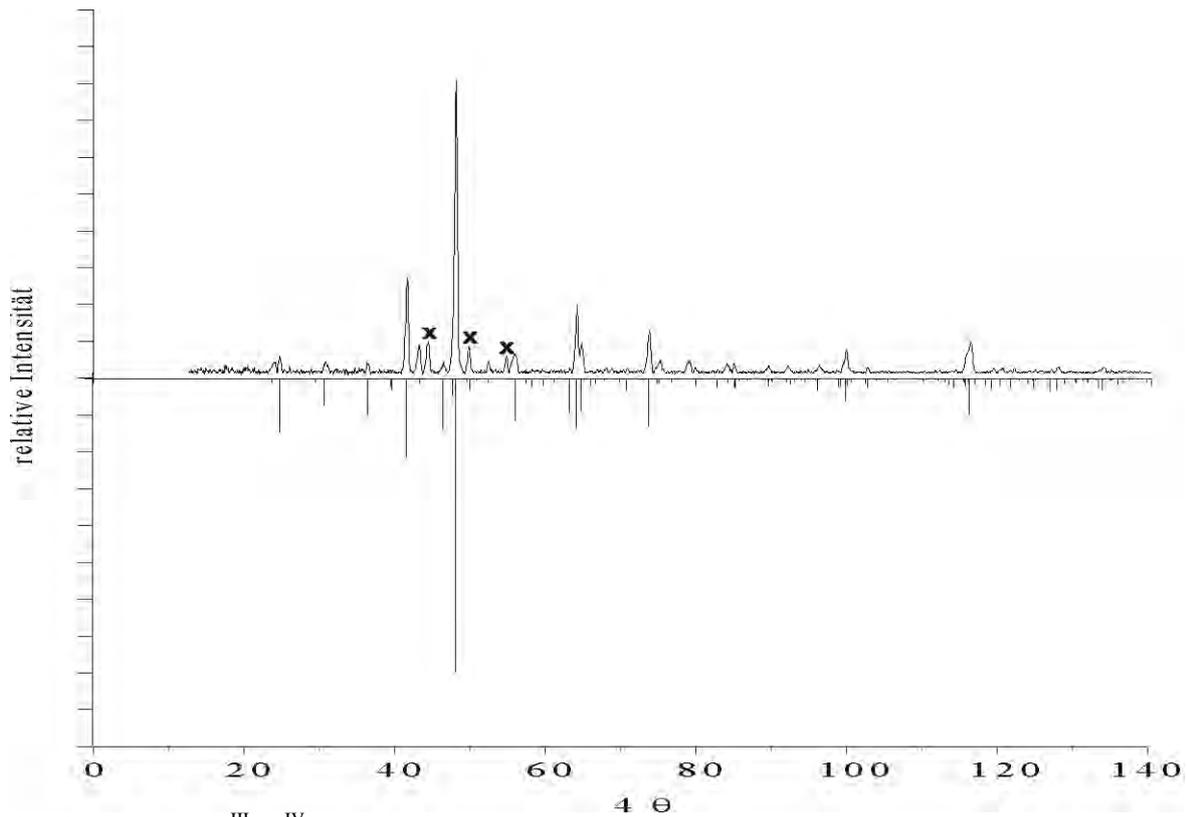


Abbildung B.7 $\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$. Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm. X: TiP_2O_7 .

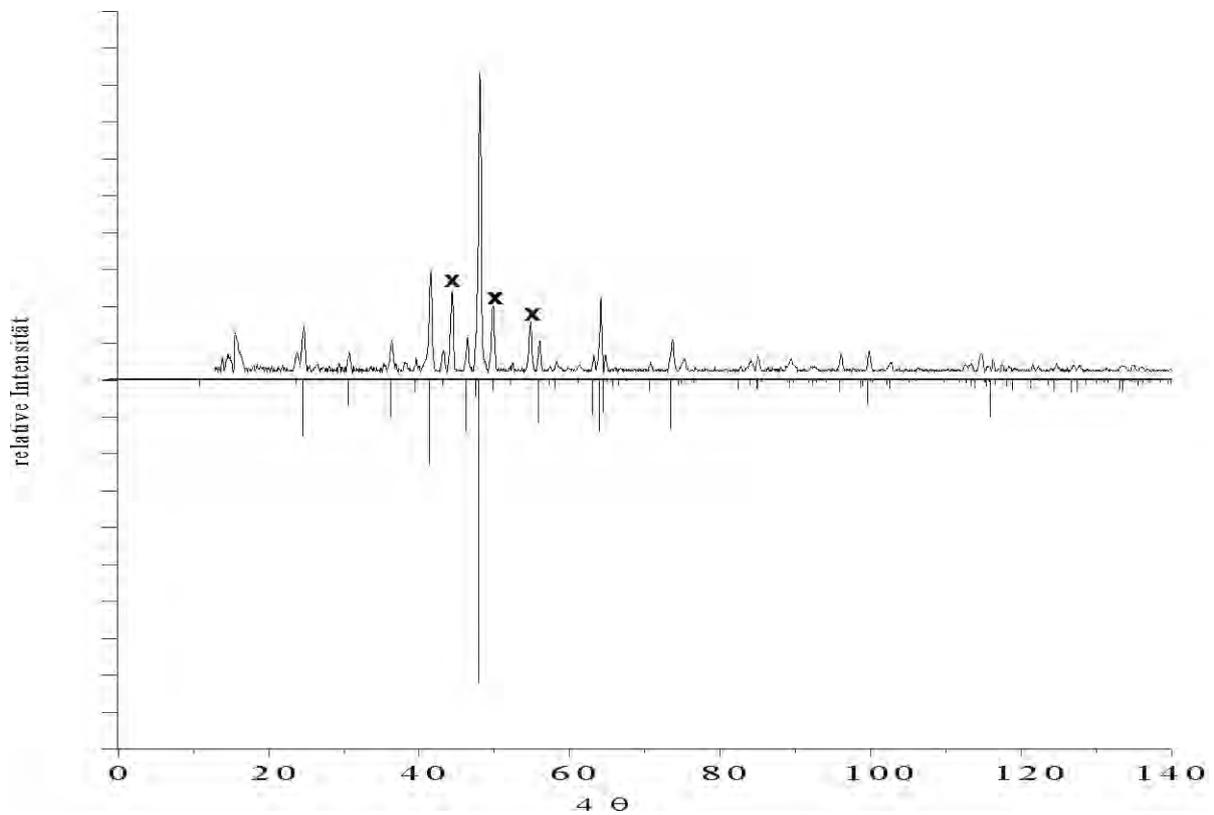


Abbildung B.8 $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$. Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm. X: TiP_2O_7 .

