

**Die Oxidation heterogener Legierungen –
Synthese und Kristallstrukturen von Phosphaten und
Arsenaten des Thalliums mit Nickel und Eisen und von
Thallium-Bismut-Vanadaten**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von
Ahmad Panahandeh
aus Langrood, Iran

Köln 2003

Berichtersteller: Prof. Dr. W. Jung
Prof. Dr. G. Meyer

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Juli 2003

Die experimentellen Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit
wurden im Zeitraum von Januar 2000 bis Juli 2002
im Institut für Anorganische Chemie
der Universität zu Köln
unter Anleitung von
Prof. Dr. W. Jung
durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. Jung danke ich herzlich für die Anleitung zu dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. G. Meyer danke ich herzlich für die
großzügige Förderung dieser Arbeit.

In Dankbarkeit meiner Frau
und meinen Eltern
gewidmet

Inhaltsangabe

Die Oxidation heterogener Legierungen mit elementarem Sauerstoff hat sich in vorangegangenen Untersuchungen als geeignete Methode zur Synthese von Einkristallen multinärer Phosphate, Arsenate und Vanadate erwiesen. Dieses Syntheseverfahren, das allerdings nur selten zu phasenreinen Produkten führt, wird in der vorliegenden Arbeit auf heterogene Legierungen in den Systemen Tl/Ni/P, Tl/Ni/As, Tl/Fe/P, Tl/Fe/As und Tl/Bi/V angewandt. Die Legierungen wurden durch Aufschmelzen der Elementgemenge in Quarzglasampullen und Abschrecken in Eiswasser hergestellt. Ihr Oxidationsverhalten wurde mit DTA/TG-Messungen untersucht. Synthesen im präparativen Maßstab mit Reguli von ca. 1 g in Korundschiffchen in einer O₂-Strömungsapparatur aus Quarzglas führten zu Einkristallen von 12 neuen Thalliumverbindungen, deren Strukturen mit Röntgenmethoden aufgeklärt werden konnten.

TlNi₄(PO₄)₃ ist Strukturell eng verwandt mit KNi₄(PO₄)₃. Unterschied ergeben sich durch die stereochemische Aktivität der 6s²-Elektronen der Tl⁺-Ionen.

Tl₄Ni₇(PO₄)₆ bildet eine zu Na₄Ni₇(PO₄)₆ isotype Kanalstruktur aus. Kurze Abstände zwischen den Thalliumatomen weisen auf bindende Tl⁺-Tl⁺-Wechselwirkungen hin.

Tl₂Ni₄(P₂O₇)(PO₄)₂ ist isotyp zu K₂Ni₄(P₂O₇)(PO₄)₂ und ließ sich als einzige der neuen Verbindungen phasenrein darstellen. Die Synthese gelang durch Oxidation einer TlNi₂P₂-Legierung und nach der keramischen Methode aus binären Oxiden und Phosphaten.

TlNiPO₄ und **TlNiAsO₄** bilden eng verwandte, glimmerartige Schichtstrukturen. Das Arsenat kristallisiert im NaNiAsO₄-Dreischichttyp, während das Phosphat einen neuen, trigonalen Zweischichttyp mit polarer c-Achse ausbildet.

Tl₂Ni₂Al(PO₄)₃-Einkristalle entstanden durch eine Nebenreaktion mit dem Korundschiffchen. Die Verbindung konnte aber auch in nicht ganz phasenreiner Form durch Umsetzung von Tl₂CO₃, NiO, AlPO₄ und P₂O₅ erhalten werden. An der Struktur ist auffällig, dass kein Kontakt zwischen NiO-Polyedern und AlO₄-Tetraedern besteht.

Tl₃Fe₃(AsO₄)₄ bildet eine neue Kanalstruktur mit FeO₆-Oktaedern und Fe₂O₁₀-Oktaederdoppeln aus.

Tl₇Fe₇O₂(AsO₄)₈ und die gemischtvalente Verbindung **Tl^{III}Tl^I₇Fe₆O₂(PO₄)₈** haben als gemeinsames Bauelement eine Fe₄O₁₈-Baugruppe aus zwei FeO₆-Oktaedern und zwei trigonalen FeO₅-Bipyramiden. Daneben liegen jeweils noch isolierte trigonale FeO₅-Bipyramiden und MO₆-Oktaeder vor, wobei M = Fe³⁺ im Arsenat und M = Tl³⁺ im Phosphat ist.

Tl₄Fe₃Ni(PO₄)₅ mit einer neuen Kanalstruktur entstand bei der Oxidation einer TlNiFeP-Legierung. Fe- und Ni-Atome besetzen im Atomverhältnis 3:1 eine Punktlage und sind trigonal bipyramidal von 5 Sauerstoffatomen umgeben.

Tl₃Bi₂(VO₄)₃ kristallisiert im K₃Bi₂(VO₄)₃-Typ. Charakteristisches Bauelement ist eine Bi₂O₁₀-Baugruppe.

TlBi₅(VO₄)₂O₅ mit einer azentrischen, nur wenig von der Zentrosymmetrie abweichenden Struktur ist durch ¹_∞[Bi₅O₁₃]-Bänder und leere, kanalartige Hohlräume charakterisiert, die der Aufnahme der freien Elektronenpaar von Bi³⁺ - und Tl⁺-Ionen dienen könnten.

Abstract

Previous investigations showed that the oxidation of heterogeneous alloys with oxygen is well suited for the preparation of single crystals of multinary phosphates arsenates and vanadates. However, generally no single phase products are obtained. In the work presented here this synthetic method is applied to alloys from the systems Tl/Ni/P, Tl/Ni/As, Tl/Fe/P, Tl/Fe/As, and Tl/Bi/V prepared by melting mixtures of the elements in quartz ampoules and quenching in ice water. The oxidation process was first investigated by DTA/TG measurements. Reactions on a preparative scale were carried out with reguli of about 1 g in alumina boats in a flow of oxygen in a quartz glass tube. They resulted in 12 new thallium compounds which were structurally characterized by X-ray methods.

TlNi₄(PO₄)₃ has a structure closely related to that of KNi₄(PO₄)₃. Differences are due to the stereochemical activity of the 6s²-electrons of the Tl⁺-ions.

Tl₄Ni₇(PO₄)₆ forms a channel structure isotypical with Na₄Ni₇(PO₄)₆. Short distances between the thallium atoms may be attributed to Tl⁺-Tl⁺ bonding.

Tl₂Ni₄(P₂O₇)(PO₄)₂ is isotypic with K₂Ni₄(P₂O₇)(PO₄)₂. The compound, which is the only one in this work that could be prepared single phase, was synthesized by the oxidation of a TlNi₂P₂ alloy and via the ceramic route from binary oxides and phosphates.

TlNiPO₄ and **TlNiAsO₄** form closely related mica like layer structures. The arsenate crystallizes with the three layer NaNiAsO₄ type, while the phosphate forms a new trigonal two layer type with a polar c-axis.

Tl₂Ni₂Al(PO₄)₃ single crystals were formed by a side reaction with the alumina boat. The compound could, however, also be prepared in not completely single phase form by the reaction of Tl₂CO₃, NiO, AlPO₄, and P₂O₅. In the structure there are no contacts between Ni/O-polyhedra and AlO₄-tetrahedra.

Tl₃Fe₃(AsO₄)₄ forms a new channel structure with FeO₆-octahedra and Fe₂O₁₀-double octahedra.

Tl₇Fe₇O₂(AsO₄)₈ and the mixed valent compound **Tl^{III}Tl^I₇Fe₆O₂(PO₄)₈** have a common building element, a Fe₄O₁₈-group formed by two FeO₆-octahedra and two trigonal FeO₅-bipyramids. In addition there are isolated trigonal FeO₅-bipyramids and MO₆-octahedra in both structures, where M = Fe³⁺ in the arsenate and M = Tl³⁺ in the phosphate.

Tl₄Fe₃Ni(PO₄)₅ with a new channel structure was formed by the oxidation of a TlNiFeP alloy. Fe- and Ni-atoms, occupying one siteset in the atomic ratio 3:1, are in a trigonal bipyramidal coordination of 5 oxygen atoms.

Tl₃Bi₂(VO₄)₃ crystallizes with the K₃Bi₂(VO₄)₃ type of structure. The characteristic building element is a Bi₂O₁₀-group.

TlBi₅(VO₄)₂O₅ with an acentric structure deviating only marginally from centrosymmetry is characterized by ¹₄[Bi₅O₁₃]-ribbons and empty, channel-like voids, providing space for the free electron pairs of the Bi³⁺- and Tl⁺-ions.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Arbeitsmethoden	2
2. 1	Ausgangsstoffe	2
2. 2	Darstellung der abgeschreckten Legierungen	3
2. 3	Oxidation der heterogener Legierungen	3
2. 4	Röntgenographische Untersuchungsmethoden	4
2. 5	Rechnenmethoden	4
2.5.1	Verwendete Programme	4
2.5.2	Aufarbeitung der Einkristalldaten	5
2. 6	EDAX	8
2. 7	Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG)	9
3	Thallium-nickel-phosphate	10
3.1	Herstellung und Untersuchung heterogener Tl/Ni/P-Legierungen	10
3.2	Der Verlauf der Oxidation von Tl/Ni/P-Legierungen	11
3.3	Das Thallium(I)-nickel(II)-phosphat $TlNi_4(PO_4)_3$	13
3.3.1	Darstellung von Einkristallen	13
3.3.2	Röntgenographische Untersuchung	13
3.3.3	Diskussion der Struktur	17
3.4	Die Verbindung $Tl_4Ni_7(PO_4)_6$	23
3.4.1	Darstellung von Einkristallen	23
3.4.2	Röntgenographische Untersuchung	23
3.4.3	Diskussion der Struktur	29

3.5	Das Thallium(I)-nickel(II)-diphosphat-phosphat $Tl_2Ni_4(P_2O_7)(PO_4)_2$	32
3.5.1	Darstellung von Einkristallen durch Oxidation einer $TlNi_2P$ -Legierung	32
3.5.2	Synthese durch Umsetzung der Oxide	32
3.5.3	Röntgenographische Untersuchung	33
3.5.4	Diskussion der Struktur	39
3.6	Das Thallium(I)-nickel(II)-phosphat $TlNiPO_4$	42
3.6.1	Vorbemerkungen	42
3.6.2	Darstellung von Einkristallen	42
3.6.3	Röntgenographische Untersuchung	43
3.6.4	Strukturbeschreibung	46
3.7	Das Thallium(I)-nickel(II)-arsenat $TlNiAsO_4$	51
3.7.1	Darstellung von Einkristallen	51
3.7.2	Röntgenographische Untersuchung	53
3.7.3	Strukturbeschreibung	56
3.8	Das Thallium(I)-nickel(II)-aluminium-phosphat $Tl_2Ni_2Al(PO_4)_3$	59
3.8.1	Darstellung	59
3.8.2	Röntgenographische Untersuchung	59
3.8.3	Strukturbeschreibung	65
4	Phosphate und Arsenate des Thalliums mit Eisen	70
4.1	Trithallium(I)-triseisen(III)-tetrakis(arsenat), $Tl_3Fe_3(AsO_4)_4$	70
4.1.1	Darstellung von Einkristallen	70
4.1.2	Röntgenographische Untersuchung	70
4.1.3	Strukturbeschreibung	75
4.2	Das Heptathallium(I)-heptaeisen(III)-oxidarsenat $Tl_7Fe_7O_2(AsO_4)_8$	80
4.2.1	Darstellung von Einkristallen	80
4.2.2	Röntgenographische Untersuchung	80
4.2.3	Strukturbeschreibung	86

4.3	$\text{Tl}^{\text{I}}_7\text{Tl}^{\text{III}}\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{PO}_4)_8$, ein gemischtvalentes Thallium(I)/Thallium(III)-eisen(III)-oxidphosphat	92
4.3.1	Darstellung von Einkristallen	92
4.3.2	Röntgenographische Untersuchung	92
4.3.3	Strukturbeschreibung	98
4.4	$\text{Tl}_4\text{Fe}_3\text{Ni}(\text{PO}_4)_5$, ein Thallium(I)-eisen(III)-nickel(II)-phosphat	104
4.4.1	Darstellung von Einkristallen	104
4.4.2	Röntgenographische Untersuchung	104
4.4.3	Strukturbeschreibung	108
5	Thallium-Bismut-vanadate	111
5.1	Vorbemerkungen	111
5.2	Das Thallium(I)-bismut(III)-vanadat(V) $\text{Tl}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$	111
5.2.1	Darstellung von Einkristallen	111
5.2.2	Röntgenographische Untersuchung	112
5.2.3	Strukturbeschreibung	116
5.3	Das Thallium(I)-bismut(III)-oxidvanadat(V) $\text{TlBi}_5\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$	120
5.3.1	Darstellung von Einkristallen	120
5.3.2	Röntgenographische Untersuchung	120
5.3.3	Strukturbeschreibung	125
6	Zusammenfassung	130
7	Literaturverzeichnis	136

Allgemeiner Teil

1 Einleitung

Die Oxidation heterogener Legierungen mit elementarem Sauerstoff wird bisher kaum als Methode zur Darstellung wasserfreier, multinärer Phosphate, Arsenate und Vanadate genutzt. Dagegen ist der am häufigsten angewendete Syntheseweg die Umsetzung von Gemengen aus Elementoxiden oder aus den entsprechenden binären Salzen in einer difussionskontrollierten Festkörperreaktion. Die Elementoxide werden dabei zum Teil erst durch thermische Zersetzung von Hydroxiden, Nitraten, Carbonaten oder Oxalaten gewonnen. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass die Umsetzung zum Endprodukt zumeist hohe Temperaturen erfordert. Deshalb sind thermisch labile Verbindungen auf diesem Wege nicht zugänglich. Eine Alternative ist in solchen Fällen die Hydrothermalsynthese. Hier werden jedoch häufig wasserhaltige Verbindungen gebildet. Als weitere Darstellungsmethode sind Transportreaktionen, zumeist mit Iod als Transportmittel, zu nennen.

Die Oxidation intermetallischer Phasen mit elementarem Sauerstoff als Methode zur Darstellung multinärer Oxide wurde erstmals von R. Hoppe [1, 2, 3] beschrieben. Bei der Oxidation der Zintl-Phasen NaTl, LiIn und KTl in Sauerstoff entstanden die Verbindungen NaTlO₂, LiInO₂ und KTlO₂. Durch Umsetzung von CsAu im abgeschlossenen System mit einem Unterschuß an Sauerstoff konnte das erste Oxoaurat(I), CsAuO [4] erhalten werden.

Zur Darstellung des Hochtemperatur-Supraleiters YBa₂Cu₃O_{7-δ} verbrannten P. J. Yvon et al. ein 2 : 1 Gemenge aus BaCu und YCu im Sauerstoffstrom [5]. Später wurde diese Methode durch H.-U. Schuster weiter ausgebaut. Durch Oxidation von abgeschreckten Legierungen mit Sauerstoff konnten die bereits bekannten Hochtemperatursupraleiter YBa₂Cu₃O_{7-δ} [6], Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} [7] und Tl₂Ca₂BaCu₂O_{8-δ} [8, 9] in guter Reinheit dargestellt werden. Danach wurde dieser Syntheseweg durch W. Jung auf die Oxidation von abgeschreckten Legierungen (z.B. TiCuP, InCuP, TiCuAs, TiCuV, Al_{0.5}Ga_{0.5}CuAs, YCuGe und GdCuGe) im Sauerstoffstrom ausgedehnt und erfolgreich zur Darstellung verschiedener ternärer und quaternärer Verbindungen wie Cu₄O(PO₄)₂ [10], CuInOPO₄ [11], TiCu^ICu^{II}P₂O₇ [12], Tl₄Cu₄(P₂O₇)₃ [13], TiCuPO₄ [14], (Al_{0.5}Ga_{0.5})CuOAsO₄ [15], Tl₂CuAsO₄ [16], TiCuAsO₄ [14], TiCu₅O(VO₄)₃ [17], TiCu₂AsO₅ [18], InCuVO₅ [19], Y₂(Ge_{0.68}Si_{0.32})O₇ [20] und Gd₅(Al₃Ge)Ge₄O₂₂ [21] verwendet.

Ziel dieser Arbeit war die Darstellung quaternärer Phosphate und Arsenate des Thalliums mit Nickel und Eisen sowie bismuthaltiger Vanadate durch Oxidation geeigneter Legierungen und ihre strukturelle Charakterisierung durch Röntgenbeugungsmethoden. Während multinäre Phosphate und Arsenate der Übergangsmetalle mit Alkali- und Erdalkalimetallen schon seit langem in großer Zahl bekannt sind, ist über entsprechende Verbindungen des einwertigen Thalliums bisher kaum berichtet worden. Sie sind aber vor allem in Bezug auf die Umgebung der Tl^+ -Ionen von kristallchemischem Interesse. Aufgrund der gut übereinstimmenden Ionenradien zeigt Tl^+ Ähnlichkeiten zum Kalium (für die Koordinationszahl 12 betragen die effektiven Ionenradien nach *Shannon* [22]: Tl^+ 184 pm; K^+ 178 pm). Beim Vergleich zwischen Tl^+ - und K^+ -Ionen ergeben sich jedoch häufig Unterschiede durch die stereochemische Aktivität des einsamen $6s^2$ -Elektronenpaares der Thalliumatome [23, 24]. Da das einsame Elektronenpaar zu einer halbkugelförmigen Koordinationssphäre um die Thalliumatome führt, ist der anionische Teil der Struktur gegenüber einer entsprechenden Kaliumverbindung häufig verzerrt. Die einsamen Elektronenpaare orientieren sich hierbei bevorzugt so, daß sie in Zwischenschichten, Hohlräume oder Tunnel hineinragen. Ähnlichkeiten ergeben sich auch zu Blei(II)-Verbindungen. So macht sich z.B. auch in der $PbCuAsO_4$ -Struktur bei den in einer unregelmäßigen [4+2]-Sauerstoff-Koordination vorliegenden Bleiatomen die stereochemische Aktivität des einsamen Elektronenpaares bemerkbar [25].

2 Arbeitsmethoden

2.1 Ausgangsstoffe

Für die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Präparate wurden folgende Ausgangsstoffe verwendet.

Thallium	99%	Stange	Riedel de Häen AG, Seelze-Hannover
Indium	99.99%	Stücke	Johnson Matthey Chemicals Ltd
Bismut	99%	Stücke	Chempur, Karlsruhe
Nickel	99.8%	Pulver	Riedel de Häen AG, Seelze-Hannover
Eisen	99%	Pulver	Merck, Darmstadt

Vanadium	99.9%	Stange	ABCR GmbH & Co, Karlsruhe
Arsen	99%	Stücke	BHD Chemicals Ltd., Poole, England
Phosphor, rot	98%	Pulver unter Argon	Riedel de Häen AG, Seelze-Hannover

Die Gehaltsangaben in Gewichtsprozenten beziehen sich auf die Angaben der Hersteller. Das Nickel-Pulver wurde im Wasserstoffstrom reduziert. Arsen wurde sublimiert. Alle anderen Elemente wurden ohne besondere Reinigung eingesetzt.

2.2 Darstellung der Legierungen

Das Gelingen der Synthese bzw. die Reinheit der Oxidationsprodukte hängt nach den bisherigen Erfahrungen entscheidend von der Form des eingesetzten Materials ab, insbesondere von der Homogenität und der Kristallinität der Legierungsbestandteile [26]. Wichtig ist vor allem ein wirkungsvolles Abschrecken der Schmelze, durch das störende Seigerungseffekte vermindert werden.

Die Darstellung der arsen- und phosphorhaltigen Ausgangslegierungen für die Oxidation im Sauerstoffstrom erfolgte durch Einwaage der Elemente im gewünschten stöchiometrischen Verhältnis. Die Gesamteinwaagen betragen hierbei zwischen 1 und 2 g. Die Gemenge wurden unter Argon in Quarzglasampullen eingeschmolzen. Das Aufschmelzen der Elementgemenge erfolgte in schräg aufgehängten, widerstandsbeheizten Rohröfen. Zur Temperaturmessung dienten Pt-Rh10%/Pt-Thermoelemente, und die Kontrolle der Öfen erfolgte mit PC-gesteuerten Reglern (FA. WEST, Steuerprogramm: A. *Czybulka* [27]). Die Aufheizgeschwindigkeit betrug i. d. R. 120°C/h, die Maximaltemperatur 1100°C. Nach 2-3 Stunden wurde in Eiswasser abgeschreckt. Die so erhaltenen Legierungen waren heterogen.

2.3 Oxidation der heterogenen Legierungen

Die grob zerkleinerten heterogenen Legierungen wurden in Korundscheffchen in einer Strömungsapparatur [7, 8, 28] im O₂-Strom langsam auf die gewünschte Endtemperatur aufgeheizt und bis zum Abschluß der Reaktion bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wurde langsam auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Umsetzungen konnten in sechs parallel geschalteten Reaktionsrohren (Quarzglas, Außendurchmesser 23 mm) durchgeführt werden, die jeweils durch einen waagrecht

montierten Rohrofen geführt wurden und einseitig mit Blasenählern verschlossen waren. Die Steuerung der Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten, der Reaktionstemperatur sowie der Temperzeit erfolgte über Pt-Rh10%/Pt-Thermoelemente durch zwei elektronische Programmregler (Eurotherm, Modell 818) und vier über PC steuerbare Regler (WEST).

Die genauen Reaktionsbedingungen zur Darstellung der heterogenen Legierungen und für die Oxidation im Sauerstoffstrom sind jeweils bei den einzelnen Verbindungen angegeben.

2.4 Röntgenographische Untersuchungsmethoden

Zur röntgenographischen Phasenanalyse wurden von sämtlichen Präparaten Pulverdiffraktometeraufnahmen angefertigt (Fa. STOE, Durchstrahltechnik, Germanium-Monochromator, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung). Die Identifizierung der Bestandteile erfolgte durch Vergleich mit den Daten der PCPDFWIN-Datei [29].

Die Qualität von Einkristallen wurde zunächst durch Drehkristallaufnahmen überprüft. Danach erfolgten die Bestimmung von Kristallsystem und Gitterkonstanten und gegebenenfalls die Messungen der Reflexintensitäten auf einem Imaging-Plate-System (IPDS) (Fa. STOE, MoK_{α} -Strahlung, Graphit-Monochromator) oder auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Fa. ENRAF-NONIUS, MoK_{α} -Strahlung, κ -Geometrie, Graphit-Monochromator).

2.5 Rechenmethoden

2.5.1 Verwendete Programme

Strukturrechnungen wurden auf institutseigenen Personalcomputern unter dem Betriebssystem WINDOWS 95 durchgeführt.

Es wurden folgende Programme verwendet.

