

Abbildung 3.29 $Ti_5O_4(PO_4)$. ORTEP-Darstellung eines Ausschnitts der "Ketten" aus flächenverknüpften $[TiO_6]$ -Oktaedern einschließlich der in der Idealstruktur unbesetzten Oktaederlücken Ti6, Ti7 und Ti8.

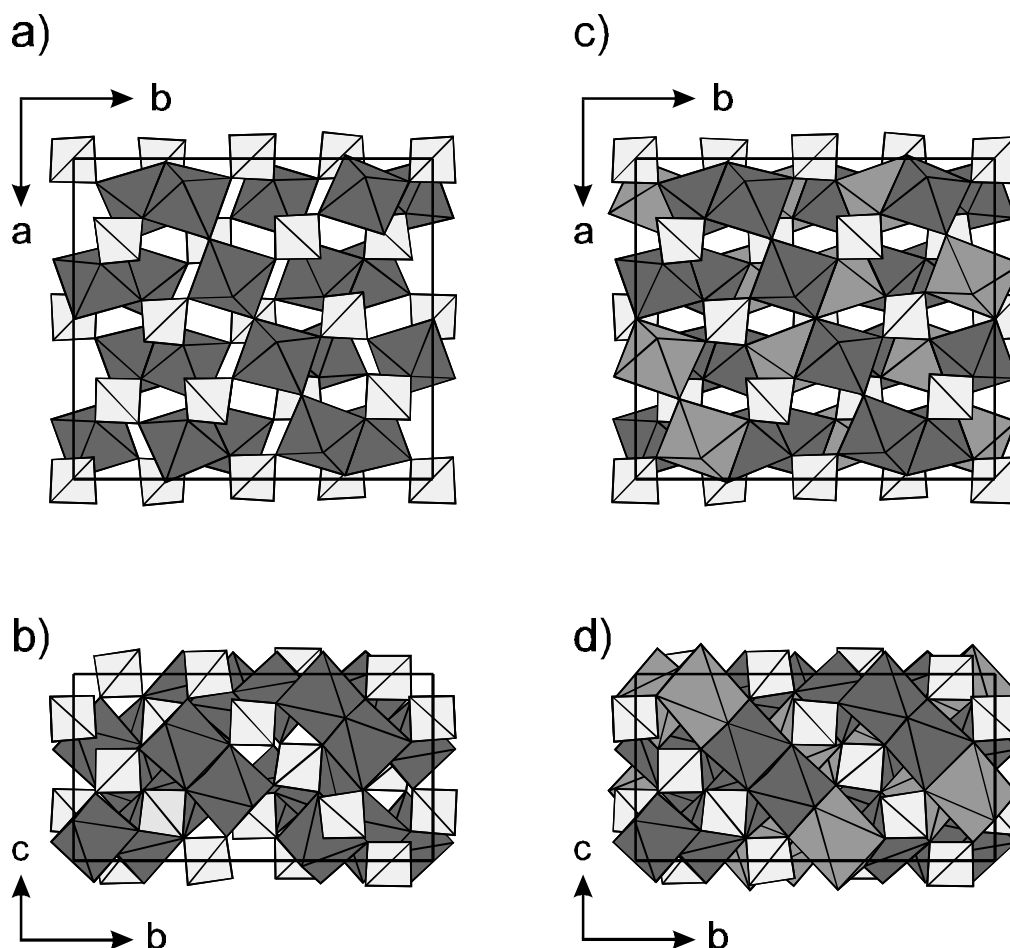


Abbildung 3.30 $Ti_5O_4(PO_4)$. Projektion der Idealstruktur entlang $[0\ 0\ 1]$ (a) und $[1\ 0\ 0]$ (b). Projektionen der Struktur entlang $[0\ 1\ 0]$ (c) und $[1\ 0\ 0]$ (d) einschließlich der in der Idealstruktur unbesetzten Oktaederlücken Ti6, Ti7 und Ti8. Hellgrau: $[PO_4]$, dunkelgrau: $[TiO_6]$ der Idealstruktur, mittelgrau: in der Idealstruktur unbesetzte Oktaederlücken.