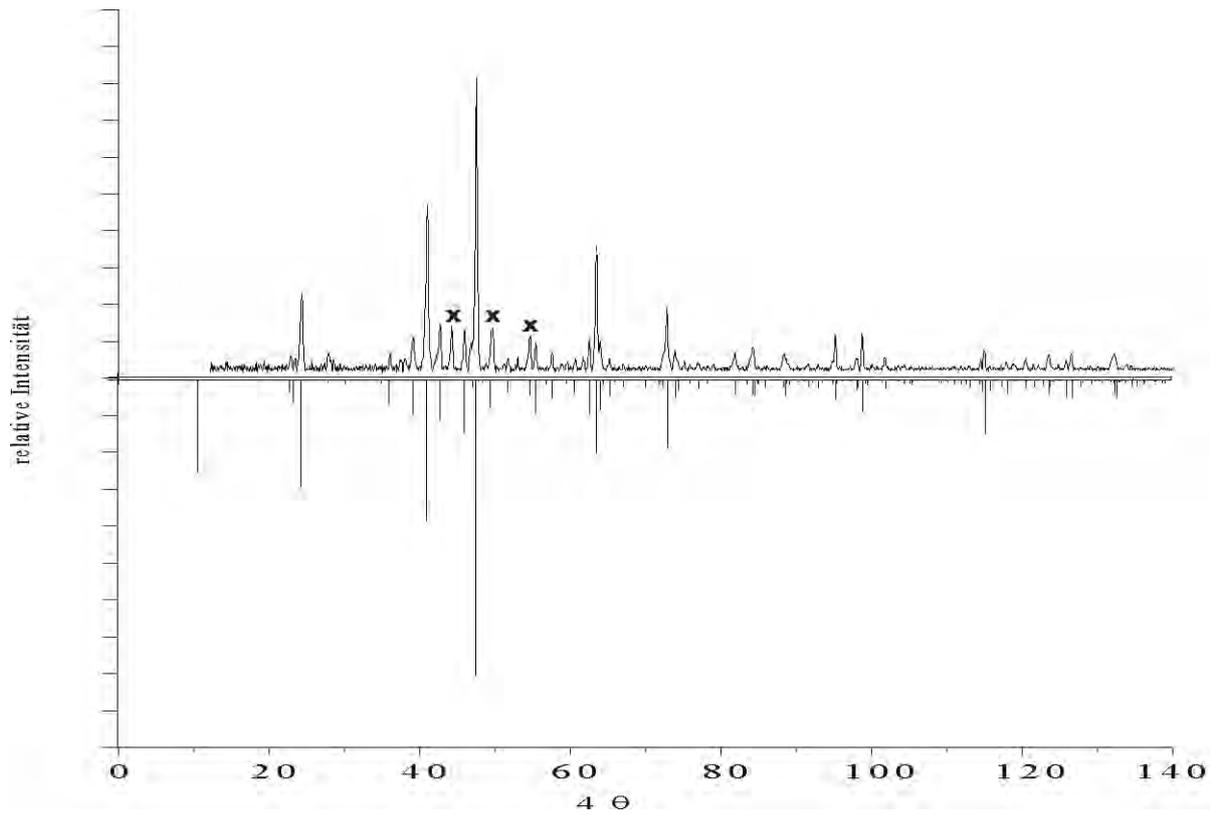


Abbildung B.9 $\text{In}_2\text{Ti}_6(\text{PO}_4)_6[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$. Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm. X : TiP_2O_7 .