XCAD4PC	[30]	Datenreduktion der CAD4-Daten
ABSREF	[31]	Statistische Auswertung der CAD4-Daten
X-RED	[32]	Untergrund und Lorentz-Polarisationskorrektur
X-STEP	[33]	Benutzeroberfläche für SHELXS97/SHELXL97
X-SHAPE	[34]	Numerische Absorptionskorrektur der IPDS-Daten
SHELXS-97	[35]	Strukturlösung mittels Direkter Methoden oder durch Pattersonsynthese

SHELXL-97	[36]	Strukturverfeinerung durch Full-Matrix-Least-Squares-Zyklen
VISUAL X-POW	[37]	Auswertung der Diffraktogramme
STOE WIN X ^{pow}	[38]	Auswertung von Pulverdiffraktogrammen
ICSD Datenbank	[39]	Einkristall-Datenbank
ICDD Datenbank	[40]	Röntgenpulverdiffraktogramm-Datenbank
ORIGIN 3.5	[41]	Aufarbeitung von diversen Meßdaten
PLATON-97	[42]	Analyse der Resultate der Kristallstrukturbestimmung
DIAMOND	[43]	Erstellung der Abbildungen

2.5.2 Aufarbeitung der Einkristalldaten

Bei CAD4-Meßwerten erfolgte die Berechnung der Nettointensitäten und deren Standardabweichung mit dem Programm XCAD4PC. Die ausgegebenen Daten entsprachen den SHELX-Format.

Es gelten folgende Zusammenhänge zwischen den Intensitäten und deren Standardabweichung.

$$I_{roh} = \frac{(C - R \cdot B)}{N} \qquad \sigma_{I_{roh}} = \frac{(C + R^2 \cdot B)^{0.5}}{N}$$

I_{roh} : gemessene Rohintensität

$\sigma_{I_{roh}}$: Standardabweichung der gemessenen Rohintensität

R : Verhältnis der Meßzeit (Reflex) zu Meßzeit (Untergrund) (R = 2 bei CAD4)

N : Verhältnis der schnellsten Scan-Geschwindigkeit zur Scan-Geschwindigkeit während der Messung

B : Untergrundimpulszahl

C : Gesamtimpulszahl

Bei Datensätzen vom Imaging Plate System erfolgte die Untergrund- und LP-Korrektur mit dem Programm X-Area [44]. Zur Ermittlung der möglichen Raumgruppen auf Grund der systematischen Auslöschungen wurde das Programm X-RED [32] verwendet. In allen Fällen wurde eine numerische Absorptionskorrektur nach Optimierung der jeweiligen Kristallgestalt auf der Grundlage von Θ -scan Daten mit dem Programm X-SHAPE [34] durchgeführt.

Im Programm SHELXS-97 [35] wurde zunächst ein Satz symmetrieunabhängiger Strukturamplituden erstellt, wobei der bei den einzelnen Strukturen angegebene innere R-Wert R_i ein Maß für die mittlere Streuung der Intensitäten symmetrieäquivalenter Reflexe ist

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum_{i=1}^n \left| \frac{2}{F_{\text{obs}i}} - \overline{\frac{2}{F_{\text{obs}}}} \right|}{\sum_{i=1}^n \frac{2}{F_{\text{obs}i}}}$$

n : Zahl der gemessenen Reflexe

$F_{\text{obs}i}^2$: i-te gemessene Intensität

$\overline{\frac{2}{F_{\text{obs}}}}$: beobachtete, über n Reflexe gemittelte Strukturamplitude

Die Strukturbestimmung erfolgte durch Direkte Methoden oder Analyse dreidimensionaler Pattersonsynthesen mit dem Programm SHELXS-97 [35]. Die Lokalisierung leichterer Atome mittels Differenzfouriersynthesen und die Verfeinerung der Parameter erfolgten mit dem Programm SHELXL-97 [36]. Im letzten Stadium der Verfeinerung wurden die isotropen Temperaturfaktoren TF, wenn möglich, anisotrop aufgespalten. Ferner wurde die Extinktion (nach A. C. Larson [45]) als freier Parameter mitverfeinert, wenn dies nicht zu physikalisch nicht sinnvollen Ergebnissen führte.

Die Temperaturfaktoren sind wie folgt definiert:

$$TF = \exp[-8 \pi^2 U \sin^2 \vartheta / \lambda^2] \quad \text{isotrop}$$

$$ATF = \exp[-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + \dots + 2kl b^* c^* U_{23})] \quad \text{anisotrop}$$

Als Gütekriterien der Strukturlösung werden bei den einzelnen Rechnungen die Übereinstimmungsfaktoren R und $w2R$ angegeben, die wie folgt definiert sind:

$$R = \frac{\sum \left\| F_{obs} - F_{calc} \right\|}{\sum |F_{obs}|}$$

$$w2R = \sqrt{\frac{\sum \left[w \cdot \left(F_{obs}^2 - F_{calc}^2 \right)^2 \right]}{\sum \left[w \cdot \left(F_{obs}^2 \right)^2 \right]}}$$

mit dem Wichtungsfaktor

$$w = \frac{1}{\sigma^2 \left(F_{obs}^2 \right) + (A \cdot B)^2 + B \cdot P} \quad \text{mit} \quad P = \frac{\left(F_{obs}^2 \right)_{\max} + 2 \cdot F_{calc}^2}{3}$$

A, B : zusätzliche empirische Faktoren zur Verfeinerung

$\sigma(F_{obs}^2)$: Standardabweichung von F_{obs}^2

Der Gütefaktor S (Goodness of fit) ist ein weiteres Qualitätsmerkmal für die Strukturlösung.

Mit n-p geht der Grad der Überbestimmung der freien Parameter ein:

$$GooF = \frac{\sum \left[w \cdot \left(F_{obs}^2 - F_{calc}^2 \right)^2 \right]}{n - p}$$

n : Zahl der Reflexe

p : Zahl der freien Parameter

Bei den jeweils mit angegebenen Werten R_{obs} , $w2R_{obs}$ und $GooF_{obs}$ wurden nur beobachtete Reflexe mit $F_{obs} > 2\sigma(F_{obs}^2)$ berücksichtigt.

Die Fehler der verfeinerten Parameter werden als Standardabweichung der letzten Dezimalstelle in den entsprechenden Tabellen zu den einzelnen Verbindungen angegeben.

Die Erstellung der Strukturzeichnungen erfolgte mit Hilfe des Programms DIAMOND 1.1 [40].

2. 6 EDAX

Das EDAX-Verfahren (**E**nergy **D**ispersive **A**nalysis with **X**-rays) ermöglicht eine zerstörungsfreie Elementaranalyse mit sehr kleinen Probenmengen wie z.B. für Röntgenuntersuchungen geeignete Einkristalle. Solche Kristalle werden auf einen elektrisch leitenden Probenträger in eine klebende Graphitschicht aufgebracht. Mit dem Elektronenstrahl eines Rasterelektronenmikroskopes kann die Oberfläche der Probe zur Röntgenfluoreszenz angeregt werden, indem kernnahe Elektronen entfernt werden und bei der Relaxation die für die Elemente der Probe charakteristische Röntgenstrahlung ermittelt wird. Die qualitative Zusammensetzung der Probe kann aus den Wellenlängen der Röntgenstrahlung entnommen werden; eine ungefähre quantitative Analyse kann durch den Vergleich der Intensitäten mit geräteinternen Standards erfolgen. Als Fehlerquellen treten bei diesem Verfahren die unterschiedliche Schichtdicke sowie mögliche Fehler und Verunreinigungen der Probenoberfläche auf. Absorptionseffekte können durch die Wahl einer möglichst glatten Stelle der Kristalloberfläche minimiert werden.

Zur Messung wurde das Rasterelektronenmikroskop XL 40 von Philips in Verbindung mit der EDAX-Anlage PV9800 benutzt.

2.7 Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG)

Unter dem Begriff 'thermische Analyse' wird eine Reihe von Verfahren zusammengefaßt, bei denen physikalische Eigenschaften einer Substanz (wie etwa Wärmekapazität, Schmelz- und Zersetzungstemperatur, Übergangsenergien, mechanische Kenngrößen etc.) in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht werden. Die Probe wird dabei einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen.

Bei der Differenzthermoanalyse wird die Temperaturdifferenz zwischen einer Probe und einer Referenz während eines vorgegebenen Temperatur-Zeit-Programms gemessen. Treten exotherme oder endotherme Prozesse auf, ändert sich die Probentemperatur nicht mehr synchron mit der Temperatur des Ofens. Bei der Auftragung der Temperaturdifferenz gegen die Zeit (und damit bei konstanter Heizrate auch gegen die Temperatur) entsteht ein Signal.

Bei der Thermogravimetrie wird die Gewichtsänderung der Probe während eines vorgegebenen Temperatur-Zeit-Programms gemessen. Die Messung kann gleichzeitig mit der DTA erfolgen, anschließend kann die TG-Kurve (Masse der Probe gegen die Zeit) mit der DTA-Kurve in Bezug gesetzt werden. Mit Hilfe der TG kann außer der Umwandlungstemperatur (aus der DTA) auch die genaue Massenänderung und so die Stöchiometrie der Reaktion bestimmt werden.

Zur Untersuchung des Reaktionsverlaufs bei der Umsetzung der Legierungen mit Sauerstoff wurde ein Thermoanalyzer TA1 der Fa Mettler Instrumente AG verwendet. Die Auflösung der Thermowaage wird mit 0,01 mg angegeben. Die Probenmengen lagen zwischen 50 und 70 mg. Die Proben befanden sich in Stecktiegeln aus Korund. Das Aufheizen erfolgte mit einem Quarzglasofen, der über eine Gasdusche zur Zuführung des Sauerstoffs (über Siccapent getrocknet) verfügte. Zur Auswertung der DTA/TG-Kurven diente das Programm Origin 3.5 [41].

Spezieller Teil

3 Thallium-nickel-phosphate

3.1 Herstellung und Untersuchung heterogener Tl/Ni/P-Legierungen

Tl/Ni/P-Legierungen (jeweils ca. 1 bis 2 g) mit den Zusammensetzungen TlNi_2P und TlNiP wurden wie in Kap. 2.2 beschrieben durch Aufschmelzen der Elementgemenge in Quarzglasampullen (mit $50^\circ\text{C}/\text{h}$ auf 1000°C aufgeheizt) und Abschrecken in Eiswasser hergestellt. Zu ihrer Charakterisierung wurden Aufnahmen mit dem Raster-Elektronenmikroskop (REM), EDAX-Analysen und Pulverdiffraktometer-Aufnahmen angefertigt. Dabei zeigte sich, dass alle Legierungen heterogen waren. Abb. 3.1 zeigt die REM-Aufnahme einer Legierung der Bruttozusammensetzung TlNi_2P . Sie lässt in eine Matrix eingelagerte Kristalle erkennen. Aus der EDAX ergibt sich, dass es sich bei der Matrix um Thallium und bei den Kristallen um Ni_2P handelt. Auch in der Pulverdiffraktometeraufnahme sind die Reflexe von Ni_2P sowie Tl zu erkennen.

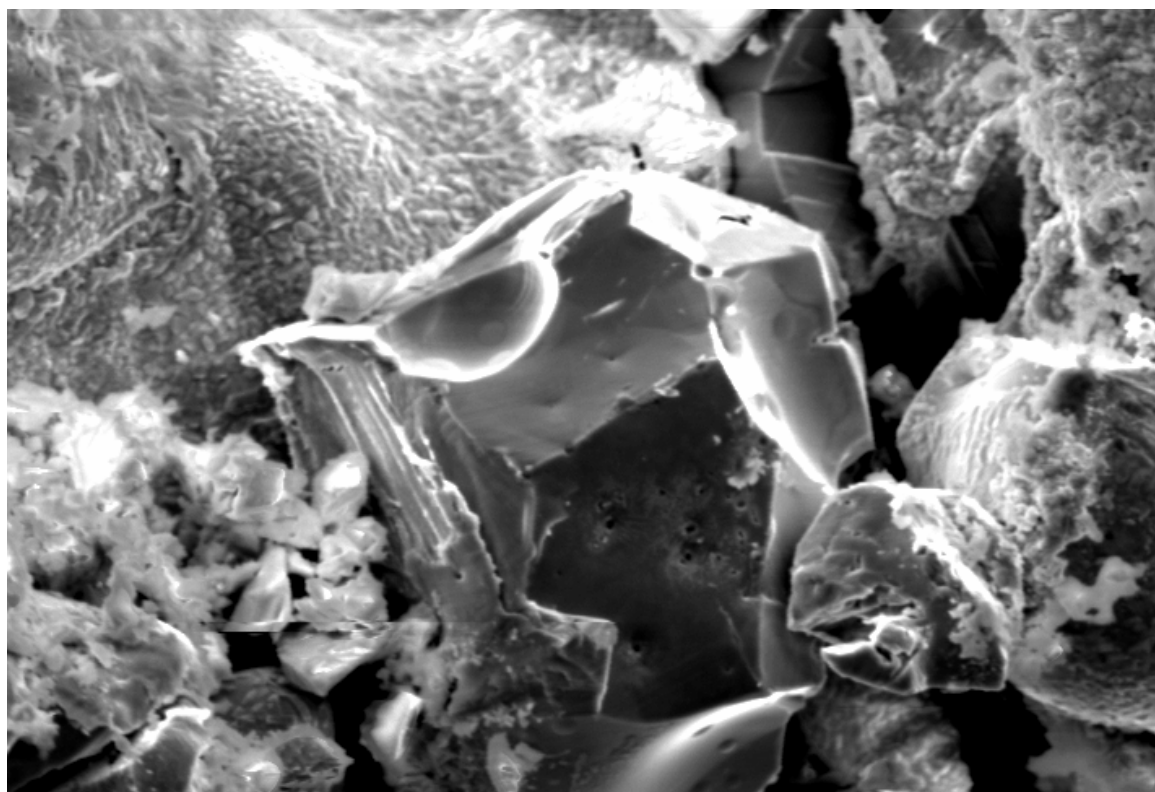


Abb. 3.1 REM-Aufnahme einer heterogenen TlNi_2P -Legierung (Ni_2P -Kristall in Tl-Matrix eingelagert, Vergrößerung 2500:1).

3.2 Der Verlauf der Oxidation von Tl/Ni/P-Legierungen

Zur Vorbereitung der präparativen Arbeiten wurde der Verlauf der Reaktion von Tl/Ni/P-Legierungen in einem Strom trockenen Sauerstoffs mit DTA/TG-Messungen sowie röntgenographisch untersucht. Abb. 3.2 zeigt die DTA/TG-Kurven für die Oxidation einer Legierung der Zusammensetzung TlNi_2P (Aufheizgeschwindigkeit $4^\circ/\text{min}$).

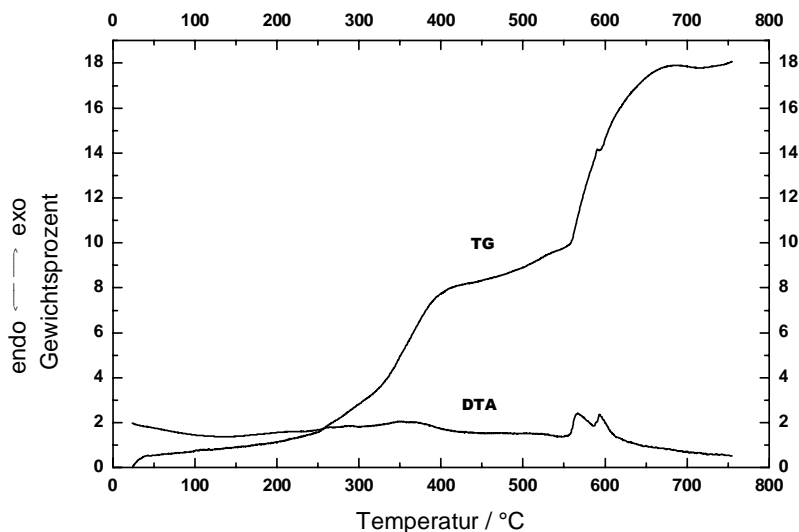


Abb. 3.2 DTA / TG - Kurven für die Oxidation einer Legierung der Zusammensetzung TlNi_2P im Sauerstoffstrom; Aufheizgeschwindigkeit $4^\circ\text{C}/\text{min}$.

Man erkennt zwei Bereiche, in denen eine schnelle Gewichtszunahme erfolgt. Sie sind von entsprechenden exothermen Effekten in der DTA-Kurve begleitet. Die erste Reaktion beginnt bei ca. 250°C , nimmt an Geschwindigkeit zu, bis bei 400°C eine Gewichtszunahme von 8 % erreicht ist, und wird dann langsamer. Zwischen 550 und 680°C führt eine weitere schnelle Reaktion zu einer weiteren Gewichtszunahme auf insgesamt 18 %. Allerdings ist ab ca. 650°C das Abdestillieren von Thalliumoxid zu beobachten. Infolge dieses Prozesses, der oberhalb von 680°C zu Gewichtsverlusten führt, kann die für die Bildung von Thallium(I)-, Nickel(II)- und Phosphor(V)-Sauerstoffverbindungen berechnete Gewichtszunahme von 22,7 % nicht erreicht werden. Röntgen-Pulverdiagramme zeigen, dass die Hauptprodukte des ersten schnellen Reaktionsschrittes zwischen 250 und 400°C Tl_2O_3 und Tl_3PO_4 sind. Bei 650°C läßt sich dagegen keine Thallium(III)-Verbindung mehr nachweisen. Versuche mit Legierungen anderer Zusammensetzungen führten zu ähnlichen Ergebnissen.

Für Reaktionen im präparativen Maßstab wurde jeweils der gesamte Regulus von ca. 1g in einem Korundschiffchen in einer Quarzglas-Strömungsapparatur (Kap. 2.3) im Sauerstoffstrom erhitzt. Die einzelnen Parameter wie Legierungszusammensetzung, Aufheizgeschwindigkeit, Reaktionstemperatur und –dauer und Abkühlungsgeschwindigkeit wurden dabei variiert. Die besten Ergebnisse wurden mit Legierungen der Zusammensetzung TlNi_2P , einer Aufheizgeschwindigkeit von 150 °C/h , Reaktionstemperaturen zwischen 600 und 690 °C für ca. 80 h und einer Abkühlgeschwindigkeit von ca. 60 °C/h erzielt. Unter diesen Bedingungen bildeten sich Einkristalle neuer Thallium-nickel-phosphate, allerdings nicht als phasenreine Produkte, sondern als Bestandteile heterogener Gemenge. Unter einer schwarzen Kruste, deren Zusammensetzung nicht geklärt werden konnte, entstanden als Hauptprodukte stets Tl_3PO_4 , $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_3$ und die neue Verbindung $\text{Tl}_2\text{Ni}_4(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$, letztere in Form brauner Einkristalle. In wesentlich kleineren Mengen, und zwar stets im Inneren des Reaktionskuchens, fanden sich Einkristalle von drei weiteren, neuen Thallium-nickel-phosphaten. Wie in den folgenden Kapiteln gezeigt wird, handelt es sich dabei um $\text{TlNi}_4(\text{PO}_4)_3$ (bläßgelb, Reaktionstemperatur 650 °C), $\text{Tl}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ (gelbbraun, 680 °C) und TlNiPO_4 (grün, 690 °C). Darüberhinaus konnten in einigen Fällen grüne Einkristalle der neuen Verbindung $\text{Tl}_2\text{Ni}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ isoliert werden, die offenbar durch Reaktion mit dem Korundschiffchen entstanden sind.

Nach Durchführung der in den Kapiteln 4 bis 5 beschriebenen Strukturbestimmungen wurde versucht, die oben genannten, neuen Verbindungen durch Oxidation von Legierungen der entsprechenden Stöchiometrie phasenrein darzustellen. Dazu wurden die Reaktionsprodukte in mehreren Zyklen homogenisiert, zu Pillen verpreßt und erneut im Sauerstoffstrom erhitzt. Dies führte lediglich bei der Verbindung $\text{Tl}_2\text{Ni}_4(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ zu einem annähernd röntgenreinen Produkt (Kap. 6).

3.3 Das Thallium(I)-nickel(II)-phosphat $\text{TlNi}_4(\text{PO}_4)_3$

3.3.1 Darstellung von Einkristallen

Blaßgelbe Einkristalle der Verbindung $\text{TlNi}_4(\text{PO}_4)_3$ entstanden in geringer Menge bei der Oxidation einer Legierung der Zusammensetzung TlNi_2P im Korundschiffchen (mit $150^\circ\text{C}/\text{h}$ auf 690°C aufgeheizt und nach 100 Stunden mit $60^\circ\text{C}/\text{h}$ abgekühlt).

Als weitere Oxidationsprodukte konnten TlNiPO_4 (Kap.7), $\text{Tl}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ [46], $\text{TlNi}_4(\text{PO}_4)_3$ [47] $\text{Tl}_2\text{Ni}_4(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ [48], $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ [49] und Tl_3PO_4 [50] röntgenographisch nachgewiesen werden.

Ein $\text{TlNi}_4(\text{PO}_4)_3$ -Einkristall wurde mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie analysiert. Dabei ergab sich das Verhältnis von Tl : Ni : P : O zu 13.8 : 32.6 : 24.1 : 29.6 Atomprozent.

3.3.2 Röntgenographische Untersuchung

Ein Einkristall von $\text{TlNi}_4(\text{PO}_4)_3$ wurde auf einem STOE-IPDS-Diffraktometer untersucht. Dabei wurde eine orthorhombisch C-zentrierte Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 644.14$ pm, $b = 1641.03$ pm und $c = 962.36$ pm gefunden. Die Auswertung des Datensatzes führte zu dem Beugungssymbol mmmC-c- zu dem die Raumgruppen $\text{Cmc}2_1$ und Cmcm gehören. Bei der Strukturlösung mit den Direkten Methoden in Programm SHELXS97 [31] zeigte sich, dass die azentrische Raumgruppe $\text{Cmc}2_1$ (Nr.36) die richtige ist. Die Verfeinerung der Lageparameter und Temperaturfaktoren mit dem Programm SHELXL97 [32] konvergierte bei den R-Werten $R_1 = 0.0495$ und $wR_2 = 0.1050$. Die Parameter der Datensammlung und Strukturbestimmung sind in Tabelle 3.3.1 wiedergegeben. Die Lageparameter und die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 3.3.2 und 3.3.3 zusammengefaßt. In den Tabellen 3.3.4 und 3.3.5 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel angegeben.