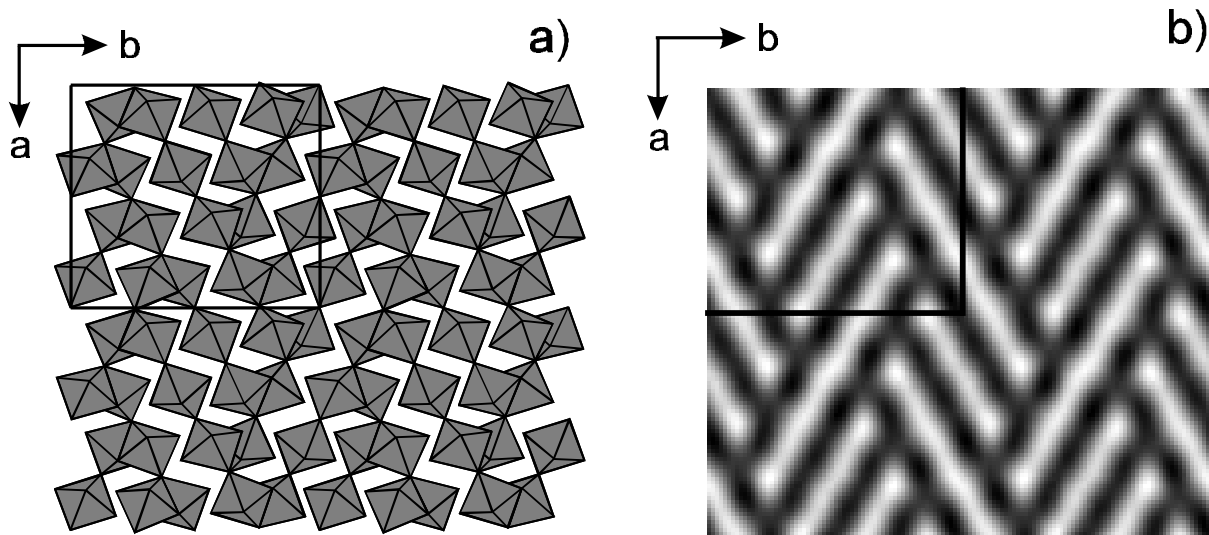


Abbildung 3.31 $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)$. Gegenüberstellung von HRTEM Kontrastsimulation (b) und Positionen der $[\text{TiO}_6]$ -Oktaeder (a) in der Projektion entlang $[0\ 0\ 1]$. Die Elementarzelle ist schwarz markiert (Reinauer, 1998; Reinauer & Glaum, 1998).