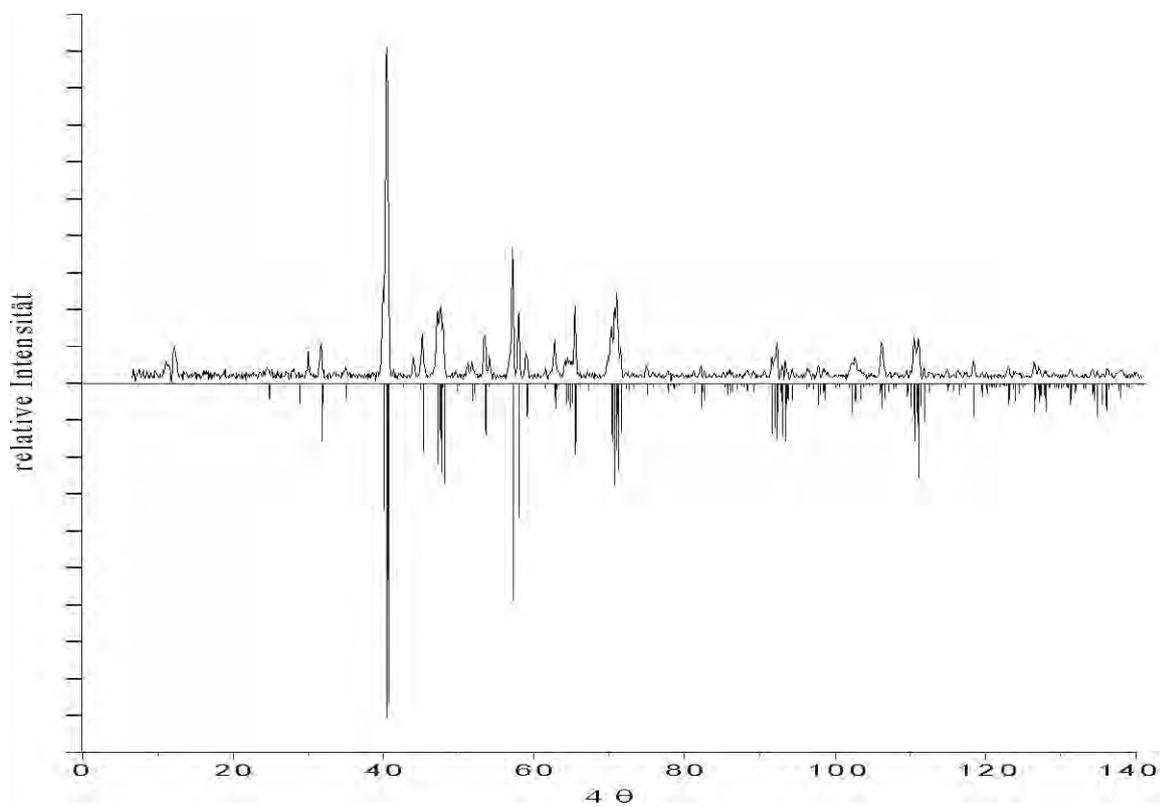


Abbildung B.10 $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$. Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm

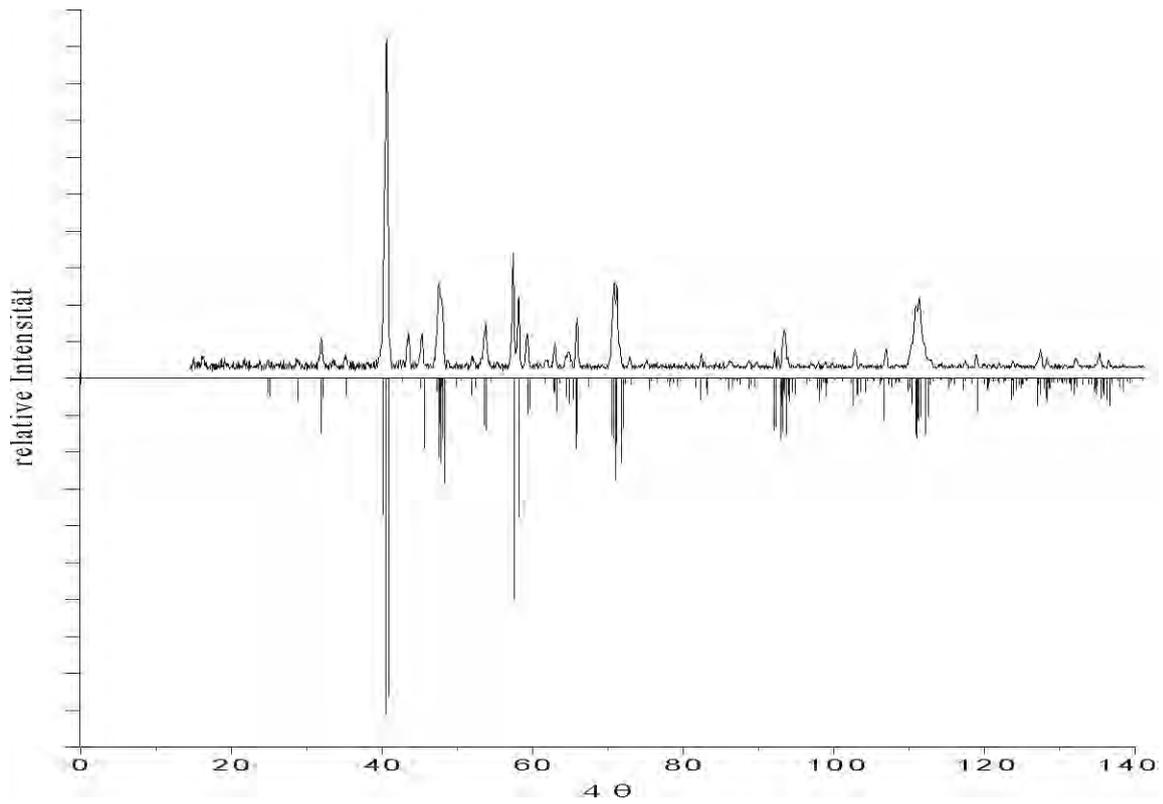


Abbildung B.11 $\text{NiZr}_4(\text{PO}_4)_6$. Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm.