**Tabelle 3.3.1 Kristallographische Daten und Angaben zur
Strukturbestimmung von $\text{TiNi}_4(\text{PO}_4)_3$**

Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe		Cmc2 ₁ (Nr. 36)
Gitterkonstanten (IPDS)	a [pm]	644.1(2)
	b [pm]	1641.0 (4)
	c [pm]	962.4 (2)
Zellvolumen [10^6pm^3]		1017.3 (4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle		4
röntgenographische Dichte [g/cm^3]		3.348
Kristallfarbe		gelb
Kristallabmessungen [mm^3]		0.1x0.2x0.01
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm^{-1}]		18.922
$h_{\min}, h_{\max}, k_{\min}, k_{\max}, l_{\min},$		-8, 8, -20, 21, -12, 12
Meßbereich		$2^\circ < \theta < 28^\circ$
Absorptionskorrektur		Ψ -Scan
Extinktionskoeffizient		0.0009(2)
gemessene Reflexe		4620
unabhängige Reflexe		1246
davon beobachtet ($I > 2\sigma(I)$)		981
F(000)		928
R_{int}		0.0890
Freie Parameter		110
R1		0.0495
R1 für alle		0.0702
w2R		0.1050
w2R für alle		0.1133
GooF		0.921
Restelektronendichte [$\text{e}/10^6 \text{pm}^3$]		-2.31 ; 2.43

Tabelle 3.3.2 Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für $\text{TiNi}_4(\text{PO}_4)_3$

Atom	Lage	x	y	z	Ueq
Tl1	4a	0.0000	0.02500(6)	0.53082(13)	0.0289(3)
Ni1	4a	0.0000	0.3884(4)	0.2257(6)	0.0422(14)
Ni2	4a	0.0000	0.3784(3)	0.8112(4)	0.0185(8)
Ni3	8b	0.2481(3)	0.29746(12)	0.5041(2)	0.0168(5)
P1	4a	0.0000	0.4635(3)	0.5166(7)	0.0138(11)
P2	4a	0.0000	0.2081(4)	0.7100(6)	0.0131(12)
P3	4a	0.5000	0.3200(4)	0.7937(7)	0.0133(12)
O1	4a	0.5000	0.2376(15)	0.873(2)	0.024(5)
O2	4a	0.0000	0.1951(14)	0.1356(18)	0.020(4)
O3	4a	0.0000	0.5536(10)	0.4785(16)	0.013(3)
O4	4a	0.697(2)	0.3664(8)	0.8352(13)	0.021(3)
O5	8b	0.188(2)	0.4184(8)	0.4546(13)	0.021(3)
O6	8b	0.0000	0.4700(12)	0.6757(18)	0.021(4)
O7	4a	0.0000	0.2203(12)	0.871(2)	0.023(4)
O8	4b	0.0000	0.2960(12)	0.6472(19)	0.020(4)
O9	4a	0.195(2)	0.1678(8)	0.6567(15)	0.023(3)

Tabelle 3.3.3 Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [\AA^2] für $\text{TiNi}_4(\text{PO}_4)_3$

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Tl1	0.0216(4)	0.0251(5)	0.0399(7)	-0.0095(7)	0.000	0.000
Ni1	0.032(3)	0.050(3)	0.045(3)	0.000(2)	0.000	0.000
Ni2	0.023(2)	0.0199(18)	0.0125(17)	-0.0017(15)	0.000	0.000
Ni3	0.0178(9)	0.0205(10)	0.0121(11)	-0.0007(8)	0.0004(9)	0.0025(8)
P1	0.018(2)	0.018(3)	0.006(2)	0.004(3)	0.000	0.000

P2	0.021(3)	0.013(3)	0.006(3)	0.000(2)	0.000	0.000
P3	0.017(3)	0.014(3)	0.009(3)	0.003(2)	0.000	0.000
O1	0.019(9)	0.034(12)	0.021(10)	0.002(10)	0.000	0.000
O2	0.020(9)	0.036(13)	0.003(8)	-0.001(8)	0.000	0.000
O3	0.021(8)	0.011(7)	0.007(8)	-0.005(6)	0.000	0.000
O4	0.027(7)	0.020(6)	0.016(6)	-0.005(5)	0.000(5)	-0.005(5)
O5	0.022(6)	0.025(6)	0.016(6)	-0.001(5)	0.008(5)	-0.002(5)
O6	0.024(8)	0.021(9)	0.019(8)	-0.012(8)	0.000	0.000
O7	0.030(11)	0.015(10)	0.023(10)	0.003(8)	0.000	0.000
O8	0.034(10)	0.015(9)	0.011(9)	-0.016(8)	0.000	0.000
O9	0.021(7)	0.016(6)	0.034(8)	-0.008(5)	-0.010(5)	0.001(5)

Tabelle 3.3.4 Interatomare Abstände [pm] für $\text{TiNi}_4(\text{PO}_4)_3$

Tl(1)-O(5) 2x	276,5(13)	Ni(2)-O(3)	195,9(17)	P(1)-O(3)	152,3(17)
Tl(1)-O(4) 2x	288,6(13)	Ni(2)-O(4) 2x	197,4(14)	P(1)-O(6)	153,5(18)
Tl(1)-O(9) 2x	292,3(13)	Ni(2)-O(6)	199,0(2)	P(1)-O(5) 2x	153,9(13)
Tl(1)-O(3) 2x	329,4(3)	Ni(2)-O(8)	207,8(17)		
		Ni(2)-O(7)	266,0 (2)	P(2)-O(9) 2x	151,1(14)
Ni(1)-O(9) 2x	226,8(14)			P(2)-O(7)	156,0(2)
Ni(1)-O(6)	237,0(2)	Ni(3)-O(1)	211,9(15)	P(2)-O(8)	156,0(2)
Ni(1)-O(1)	251,0(2)	Ni(3)-O(2)	206,1(11)		
Ni(1)-O(5) 2x	256,1(14)	Ni(3)-O(5)	207,7(13)	P(3)-O(4) 2x	153,4(13)
Ni(1)-O(3)	256,2(17)	Ni(3)-O(7)	208,8(15)	P(3)-O(2)	154,1(19)
		Ni(3)-O(8)	211,0(13)	P(3)-O(1)	155,0(2)
		Ni(3)-O(9)	260,7(15)		

Tabelle 3.3.5 Ausgewählte Bindungswinkel [°] für $\text{TlNi}_4(\text{PO}_4)_3$

O(3)-P(1)-O(6)	100.0(10)	O(9)-P(2)-O(9)	112.8(11)
O(3)-P(1)-O(5)	112.0(6)	O(9)-P(2)-O(7)	113.1(7)
O(6)-P(1)-O(5)	114.8(7)	O(9)-P(2)-O(7)	113.1(7)
O(3)-P(1)-O(5)	112.0(6)	O(9)-P(2)-O(8)	105.8(7)
O(6)-P(1)-O(5)	114.8(7)	O(9)-P(2)-O(8)	105.8(7)
O(5)-P(1)-O(5)	103.6(10)	O(7)-P(2)-O(8)	105.4(10)
O(4)-P(3)-O(4)	111.8(11)	O-Ni(1)-O	70.9(6)-157.3(7)
O(4)-P(3)-O(2)	109.7(7)	O-Ni(2)-O	61.9(7)-174.1(8)
O(4)-P(3)-O(2)	109.7(7)	O-Ni(3)-O	76.9(6)-171.0(8)
O(4)-P(3)-O(1)	107.8(7)		
O(4)-P(3)-O(1)	107.8(7)		
O(2)-P(3)-O(1)	110.1(12)	O-TL(1)-O	51.0(5)-158.5(4)

3.3.3 Diskussion der Struktur

Die Kristallstruktur von $\text{TlNi}_4(\text{PO}_4)_3$ (Raumgruppe $\text{Cmc}2_1$) ist eng verwandt mit den Strukturen von $\text{KNi}_4(\text{PO}_4)_3$ [51] und $\text{NaNi}_4(\text{PO}_4)_3$ [52]. Für die Natriumverbindung werden in der Literatur zwei sehr ähnliche Strukturen angegeben, was auf die Existenz von zwei Modifikationen hindeutet. Nach Daidouh et al. [52] ist eine dieser Strukturen isotyp zu $\text{KNi}_4(\text{PO}_4)_3$, $\text{RbMn}_4(\text{PO}_4)_3$ [53], $\text{KMn}_4(\text{PO}_4)_3$ [52] und $\text{KFe}_4(\text{PO}_4)_3$ [54]. Diese Modifikation kristallisiert in der Raumgruppe Pmnn . Die Gitterkonstanten $a = 614.8$ pm, $b = 1621.0$ pm und $c = 947.9$ pm sind denen der hier beschriebenen Thalliumverbindung sehr ähnlich. Mit dieser Struktur, die allerdings nur mit Pulverdaten bestimmt worden ist, soll die Struktur der Tl-Verbindung im folgenden verglichen werden. Für die zweite, von Anderson et al. publiziert $\text{NaNi}_4(\text{PO}_4)_3$ -Struktur [55] wurde die Raumgruppe Amam angenommen. Die Gitterkonstanten $a = 989.2$ pm, $b = 1484.2$ pm und $c = 635.72$ pm unterscheiden sich erheblich von denen der ersten Modifikation, die Atomanordnung ist aber ähnlich. Diese Struktur wurde mit Einkristalldaten bestimmt, wobei allerdings schwache, die Auslöschungsbedingungen der Raumgruppe Amam verletzende Reflexe vernachlässigt wurden. Die Autoren geben an, dass

ein Teil der PO_4 -Tetraeder fehlgeordnet ist. Wegen der nicht korrekten Raumgruppe ist aber offen, ob diese Fehlordnung real oder nur vorgetäuscht ist. Diese Struktur weist Ähnlichkeiten mit der von $\text{NaMg}_4(\text{PO}_4)_3$ [56] auf.

Die $\text{TiNi}_4(\text{PO}_4)_3$ -Struktur enthält 3 kristallographisch verschiedene Nickelatome. Deren Koordination durch Sauerstoffatome und die Grundzüge ihrer Verknüpfung sind in Abb 3.3.1 dargestellt. Ni(1) ist in unregelmäßiger Weise von 7 Sauerstoffatomen im Abstand von 227 bis 256 pm umgeben. Ni(2) und Ni(3) haben eine 5+1 Koordination. 5 Sauerstoffatome im Abstand von 196 bis 208 pm (Ni(2)) und 206 bis 212 pm (Ni(3)) bilden jeweils eine quadratische Pyramide, die durch ein weiteres Sauerstoffatom im Abstand von 266 pm (Ni(2)) bzw. 261 pm (Ni(3)) zu einem stark verzerrten Oktaeder erweitert wird. Diese Kontakte sind in Abb 3.3.1 durch dünnere Linien gekennzeichnet. Die Polyeder um Ni(3) sind über gemeinsame Kanten zu Säulen entlang [100] verbunden. Zwischen den Ni(3)-Atomen treten dabei alternierend die relativ kurzen Abstände 319.7 und 3243.5 pm auf. Jeweils zwei dieser Polyeder – die mit dem kürzeren Ni-Ni-Abstand – sind kantenverknüpft mit einem Ni(1)O₇-Polyeder (Ni(3)-Ni(1): 345.9 pm) und eckenverknüpft mit einem der verzerrten Ni(2)O₆-Oktaeder. Zusätzliche Kontakte, die in Abb 3.3.1 aber nicht zu sehen sind, werden durch O(6) und O(3) (Ni(1)/Ni(2)) und durch die weiter entfernten Sauerstoffatome O(9) (Ni(1)/Ni(3)) und O(7) (Ni(2)/Ni(3)) hergestellt.

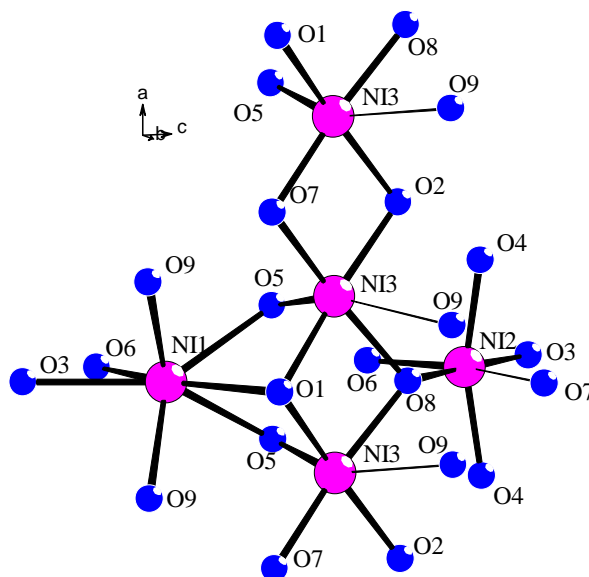


Abb. 3.3.1 Verknüpfung der Ni/O-Polyeder in der $\text{TiNi}_4(\text{PO}_4)_3$ -Struktur

Abb. 3.3.2 zeigt eine Projektion der $\text{TiNi}_4(\text{PO}_4)_3$ -Struktur entlang [001]. PO_4 -Tetraeder und alle drei Arten von Ni-O-Polyedern (hier durch die Ni-O-Verbindungslinien wiedergegeben)

bilden ein dreidimensionales Netzwerk mit Tunneln entlang [001]. Diese Tunnel enthalten Zick-Zack-Ketten aus Thalliumatomen. Sie sind – zusammen mit einigen PO_4 -Tetraedern – schichtartig in den Bereichen um $y = 0$ und $y = \frac{1}{2}$ angeordnet. Die Ni/O-Polyeder und der Rest der PO_4 -Tetraeder sind dagegen in Schichten mit $y = \frac{1}{4}$ und $y = \frac{3}{4}$ konzentriert.

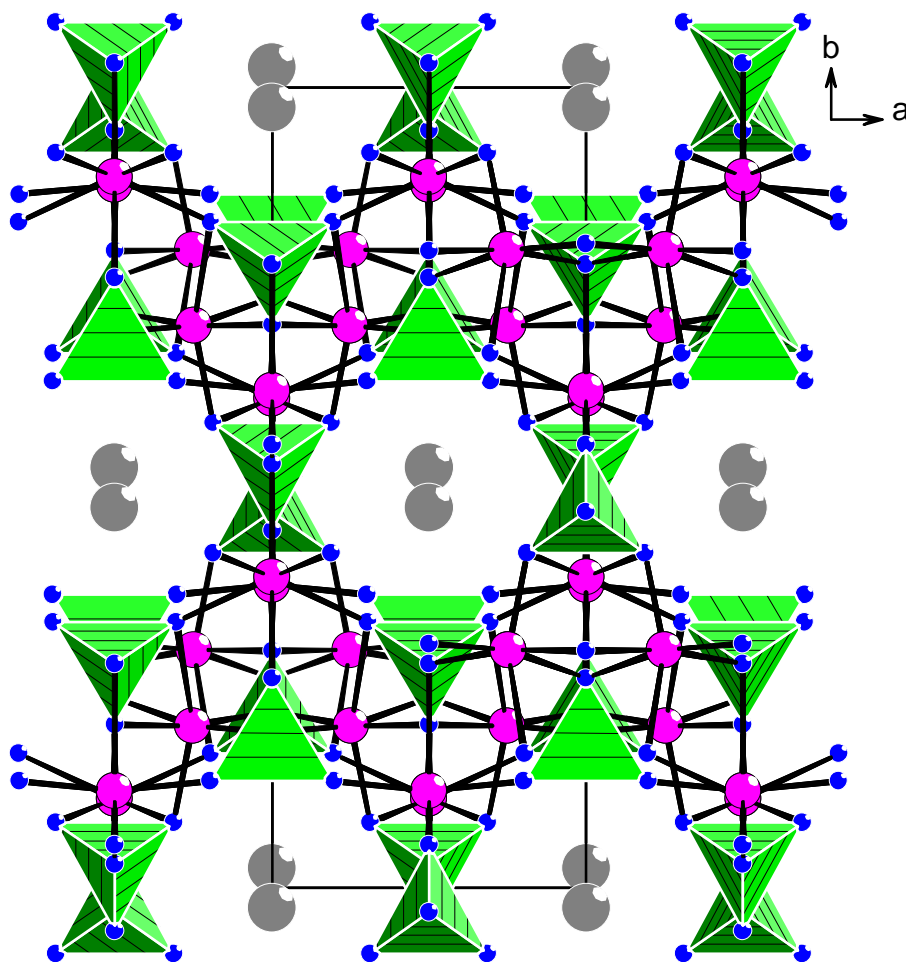


Abb. 3.3.2 Projektion der $\text{TlNi}_4(\text{PO}_4)_3$ -Struktur entlang [001]

In den Abbildungen 3.3.3a und 3.3.3b werden Projektionen der $\text{TlNi}_4(\text{PO}_4)_3$ -Struktur mit der Pmnn-Variante der $\text{NaNi}_4(\text{PO}_4)_3$ -Struktur verglichen. Während die Schichten um $y = \frac{1}{4}$ und $y = \frac{3}{4}$ in beiden Strukturen sehr ähnlich aufgebaut sind, treten in den Bereichen um $y = 0$ und $y = \frac{1}{2}$ deutliche Unterschiede zutage. Die Orientierungen der PO_4 -Tetraeder sind unterschiedlich. Die Na-Na-Abstände innerhalb der Ketten alternieren (397 und 571 pm), während die Tl-Atome mit 488 pm alle den gleichen Abstand voneinander haben. In der Tl-Verbindung sind die $\text{Ni}(1)\text{O}_7$ -Polyeder der Schicht um $y = \frac{1}{4}$ mit den $\text{Ni}(2)\text{O}_6$ -Polyedern in $y = \frac{3}{4}$ über O(6) eckenverknüpft und umgekehrt. Dagegen tritt in der Na-Verbindung

Kantenverknüpfung zwischen den Ni(1)O₅-Polyedern (quadratische Pyramiden) auf, während die Ni(2)O₆-Oktaeder keinen Kontakt miteinander haben.

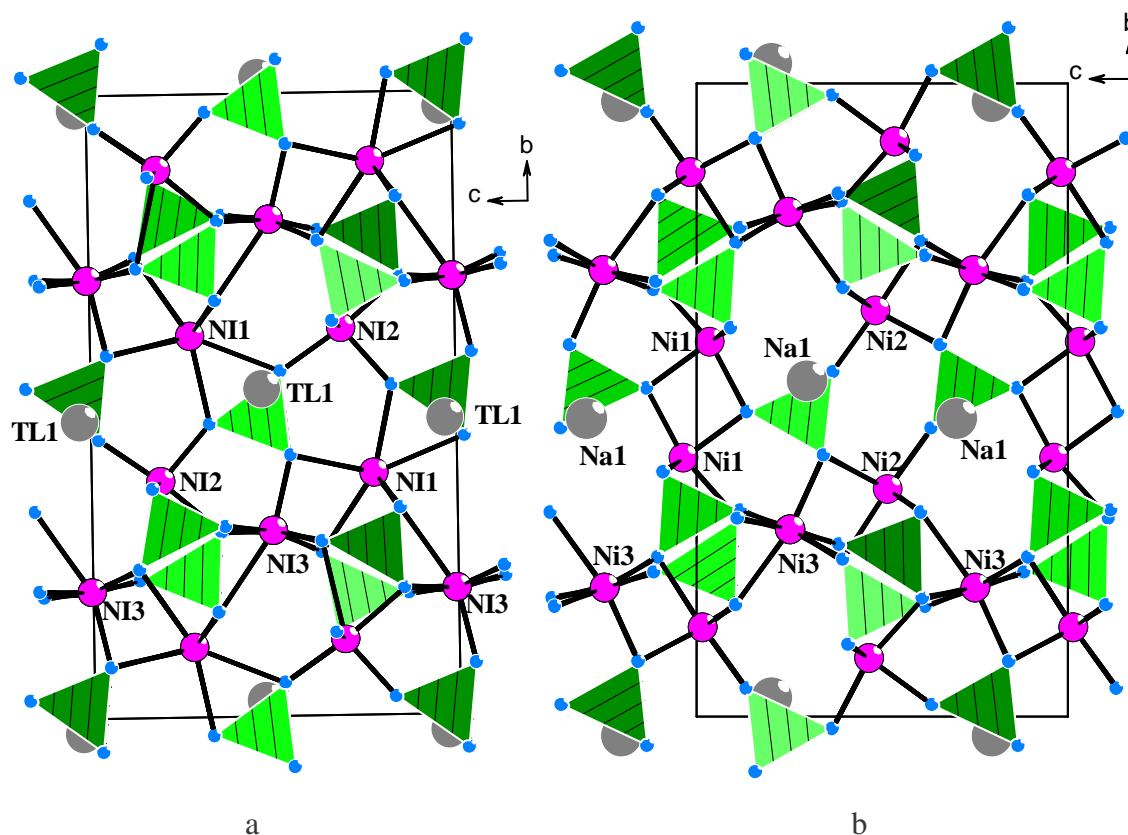


Abb. 3.3.3 Projektionen der Strukturen von a) $\text{TiNi}_4(\text{PO}_4)_3$ und b) $\text{NaNi}_4(\text{PO}_4)_3$

Die stereoskopische Ansicht in Abb. 3.3.4, in deren unterem Teil zur Erhöhung der Übersichtlichkeit die Ti- und die P-Atome weggelassen wurden, erlaubt eine detailliertere Beschreibung der $\text{TiNi}_4(\text{PO}_4)_3$ -Struktur. Die PO_4 -Tetraeder im oberen Teil der Abbildung sind als geschlossene Polyeder dargestellt. Das dreidimensionale Ni-O-Netzwerk ist durch Ni-O-Verbindungslinien hervorgehoben, wobei durch dünnere Linien auch die entfernteren Sauerstoffatome mit einbezogen sind, durch die die quadratischen Pyramiden zu verzerrten Oktaedern ergänzt werden. In den Schichten um $y = \frac{1}{4}$ und $y = \frac{3}{4}$ bilden die verzerrten Ni(3)O₆-Oktaeder durch Kantenverknüpfung Stränge entlang [100]. Benachbarte Stränge sind in [010]-Richtung gegeneinander versetzt und über Ni(1)O₇- und Ni(2)O₆-Polyeder miteinander verbunden. An diesen Verknüpfungen sind allerdings auch die schwachen Ni(2)-

O(7)- und Ni(3)-O(9)-Kontakte (dünnere Linien) beteiligt. Das Ni(1)O₇-Polyeder ist über

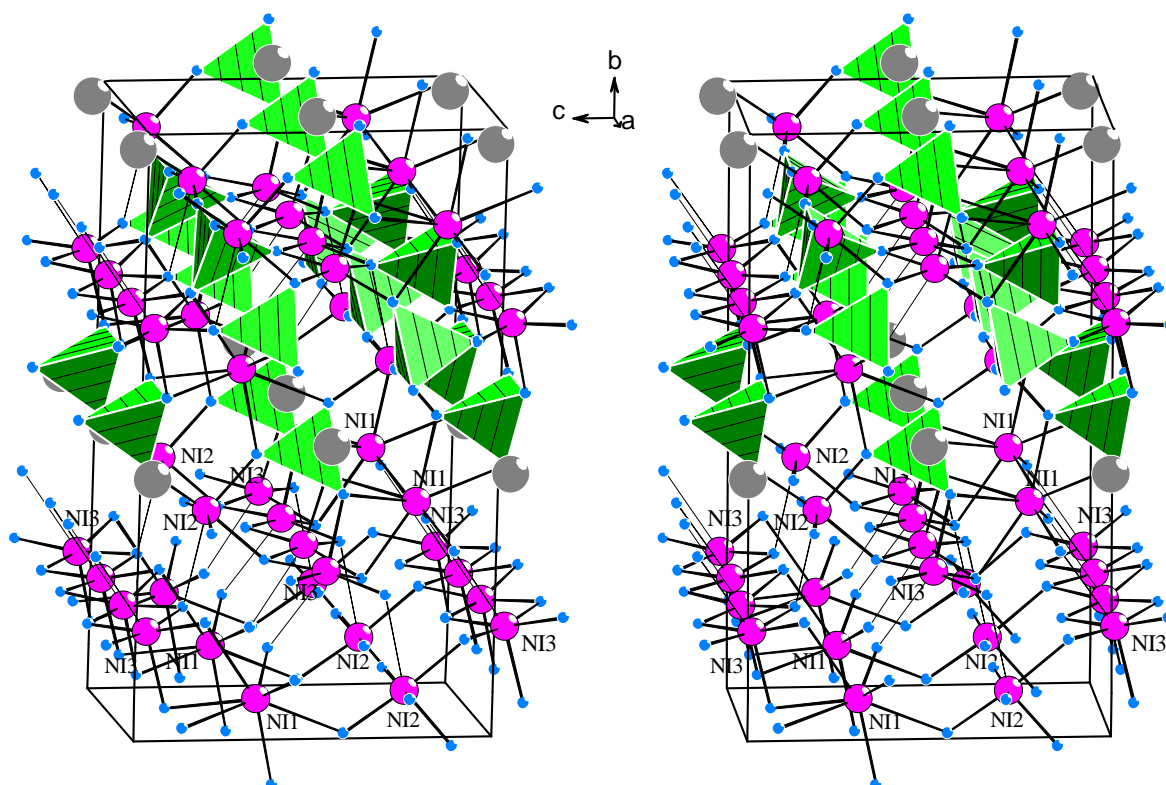


Abb. 3.3.4 Stereoskopische Ansicht der TlNi₄(PO₄)₃-Struktur

gemeinsame Kanten mit zwei Ni(3)O₆-Oktaedern des einen Stranges und über gemeinsame Ecken mit zwei Ni(3)O₆-Oktaedern des anderen Stranges verbunden. Zwischen Ni(3)O₆- und Ni(2)O₆-Oktaedern tritt dagegen nur Eckenverknüpfung auf. Darüber hinaus bilden die gemeinsamen Ecken der Ni(1)O₇- und der Ni(2)O₆-Polyeder die Verbindung zwischen den Schichten um $y = \frac{1}{4}$ und $y = \frac{3}{4}$. Jeder Strang aus Ni(3)O₆-Oktaedern wird von 5 parallelen Strängen aus PO₄-Tetraedern begleitet. Vier davon (2xP(2) und 2xP(3)) stellen direkte Kontakte zwischen den Ni(3)-Strängen her, der fünfte (P(1)) verbindet Ni(3) mit Ni(1) und Ni(2).