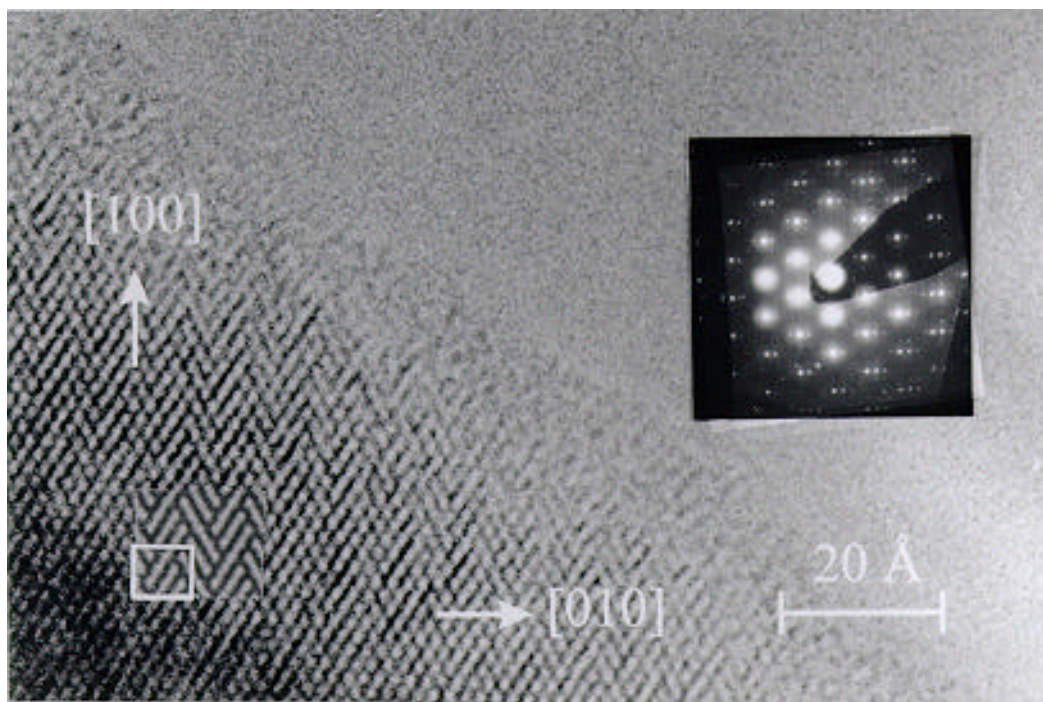


Abbildung 3.32 HRTEM Abbildung von $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)$. Projektion entlang $[0\ 0\ 1]$. Der Inset zeigt eine Kontrastsimulation anhand der Daten der Idealstruktur. Die Elementarzelle ist weiß markiert.

Die Einkristallstrukturanalyse, wie auch elektronenmikroskopische Untersuchungen von $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ zeigen, daß eine partielle Fehlordnung der 20 Ti^{4+} über die zur Verfügung stehenden 32 Oktaederlücken vorliegt (Reinauer & Glaum, 1998; Reinauer, 1998). In der

gemittelten Struktur der Röntgenstrukturanalyse sind die 5 Lagen der Idealstruktur zu ca. 90% besetzt. Für die weiteren drei, in der Idealstruktur von $Ti_5O_4(PO_4)_4$ leeren Oktaederlücken, ergibt sich eine Besetzung von ca. 15%. Abbildung 3.31 vergleicht die Kontrastsimulation für eine hochaufgelöste elektronenmikroskopische Aufnahme von $Ti_5O_4(PO_4)_4$ mit den Positionen der $[TiO_6]$ -Oktaeder. Auffällig ist ein Fischgrätzmuster mit Ketten aus drei und fünf hellen Punkten zwischen den dunklen Oktaedern. Dieses Muster wird tatsächlich auch beobachtet (Abbildung 3.32). In Abbildung 3.33 ist zu erkennen, daß mit Einschränkungen sogar für begrenzte Kristallbereiche eine Modellierung der durch die Fehlordnung der Kationen gestörten Kontrastverhältnisse möglich ist (Reinauer, 1998).