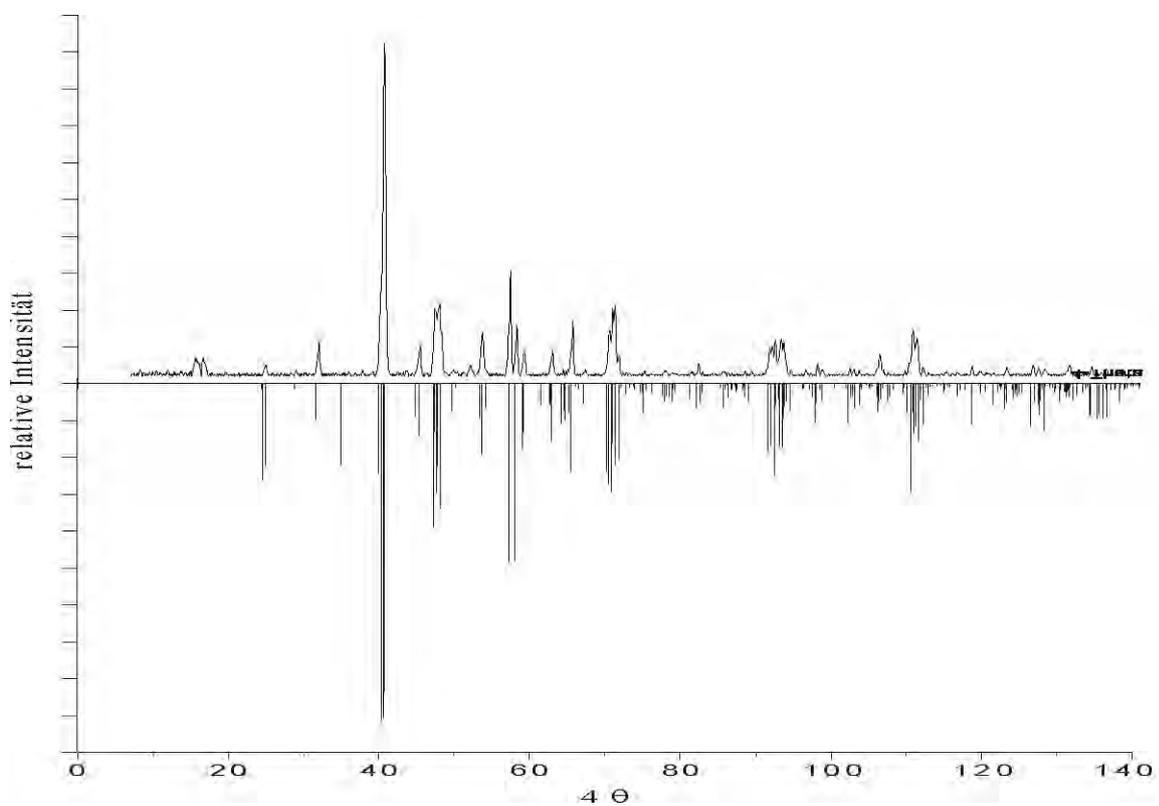


Abbildung B.12 $\text{ZnZr}_4(\text{PO}_4)_6$. Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm.

16 Anhang C – Kristallstrukturverfeinerung von $\text{Ti}^{\text{III}}_{4-x}\text{Fe}^{\text{II}}_{x/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_{x/2}[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$

Tabelle C.1 Angaben zu den Strukturverfeinerungen von $\text{Ti}^{\text{III}}_{4-x}\text{Fe}^{\text{II}}_{x/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_{x/2}[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$

Zusammensetzung	$\text{Ti}^{\text{III}}_{4-x}\text{Fe}^{\text{II}}_{x/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_{x/2}[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$
Molmasse [g/mol]	833,52
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3}$ (Nr. 147)
Gitterparameter	
a [Å]	14,6597(2)
c [Å]	7,38960(10)
Zellvolumen [Å ³]	1335,7(3)
Z	3
Absorp. Koeff. [mm ⁻¹]	2,545 mm ⁻¹
Ber. Dichte [g/cm ³]	3,109
Farbe	schwarz
Kristallmorphologie	hexagonales Plättchen
Kristallgröße [mm ³]	0,16 · 0,13 · 0,04
F(000)	1218
Temperatur [K]	293
Diffraktometer	κ -CCD (Nonius)
Wellenlänge (Mo-K α)	0,71073 Å. Graphit Monochromator
Winkelbereich [°]	$3,19 \leq \theta \leq 30,03$
Absorptionskorrektur	Multiscans [38] in WinGX [82]
Gemessene Reflexe	58590
Unabhängige Reflexe	2694 [$R_{\text{int}} = 0,1136$]
Messbereich	$-20 \leq h \leq 20$ $-20 \leq k \leq 20$ $-10 \leq l \leq 10$
Parameter	170
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$] ^{a)}	$R_1 = 0,0388$ $wR_2 = 0,0989$
R -Werte (alle Daten) ^{a)}	$R_1 = 0,0456$ $wR_2 = 0,1024$
Goodness-of-fit ^{a)}	1,129
BASF	0,368(2)
Wichtungsschema ^{a)}	A = 0,0335 B = 4,727
Extinktionskoeff.	0,0046(5)
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	max. +1,026, min. -0,684

^{a)} Definitionen siehe Seite 31.

Tabelle C.2 Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Ti}_{4-x}^{\text{III}}\text{Fe}_{x/2}^{\text{II}}\text{Ti}_{x/2}^{\text{IV}}[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ [Å²].

Atom	Position	x	y	z	U_{eq} [Å ²] ^a
Ti1	6g	0,34982(3)	0,01562(3)	0,94192(5)	0,0058(0)
Ti2, Fe	6g	0,98187(3)	0,31997(2)	0,56350(5)	0,0059(0)
P1	6g	0,23664(3)	0,10308(4)	0,24534(8)	0,0058(1)
P2	6g	0,89553(3)	0,43112(3)	0,25648(8)	0,0056(1)
P3	6g	0,56506(3)	0,74216(3)	0,25749(8)	0,0052(1)
Si1	2c	0	0	0,28590(13)	0,0061(1)
Si2	2d	1/3	2/3	0,79187(14)	0,0054(1)
Si3	2d	1/3	2/3	0,21847(13)	0,0052(1)
O1	6g	0,28163(12)	0,22278(10)	0,2412(2)	0,0087(2)
O2	6g	0,44918(10)	0,41711(11)	0,2576(2)	0,0080(2)
O3	6g	0,25477(11)	0,39360(11)	0,2449(2)	0,0087(2)
O4	6g	0,37965(14)	0,46621(14)	0,5827(3)	0,0133(3)
O5	6g	0,38719(14)	0,48533(13)	-0,0744(2)	0,0112(2)
O6	6g	0,39184(14)	0,28055(14)	0,5755(3)	0,0125(3)
O7	6g	0,18434(13)	0,25269(14)	0,5710(2)	0,0113(2)
O8	6g	0,41761(14)	0,29952(14)	-0,0815(2)	0,0120(3)
O9	6g	0,20782(14)	0,27777(15)	-0,0869(3)	0,0136(3)
O10	6g	0,11701(13)	0,05412(16)	0,2074(3)	0,0155(3)
O11	2d	1/3	2/3	0,0067(5)	0,0185(6)
O12	1b	0	0	1/2	0,0181(8)
O13	6g	0,24370(13)	0,55574(12)	0,2948(2)	0,0116(2)
O14	6g	0,58522(12)	0,36729(12)	0,2819(2)	0,0102(2)

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

Tabelle C.3 Bindungsabstände in $\text{Ti}_{4-x}^{\text{III}}\text{Fe}_{x/2}^{\text{II}}\text{Ti}_{x/2}^{\text{IV}}[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ [Å].