In den Abbildungen 3.3.5a und 3.3.5b sind die Koordinationssphären der Thalliumatome und der Natriumatome in NaNi₄(PO₄)₃ miteinander verglichen. Thallium ist von 6 Sauerstoffatomen (O(4), O(5), O(9)) mit Abständen zwischen 276,5 und 292,3 pm und zwei weiter entfernten (O(3)) mit einem Abstand von 329,4 pm umgeben. Die Umgebung des Natriumatoms in NaNi₄(PO₄)₃ ist ähnlich - 6 Sauerstoffatome im Bereich 267,6 bis 286,5 pm und zwei weitere mit einem Abstand von 315,4 pm. In beiden Fällen ist die Umgebung, bedingt durch die Lage der Atome in den Kanälen, sehr unsymmetrisch und von einer

Kugelsymmetrie weit entfernt. Im Falle des Thalliums ist jedoch eine Hemisphäre völlig frei, was auf stereochemische Aktivität des freien Elektronenpaares der Thallium(I)-Atome hindeutet.

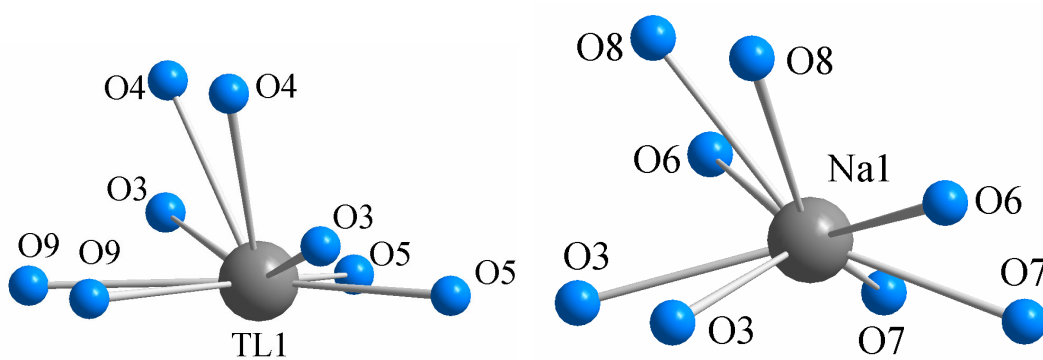


Abb. 3.3.5 Koordinationssphären der Tl- und der Na-Atome in $\text{TlNi}_4(\text{PO}_4)_3$ bzw. $\text{NaNi}_4(\text{PO}_4)_3$

3.4 Die Verbindung $\text{Tl}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$

3.4.1 Darstellung von Einkristallen

Einkristalle von $\text{Tl}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ entstanden bei der Oxidation einer TlNi_2P -Legierung im O_2 -Strom (mit 150°C/h auf 650°C aufgeheizt und nach 72 h mit 60°C/h abgekühlt).

Als weitere Oxidationsprodukte konnten TlNiPO_4 (Kap.7), $\text{Tl}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ [46], $\text{TlNi}_4(\text{PO}_4)_3$ [47], $\text{Tl}_2\text{Ni}_4(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ [48], $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ [49] und Tl_3PO_4 [50] röntgenographisch nachgewiesen werden.

Einkristalle von $\text{Tl}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ wurden mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie analysiert. Dabei ergab sich ein Verhältnis von Tl : Ni : P : O zu 23.2 : 27.9 : 20.6 : 28.3 Atomprozent.

3.4.2 Röntgenographische Untersuchung

Ein Einkristall der Verbindung $\text{Tl}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ wurde auf dem CAD4-Diffraktometer untersucht. Dabei wurde monokline Symmetrie mit den Gitterkonstanten $a = 1071.1 \text{ pm}$, $b = 1427.5 \text{ pm}$, $c = 668.8 \text{ pm}$ und $\beta = 103.50^\circ$ ermittelt. Als Beugungssymbol ergab sich $2/mC1-1$, zu dem die Raumgruppen $C2$, Cm und $C2/m$ gehören. Die Strukturlösung gelang in der Raumgruppe Cm mit den Direkten Methoden im Programm SHELXS97 [35]. Die Verfeinerung der Lageparameter und der anisotropen Temperaturfaktoren erfolgte im Programm SHELXL97 [36]. Die Parameter der Datensammlung und der Strukturbestimmung werden in Tabelle 3.4.1 angegeben. Die Lageparameter und anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 3.4.2 und Tabelle 3.4.3 zusammengefaßt. Die Tabellen 3.4.4 und 3.4.5 zeigen ausgewählte Bindungsabstände und -winkel.

**Tabelle 3.4.1 Kristallographische Daten und Angaben zur
Strukturbestimmung von $\text{Tl}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$**

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Cm (Nr.8)
Gitterkonstanten (CAD4)	
a [pm]	1071.1(1)
b [pm]	1427.5(2)
c [pm]	668.8(2)
β [°]	103.50(2)
Zellvolumen [10^6 pm^3]	994.3
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
röntgenographische Dichte [g/cm^3]	6.006
Kristallfarbe	gelb-braun
Kristallabmessungen [mm^3]	0.12.0.08.0.06
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm^{-1}]	37.9
$h_{\min}, h_{\max}, k_{\min}, k_{\max}, l_{\min}$	-13, 14, -18, 18, -8, 8
Meßbereich	$2.42^\circ < \theta < 28.22^\circ$
Absorptionskorrektur	ψ - Scan
Extinktionskoeffizient	0.0005(2)
gemessene Reflexe	4828
unabhängige Reflexe	2340
davon beobachtet ($I > 2\sigma(I)$)	1956
R_{int}	0.0577
Freie Parameter	203
R1	0.0366
R1 für alle	0.0511
w2R	0.0777
w2R für alle	0.1669
Goof	0.946
Restelektronendichte [$\text{e}/10^6 \text{ pm}^3$]	-2.37 ; 2.53

**Tabelle 3.4.2 Lageparameter und äquivalente isotrope
Temperaturfaktoren für $\text{Tl}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$**

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)
Tl(1)	4b	0,62063(7)	0,88630(5)	0,053207(8)	0,0110(2)
Tl(2)	2a	0,41828(10)	0,5000	0,47996(15)	0,0144(2)
Tl(3)	4b	0,80356(11)	0,5000	0,5038(2)	0,0306(3)
Ni(1)	4b	0,6733(2)	0,6894(2)	0,8244(3)	0,0042(5)
Ni(2)	2a	0,0002(3)	0,0000	0,0001(5)	0,0042(6)
Ni(3)	4b	0,0033(2)	0,62078(15)	0,0076(3)	0,0040(4)
Ni(4)	4b	0,8344(2)	0,80380(15)	0,1859(3)	0,0032(4)
P(1)	4b	0,5925(4)	0,6926(3)	0,2737(6)	0,0025(9)
P(2)	2a	0,2001(5)	0,5000	0,0087(8)	0,0043(11)
P(3)	2a	0,8059(5)	0,5000	0,0103(9)	0,0040(10)
P(4)	4b	0,4167(4)	0,7005(3)	0,7326(6)	0,0039(8)
O(1)	2a	0,3046(18)	0,5000	0,8976(26)	0,009(4)
O(2)	4b	0,8142(10)	0,7904(8)	0,8586(18)	0,003(2)
O(3)	4b	0,4982(10)	0,7793(8)	0,2278(17)	0,005(2)
O(4)	2a	0,9331(16)	0,5000	0,1733(28)	0,008(4)
O(5)	2a	0,6912(15)	0,5000	0,1092(25)	0,005(4)
O(6)	4b	0,8089(11)	0,4119(9)	0,8760(17)	0,008(2)
O(7)	4b	0,6515(10)	0,6827(9)	0,5015(17)	0,004(3)
O(8)	4b	0,6939(10)	0,7039(8)	0,1437(17)	0,003(2)
O(9)	4b	0,5102(10)	0,7844(8)	0,7835(17)	0,007(2)
O(10)	4b	0,8537(10)	0,8076(9)	0,5084(17)	0,0010(2)
O(11)	4b	0,5049(10)	0,3859(9)	0,8002(17)	0,008(2)
O(12)	4b	0,6998(11)	0,9101(9)	0,1405(18)	0,007(3)
O(13)	4b	0,4962(11)	0,3901(8)	0,2008(16)	0,004(2)
O(14)	2a	0,5631(17)	0,0000	0,8631(25)	0,009(4)

Tabelle 3.4.3 Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [pm^2] für $\text{Tl}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Tl(1)	15(1)	11(1)	20(1)	1(1)	6(1)	0(1)
Tl(2)	23(1)	9(1)	18(1)	0	6(1)	0
Tl(3)	28(1)	56(1)	20(1)	0	11(1)	0
Ni(1)	3(1)	7(1)	10(1)	0	3(1)	0
Ni(2)	4(1)	7(1)	13(1)	0(1)	4(1)	0(1)
Ni(3)	1(1)	7(1)	13(1)	0(1)	2(1)	0(1)
Ni(4)	4(1)	8(1)	14(1)	-2(1)	5(1)	-1(1)
P(1)	2(2)	6(2)	12(2)	0(2)	3(2)	-1(2)
P(2)	4(2)	9(2)	10(2)	0(2)	5(2)	-1(2)
P(3)	1(2)	3(2)	11(2)	0	6(2)	0
P(4)	4(3)	5(2)	15(3)	0	4(3)	0
O(1)	14(7)	8(6)	14(6)	9(5)	13(6)	1(5)
O(2)	6(9)	12(9)	7(7)	0	-8(8)	0
O(3)	0(8)	15(9)	9(7)	0	-5(7)	0
O(4)	0(7)	10(7)	2(6)	0	0(6)	0
O(5)	7(6)	7(5)	8(5)	2(4)	3(5)	-3(5)
O(6)	0(5)	26(7)	11(5)	-8(6)	-3(5)	-12(6)
O(7)	18(7)	5(5)	14(6)	0(4)	18(6)	5(5)
O(8)	9(6)	5(5)	22(7)	-6(5)	9(6)	-3(5)
O(9)	1(5)	4(4)	14(5)	6(5)	1(5)	7(5)
O(10)	1(5)	6(5)	21(6)	-3(5)	-3(5)	6(5)
O(11)	2(5)	12(5)	10(5)	2(5)	0(5)	2(5)
O(12)	3(6)	16(7)	17(6)	-1(6)	-4(6)	-6(5)
O(13)	2(5)	10(6)	12(6)	5(5)	-3(5)	0(5)
O(14)	2(9)	12(8)	30(11)	0	10(9)	0

Tabelle 3.4.4 Interatomare Abstände [pm] für $\text{Tl}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$

Tl(1)-O(3)	263,6(11)	Ni(1)-O(6)	202,1(13)	P(1)-O(7)	151,4(11)
Tl(1)-O(9)	269,6(11)	Ni(1)-O(2)	206,1(12)	P(1)-O(8)	153,3(12)
Tl(1)-O(10)	277,5(11)	Ni(1)-O(11)	207,3(12)	P(1)-O(13)	156,8(12)
Tl(1)-O(14)	292,4(13)	Ni(1)-O(7)	211,9(11)	P(1)-O(3)	158,1(12)
Tl(1)-O(7)	293,7(13)	Ni(1)-O(8)	212,9(11)		
Tl(1)-O(12)	295,4(12)	Ni(1)-O(9)	217,8(11)	P(2)-O(1)	148(2)
Tl(1)-O(2)	297,1(11)			P(2)-O(12) 2x	155,7(12)
Tl(1)-O(4)	3119(2)	Ni(2)-O(5)	201(2)	P(2)-O(14)	156(2)
Tl(1)-O(1)	320.1(14)	Ni(2)-O(1)	205(2)		
		Ni(2)-O(13) 2x	207,2(12)	P(3)-O(14)	152(2)
Tl(2)-O(11) 2x	267,8(12)	Ni(2)-O(11) 2x	211,5(12)	P(3)-O(8)	153(2)
Tl(2)-O(13) 2x	271,5(12)			P(3)-O(8) 2x	156,1(12)
Tl(2)-O(10) 2x	285,0(13)	Ni(3)-O(9)	203,4(11)		
Tl(2)-O(12) 2x	313,0(12)	Ni(3)-O(3)	206,0(12)	P(4)-O(2)	149,8(11)
Tl(2)-O(1)	330(2)	Ni(3)-O(6)	211,4(11)	P(4)-O(13)	153,8(13)
Tl(2)-O(7) 2x	359,1(11)	Ni(3)-O(12)	213,1(12)	P(4)-O(13)	154,7(12)
		Ni(3)-O(14)	214,7(10)	P(4)-O(4)	155,5(12)
Tl(3)-O(5)	263 (2)	Ni(3)-O(4)	227,0(12)		
Tl(3)-O(6) 2x	277,8(12)				
Tl(3)-O(4)	287(2)	Ni(4)-O(8)	204,6(12)		
Tl(3)-O(7) 2x	307,3(13)	Ni(4)-O(12)	206,6(12)		
Tl(3)-O(14)	322(2)	Ni(4)-O(3)	208,2(11)		
		Ni(4)-O(13)	210,9(12)		
Tl(1)-Tl(1)	324.62(13)	Ni(4)-O(10)	211,9(11)		
Tl(1)-Tl(2)	366,58(12)	Ni(4)-O(2)	215,8(12)		

Tabelle 3.4.5 Ausgewählte Bindungswinkel [°] für $\text{Ti}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$

O(6) - P(1)-O(10)	112.0(9)	O(7) - P(2)-O(1)	109.9(10)
O(6) - P(1)-O(5)	110.0(9)	O(7) - P(2)-O(9)	109.8(8)
O(10)-P(1)-O(5)	114.2(8)	O(1) - P(2)-O(9)	112.3(8)
O(6) - P(1)-O(11)	111.2(8)	O(7) - P(2)-O(12)	114.9(9)
O(10)-P(1)-O(11)	108.3(8)	O(1) - P(2)-O(12)	108.5(9)
O(5) - P(1)-O(11)	100.6(8)	O(9) - P(2)-O(12)	101.4(8)
O(14)-P(3)-O(8)	112.3(8)	O(2) - P(4)-O(13)	112.7(7)
O(14)-P(3)-O(8)	112.3(8)	O(2) - P(4)-O(13)	112.7(7)
O(8) - P(3)-O(8)	109.7(12)	O(13)-P(4)-O(13)	112.0(11)
O(14)-P(3)-O(3)	112.6(13)	O(2) - P(4)-O(4)	112.2(11)
O(8) - P(3)-O(3)	104.6(8)	O(13)-P(4)-O(4)	103.3(7)
O(8) - P(3)-O(3)	104.6(8)	O(13)-P(4)-O(4)	103.3(7)
O-Ni(1)-O	80.2(5)-179.5(10)	O-Ni(2)-O	69.7(5)-177.1(6)
O-Ni(3)-O	70.8(6)-176.4(5)	O-Ni(4)-O	69.2(6)-161.3(7)

3.4.3 Diskussion der Struktur

$\text{Tl}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ kristallisiert im $\text{Na}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ -Typ in der azentrischen Raumgruppe Cm . Die Struktur ist von Moring und Kostiner ausführlich beschrieben worden [57]. Die Ni/P/O-Netzwerke sind in beiden Strukturen nahezu zentrosymmetrisch, während die Anordnung der Tl- bzw. der Na-Atome azentrisch ist. Für die Natriumverbindung ist die Raumgruppe Cm kürzlich von Ben Smail et al. [58] in Zweifel gezogen worden. Die Autoren beschrieben die analoge Struktur von $\text{K}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/m$ mit dem Populationsparameter $\frac{1}{2}$ für die Kaliumatome. Zumindest für die Thalliumverbindung kann jedoch die Raumgruppe $C2/m$ ausgeschlossen werden.

Abb. 3.4.1 zeigt eine Projektion der $\text{Tl}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ -Struktur auf die b/c -Ebene. Verzernte NiO_6 -Oktaeder sind in einer Schicht um $z = 0$ konzentriert, während sich die Thalliumatome im Bereich von $z = \frac{1}{2}$ in Tunneln befinden, die entlang $[100]$ verlaufen. Die Verbindung zwischen den Schichten wird durch Eckenverknüpfung eines PO_4 -Tetraeders aus der einen Schicht mit einem NiO_6 -Oktaeder aus der anderen Schicht hergestellt.

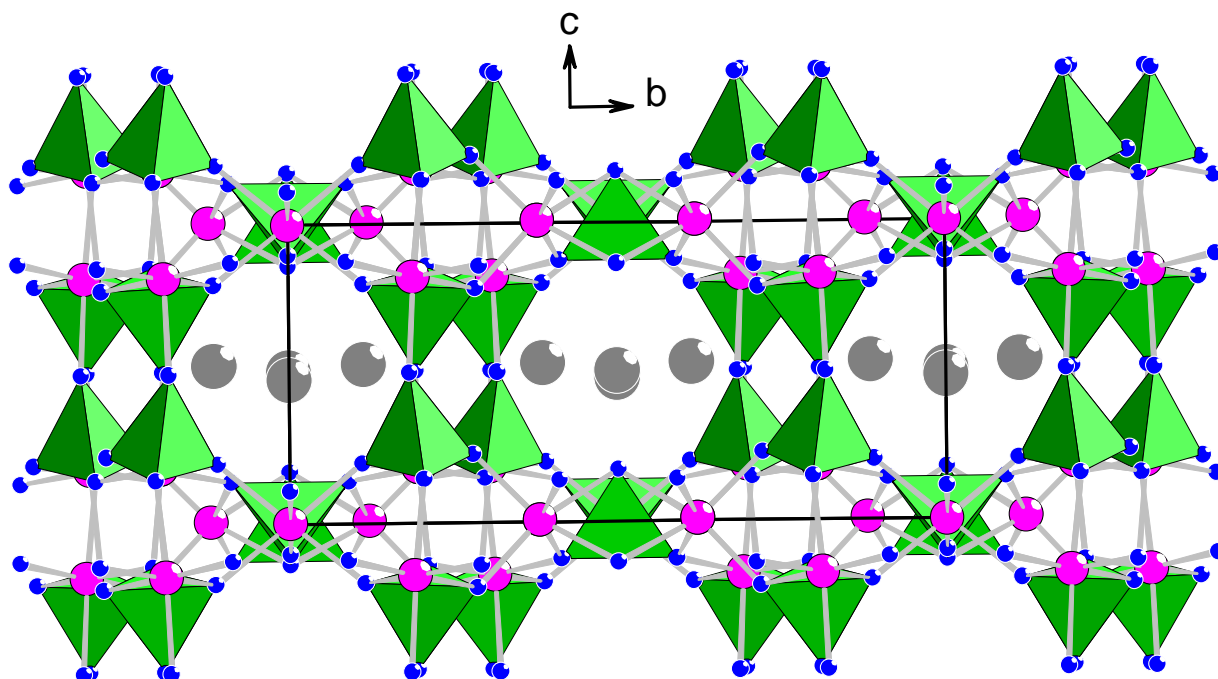


Abb. 3.4.1 Projektion der Struktur von $\text{Tl}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ längs $[100]$ (grün: PO_4 -Tetraeder, rot: Nickel, blau: Sauerstoff, grau: Thallium).

Abb. 3.4.2 zeigt eine perspektivische Ansicht des zweidimensionalen Ni/O-Netzwerks um $z = 0$ mit den umgebenden PO_4 -Tetraedern. Man erkennt, dass sowohl zwischen den $\text{Ni}(3)\text{O}_6$ -Oktaedern als auch zwischen $\text{Ni}(1)\text{O}_6$ - und $\text{Ni}(4)\text{O}_6$ -Oktaedern Kantenverknüpfung besteht. Die Oktaeder um Ni(1), Ni(3) und Ni(4) haben gemeinsame Kanten mit PO_4 -Tetraedern, während die $\text{Ni}(2)\text{O}_6$ -Oktaeder nur gemeinsame Ecken mit PO_4 -Tetraedern haben und deshalb weniger verzerrt sind als erstere (vergl. Tabelle 3.4.4). Die Ni-O-Abstände liegen zwischen 201 und 227 pm. Die PO_4 -Tetraeder sind nahezu regulär mit Abständen zwischen 148 und 156 pm.