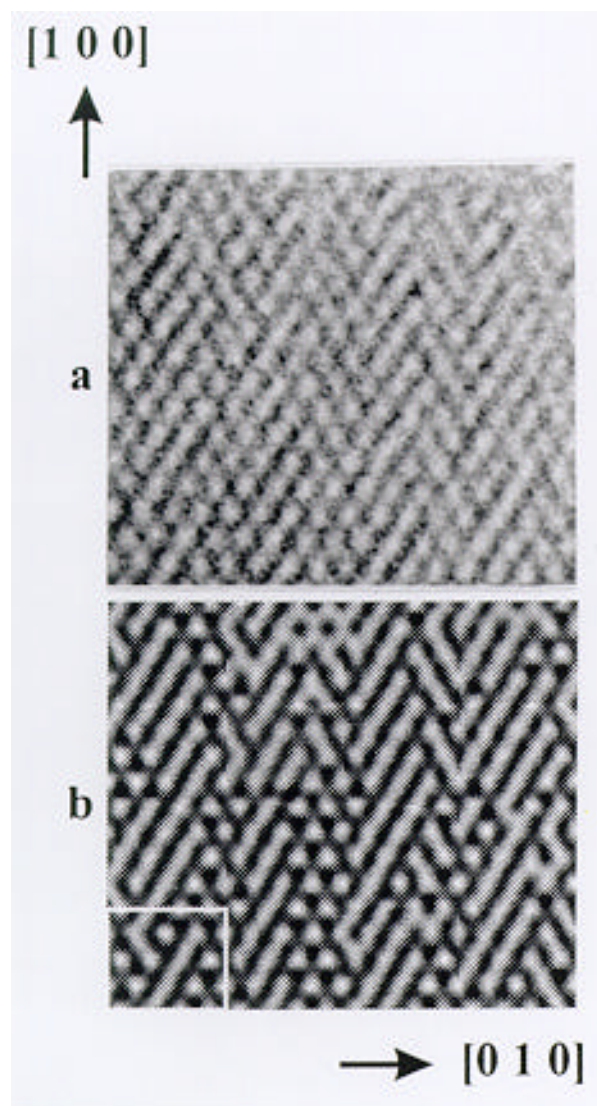


Abbildung 3.33 Bereich von 4×4 Elementarzellen aus der Struktur von $Ti_5O_4(PO_4)_4$. a) HRTEM Abbildung (Projektion entlang $[0\ 0\ 1]$). (b) Kontrastsimulation für $Ti_5O_4(PO_4)_4$ in der Raumgruppe P1 und Verteilung der Ti^{4+} auf die Oktaederlücken zur Modellierung der beobachteten Kontraste (Reinauer, 1998).

3.6.3 Die gemischtvalenten Titan(III, IV)-oxidphosphate R1, R2 und R3

Unter Gleichgewichtsbedingungen konnten im Phasendreieck TiO_2 / TiP_2O_7 / TiPO_4 drei gemischtvalente Phasen nachgewiesen und mittels chemischer Transportreaktionen kristallisiert werden (Reinauer, Glaum & Gruehn, 1994; Reinauer, 1998). Alle drei Phasen liegen in der Nähe des quasi-binären Schnittpunkts $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ / TiPO_4 . Der Gehalt an Ti^{3+} steigt von R1 nach R3 an. Die Abmessungen der Elementarzellen von R1 ($C222_1$, $a = 7,418(2) \text{ \AA}$, $b = 21,933(6) \text{ \AA}$, $c = 12,948(7) \text{ \AA}$, $V = 2106,6 \text{ \AA}^3$) und R2 ($C222_1$, $a = 7,3261(9) \text{ \AA}$, $b = 39,239(8) \text{ \AA}$, $c = 22,166(5) \text{ \AA}$, $V = 6372,0 \text{ \AA}^3$) deuten bereits die enge Verwandtschaft mit den Strukturen von $\beta\text{-V}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ und $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ an (Reinauer, Glaum & Gruehn, 1994; Reinauer, 1998). Der in Abbildung 3.28 gezeigte Symmetriestammbaum gibt neben dem geometrischen auch den symmetrischen Zusammenhang zwischen den genannten Strukturen wieder.

Die Kristallstruktur von R1 konnte von Reinauer bis zu einem konventionellen Restwert $R = 21\%$ verfeinert werden. Das Volumen der Elementarzelle ist achtmal so groß wie das von $\beta\text{-V}_2\text{O}(\text{PO}_4)$. Aus der Verfeinerung ergibt sich für die Phase die Zusammensetzung $\text{Ti}_{28,5}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$. Die vollständige Substitution von Ti^{3+} in der Verbindung durch Cr^{3+} ist möglich. Symmetriebetrachtungen sowie EDX-Analysen und magnetische Messungen am R1-analogen Chrom(III)-Titan(IV)-oxidphosphat sprechen eher für eine Zusammensetzung $\square_{17}\text{Ti}_{31}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ für R1, bzw. $\square_{17}\text{Cr}_4\text{Ti}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ für das gemischte Phosphat. Berücksichtigt man die niedrige Zuverlässigkeit der Einkristalluntersuchung, so stehen die unterschiedlichen Zusammensetzungen nicht im Widerspruch zueinander. Im Unterschied zu $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ wird bei R1 nur noch eine leichte Bevorzugung bestimmter Oktaederlücken beobachtet. Die Beschreibung einer geordneten Idealstruktur ist daher nicht möglich. Das Ausmaß der Fehlordnung ist vermutlich auch für die schlechte Qualität der Strukturverfeinerung verantwortlich. Obwohl äußerlich gut ausgebildete Kristalle von R2 mittels chemischer Transportreaktionen zugänglich sind, reichte deren Qualität bislang nicht aus für eine Verfeinerung der Struktur. Wie bei R1 ist auch bei R2 vollständige Substitution von Ti^{3+} durch Cr^{3+} möglich. EDX-Analysen, magnetische Messungen und strukturelle Überlegungen sprechen für eine Zusammensetzung von R2 im Bereich zwischen $\text{Ti}_{95}\text{O}_{72}(\text{PO}_4)_{72}$ und $\text{Ti}_{96}\text{O}_{72}(\text{PO}_4)_{72}$. Für das R2-analoge Chrom(III)-Titan(IV)-oxidphosphat sollte die Zusammensetzung dann zwischen $\text{Cr}_{20}\text{Ti}_{75}\text{O}_{72}(\text{PO}_4)_{72}$ und $\text{Cr}_{24}\text{Ti}_{72}\text{O}_{72}(\text{PO}_4)_{72}$ liegen.