[Ti1O₆]		[Ti2O₆]	
Ti1-O5	1,899(4)	Ti2-O9	1,995(4)
Ti1-O1	1,905(4)	Ti2-O8	1,998(4)
Ti1-O3	1,907(4)	Ti2-O4	2,016(4)
Ti1-O6	2,048(4)	Ti2-O6	2,178(4)
Ti1-O7	2,052(3)	Ti2-O7	2,198(4)
Ti1-O2	2,065(3)	Ti4-O2	2,171(3)
Ti1-Ti2	2,9118(10)		
[Si₁₂O₇]			
Si1-O13 (3x)	1,600(3)		
Si1-O12	1,577(2)		
Brückenwinkel ∠(Si1, O12, Si1) = 180°			
[Si₂Si₃O₇]			
Si2-O14 (3x)	1,608(3)		
Si2-O11	1,571(7)		
Si3-O10 (3x)	1,608(3)		
Si3-O11	1,584(7)		
Brückenwinkel ∠(Si2, O11, Si3) = 180°			
[P1O₄]		[P2O₄]	
P1-O4	1,494(4)	P2-O8	1,495(4)
P1-O1	1,517(4)	P2-O5	1,515(4)
P1-O6	1,538(3)	P2-O7	1,538(3)
P1-O13	1,559(3)	P2-O14	1,562(3)
[P1O₄]			
P3-O1	1,500(4)	P3-O2	1,542(3)
P3-O7	1,514(4)	P3-O10	1,574(3)

Tabelle C.4 Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{Ti}^{\text{III}}_{4-x}\text{Fe}^{\text{II}}_{x/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_{x/2}[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ [\AA^2].

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ti1	0,0134(4)	0,0125(4)	0,0136(4)	0,0064(3)	-0,0003(3)	-0,0003(3)
Ti2	0,0083(4)	0,0095(4)	0,0152(4)	0,0038(3)	0,0001(2)	-0,0005(3)
P1	0,0127(4)	0,0143(4)	0,0148(5)	0,0070(3)	0,0001(5)	0,0013(5)
P2	0,0130(4)	0,0125(4)	0,0155(5)	0,0059(3)	0,0001(5)	0,0012(5)
P3	0,0131(4)	0,0137(4)	0,0149(5)	0,0073(3)	0,0006(5)	-0,0002(5)
Si1	0,0130(5)	0,0130(5)	0,0153(11)	0,0065(2)	0	0
Si2	0,0125(5)	0,0125(5)	0,0167(11)	0,0062(2)	0	0
Si3	0,0131(5)	0,0131(5)	0,0167(11)	0,0066(2)	0	0
O1	0,0253(18)	0,0238(19)	0,0214(18)	0,0150(16)	0,0056(14)	0,0076(14)
O2	0,0166(12)	0,0177(12)	0,0213(14)	0,011(1)	0,0005(17)	0,0027(16)
O3	0,0201(18)	0,0263(19)	0,0188(16)	0,0105(15)	0,0036(14)	-0,0020(14)
O4	0,0264(19)	0,0214(18)	0,0207(18)	0,0123(16)	0,0002(15)	-0,0036(14)
O5	0,0229(18)	0,0240(18)	0,0231(17)	0,0127(15)	-0,0085(14)	-0,0024(14)
O6	0,0166(12)	0,0187(12)	0,0204(14)	0,0107(10)	-0,0002(16)	0,0021(16)
O7	0,0178(12)	0,0150(12)	0,0189(14)	0,0057(10)	-0,0012(16)	0,0000(16)
O8	0,0187(17)	0,0248(19)	0,0193(17)	0,0082(15)	0,0042(13)	0,0014(14)
O9	0,027(2)	0,0166(17)	0,0227(17)	0,0069(15)	-0,0030(15)	-0,0083(14)
O10	0,0128(12)	0,0184(13)	0,0253(19)	0,0062(10)	0,0001(13)	-0,0003(13)
O11	0,035(2)	0,035(2)	0,014(3)	0,0176(11)	0	0
O12	0,034(3)	0,034(3)	0,008(4)	0,0170(14)	0	0
O13	0,0175(14)	0,0217(15)	0,027(2)	0,0075(12)	-0,0002(13)	-0,0038(13)
O14	0,0219(15)	0,0222(15)	0,028(2)	0,0152(13)	-0,0041(13)	-0,0024(13)

17 Literatur

- [1] R. Glaum, *Habilitationsschrift*, Universität Gießen, **1999**.
URL: <http://bibd.uni-giessen.de/ghm/1999/uni/h990001.htm>.
- [2] A. Durif, *Crystal Chemistry of Condensed Phosphates*, Plenum Press, New York, **1995**.
- [3] C. Batiot, B. K. Hodnett, *Appl. Catal. A General*, **1996**, 137, 179.
- [4] I. Tordjman, R. Masse, J.C. Guitel, *Z. Kristallogr.* **1974**, 103, 139.
- [5] G.D. Stucky, M. M. Eddy, Th. E. Gier, N. L. Keder, D. E. Cox, J. D. Bierlein, G. Jones, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1856.
- [6] L. O. Hagman, P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.* **1968**, 22, 1822.
- [7] C. Delmas, F. Cherkaoui, A. Nadiri, P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.* **1987**, 22, 631.
- [8] F. Reinauer, R. Glaum, *Acta Crystallogr.* **1998**, B54, 722.
- [9] F. Reinauer, *Dissertation*, Universität Gießen, **1998**.
- [10] M. L. Lindberg, C. L. Christ, *Acta Crystallogr.* **1959**, 1959, 20.
- [11] H. D. Megaw, *Crystal structures. A working approach*, Saunders Co., Philadelphia, **1973**.
- [12] E. Elkaim, J. F. Berar, C. Gleitzer, B. Malaman, M. Ijjaali, C. Lecomte, *Acta Crystallogr.* **1996**, B52, 428.
- [13] B. Ech Chahed; F. Jeannot, B. Malaman, C. Gleitzer, *J. Solid State Chem.* **1988**, 74, 47.
- [14] A. El Jazouli, P. Gravereau, J. P. Chaminade, B. Manoun, S. Krimi, *Powder Diffr.* **1999**, 1, 10.
- [15] M. Schöneborn, *Staatsexamensarbeit*, Universität Bonn, **2003**.
- [16] H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1962**.
- [17] R. Glaum, *Dissertation*, Universität Gießen, **1990**.
- [18] H. Bärnighausen, MATCH, *Commun. Math. Chem.* **1980**, 9, 139.
- [19] D. Reinen, M. Atanasov, S. L. Lee, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 175, 91.
- [20] H. Thauern, R. Glaum, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 2057.