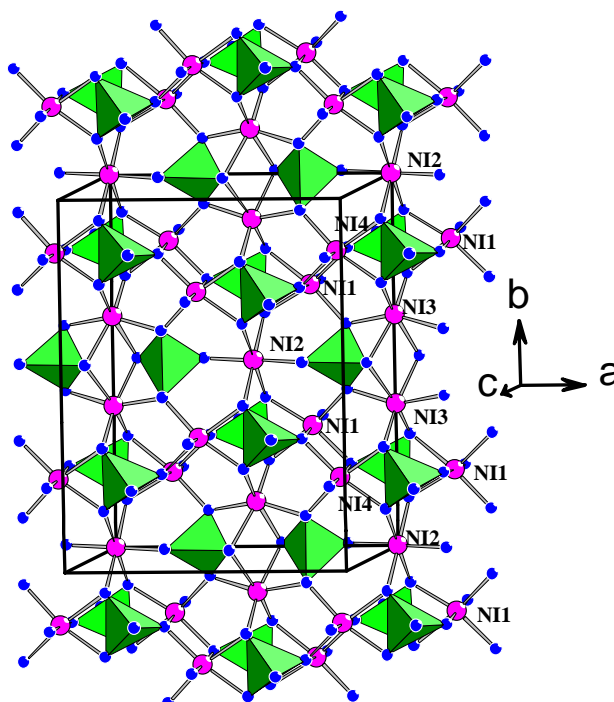


Abb. 3.4.2 Perspektivische Ansicht der Struktur von $\text{Tl}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$

Wie Abb. 3.4.3 zeigt, bilden die Thalliumatome in den Tunneln entlang $[100]$ Cluster aus zwei Tl(1)-Atomen, einem Tl(2)- und einem Tl(3)-Atom. Tl(1) und Tl(2) sind jeweils von 9 Sauerstoffatomen im Bereich von 264 bis 320 bzw. 268 bis 330 pm umgeben. Tl(3) hat dagegen nur 7 Nachbarn im Bereich 263 bis 322 pm. Trotz der etwas unsymmetrischen Koordinationssphäre von Tl(3) und Tl(2) und dem freien Raum zwischen diesen Atomen kann nicht mit Sicherheit auf Stereoaktivität der freien Tl^+ -Elektronenpaare geschlossen werden, da in keinem Falle eine völlig freie Hemisphäre beobachtet wird. Tl(3)- und Tl(1)-Atome sind über zwei Sauerstoffatome miteinander verbunden. Zwischen Tl(1)- und Tl(2)-

Atomen und auch zwischen den beiden Tl(1)-Atomen treten dagegen jeweils drei Brücken-Sauerstoffatome auf. Daraus ergeben sich kurze Tl(1)-Tl(2)-Abstände (366,6 pm) und ein sehr kurzer Tl(1)-Tl(1)-Abstand von 324,6 pm, der weit unterhalb des van der Waals Abstandes von 400 pm liegt und nur ca. 10% größer ist als der kovalente Abstand von 296 pm [59]. Die entsprechenden Na-Na-Abstände in $\text{Na}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ sind länger (391 und 346 pm), obgleich die Gitterkonstanten der Natriumverbindung kleiner sind. Deshalb muß die Möglichkeit bindender Wechselwirkungen zwischen den Thalliumatomen in Betracht gezogen werden. Ähnliche und sogar wesentlich kürzere $\text{Tl}^+\text{-Tl}^+$ -Abstände sind in vielen Verbindungen beobachtet worden, z.B. in Tl_2SnO_3 [60] (323 pm), NaTlO [61] (295 pm), TlNO_3 [62] (305 pm) und in den Hochdruckphasen TlAlSe_2 [63] (316 pm) und TlGaSe_2 [63] (321 pm). Das Problem der $\text{Tl}^+\text{-Tl}^+$ -Bindung ist von Janiak und Hoffmann diskutiert worden [64]. Die Autoren konnten jedoch zeigen, dass es nicht möglich ist, allein aus den Abständen auf bindende Wechselwirkungen zu schließen. Statt dessen muß jeweils die gesamte Umgebung berücksichtigt werden.

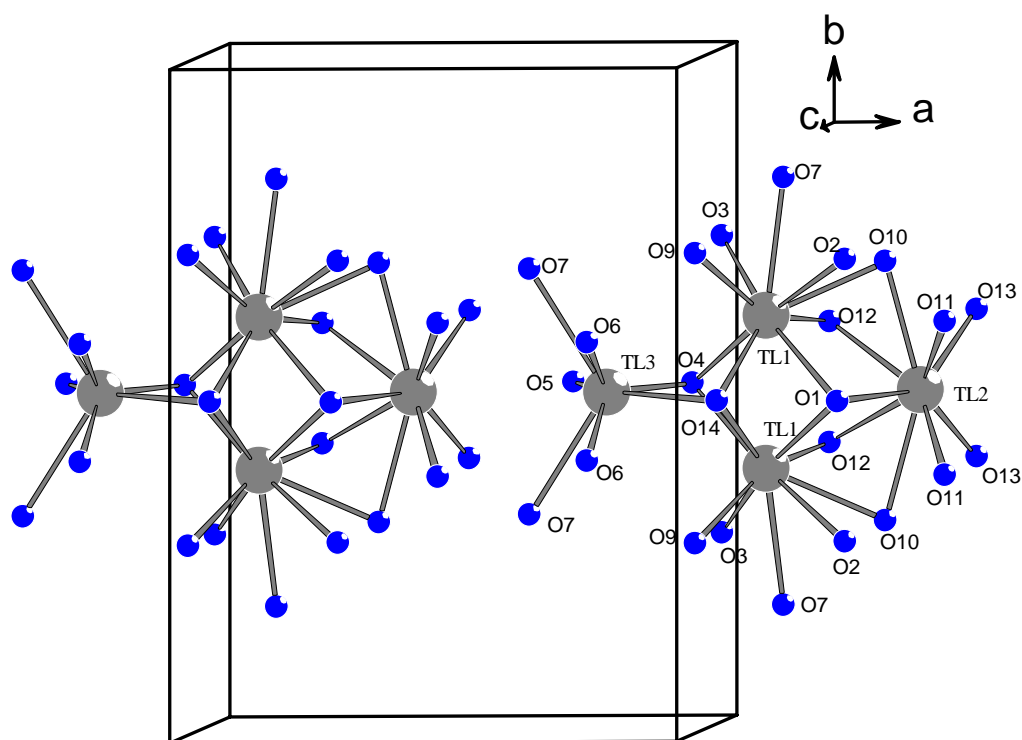


Abb. 3.4.3 Tl/O-Verknüpfung in dem längs [100] verlaufenden Tunnel

3.5 Das Thallium(I)-nickel(II)-diphosphat-phosphat $\text{Tl}_2\text{Ni}_4(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$

3.5.1 Darstellung durch Oxidation einer TlNi_2P -Legierung

Braune, stäbchenförmige Einkristalle von $\text{Tl}_2\text{Ni}_4(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ entstehen, wie in Kap. 3.2 beschrieben, bei der Oxidation heterogener Tl/Ni/P-Legierungen im O_2 -Strom stets als eines der Hauptprodukte. Die untersuchten Einkristalle wurden einem Präparat entnommen, bei dem eine TlNi_2P -Legierung im O_2 -Strom mit $60^\circ\text{C}/\text{h}$ auf 600°C aufgeheizt, und nach 70 h mit $60^\circ\text{C}/\text{h}$ abgekühlt wurde. Einer der Einkristalle wurden mittels energiedispersiver Röntgenspektrometrie analysiert. Es ergab sich dabei ein Verhältnis der Elemente Tl : Ni : P : O von 23.0 : 29.0 : 20.8 : 27.2 Atomprozent.

Geht man bei der Oxidation von einer Legierung der Zusammensetzung TlNi_2P_2 aus, so erhält man die Verbindung $\text{Tl}_2\text{Ni}_4(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ in nahezu röntgenreiner Form. Dazu ist es allerdings nötig, das Reaktionsprodukt nach eintägiger Oxidation bei 450°C zu homogenisieren, einen weiteren Tag bei 600°C im O_2 -Strom zu oxidieren, erneut zu homogenisieren und die Reaktion durch eintägiges Erhitzen im O_2 -Strom auf 750°C zum Abschluß zu bringen.

3.5.2 Synthese durch Umsetzung der Oxide

Die Synthese von $\text{Tl}_2\text{Ni}_4(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ in weitgehend phasenreiner Form gelingt auch mit Hilfe einer Festkörperreaktion nach



Ein inniges Gemenge der Komponenten wird zunächst 16 h in einem Platintiegel an der Luft auf 750°C erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird homogenisiert, zu einer Tablette verpresst und erneut an der Luft für einen Tag auf 750°C erhitzt. Das braune, mikrokristalline Produkt ergibt ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm, das sich bis auf 4 schwache Fremdlinien auf der Grundlage der in Kap. 3.5.3 beschriebenen Strukturbestimmung an einem Einkristall monoklin mit den Gitterkonstanten $a = 1038.9(2)$ pm, $b = 1387.2(2)$ pm, $c = 1820.7(3)$ pm, $\beta = 103.10(1)^\circ$ indizieren läßt.

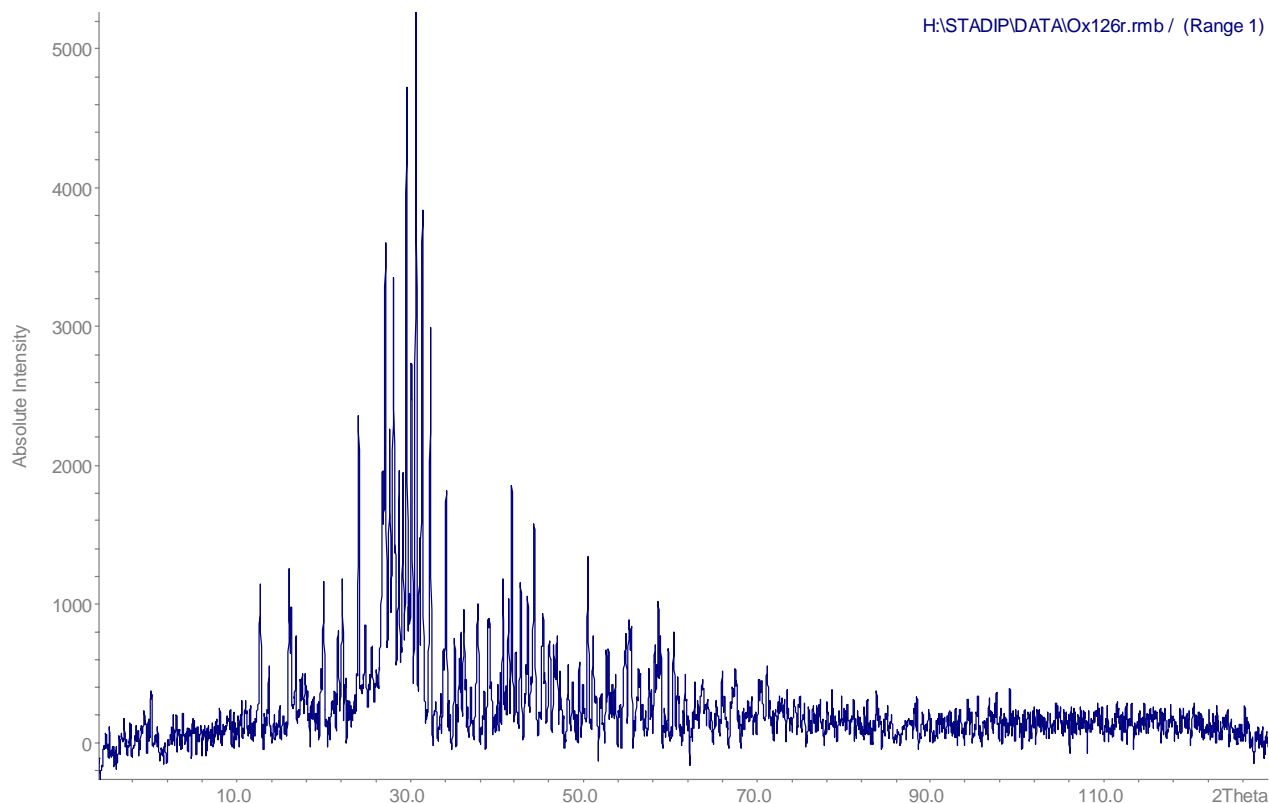


Abb. 3.5.2.1 Röntgen-Pulverdiagramm von $\text{Tl}_2\text{Ni}_4(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$, (Cu- $\text{K}\alpha_1$, $\lambda = 154.05$ pm)

3.5.3 Röntgenographische Untersuchung an einem Einkristall

Die Untersuchung eines stäbchenförmigen Einkristalls von $\text{Tl}_2\text{Ni}_4(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_3$ auf einem STOE-IPDS-Diffraktometer ergab eine monoklin C-zentrierte Elementarzelle und das Beugungssymbol $2/mC1c1$. Von den zur Wahl stehenden Raumgruppen Cc und C2/c erwies sich die zentrosymmetrische (C2/c) im Laufe der Strukturanalyse als die zutreffende. Die Strukturlösung gelang mit den Direkten Methoden in Programm SHELXS97 [35]. Die Verfeinerung der Lageparameter und Temperaturfaktoren mit dem Programm SHELXL97 [36] konvergierte bei einem R1-Wert von 0.0584 ($w2R = 0.1059$). Die Parameter der Datensammlung und Strukturbestimmung sind in Tabelle 3.5.1 wiedergegeben. Die Lageparameter und die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 3.5.2 und 3.5.3 zusammengefasst. In Tabelle 3.5.4 und Tabelle 3.5.5 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel angegeben.

**Tabelle 3.5.1 Kristallographische Daten und Angaben zur
Strukturbestimmung von $\text{Tl}_2\text{Ni}_4(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$**

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Gitterkonstanten (IPDS)	
a [pm]	1038.9(2)
b [pm]	1388.8(16)
c [pm]	1819.8(3)
β [°]	103.1(2)
Zellvolumen [10^6pm^3]	2557.8(8)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
röntgenographische Dichte [g/cm^3]	5.232
Kristallfarbe	braun
Kristallabmessungen [mm^3]	0.07 x 0.1 x 0.04
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm^{-1}]	31.47
$h_{\min}, h_{\max}, k_{\min}, k_{\max}, l_{\min}$	-15, 15, -20, 20, -27, 22
Meßbereich	$2^\circ < \theta < 28^\circ$
Absorptionskorrektur	ψ -Scan
Extinktionskoeffizient	0.000(2)
gemessene Reflexe	15028
unabhängige Reflexe	2947
davon beobachtet ($I > 2\sigma(I)$)	1692
F(000)	3631
Rint	0.1555
Freie Parameter	230
R1	0.0584
R1 für alle	0.1186
w2R	0.1059
w2R für alle	0.1213
GooF	0.942
Restelektronendichte [$\text{e}/10^6 \text{pm}^3$]	-1.84 ; 5.99

Tabelle 3.5.2 Lageparameter und äquivalente isotrope**Temperaturfaktoren für $\text{Tl}_2\text{Ni}_4(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$**

Atom	Lage	x	y	z	U _{eq}
Tl1	8f	0.64793(9)	0.23795(6)	0.69908(5)	0.0265(2)
Tl2	8f	0.45054(11)	0.09998(9)	0.55106(7)	0.0456(3)
Ni1	8f	0.5950(2)	0.44378(17)	0.56710(12)	0.0128(5)
Ni2	4e	0.5000	0.4536(2)	0.7500	0.0131(7)
Ni3	8f	0.4082(2)	0.32164(16)	0.43271(12)	0.0135(5)
Ni4	4e	0.5000	0.3280(3)	0.2500	0.0176(7)
Ni5	4c	0.7500	0.2500	0.5000	0.0150(7)
Ni6	4e	0.5000	0.0400(3)	0.2500	0.0239(8)
P1	8f	0.7179(5)	0.5580(3)	0.6787(2)	0.0132(9)
P2	8f	0.3383(5)	0.5596(3)	0.5974(2)	0.0120(9)
P3	8f	0.3366(5)	0.3506(3)	0.5980(3)	0.0128(9)
P4	8f	0.8935(5)	0.3340(3)	0.6211(3)	0.0158(9)
O1	8f	0.4423(14)	0.3450(9)	0.5514(7)	0.016(3)
O2	8f	0.3579(14)	0.3481(9)	0.3134(7)	0.017(3)
O3	8f	0.7433(14)	0.3505(9)	0.5791(7)	0.017(3)
O4	8f	0.5563(13)	0.2259(9)	0.4388(7)	0.016(3)
O5	8f	0.4463(12)	0.5600(9)	0.5510(6)	0.012(2)
O6	8f	0.8535(14)	0.5546(10)	0.7320(7)	0.022(3)
O7	8f	0.3983(11)	0.5622(9)	0.6819(6)	0.012(2)
O8	8f	0.4001(13)	0.3494(9)	0.6818(7)	0.013(3)
O9	8f	0.7227(13)	0.5628(9)	0.5928(7)	0.018(3)
O10	8f	0.2690(12)	0.4566(8)	0.5800(6)	0.009(2)
O11	8f	0.2341(13)	0.6345(9)	0.5717(7)	0.016(3)
O12	8f	0.6341(13)	0.4663(8)	0.6820(6)	0.013(3)
O13	8f	0.2281(15)	0.2798(9)	0.5704(8)	0.022(3)
O14	8f	0.9716(13)	0.4274(10)	0.6420(8)	0.024(3)
O15	8f	0.8920(15)	0.2762(13)	0.6933(8)	0.033(4)

Tabelle 3.5.3 Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [\AA^2] für $\text{Tl}_2\text{Ni}_4(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Tl1	0.0279(4)	0.0269(4)	0.0262(4)	0.0061(4)	0.0096(3)	0.0062(4)
Tl2	0.0343(5)	0.0560(7)	0.0462(6)	0.0061(5)	0.0082(5)	-0.0043(5)
Ni1	0.0177(11)	0.0111(10)	0.0095(10)	0.0007(9)	0.0031(9)	0.0007(9)
Ni2	0.0191(17)	0.0127(16)	0.0075(14)	0.000	0.0032(13)	0.000
Ni3	0.0169(12)	0.0136(12)	0.0098(11)	-0.0012(9)	0.0027(9)	-0.0001(9)
Ni4	0.0195(18)	0.0196(17)	0.0141(16)	0.000	0.0047(14)	0.000
Ni5	0.0213(16)	0.0111(16)	0.0139(14)	-0.0010(13)	0.0070(13)	0.0003(13)
Ni6	0.0223(19)	0.030(2)	0.0170(17)	0.000	0.0005(15)	0.000
P1	0.014(2)	0.013(2)	0.012(2)	-0.0035(18)	0.0019(18)	0.0000(18)
P2	0.016(2)	0.011(2)	0.0096(19)	-0.0014(17)	0.0039(17)	0.0007(17)
P3	0.016(2)	0.013(2)	0.011(2)	-0.0021(17)	0.0048(18)	-0.0009(17)
P4	0.018(2)	0.016(2)	0.012(2)	-0.0021(18)	0.0014(19)	0.0003(19)
O1	0.026(7)	0.018(6)	0.005(5)	-0.007(5)	0.009(5)	-0.004(6)
O2	0.024(7)	0.016(6)	0.008(6)	-0.004(5)	0.000(5)	-0.004(6)
O3	0.027(8)	0.014(6)	0.011(6)	-0.007(5)	0.002(6)	0.000(5)
O4	0.017(6)	0.010(6)	0.024(7)	0.002(5)	0.010(6)	0.004(5)
O5	0.016(6)	0.015(6)	0.007(5)	-0.001(5)	0.009(5)	-0.006(5)
O6	0.021(7)	0.022(7)	0.014(6)	-0.002(6)	-0.012(5)	0.001(6)
O7	0.012(6)	0.012(6)	0.015(6)	0.004(5)	0.010(5)	-0.001(5)
O8	0.015(6)	0.015(6)	0.013(6)	-0.002(5)	0.007(5)	-0.001(5)
O9	0.020(7)	0.015(6)	0.018(6)	-0.012(5)	0.003(5)	-0.006(5)
O10	0.014(6)	0.005(5)	0.006(5)	-0.003(4)	-0.005(4)	0.007(5)
O11	0.014(6)	0.020(7)	0.014(6)	0.002(5)	0.004(5)	-0.004(5)
O12	0.022(7)	0.008(5)	0.012(6)	-0.003(4)	0.009(5)	0.002(5)
O13	0.029(8)	0.008(6)	0.029(7)	-0.005(5)	0.006(6)	-0.009(5)
O14	0.010(7)	0.024(7)	0.033(8)	-0.010(6)	-0.007(6)	-0.003(6)
O15	0.028(8)	0.053(10)	0.022(7)	0.020(7)	0.016(6)	0.017(7)

Tabelle 3.5.4 Interatomare Abstände [pm] für $\text{Tl}_2\text{Ni}_4(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$

Tl(1)-O(15)	261,7(15)	Ni(2)-O(8) 2x	203,2(13)	P(1)-O(6)	152,1(14)
Tl(1)-O(8)	280,0(12)	Ni(2)-O(12)2x	206,9(11)	P(1)-O(2)	154,6(14)
Tl(1)-O(6)	283,9(13)	Ni(2)-O(7) 2x	208,2(12)	P(1)-O(12)	155,2(13)
Tl(1)-O(2)	291,0(13)			P(1)-O(9)	157,7(13)
Tl(1)-O(8)	296,0(12)	Ni(3)-O(13)	198,9(13)		
Tl(1)-O(3)	302,9(13)	Ni(3)-O(4)	201,7(12)	P(2)-O(11)	149,8(14)
Tl(1)-O(11)	302,9(12)	Ni(3)-O(9)	208,7(14)	P(2)-O(7)	152,3(13)
Tl(1)-O(12)	318,7(12)	Ni(3)-O(2)	214,6(12)	P(2)-O(5)	155,0(11)
		Ni(3)-O(1)	213,4(12)	P(2)-O(10)	160,0(12)
Tl(2)-O(9)	269,4(13)	Ni(3)-O(5)	220,7(12)		
Tl(2)-O(14)	289,3(15)			P(3)-O(13)	149,5(14)
Tl(2)-O(11)	292,5(13)	Ni(4)-O(15)2x	197,3(15)	P(3)-O(8)	151,8(13)
Tl(2)-O(10)	300,9(12)	Ni(4)-O(7) 2x	209,5(13)	P(3)-O(1)	153,3(13)
Tl(2)-O(13)	304,4(15)	Ni(4)-O(2) 2x	208,8(13)	P(3)-O(10)	163,1(11)
Tl(2)-O(4)	307,4(12)				
		Ni(5)-O(3) 2x	201,7(12)	P(4)-O(14)	153,2(14)
Ni(1)-O(3)	198,7(14)	Ni(5)-O(11)2x	209,5(14)	P(4)-O(15)	154,2(14)
Ni(1)-O(12)	206,3(11)	Ni(5)-O(4)2x	209,7(12)	P(4)-O(4)	155,2(13)
Ni(1)-O(1)	206,8(14)			P(4)-O(3)	159,2(15)
Ni(1)-O(5)	209,4(11)	Ni(6)-O(6) 2x	197,3(14)		
Ni(1)-O(9)	210,5(13)	Ni(6)-O(14) 2x	198,2(14)		
Ni(1)-O(5)	220,7(13)	Ni(6)-O(15) 2x	288,4(19)		

Tabelle 3.5.5 Ausgewählte Bindungswinkel [°] für $\text{Tl}_2\text{Ni}_4(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$

O(6) - P(1)-O(2)	112.6(8)	O(11)-P(2)-O(7)	113.6(7)
O(6) - P(1)-O(12)	113.4(8)	O(11)-P(2)-O(5)	112.8(7)
O(2) - P(1)-O(12)	112.8(7)	O(7) - P(2)-O(5)	111.6(7)
O(6) - P(1)-O(9)	113.7(8)	O(11)-P(2)-O(10)	107.4(7)
O(2) - P(1)-O(9)	100.8(7)	O(7) - P(2)-O(10)	106.5(7)
O(12)-P(1)-O(9)	102.5(7)	O(5) - P(2)-O(10)	104.1(6)
O(13)-P(3)-O(8)	117.0(8)	O(14)-P(4)-O(15)	109.6(9)
O(13)-P(3)-O(1)	111.2(7)	O(14)-P(4)-O(4)	112.6(8)
O(8) - P(3)-O(1)	110.5(8)	O(15)-P(4)-O(4)	112.9(8)
O(13)-P(3)-O(10)	105.6(7)	O(14)-P(4)-O(3)	113.8(7)
O(8) - P(3)-O(10)	106.3(6)	O(15)-P(4)-O(3)	106.7(8)
O(1) - P(3)-O(10)	105.4(7)	O(4)-P(4)-O(3)	100.9(7)
O-Ni(1)-O	80.9(5)-173.4	O-Ni(2)-O	84.4(5)-178.9(5)
O-Ni(3)-O	78.4(4)-173.1(5)	O-Ni(4)-O	84.3(4)-174.0(5)
O-Ni(5)-O	72.2(5)-180.0(9)	O-Ni(6)-O	55.3(6)-153.3(5)

3.5.4 Diskussion der Struktur

$\text{Tl}_2\text{Ni}_4(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ kristallisiert in der $\text{K}_2\text{Ni}_4(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ -Struktur [65]. In Abb. 3.5.4.1, einer Projektion der Struktur in [001]-Richtung, erkennt man rechteckige Bereiche mit einer hohen Dichte von Nickelatomen (Ni(1)-Ni(4)), die von PO_4 -Tetraedern umgeben sind. Jeweils vier solcher Bereiche, verbunden durch Ni(5)-Atome, umgeben einen Bereich, in dem in der Projektion nur Ni(6)-Atome, die Thalliumatome und 4 PO_4 -Tetraeder erscheinen. Die Abbildungen 3.5.4.2 bzw. 3.5.4.3 zeigen stereoskopische Zeichnungen dieser beiden unterschiedlichen Bereiche, jeweils mit Blick annähernd entlang [100].