In Anbetracht der strukturellen Gegebenheiten überrascht es, daß im Rahmen der Messgenauigkeit von Guinier-Aufnahmen keine Variabilität der Gitterkonstanten bei R1-Proben unterschiedlicher Herkunft gefunden werden konnte. Das spricht für einen sehr geringen Homogenitätsbereich der Phase bezüglich des Verhältnisses Ti^{3+} / Ti^{4+} . Gleiches gilt auch für R2 und $Ti_5O_4(PO_4)_4$. Offenbar ist bei den drei eng verwandten Phosphaten keine lückenlose Substitution von drei Ti^{4+} und einer Leerstelle gegen 4 Ti^{3+} möglich.

Das Röntgenpulverdiagramm des dritten gemischtvalenten Titan(III, IV)-oxidphosphats, R3, zeigt ebenfalls noch gewisse Ähnlichkeit mit den Diagrammen von R1, R2 und $Ti_5O_4(PO_4)_4$. Die aus den Einwaagen sowie aus EDX-Analysen an ausgesuchten Kristallen abgeleitete Zusammensetzung $Ti_9O_4(PO_4)_8$ weist aber auf größere strukturelle Unterschiede zu den anderen Phosphaten hin. Die Kristallstruktur konnte bislang noch nicht gelöst werden.

3.7 Verschiedene Silicophosphate

In einigen Fällen sind die Versuche zur Kristallisation von wasserfreien Phosphaten in geschlossenen Quarzglasampullen von einer Reaktion der Phosphate mit der Ampullenwand begleitet. Als Reaktionsprodukte entstehen dann SiP_2O_7 (Tillmanns, Gebert & Baur, 1973), Silicophosphate der Übergangsmetalle und in seltenen Fällen das Siliciumoxidphosphat $Si_5O(PO_4)_6$ (Mayer, 1974). Während eine große Zahl von Silicophosphaten, die Übergangsmetalle und zugleich ein Alkali- oder Erdalkalimetall enthalten, bekannt und durch die Arbeiten von Raveau und Mitarbeitern strukturell charakterisiert sind (Rao & Raveau, 1998), gibt es nur eine überschaubare Zahl von reinen Silicophosphaten der Übergangsmetalle. Eine Zusammenstellung bringt Tabelle 3.4. Die Strukturen der Silicophosphate von zwei-, drei- und vierwertigen Übergangsmetallen sollen hier kurz vorgestellt werden, da die Verbindungen häufiger bei der Synthese der jeweiligen Phosphate auftreten. Im Falle von MP_3SiO_{11} und $M_4P_6Si_2O_{25}$ sind die Angaben in der Literatur bezüglich der Struktur und Zusammensetzung sehr zweifelhaft, so daß eine Klärung anhand der eigenen Ergebnisse angebracht erscheint. Interessant ist auch ein Vergleich der Kristallstrukturen der verschiedenen Silicophosphate wie er am Ende des Abschnitts angestellt wird.