- [21] G. Schmidt, R. Gruehn, *J. Crystal Growth*. **1982**, 57, 585.
- [22] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, **1993**.
- [23] T. Droß, *Diplomarbeit*, Universität Gießen, **1997**.
- [24] Y. Amemiya, J. Miyahara, *Nature*. **1988**, 336, 89.
- [25] Programm AIDA: Advanced Image Data Analyser (AIDA). Version 2,2, Raytest-Isotopenmeßgeräte GmbH, **1999**.
- [26] Origin 6,1G, OriginLab Corporation, **1991 – 2000**.
- [27] ICSD-Datenbank: RETRIEVE Version 2,01. Gmelin-Institut, FIZ Karlsruhe, **1997**.
- [28] ICSD-Datenbank: Find-It Version 1,2,1 Gmelin-Institut, FIZ Karlsruhe, **2003-2006**.
- [29] PDF-2, JCPDS-ICDD - International Centre for Diffraction Data, **2001**.
- [30] K.Yvon, W. Jeitschko, E. Parté, *J. Appl. Crystallogr.* **1977**, 10, 73.
- [31] R. Hübenthal, *Programm Gina*, Universität Gießen, **1991**.
- [32] G. Meyer, J. Soose, *Staatsexamensarbeit*, Universität Gießen, **1980**.
- [33] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 3. Auflage, Teubner Verlag, **2002**.
- [34] J. A. M. Duisenberg, *J. Appl. Cryst.* **1992**, 25, 92.
- [35] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467.
- [36] G. M. Sheldrick, SHELXL-97-A Program for crystal structure refinement, University of Goettingen, Germany, **1997**.
- [37] A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr.* **1968**, A24, 351.
- [38] R. H. Blessing, *Acta Crystallogr.* **1995**, A51, 33.
- [39] G. M. Sheldrick, XPREP 6.12, SHELXTL, Bruker-AXS, Madison, Wisconsin, USA.
- [40] A. C. Patterson, *Z. Kristallogr.* **1935**, A90, 517.
- [41] J. Karlé, H. Hauptmann, *Acta Crystallogr.* **1952**, 10, 267.
- [42] G. M. Sheldrick, *Acta. Cryst.* **1990**, A46, 467.
- [43] E. Krausz, *Aust. J. Chem.* **1993**, 46, 1041.

- [44] E. Krausz, *AOS news*. **1998**, *12*, 21.
- [45] R. Gruehn, R. Glaum, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 706.
- [46] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**.
- [47] A. Winkler, E. Thilo, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *339*, 71, 92.
- [48] D. M. Poojary; R. B. Borade; F. L. Campbell, A. Clearfield, *J. Solid State Chem.* **1994**, *112*, 106.
- [49] I. Vencato, E. Mattievich, Y. Primerano Mascarenhas, *Am. Mineral.* **1989**, *74*, 456.
- [50] Y. Song, P.Y. Zavalij, N.A. Chernova, M.S. Whittingham, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1139.
- [51] R. Glaum, R. Gruehn, *Z. Kristallogr.* **1989**, *186*, 91.
- [52] A. Modaressi, A. Courtois, R. Gerardin, B. Malaman, C. Gleitzer, *J. Solid State Chem.* **1981**, *40*, 301.
- [53] M. Ijaali, B. Malaman, C. Gleitzer, J. K. Warner, J. A. Hriljac, A. K. Cheetham, *J. Solid State Chem.* **1990**, *86*, 195.
- [54] N. W. H. Sieber, E. Tillmanns, W. Hofmeister, *Acta Crystallogr.* **1987**, *C43*, 1855.
- [55] G. J. Redhammer, G. Tippelt, G. Roth, W. Lottermoser, G. Amthauer, *Phys. Chem. Minerals.* **2000**, *27*, 419.
- [56] P. B. Moore, *Am. Mineral.* **1970**, *55*, 135.
- [57] P. Schmidt-Beurmann, *J. Solid State Chem.* **2000**, *153*, 237.
- [58] P. Schmidt-Beurmann, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 660.
- [59] J. T. Vaughey, W. T. A. Harrison, A. J. Jacobson, D. P. Goshorn, J. W. Johnson, *Inorg. Chem.* **1995**, *33*, 2481.
- [60] J.L Pizarro, G. Villeneuve, P. Hagenmuller, A. Le Bail, *J. Solid State Chem.* **1991**, *92*, 273.
- [61] H. Effenberger, *Acta Crystallogr.* **1992**, *C48*, 2104.
- [62] M. Malaman, M. Ijaali, G. Venturini, C. Gleitzer, J. L. Soubeyroux, *J. Solid State Chem.* **1991**, *28*, 519.
- [63] C. C. Torardi, W. M. Reiff, L. Takacs, *J. Solid State Chem.* **1989**, *82*, 203.