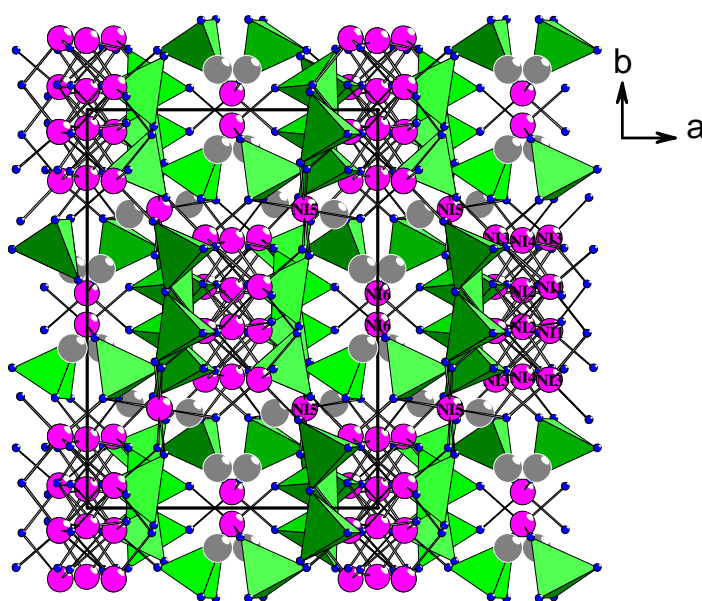


Abb. 3.5.4.1 Projektion der Struktur von $\text{Tl}_2\text{Ni}_4(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ längs [100]

Die Tl/Ni(6)-Region ist in Abb. 3.5.4.2 wiedergegeben. Die Ni(6)-Atome haben eine ungewöhnliche Koordination aus nur 4 Sauerstoffatomen, die ein stark verzerrtes Tetraeder bilden. Zwei weitere Sauerstoffatome im Abstand von 288 pm können nicht mehr zur ersten Koordinationssphäre gerechnet werden. In Übereinstimmung mit der niedrigen Koordinationszahl sind alle Ni(6)-Abstände kurz (198 pm). Das Ni(6) O_4 -Tetraeder ist mit 4 PO_4 -Tetraedern eckenverknüpft. Die Thalliumatome sind in einer Wellenlinie um diese Ni(6)(PO_4) $_4$ -Gruppen herum angeordnet. Tl(1) ist im Bereich 262 bis 318 pm achtfach koordiniert; das danach nächste Sauerstoffatom ist 338 pm entfernt. Tl(2) hat nur 6 Sauerstoff-Nachbarn im Bereich 269 bis 307 pm und zwei weitere mit Abständen von 340 bzw. 347 pm. Da die Umgebungen der Thalliumatome nahezu identisch sind mit denen der

Kaliumatome in $\text{K}_2\text{Ni}_4(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$, gibt es keinen Hinweis auf stereochemische Aktivität der freien Elektronenpaare.

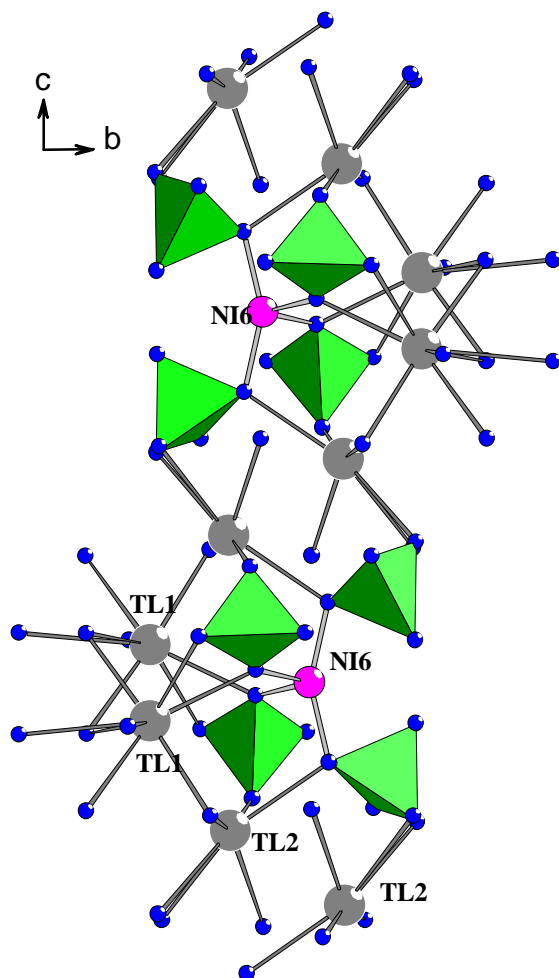


Abb. 3.5.4.2 Region mit Tl-Atomen und Ni(6)O₄-Tetraedern

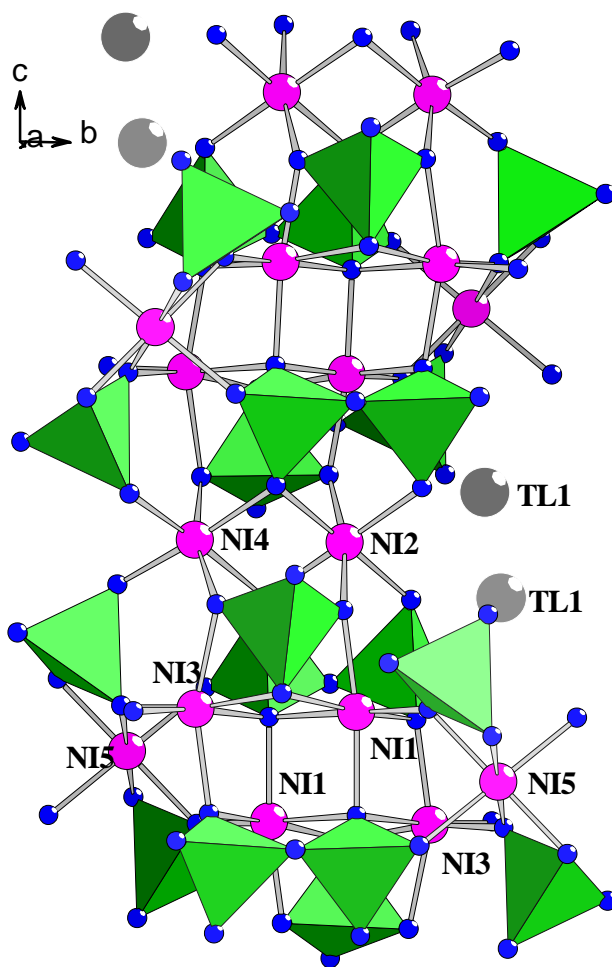


Abb. 3.5.4.3 Region mit Ni(1)O₆- bis Ni(5)O₆-Oktaedern

Die Nickelatome Ni(1) bis Ni(5) sind mehr oder weniger verzerrt oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 3.5.4.3, 198 bis 220 pm). Die Oktaeder um die Nickelatome Ni(1) bis Ni(4) sind über Kanten oder Ecken zu Strängen entlang der *c*-Achse verbunden. Ni(5)O₆-Oktaeder verbinden durch Eckenverknüpfung mit Ni(1)O₆- und Ni(3)O₆-Oktaedern diese Stränge zu einem dreidimensionalen Netzwerk (vergl. Abb. 3.5.4.1).

Wie die Stereozeichnung der Abb. 3.5.4.4 zeigt, ist das kantenverknüpfte Paar von Oktaedern um Ni(2) und Ni(4) – mit einem sehr kurzen Abstand zwischen den Nickelatomen von 303 pm – eckenverknüpft mit einem Cluster aus vier kantenverknüpften Oktaedern, an denen zwei Ni(1)- und zwei Ni(3)-Atome beteiligt sind. In diesem Cluster haben die beiden Ni(1)-zentrierten Oktaeder eine gemeinsame Kante, während die Oktaeder um Ni(3) mit beiden kantenverknüpft sind. Dies führt wieder zu kurzen Abständen zwischen den Nickelatomen (Ni(1)-Ni(1): 318 pm, Ni(1)-Ni(3): 326 pm). Mit den Clustern eckenverknüpft sind die Ni(5)O₆-Oktaeder, durch die die oben beschriebenen Stränge miteinander verbunden sind. Dadurch entstehen ausgedehnte Ni/O-Schichten senkrecht zur *c*-Achse. Wie man in Abb. 3.5.4.3 erkennt, sind diese Schichten auf beiden Seiten von Schichten umgeben, die aus Phosphat- und Diphosphatgruppen bestehen. Diese Gruppen wirken als zusätzliche Brücken zwischen den Ni(2)/Ni(4)- Oktaederdoppeln. Die P-O-Abstände liegen im erwarteten Bereich, wobei die Abstände zwischen P und dem verbrückenden O-Atom der P₂O₇-Gruppe leicht erhöht sind (160 und 163 pm).

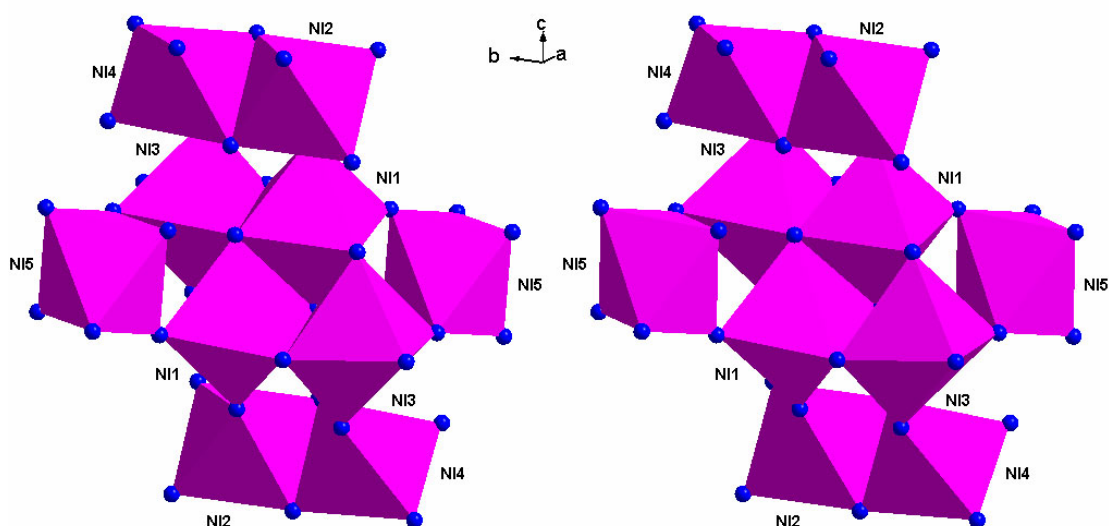


Abb. 3.5.4.4 Stereozeichnung der Oktaederanordnung (Ni(1) bis Ni(5)) in der Struktur von $\text{Tl}_2\text{Ni}_4(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$

3.6 Das Thallium(I)-nickel(II)-phosphat TlNiPO_4

3.6.1 Vorbemerkungen

Die Kristallchemie von Verbindungen des Typs $A^I M^{II} X^V O_4$ ($X = \text{As}, \text{P}$) ist von Moser, Schwunck und Jung in einer Arbeit über TlCuAsO_4 und TlCuPO_4 diskutiert worden [14]. Danach bilden Verbindungen dieser Art mit großen A^I -Kationen ($A^I = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ oder Tl) und M^{II} -Kationen ($M^{II} = \text{Be}, \text{Co}$ oder Zn) aufgefüllte Tridymit-Strukturen [66, 67, 68]. Die großen A^I -Kationen befinden sich hierbei in Kanälen des dreidimensionalen Anionengerüsts $[\text{MXO}_4]^-$, das aus unterschiedlich verknüpften Tetraedersechsringen aufgebaut ist. Alle bisher bekannten Vertreter dieser Strukturfamilie, die Thallium(I) als Kation enthalten, kristallisieren in diesem Strukturtyp (TlBeAsO_4 [59], TlBePO_4 [60], TlZnAsO_4 [61], TlZnPO_4 [61], TlCoAsO_4 [62], TlCoPO_4 [63]). Die stereochemische Aktivität des einsamen Elektronenpaares hat jedoch eine Verzerrung des anionischen Teilgitters zur Folge.

Treten an die Stelle der oben aufgeführten M^{II} -Kationen zweiwertige Übergangsmetallkationen, die nicht mehr tetraedrisch von Sauerstoff umgeben sind, so wird die Struktur, wie im Fall von KNiAsO_4 [64, 65], durch $[\text{MXO}_4]^-$ -Schichten mit MO_6 -Oktaedern aufgebaut, die durch A^I -Lagen voneinander getrennt sind. Die Kristallchemie des Kupfer(II)-Kations erlaubt beide Bauprinzipien. So ist KCuPO_4 dimorph. Eine Modifikation enthält ein dreidimensionales $[\text{CuPO}_4]^-$ -Netzwerk mit Kupferatomen in verzerrt tetraedrischer und in quadratisch-planarer Sauerstoffumgebung, die andere hat einen schichtartigen Aufbau mit Kupferatomen in verzerrt oktaedrischer Koordination. Nickel(II)-Kationen bevorzugen eine oktaedrische Koordination. Deshalb ist in TlNiPO_4 und auch in der später in Kap. 3.7 zu beschreibenden Verbindung TlNiAsO_4 nur das letzte Bauprinzip verwirklicht.

3.6.2 Darstellung von Einkristallen

Grüne, plättchenförmige Einkristalle von TlNiPO_4 entstanden als Nebenprodukt bei der Oxidation einer Legierung der Zusammensetzung TlNi_2P mit Sauerstoff bei 690 °C (100 h). Die Herstellung der Legierung und der Verlauf der Oxidation sind in den Kapiteln 3.1 und 3.2 beschrieben.

Die Einkristalle wurden mittels energiedispersiver Röntgenspektrometrie analysiert. Hierbei ergab sich das Verhältnis von $\text{Tl} : \text{Ni} : \text{P} : \text{O}$ zu $22.5 : 28.3 : 22.2 : 26.9$ Atomprozent.

3.6.3 Röntgenographische Untersuchung

Ein sehr dünnes Kristallplättchen wurde auf einem STOE-IPDS untersucht. Die Zellbestimmung ergab trigonale Symmetrie mit den Gitterkonstanten $a = 483.0(1)$ pm, und $c = 1994.7(10)$ pm. Die Auswertung des Datensatzes führte zu dem Beugungssymbol $-31cP--c$, zu dem die Raumgruppen $P31c$ und $P-31c$ gehören. Die Strukturlösung gelang in der azentrischen Raumgruppe $P31c$ (Nr: 159) mit den Direkten Methoden im Programm SHELXS97 [35]. Die Verfeinerung von Lageparametern und Temperaturfaktoren erfolgte mit dem Programm SHELXL97 [36]. Die Parameter zur Datensammlung und Strukturbestimmung sind in Tabelle 3.6.1 wiedergegeben. Die Lageparameter und die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 3.6.2 und 3.6.3 zusammengefaßt. In den Tabellen 3.6.4 und 3.6.5 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel angegeben.

**Tabelle 3.6.1 Kristallographische Daten und Angaben zur
Strukturbestimmung von TiNiPO_4 .**

Kristallsystem		trigonal
Raumgruppe		P31c (Nr.159)
Gitterkonstanten (IPDS)	a [pm]	483.00 (15)
	c [pm]	1994.7 (10)
Zellvolumen [10^6pm^3]		403.0 (3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle		4
röntgenographische Dichte [g/cm^3]		5.901
Kristallfarbe		grün
Kristallabmessungen [mm^3]		0.2 x 0.1 x 0.01
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm^{-1}]		43.210
$h_{\min}, h_{\max}, k_{\min}, k_{\max}, l_{\min},$		-5; 5; -5; 5; -23; 23
Meßbereich		$4^\circ < 2\theta < 50^\circ$
Absorptionskorrektur		Ψ -scan
Extinktionskoeffizient		0.0013(6)
gemessene Reflexe		3329
unabhängige Reflexe		488
davon beobachtet ($I > 2\sigma(I)$)		442
F(000)		624
R_{int}		0.0900
Freie Parameter		44
R1		0.0386
R1 für alle		0.0437
w2R		0.0864
w2R für alle		0.0890
GooF		1.072
Flack-Parameter		0.03(3)
Restelektronendichte [$\text{e}/10^6 \text{pm}^3$]		-1.044 ; 1.403

Tabelle 3.6.2 Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für TiNiPO_4

Atom	Lage	x	y	z	Ueq
Tl1	2b	0.3333	0.6667	0.27013(7)	0.0177(4)
Tl2	2a	0.0000	0.0000	0.63903(8)	0.0198(4)
Ni1	2a	0.0000	0.0000	0.4523(2)	0.0066(8)
Ni2	2b	0.3333	0.6667	0.4566(3)	0.0078(8)
P1	2b	0.6667	0.3333	0.3677(4)	0.0081(14)
P2	2b	0.6667	0.3333	0.5410(5)	0.0083(14)
O1	6c	0.356(3)	0.029(3)	0.5137(11)	0.006(3)
O2	6c	0.974(3)	0.634(3)	0.3929(12)	0.011(3)
O3	2b	0.6667	0.3333	0.6167(11)	0.010(5)
O4	2b	0.6667	0.3333	0.2941(13)	0.018(6)

Tabelle 3.6.3 Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [\AA^2] für TiNiPO_4

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Tl1	0.0159(5)	0.0159(5)	0.0211(7)	0.000	0.000	0.0080(2)
Tl2	0.0171(5)	0.0171(5)	0.0250(8)	0.000	0.000	0.0086(3)
Ni1	0.0013(12)	0.0013(12)	0.017(2)	0.000	0.000	0.0007(6)
Ni2	0.0047(11)	0.0047(11)	0.014(2)	0.000	0.000	0.0023(6)
P1	0.007(2)	0.007(2)	0.011(4)	0.000	0.000	0.0034(10)
P2	0.006(2)	0.006(2)	0.012(4)	0.000	0.000	0.0032(11)
O1	0.003(6)	0.004(6)	0.010(7)	0.001(5)	0.002(4)	0.002(4)
O2	0.008(7)	0.010(6)	0.020(8)	-0.002(6)	-0.005(5)	0.008(5)
O3	0.009(7)	0.009(7)	0.013(12)	0.000	0.000	0.005(4)
O4	0.021(8)	0.021(8)	0.012(11)	0.000	0.000	0.011(4)

Tabelle 3.6.4 Interatomare Abstände [pm] für TiNiPO_4

Tl(1)-O(4) 3x	282,7(5)	Tl(2)-O(3) 3x	282,2(4)
Tl(1)-O(2) 3x	296,0(2)	Tl(2)-O(1) 3x	299,2(19)
Tl(1)-O(3)	305,1(2)		
Ni(1)-O(1) 3x	205,9(17)	Ni(2)-O(1) 3x	204,5(16)
Ni(1)-O(2) 3x	207,9(16)	Ni(2)-O(2) 3x	209,3(18)
P(1)-O(4)	147,0(3)	P(2)-O(3)	151,0(2)
P(1)-O(2) 3x	155,2(15)	P(2)-O(1) 3x	158,1(14)

Tabelle 3.6.5 Ausgewählte Bindungswinkel [°] für TiNiPO_4

O(1)-Ni(1)-O(1) 3x	88.2(8)	O(1)-Ni(2)-O(1) 3x	92.0(8)
O(1)-Ni(1)-O(2) 3x	95.2(4)	O(1)-Ni(2)-O(2) 3x	95.2(4)
O(1)-Ni(1)-O(2) 3x	173.4(5)	O(1)-Ni(2)-O(2) 3x	86.1(4)
O(1)-Ni(1)-O(2) 3x	86.2(4)	O(1)-Ni(2)-O(2) 3x	172.6(6)
O(2)-Ni(1)-O(2) 3x	90.7(9)	O(2)-Ni(2)-O(2) 3x	86.9(7)
O(4)-P(1)-O(2) 3x	108.8(8)	O(3)-P(2)-O(1) 3x	110.1(8)
O(2)-P(1)-O(2) 3x	110.1(9)	O(1)-P(2)-O(1) 3x	108.8(9)

3.6.4 Strukturbeschreibung

TiNiPO_4 (Raumgruppe $P31c$) ist strukturell eng verwandt mit der in Kap. 3.7 beschriebenen Verbindung TiNiAsO_4 (Raumgruppe $R-3$). Das Arsenat kristallisiert im NaNiAsO_4 -Typ [69-71], der auch von KNiAsO_4 [74, 75] ausgebildet wird. Auf die Gemeinsamkeiten und die Unterschiede zwischen den beiden Strukturen wird in Kap. 3.7 eingegangen.

Die Nickelatome in der TiNiPO_4 -Struktur sind verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben, wobei die Abstände für Ni(1) im Bereich von 206 bis 208 pm und für Ni(2) von 205 bis 209 pm liegen. Die PO_4 -Tetraeder sind nur schwach verzerrt ($d(\text{P-O})$: P(1), 147-155 pm; P(2), 151-158 pm).

In TiNiPO_4 koordinieren nur drei der vier Sauerstoffatome jedes PO_4 -Tetraeders die Nickelatome; jedes dieser drei koordinierenden Sauerstoffatome wirkt dabei bifunktionell, d. h. es koordiniert zwei Ni-Atome gleichzeitig. Das vierte Sauerstoffatom jedes PO_4 -Tetraeders ist nicht an der Ni-Koordination beteiligt; es steht dafür in elektrostatischer Wechselwirkung mit Ti^+ -Ionen. Die Verknüpfung eines P(1)O_4 -Tetraeders mit NiO_6 -Oktaedern ist in Abb. 3.6.4.1 dargestellt.