- [64] S. Benmokhtar, A. El Jazouli, J. P. Chaminade, P. Graverau, A. Wattiaux, L. Fournes, J. C. Grenier, D. Waal, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 3709.
- [65] S. S. Benmokhtar, H. Belmal, A. El Jazouli, J. P. Chaminade, P. Graverau, S. Pechev, J. C. Grenier, et al., *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 772.
- [66] P. Graverau, S. Benmokhtar, J. P. Chaminade, A. El Jazouli, E. Lebraud, D. Denux, *Solid State Sci.* **2007**, *9*, 258.
- [67] K. Maaß, *Dissertation*, Universität Gießen, **2002**.
URL: <http://bibd.uni-giessen.de/ghdm/2002/uni/d020119.htm>
- [68] M. Funke, M. Blum, R. Glaum, B. El Bali, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *63*, 1040.
- [69] A. Schmidt, *Dissertation*, Universität Gießen, **2002**.
URL: <http://bibd.uni-giessen.de/ghdm/2002/uni/d020105.htm>.
- [70] R. Glaum, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1990**, *580*, 78.
- [71] F. Reinauer, R. Glaum, R. Gruehn, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1994**, *31*, 779 – 791.
- [72] A. El Bouari, A. El Jazouli, J. M. Dance, G. Le Flem, R. Olazcuaga, *Adv. Mater.* **1994**, *1*, 173-176.
- [73] A. El Bouari, A. El Jazouli, J. M. Dance, G. Le Flem und R. Olazcuaga, *J. Solid State Chem.* **1999**, *143*, 224.
- [74] J. Derouet, L. Beaury, P. Porcher, R. Olazcuaga, J. M. Dance, G. Le Flem, A. El Bouari, A. El Jazouli, *J. Solid State Chem.* **1999**, *143*, 230.
- [75] D. Kobashi, S. Kohara, J. Yamakawa, A. Kawahara, *Acta Crystallogr.* **1997**, *C53*, 1523.
- [76] R. Glaum, M. Walter-Peter, D. Özalp, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1991**, *601*, 134.
- [77] A. G. Nord, *Crystal Structure Communications* **1982**, *11*, 1467.
- [78] G. Berthet, J. C. Joubert, E. F. Bertaut, *Z. Kristallogr.* **1972**, *136*, 98.
- [79] N. Karlsson, *Nature* **1951**, *168*, 558.
- [80] R. E. Mewham, J. H. Fang, R. P. Santoro, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 240.
- [81] H. Müller-Buschbaum, M. Waburg, *Monatsh. Chem.* **1983**, *114*, 21.
- [82] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837.

- [83] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods in Enzymology* **1997**, 276: Macromolecular Crystallography, part A, 307.
- [84] R. Hundt, KPLOTT Version 9.0, Universität Bonn **2005**.
- [85] C. K. Jørgensen, R. Pappalardo, H. H. Schmidtke, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 1422.
- [86] D. E. Richardson, *J. Chem. Ed.* **1993**, 70, 372.
- [87] B. N. Figgis, M. A. Hitchman, *Ligand Field Theory and Its Application*”, WILEY-VCH, New York, **2000**.
- [88] D. A. Cruse, J. E. Davies, J.H. Harding, M. Gerloch, D. J. Mackey, R. F. McMeeking, *CAMMAG, a FORTRAN programm*, Cambridge, **1980**.
- [89] M. Gerloch, *Magnetism and Ligand Field Theory*, Cambridge Univ. Press, **1983**.
- [90] M. Riley, *CAMMAG for PC. V 4.0*, Univ. of Queensland, St. Lucia (Australia), **1997**.
- [91] M. Bermejo, L. Pueyo, *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 854.
- [92] R. Glaum, *unveröffentlichte Ergebnisse*, Universität Gießen..
- [93] D. Reinen, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **1966**, 5, 312.
- [94] D. Reinen, *Struct. Bond.* **1966**, 6, 30.
- [95] H. C. Longuet-Higgins, U. Opik, M. H. L. Pryce, R. A. Sack, *Proc. Roy. Soc. (London)* **1958**, A244, 1.
- [96] F. A. Cotton, M. D. Meyers, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 5023.
- [97] G. D. Jones, *Phys. Rev.* **1967**, 155, 259.
- [98] Y. V. Yablokov, V. E. Petrashen, M. A. Augustyniak-Jablokov, H. Stratemeier, M. J. Riley, K. Lukaszewicz, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 229.
- [99] M. J. Riley, M. A. Hitchman, D. Reinen, *Chem. Phys.* **1986**, 102, 11.
- [100] M. Weil, R. Glaum, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1998**, 35, 495.
- [101] E. A. Genkina, B. A. Maksimov, O. K. Mel'nikov, *Kristallografiya* **1985**, 30, 885.
- [102] O. V. Yakubovich, E. L. Belokoneva, V. G. Tsirel'son, V. S. Urusov, *Vestnik Mosk. Univ. Geol.* **1991**, 46, 77.
- [103] E. Benser, R. Glaum, T. Droß, H. Hibst, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 4341.
- [104] E. Benser, *Dissertation*, Universität Bonn, 2007.

- [105] S. T. Norberg, G. Svensson, J. Albertsson, *Acta Crystallogr.* **2001**, C57, 225.
- [106] Y. E. Gorbunova, S. A. Linde, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1979**, 245, 584.
- [107] H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, P. D. VerNooy, C. C. Torardi, W. J. Marshall, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4664.
- [108] E. V. Murashova, N. N. Chudinova, *Kristallografiya* **1994**, 39, 145.
- [109] V. V. Krasnikov, Z. A. Konstant, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1979**, 15, 2164.
- [110] S. Andersson, B. Collen, U. Kuylenstierna, A. Magneli, *Acta Chem. Scand.* **1957**, 11, 1641.
- [111] H. Horiuchi, N. Morimoto, M. Tokonami, *J. Solid State Chem.* **1976**, 17, 407.
- [112] M. Voda, J. Garcia Sole, F. Jaque, I. Vergara, A. Kaminskii, B. Mill, A. Butashin, *Phys. Rev.* **1994**, B49, 3755
- [113] U. Fano, *Phys. Rev.* **1961**, 124, 1866.
- [114] D. Neuhauser, T. J. Park, J. I. Zink, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 5304.
- [115] T. Dahmen, R. Gruehn, *Z. Kristallogr.* **1993**, 204, 57.
- [116] M. Größ, R. Glaum, *Acta Crystallogr.* **1996**, C52, 2647.
- [117] N.E. Brese, M. O'Keefe, *Acta Crystallogr.* **1991**, B47, 192.
- [118] A. Leclaire, M.M. Borel, A. Grandin, B. Raveau, *Acta Crystallogr.* **1989**, C45, 6, 99:
- [119] S. Barth, R. Olazcuaga, P. Graveriau, G. le Flem, P. Hagenmüller, *Materials Letters*, **1993**, 16, 96.
- [120] M.P. Crosnier-Lopez, M. Barre, F. le Berre, J.L. Fourquet, *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 2714.
- [121] M. Krause, R. Gruehn, *Z. Kristallogr.* **1995**, 210, 427.
- [122] S. Senbhagaraman, T.N. Guru Row, A.M. Umarji, *J. Mater. Chem.* **1993**, 3, 309.
- [123] H. Fakrane, A. Aatiq, M. Lamire, C. Delmas, *Annales de Chimie (Paris)*, **1998**, 23, 81.
- [124] A. Aatiq, M. Menetrier, A. El Jazouli, C. Delmas, *Solid State Ionics*, **2002**, 150, 391.
- [125] S. Benmokhtar, A. El Jazouli, A. Aatiq, J.P. Chaminade, P. Graveriau, A. Wattiaux, L. Fournès, J.C. Grenier, *J. Solid State Chem.* **2007**, 180, 2004.