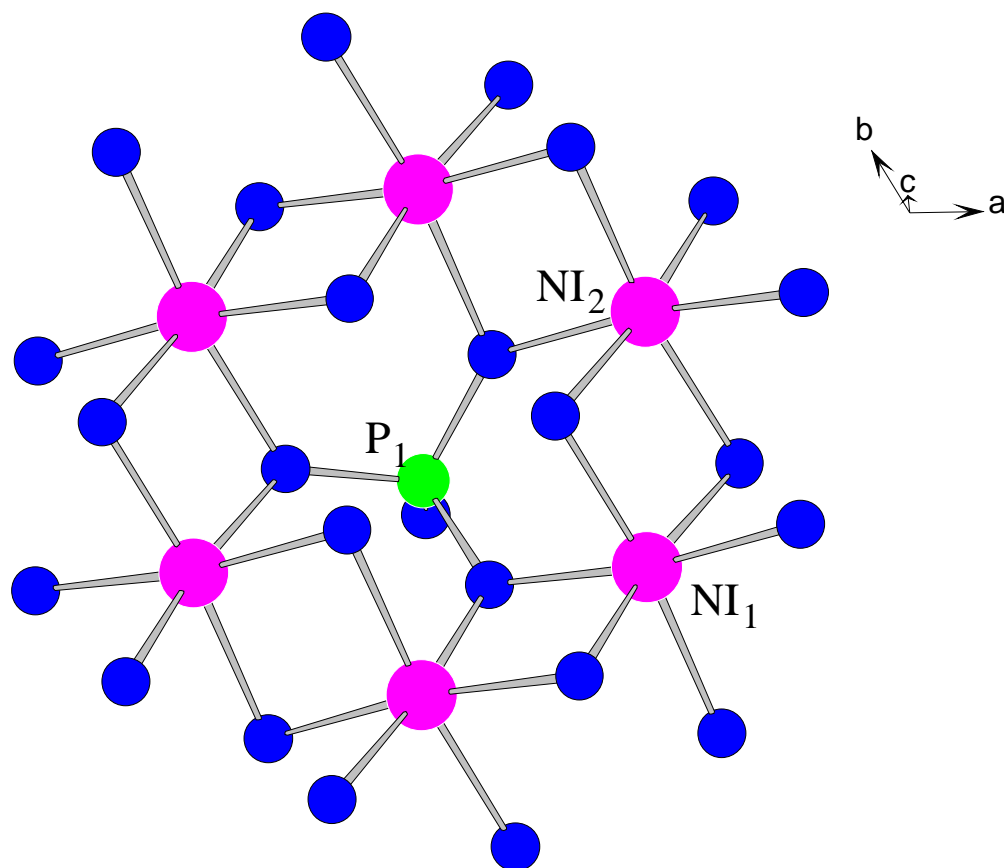


Abb. 3.6.4.1 Verknüpfung eines PO_4 -Tetraeders mit NiO_6 -Oktaedern

Wie man an Abb.3.6.4.1 erkennt, sind die NiO_6 -Oktaeder über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft. Dabei ergeben sich sehr kurze Ni-Ni-Abstände von 279 pm. Abb. 3.6.4.2 zeigt, dass auf diese Weise eine $\infty^2[\text{NiO}_{6/2}]$ -Schicht parallel (001) entsteht, in der jedes NiO_6 -Oktaeder mit drei weiteren kantenverknüpft ist, und zwar in der Weise, dass jeweils 6

Oktaeder zu einem Sechsring verbunden sind. Die im Inneren des Rings liegenden Sauerstoffatome der NiO_6 -Oktaeder bilden wiederum ein Oktaeder, das aber leer ist. Zwei der Dreiecksflächen dieses leeren Oktaeders liegen parallel (001) und bilden die Basisflächen für zwei PO_4 -Tetraeder, wobei die Spitze des $\text{P}(2)\text{O}_4$ -Tetraeders in $+c$ -Richtung, die des $\text{P}(1)\text{O}_4$ -Tetraeders in $-c$ -Richtung weist. Auf diese Weise entsteht ein anionisches Schichtpaket, in dem eine zentrale NiO_6 -Oktaederschicht „sandwichartig“ von zwei Schichten aus voneinander isolierten PO_4 -Tetraedern umgeben ist.

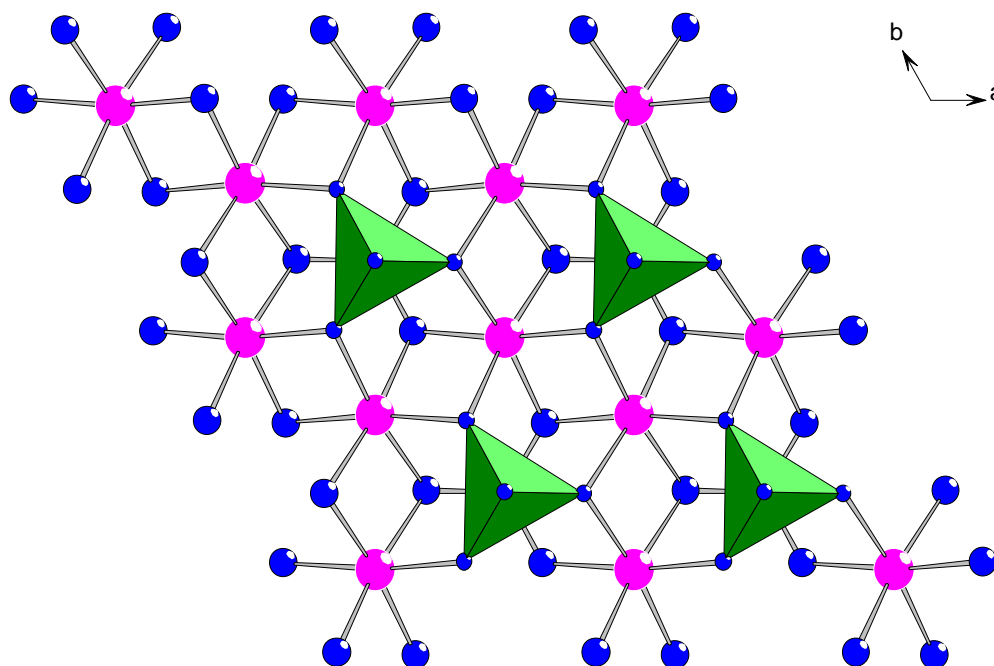


Abb. 3.6.4.2 Dreier-Schichtpaket aus einer zentralen NiO_6 -Oktaederschicht, die „sandwichartig“ von zwei Schichten aus PO_4 -Tetraedern umgeben ist.

Die Schichtpakete sind in z -Richtung entsprechend der c -Gleitspiegelebene parallel übereinander gestapelt. Zur Kompensation der Anionenladung ist jeweils zwischen zwei Schichtpakete eine Doppelschicht aus Ti^+ -Ionen eingelagert (Abbildung 3.6.4.3).

Auf eine Elementarzelle von TiNiPO_4 ($c = 1994.7$ pm) entfallen in z -Richtung zwei anionische Schichtpakete und zwei Ti^+ -Zwischenschichten. Der Schichtabstand beträgt damit $c/2 = 997.4$ pm.

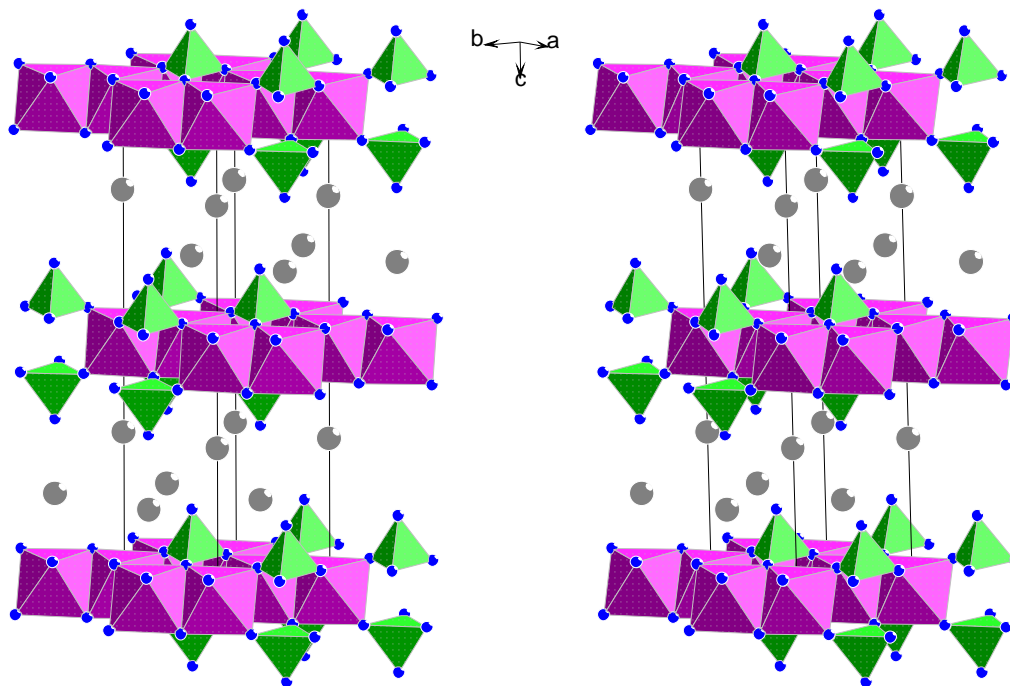


Abb. 3.6.4.3 Stereobild der Struktur TiNiPO_4 , Blick annähernd in $[110]$ -Richtung (rot: NiO_6 -Oktaeder, grün: PO_4 -Tetraeder)

Die beiden kristallographisch unterschiedlichen Thalliumatome haben eine unregelmäßige Sauerstoff-Koordination (Abbildung 3.6.4.4). Werden nur Thallium-Sauerstoff-Abstände berücksichtigt, die kleiner als der kürzeste Thallium-Nickel-Abstand sind (312 pm), so ergeben sich als Koordinationszahlen für $\text{Ti}(1)$ sieben ($d(\text{Ti}-\text{O}) = 283$ bis 305 pm) und für $\text{Ti}(2)$ sechs ($d(\text{Ti}-\text{O}) = 282$ bis 299 pm). Die $\text{Ti}(1)$ -Ionen liegen in c -Richtung oberhalb der Spitzen der $\text{P}(2)\text{O}_4$ -Tetraeder in einem Abstand von 305 pm zu dem Spitzen-Sauerstoffatom $\text{O}(3)$. Auf der gegenüberliegenden Seite des $\text{Ti}(1)$ -Ions koordinieren 6 Sauerstoffatome, von denen jeweils zwei zu einer Kante eines $\text{P}(1)\text{O}_4$ -Tetraeders gehören. Über der in $-c$ -Richtung weisenden Spitze des $\text{P}(1)\text{O}_4$ -Tetraeders liegt kein Thalliumatom. Dieser Unterschied zwischen $\text{P}(1)\text{O}_4$ - und $\text{P}(2)\text{O}_4$ -Tetraeder ist der Grund für die Polarität der c -Achse in der TiNiPO_4 -Struktur. Bei $\text{Ti}(2)$ fehlt ein dem $\text{O}(3)$ -Nachbarn von $\text{Ti}(1)$ entsprechendes Sauerstoff-Nachbaratom. Damit sind die 6 benachbarten Sauerstoffatome, von denen wieder jeweils zwei einer Kante eines PO_4 -Tetraeders angehören, ausschließlich in einer Hemisphäre anzutreffen, so daß man von einer stereochemischen Aktivität des freien Elektronenpaares ausgehen kann.

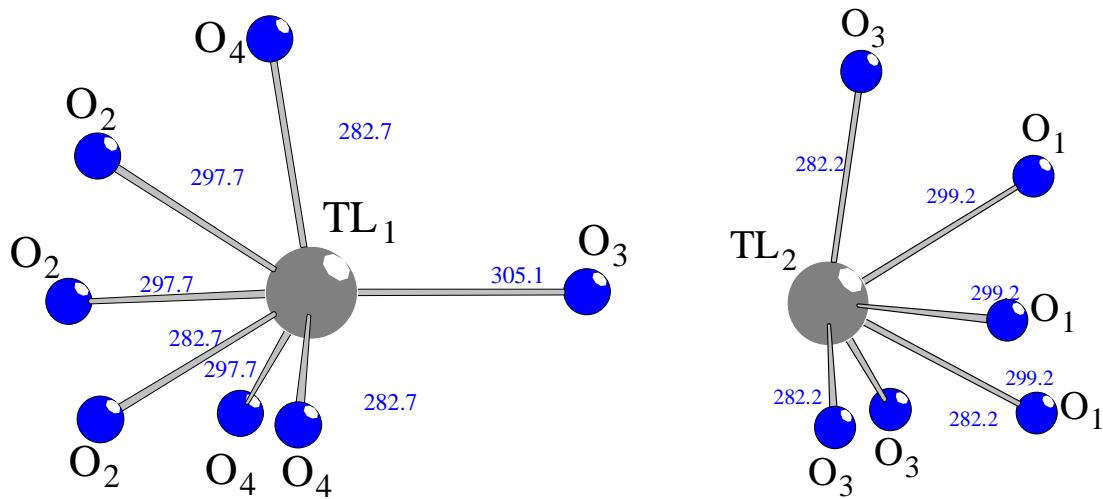


Abb. 3.6.4.4 Umgebung von Tl(1) und Tl(2) in der Struktur von TlNiPO_4 . Die einseitige Koordination der Tl(2)-Ionen durch Sauerstoff zeigt die stereochemische Aktivität des einsamen Elektronenpaares (Abstände in pm).

3.7 Das Thallium(I)-nickel(II)-arsenat TlNiAsO_4

3.7.1 Darstellung

Tl/Ni/As-Legierungen verschiedener Zusammensetzungen wurden auf die gleiche Weise hergestellt wie die in Kap. 7.2 beschriebenen Phosphorlegierungen. Auch die Arsenlegierungen waren heterogen. Die REM-Aufnahme einer Legierung der Zusammensetzung $\text{Tl}_3\text{Ni}_4\text{As}_3$ in Abb. 3.7.1 zeigt in eine Tl-Matrix eingelagerte Kristalle von Nickelarseniden.

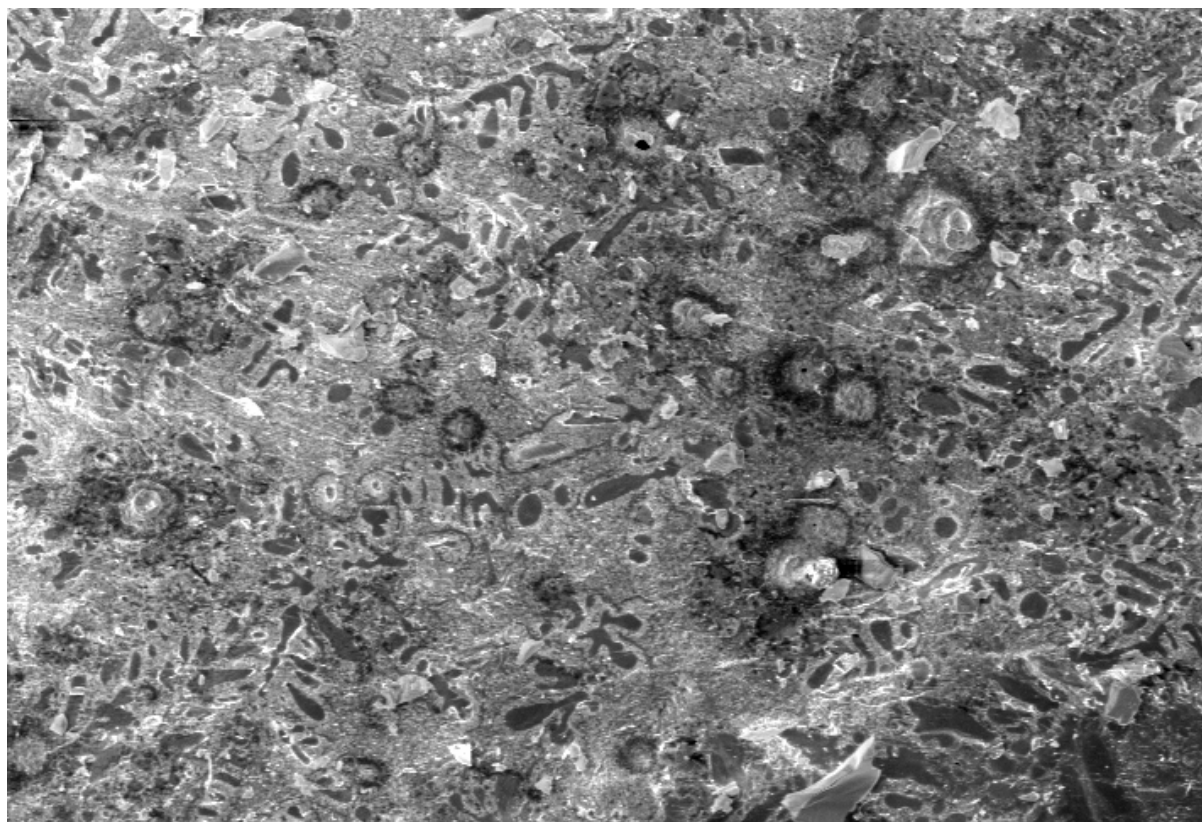


Abb. 3.7.1 REM-Aufnahme einer heterogenen $\text{Tl}_3\text{Ni}_4\text{As}_3$ -Legierung (Vergrößerung 1000 : 1)

Der Verlauf der Oxidation wurde auch hier zunächst mit Hilfe von DTA/TG-Messungen untersucht. In Abb. 3.7.2 ist die Thermogravimetrie-Kurve für die Umsetzung einer $\text{Tl}_3\text{Ni}_4\text{As}_3$ -Legierung mit Sauerstoff wiedergegeben.

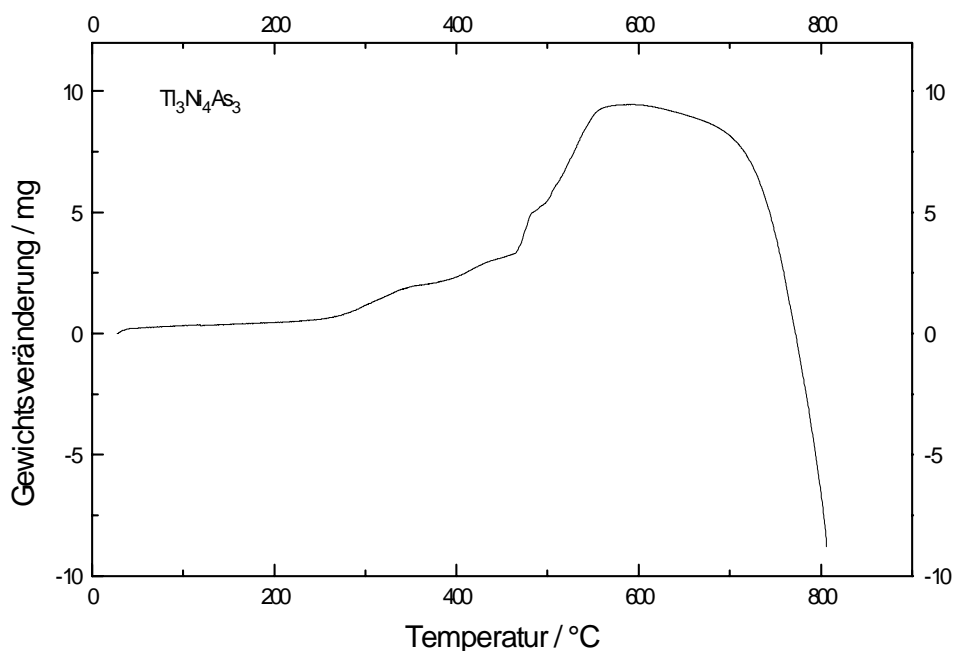


Abb. 3.7.2 Thermogravimetrieurve für den Verlauf der Oxidation von 79,6 mg einer heterogenen $\text{Ti}_3\text{Ni}_4\text{As}_3$ -Legierung im O_2 -Strom (Aufheizgeschwindigkeit $4^\circ\text{C}/\text{min}$).

Die Reaktion setzt bei ca. 270°C langsam ein und verläuft ab 460°C sehr schnell. Ab 560°C flacht die TG-Kurve ab. Bei 600°C wird die maximale Gewichtszunahme von 9,44 mg erreicht. Dies ist 79,5% der für die vollständige Umsetzung zu Thallium(I)-, Nickel(II)- und Arsen(V)-Sauerstoffverbindungen berechneten Gewichtszunahme von 11,87 mg. Oberhalb von 600°C setzt eine Gewichtsabnahme ein, die durch das Abdampfen von Oxiden des Thalliums und des Arsens zu erklären ist und oberhalb von 700°C drastisch wird.

Reaktionen im präparativen Maßstab wurden wie in Kap. 2.3 beschrieben mit unzerkleinerten Reguli von ca. 1g in Korundschiffchen durchgeführt. Entsprechend der oben wiedergegebenen TG-Kurve wurden Temperaturen von 650°C nicht überschritten, um das Abdampfen von Oxiden in Grenzen zu halten. Als Reaktionsprodukte konnten im wesentlichen Nickelarsenat und Thallium(I)-phosphat identifiziert werden. Daneben entstanden in geringer Menge

blaßgrüne, lamellenartige Einkristalle der neuen Verbindung TiNiAsO_4 ($\text{Ti}_3\text{Ni}_4\text{As}_3$ -Legierung, mit $100^\circ\text{C}/\text{h}$ auf 650°C aufgeheizt, nach 60 Stunden mit 100°C pro Stunden abgekühlt). Als weiteres Oxidationsprodukt konnte $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2$ [79, 80], röntgenographisch nachgewiesen werden.

Einkristalle von TiNiAsO_4 wurden mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie analysiert. Dabei ergab sich das Verhältnis von Ti : Ni : As : O zu 29.73 : 17.55 : 26.69 : 26.03 Atomprozent.

3.7.2 Röntgenographische Untersuchung

Ein sehr dünnes Kristallplättchen von TiNiAsO_4 wurde auf einem STOE-IPDS untersucht. Die Zellbestimmung ergab trigonale Symmetrie mit den Gitterkonstanten $a = 499.8 \text{ pm}$, $c = 3032.6 \text{ pm}$. Die Auswertung des Datensatzes führte zu den möglichen Raumgruppen R3 und R-3. Nach Symmetrie und Gitterkonstanten war Isotypie zu der in R-3 kristallisierenden Verbindung NaNiAsO_4 [76-78] zu erwarten. Ausgehend von den Parametern dieser Verbindung konvergierte die Verfeinerung (SHELXL97 [36]) nach wenigen Zyklen. Die Parameter zur Datensammlung und Strukturbestimmung sind in Tabelle 3.7.1 wiedergegeben. Die Lageparameter und anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 3.7.2 und 3.7.3 zusammengefaßt. In den Tabellen 3.7.4 und 3.7.5 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel angegeben.