Publikationen :

M. Schöneborn, W. Hoffbauer, J. Schmedt auf der Günne, R. Glaum

„Synthese, Kristallstruktur und kernresonanzspektroskopische Untersuchung von $In_2Ti_6(PO_4)_6[Si_2O(PO_4)_6]$ – Eine Hybride aus den NASICON und $M_4[Si_2O(PO_4)_6]$ Strukturtypen“
Z. Naturforsch. **2006**, 61b, 741.

M. Schöneborn, R. Glaum

„Crystal growth, Single-Crystal Structure Refinement and Unusual Ligand-Field Splittings of Lazulite-Type Oxidephosphates $MTi_2O_2(PO_4)_2$ ($M = Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}$)“
Z. anorg. allg. Chem. **2007**, 633, 2568.

M. Schöneborn, F. Reinauer, R. Glaum

„Crystal Structures of Lazulite-Type Oxidephosphates $Ti^{III}Ti^{IV}_3O_3(PO_4)_3$ and $M^{III}_4Ti^{IV}_{27}O_{24}(PO_4)_{24}$ ($M^{III} = Ti, Cr, Fe$)“
J. Solid State Chem. **2008**, 181, 1367.

E. Benser, M. Schöneborn, R. Glaum

„Synthesen, Kristallstrukturen und Struktursystematik der quaternären Vanadium(IV)-oxidphosphate $M^{II}V_2O_2(PO_4)_2$ ($M^{II}: Co, Ni, Cu$)“
Z. anorg. allg. Chem. **2008**, 634, 1677.

M. Schöneborn, R. Glaum

„Refinement of the Superstructure of $FeTi_4(PO_4)_6$ – An Example of a Highly Ordered Member of the NASICON Structure Family“
Z. anorg. allg. Chem. **2008**, 634, 1843.

Posterbeiträge :

M. Schöneborn, S. Titlbach, R. Glaum

„NASICON-Type Titanium Phosphates – Structures and Symmetry Relations to Various Silicophosphates“

11th European Conference on Solid State Chemistry, Caen (Frankreich) **2007**.

K. Panagiotidis, R. Glaum, M. Schöneborn

„Novel Phosphates of the Noble Metals“

11th European Conference on Solid State Chemistry, Caen (Frankreich) **2007**.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2004 – Mai 2008 am Institut für Anorganische Chemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn angefertigt.

Ich bedanke mich herzlich bei meinem hoch verehrten akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. Robert Glaum, für die interessante Themenstellung, die vielen persönlichen Gespräche und für die mir gegebenen Möglichkeiten, mich im Ausland sowie auf vielen Workshops fortzubilden. Herrn Prof. Dr. Johannes Beck danke ich für die Übernahme des Co-Referats.

Die Einkristalldatensätze am *kappa*-CCD wurden von Dr. Jörg Daniels und Axel Pelka gemessen. Dafür, sowie für die gemeinsam besuchten Tagungen & Workshops und die vielen wertvollen Diskussionen, die weit über das Fachliche hinausgingen: Danke, Jungs !

Ein gebührendes “Yes, Master“ gilt Dirk Worch, meinem einzigartigen kristallographischen Lehrmeister der ersten Stunde.

Ferner danke ich:

Dr. Henrike Thauern, Volker Dittrich, Kosta Panagiotidis, Dr. Ralf Weisbarth, Dr. Wilfried Hoffbauer und Michael Funke für eine ganze Reihe von durchgeführten Messungen.

Albrecht Roloff und Volker Bendisch für die Unterstützung bei den Dressurarbeiten zur Bändigung der störrischen Röntgeneräte.

Dr. Ebi Günther für die motivierenden, wissenschaftlichen Plaudereien bei dem einen oder anderen Erfrischungsgetränk.

Den Arbeitsgruppen von Prof. Dr. Sue-Lein Wang und Prof. Dr. Kwang-Hwa Lii für ihre Gastfreundschaft und die wissenschaftliche Unterstützung.

Dem DAAD für die großzügige Finanzierung meines Auslandsaufenthaltes in Taiwan.

Meinen ehemaligen AC-F Praktikanten Simone Koßmann, Eva Leitterstorf, Ralf Troff und Sven Titlbach für ihre Arbeiten.

Den Mitgliedern des AK Glaum für eine wirklich schöne Zeit in- und außerhalb des Labors.

Meiner Ex-Labormitbewohnerin Eva Hammer für sehr, sehr lustige Stunden in 1.001.

All jenen, die unter dem Motto “It’s Friday“ zu Besuch in 1.001 waren.

Dem gesamten Kohladel für die Stammtische, die Kohlwanderungen und für die Zubereitung der Riewekooche.

Den Teams vom “Painless“ und vom “Tresor“ für spitzen Service im Bereich der isotonischen Durstlöscher.

Sven “Kevelaer“ Rosenkranz für die kritische Durchsicht des Manuskriptes.

Ein “Immer feste druff!“ richtet sich an alle meine Freunde, auf die ich immer zählen kann.

Der größte Dank gilt meinen Eltern für ihre wunderbare Unterstützung.