**Tabelle 3.7.1 Kristallographische Daten und Angaben zur
Strukturbestimmung von TiNiAsO_4**

Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	R-3 (Nr.148)
Gitterkonstanten (IPDS)	a [pm]
	499.84 (13)
	c [pm]
	3032.6 (10)
Zellvolumen [10^6pm^3]	656.1(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	6
röntgenographische Dichte [g/cm^3]	6.104
Kristallfarbe	blaßgrün
Kristallabmessungen [mm^3]	0.12 x 0.1 x 0.01
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm^{-1}]	46.80
$h_{\min}, h_{\max}, k_{\min}, k_{\max}, l_{\min},$	-5; 5; -5; 5; -33; 33
Meßbereich	$2^\circ < \theta < 24^\circ$
Absorptionskorrektur	Ψ -Scan
Extinktionskoeffizient	0.0000(2)
gemessene Reflexe	1758
unabhängige Reflexe	237
davon beobachtet ($I > 2\sigma(I)$)	220
F(000)	1044
R_{int}	0.081
Freie Parameter	23
R1	0.0288
R1 für alle	0.0319
w2R	0.0732
w2R für alle	0.0741
GooF	1.025
Restelektronendichte [$\text{e}/10^6 \text{pm}^3$]	-1.1587 ; 2.563

**Tabelle 3.7.2 Lageparameter und äquivalente isotrope
Temperaturfaktoren für TiNiAsO_4**

Atom	Lage	x	y	z	U _{eq}
Tl1	<i>6c</i>	0.6667	0.3333	0.04438(3)	0.0252(4)
As1	<i>6c</i>	0.3333	0.6667	0.10922(5)	0.0074(5)
Ni1	<i>6c</i>	0.0000	0.0000	0.16546(7)	0.0076(6)
O1	<i>6c</i>	0.3333	0.6667	0.0541(4)	0.022(3)
O2	<i>18f</i>	0.6556(13)	-0.0059(13)	0.1268(2)	0.0086(14)

**Tabelle 3.7.3 Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [\AA^2] für
 TiNiAsO_4**

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Tl1	0.0246(5)	0.0246(5)	0.0265(6)	0.000	0.000	0.0123(2)
As1	0.0043(7)	0.0043(7)	0.0136(11)	0.000	0.000	0.0021(3)
Ni1	0.0029(7)	0.0029(7)	0.0171(12)	0.000	0.000	0.0014(4)
O1	0.024(4)	0.024(4)	0.018(7)	0.000	0.000	0.012(2)
O2	0.001(3)	0.000(3)	0.020(4)	-0.002(2)	-0.002(2)	-0.003(2)

Tabelle 3.7.4 Interatomare Abstände [pm] für TiNiAsO_4 .

Tl(1)-O(1) 3x	290,07(14)	Ni(1)-O(2) 3x	207,1(6)
Tl(1)-O(1)	298,5(13)	Ni(1)-O(2) 3x	208,3(6)
Tl(1)-O(2) 3x	300,4(7)		
As(1)-O(1)	167,3(13)		
As(1)-O(2) 3x	170,9(6)		

Tabelle 3.7.5 Die Bindungswinkel [°] für TiNiAsO_4 .

O(1)-Ti(1)-O(1) 3x	118.99(9)	O(1)-As(1)-O(2) 3x	108.1(2)
O(1)-Ti(1)-O(2) 3x	95.8(2)	O(2)-As(1)-O(2) 3x	110.8(2)
O(2)-Ni(1)-O(2) 3x	91.1(3)		
O(2)-Ni(1)-O(2) 3x	177.0(2)		
O(2)-Ni(1)-O(2) 3x	89.1(3)		
O(2)-Ni(1)-O(2) 3x	92.0(2)		
O(2)-Ni(1)-O(2) 3x	87.9(3)		

3.7.3 Strukturbeschreibung

TiNiAsO_4 kristallisiert in sehr dünnen, blaßgrünen Plättchen im trigonalen Kristallsystem in der Raumgruppe R-3 (Nr.148) mit sechs Formeleinheiten in der Elementarzelle und zeigt Isotypie zu NaNiAsO_4 [76, 77, 78] und KNiAsO_4 [74, 75].

Die Grundzüge eines Strukturmodells für diese Verbindungen sind bereits im Jahre 1979 von Ladwig und Ziemer [74] an KNiAsO_4 auf der Basis kristallchemischer Überlegungen und des IR-Spektrums richtig erkannt worden. Sie wurden 1984 von Range und Meister mit der Strukturbestimmung an NaNiAsO_4 bestätigt [76]. Diese beschrieben die NaNiAsO_4 -Struktur zunächst in der azentrischen Raumgruppe R3. Mit einer erneuten Strukturverfeinerung von Jones, Range und Meister wurde dann im Jahre 1987 gezeigt, dass R-3 die wahrscheinlichere Raumgruppe ist [77]. Die Struktur von KNiAsO_4 wurde 1988 von Buckley, Harrison et al. mit Pulver-Neutronenbeugungsdaten ebenfalls in R-3 bestimmt.

Die Struktur ist von Range und Meister ausführlich diskutiert worden [76]. Sie soll hier mit der eng verwandten Struktur von TiNiPO_4 (s. Kap. 3.6) verglichen werden.

In Analogie zu dem Phosphat wechseln in der TiNiAsO_4 -Struktur entlang der c-Achse anionische Schichtpakete mit einem „sandwichartigen“ Aufbau aus AsO_4 -Tetraederschicht / NiO_6 -Oktaederschicht / AsO_4 -Tetraederschicht ab.

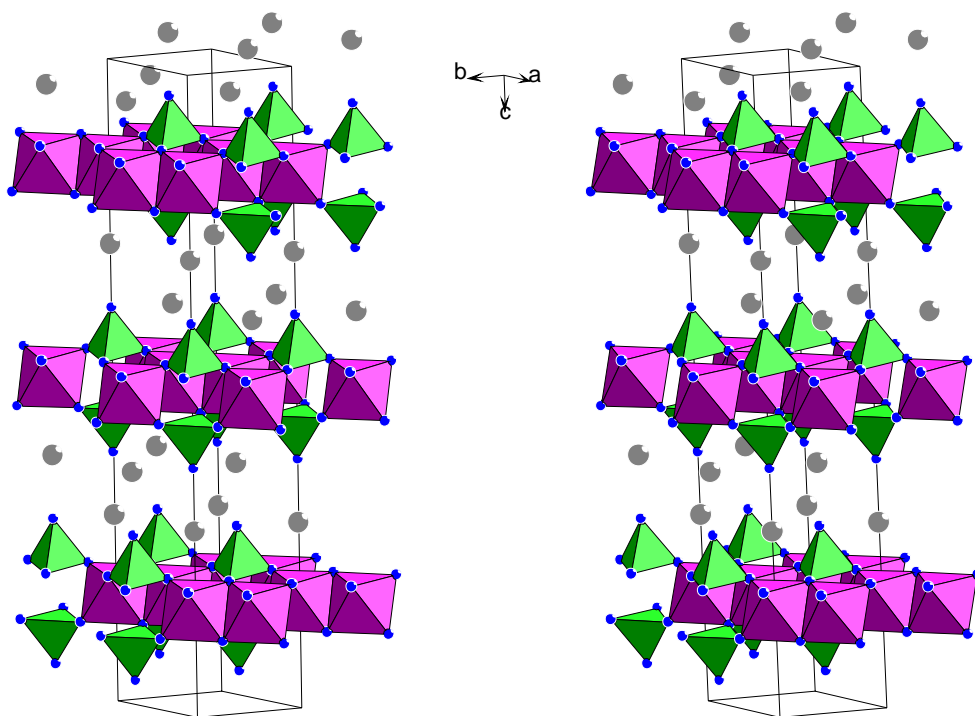


Abb. 3.7.3.1 Stereoskopische Ansicht der Struktur von TiNiAsO_4

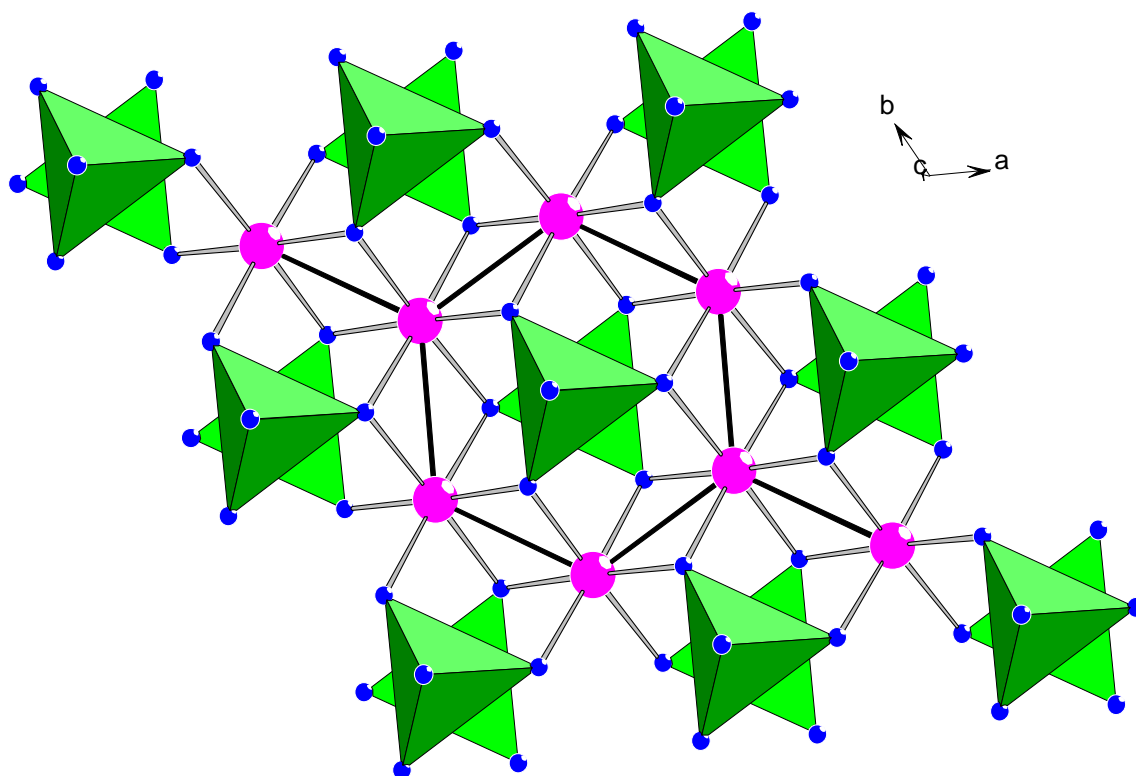


Abb. 3.7.3.2 Kantenverknüpfung der NiO_6 -Oktaeder zu einer 6-Ring-Schicht, die sandwichartig von zwei Schichten mit AsO_4 -Tetraedern umgeben ist

Abb. 3.7.3.1 zeigt die Struktur in einer stereoskopischen Ansicht. In Abb. 3.7.3.2 ist eines der Schichtpakete in der Draufsicht zu sehen; es entspricht bis auf geringfügige Unterschiede in der Verzerrung der Polyeder völlig dem entsprechenden Schichtpaket in dem Phosphat. Das Arsenat enthält allerdings drei, das Phosphat zwei dieser Schichtpakete pro Elementarzelle. Im Arsenat sind die einzelnen Schichtpakete entsprechend der Raumgruppensymmetrie um $2/3$, $1/3$, $1/3$ und $1/3$, $2/3$, $2/3$ gegeneinander verschoben, im Phosphat werden sie durch die senkrecht zu $[110]$ verlaufende c -Gleitspiegelebene ineinander überführt. Damit ist jedes Schichtpaket im Arsenat von zwei Schichtpaketen mit unterschiedlicher, im Phosphat mit identischer Lage umgeben. Der Hauptunterschied zwischen den beiden Strukturen liegt jedoch in der Anordnung der Thalliumatome. Während im Phosphat zwei kristallographisch verschiedene Thalliumlagen existieren, gibt es im Arsenat nur eine; sie entspricht der Lage TL(1) im Phosphat.

Die Thalliumatome liegen in z -Richtung über bzw. unter der Spitze der AsO_4 -Tetraeder. Das Sauerstoffatom dieser Tetraederspitze ist auch der einzige Nachbar des Thalliumatoms in der betreffenden Hemisphäre. In der anderen Hemisphäre koordinieren 6 Sauerstoffatome, die zu drei AsO_4 -Tetraedern aus dem benachbarten Schichtpaket gehören (Abb. 3.7.3.3). Die Verteilung der Sauerstoffatome in der Umgebung der Thalliumatome ist damit zwar unregelmäßig, da aber keine Hemisphäre völlig frei ist und die Umgebung außerdem derjenigen der Alkalimetallionen in NaNiAsO_4 und KNiAsO_4 völlig entspricht, kann auf eine sterische Aktivität des freien Elektronenpaares nicht geschlossen werden.

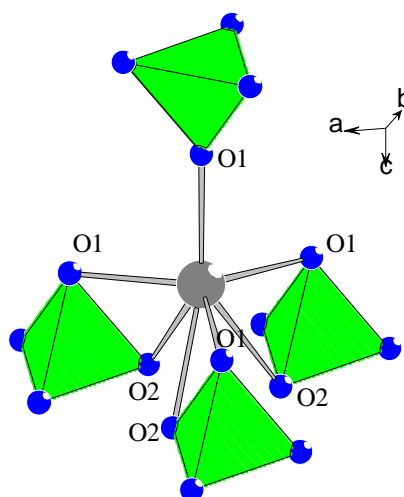


Abb. 3.7.3.3 Umgebung des Thalliumatoms in der Struktur von TINiAsO_4

3.8 Das Thallium(I)-nickel(II)-aluminium-phosphat



3.8.1 Darstellung

Wie in Kap. 2.3 beschrieben, wurden die Umsetzungen der Legierungen mit Sauerstoff in Korundschiffchen durchgeführt. Reaktionen mit dem Korund wurden zwar in einigen Fällen beobachtet, beschränkten sich aber auf die unmittelbare Kontaktzone zwischen der Substanz und dem Gefäßmaterial. Im Falle der Oxidation einer TLNiP-Legierung (mit 150 °C/h auf 650 °C aufgeheizt und nach 60 h mit 60 °C/h abgekühlt) konnten aus diesem Randbereich grüne Einkristalle isoliert werden, die nach der EDAX-Analyse die Elemente Tl, Ni, Al, P im Verhältnis 39.5 : 16.2 : 10.6 : 25.8 Atomprozent enthielten. Aus der Strukturanalyse ergab sich die Zusammensetzung zu $\text{Tl}_2\text{Ni}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3$.

Die Verbindung entsteht auch bei der Umsetzung gemäß



allerdings nicht phasenrein. Reaktionsbedingungen: Gemenge der Ausgangsstoffe im Platintiegel an der Luft 1 Tag auf 550°C erhitzt, homogenisiert, zu einer Pille verpreßt und erneut an der Luft 1 Tag auf 550°C und 1 Tag auf 650°C erhitzt, danach wieder homogenisiert, verpreßt und 1 Tag auf 750°C erhitzt.

3.8.2 Röntgenographische Untersuchung

Ein plättchenförmiger Einkristall der Verbindung $\text{Tl}_2\text{Ni}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ wurde auf dem CAD4-Diffraktometer untersucht. Dabei wurde monokline Symmetrie mit dem Gitterkonstanten $a = 940.4$ pm, $b = 954.9$ pm, $c = 1273.1$ pm und $\beta = 107.49^\circ$ ermittelt. Die systematischen Auslöschungen führten eindeutig zu der Raumgruppe $P2_1/a$. Die Parameter der Datensammlung und Strukturbestimmung werden in Tabelle 3.8.1 angegeben. Die Lageparameter und die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter finden sich in Tabelle 3.8.2 und Tabelle 3.8.3. In den Tabellen 3.8.4 und 3.8.5 sind ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel aufgeführt.

**Tabelle 3.8.1 Kristallographische Daten und Angaben zur
Strukturbestimmung von $\text{Tl}_2\text{Ni}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3$**

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /a (Nr.14)
Gitterkonstanten (CAD4)	
a [pm]	940.4(4)
b [pm]	954.9(3)
c [pm]	1273.1(11)
β [°]	107.49(2)
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	1090.4(11)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
röntgenographische Dichte [g/cm ³]	5.105
Kristallfarbe	grün
Kristallabmessungen [mm ³]	0.18 x 0.1 x 0.02
μ(MoKα) [mm ⁻¹]	32.189
h _{min} , h _{max} , k _{min} , k _{max} , l _{min} ,	-13; 13; 0; 13; -17; 6
Meßbereich	2° < θ < 30°
Absorptionskorrektur	ψ - Scan
Extinktionskoeffizient	0.00020(9)
gemessene Reflexe	3180
unabhängige Reflexe	1690
davon beobachtet (I > 2σ(I))	1609
F(000)	1487
R _{int}	0.0566
Freie Parameter	182
R1	0.0474
R1 für alle	0.1559
w2R	0.0874
w2R für alle	0.1061
GooF	0.921
Restelektronendichte [e/10 ⁶ pm ³]	-1.779 ; 2.614

**Tabelle 3.8.2 Lageparameter und äquivalente isotrope
Temperaturfaktoren für $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3$**

Atom	Lage	x	y	z	Ueq
Ti1	4e	0.10603(7)	0.88317(6)	0.31898(6)	0.02929(18)
Ti2	4e	0.02983(8)	0.16239(7)	0.12626(6)	0.0364(2)
Ni1	4e	0.28321(18)	0.38320(17)	0.33727(15)	0.0159(4)
Ni2	4e	0.08075(18)	0.61423(17)	0.46800(15)	0.0158(4)
Al1	4e	0.8840(4)	0.6278(3)	0.0943(3)	0.0074(7)
P1	4e	0.9158(4)	0.4113(3)	0.2738(3)	0.0165(7)
P2	4e	0.2240(4)	0.5855(3)	0.1124(3)	0.0149(7)
P3	4e	0.1344(4)	0.1637(4)	0.4961(3)	0.0146(7)
O1	4e	0.9230(11)	0.3466(10)	0.8826(9)	0.027(2)
O2	4e	0.9461(10)	0.4589(9)	0.3951(8)	0.017(2)
O3	4e	0.8451(10)	0.5410(9)	0.2024(8)	0.020(2)
O4	4e	0.3108(11)	0.7035(10)	0.0775(9)	0.026(2)
O5	4e	0.9259(10)	0.7539(9)	0.4244(9)	0.020(2)
O6	4e	0.0613(10)	0.3730(9)	0.2503(8)	0.020(2)
O7	4e	0.8150(10)	0.9754(9)	0.2205(8)	0.019(2)
O8	4e	0.8060(10)	0.2917(9)	0.2471(9)	0.022(2)
O9	4e	0.1910(12)	0.4705(11)	0.0259(10)	0.032(3)
O10	4e	0.2474(10)	0.7511(8)	0.5401(8)	0.0129(18)
O11	4e	0.2649(10)	0.5410(9)	0.4402(8)	0.019(2)
O12	4e	0.0128(10)	0.1105(10)	0.3990(8)	0.023(2)

Tabelle 3.8.3 Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [\AA^2] für $\text{Tl}_2\text{Ni}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3$

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Tl1	0.0341(4)	0.0233(3)	0.0309(4)	0.0037(3)	0.0104(3)	0.0007(3)
Tl2	0.0349(4)	0.0272(3)	0.0394(4)	-0.0068(3)	-0.0003(3)	-0.0020(3)
Ni1	0.0128(8)	0.0129(7)	0.0189(9)	-0.0001(8)	0.0002(7)	0.0006(7)
Ni2	0.0138(8)	0.0137(7)	0.0187(9)	0.0009(8)	0.0032(7)	0.0002(7)
Al1	0.0042(16)	0.0068(15)	0.0095(17)	-0.0038(14)	-0.0005(14)	-0.0007(12)
P1	0.0141(17)	0.0152(16)	0.0183(18)	0.0032(14)	0.0018(14)	0.0011(13)
P2	0.0139(16)	0.0129(15)	0.0185(19)	-0.0006(13)	0.0058(14)	-0.0005(12)
P3	0.0140(16)	0.0114(13)	0.0162(18)	-0.0026(14)	0.0014(14)	0.0018(13)
O1	0.017(5)	0.024(5)	0.040(7)	-0.001(5)	0.009(5)	0.004(4)
O2	0.014(5)	0.019(5)	0.013(5)	0.000(4)	-0.001(4)	-0.007(3)
O3	0.019(5)	0.017(5)	0.021(5)	0.001(4)	0.004(4)	0.005(4)
O4	0.030(6)	0.023(5)	0.028(6)	0.002(4)	0.013(5)	-0.009(4)
O5	0.010(5)	0.017(4)	0.031(6)	-0.001(4)	0.005(4)	0.005(4)
O6	0.012(4)	0.025(5)	0.022(5)	-0.010(5)	0.007(4)	-0.004(4)
O7	0.015(5)	0.022(5)	0.013(5)	-0.005(4)	-0.006(4)	0.003(4)
O8	0.010(5)	0.019(5)	0.026(6)	-0.003(4)	-0.010(4)	-0.008(4)
O9	0.026(6)	0.035(6)	0.030(6)	-0.020(5)	-0.002(5)	-0.003(5)
O10	0.019(5)	0.011(4)	0.009(4)	-0.006(3)	0.005(4)	-0.003(3)
O11	0.016(5)	0.018(4)	0.023(6)	-0.005(4)	0.006(4)	-0.004(4)
O12	0.017(5)	0.021(4)	0.026(6)	-0.005(4)	-0.002(4)	0.003(4)

Tabelle 3.8.4 Interatomare Abstände [pm] für $\text{Tl}_2\text{Ni}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3$

Tl(1)-O(12)	265,6(9)	Tl(2)-O(6)	251,9(9)		
Tl(1)-O(5)	275,0(10)	Tl(2)-O(8)	262,7(9)		
Tl(1)-O(7)	278,8(9)	Tl(2)-O(7)	318,9(10)		
Tl(1)-O(10)	300,6(9)	Tl(2)-O(8)	320,4(11)		
Tl(1)-O(3)	312,9(10)				
Tl(1)-O(5)	318,4(9)				
Ni(1)-O(11)	203,8(9)	Ni(2)-O(5)	192,9(9)	Al(1)-O(3)	173,9(9)
Ni(1)-O(6)	205,0(9)	Ni(2)-O(2)	196,3(10)	Al(1)-O(4)	173,7(11)
Ni(1)-O(12)	206,5(9)	Ni(2)-O(2)	198,9(9)	Al(1)-O(9)	175,2(11)
Ni(1)-O(8)	207,4(10)	Ni(2)-O(11)	199,6(9)	Al(1)-O(1)	176,5(10)
Ni(1)-O(10)	209,5(9)	Ni(2)-O(10)	203,5(9)		
Ni(1)-O(7)	209,3(9)				
P(1)-O(8)	150,8(9)	P(2)-O(7)	150,2(11)	P(3)-O(12)	149,8(10)
P(1)-O(6)	153,0(9)	P(2)-O(9)	152,0(11)	P(3)-O(5)	152,0(10)
P(1)-O(2)	155,2(10)	P(2)-O(4)	153,3(10)	P(3)-O(10)	156,6(9)
P(1)-O(3)	156,2(9)	P(2)-O(1)	154,6(10)	P(3)-O(11)	157,0(9)

Tabelle 3.8.5 Ausgewählte Bindungswinkel [°] für $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3$

O(11)-Ni(1)-O(6)	96.5(4)	O(5) - Ni(2)-O(2)	102.3(4)
O(11)-Ni(1)-O(12)	90.8(4)	O(5) - Ni(2)-O(2)	93.5(4)
O(6) - Ni(1)-O(12)	170.2(4)	O(2) - Ni(2)-O(2)	85.1(4)
O(11)-Ni(1)-O(8)	173.8(4)	O(5) - Ni(2)-O(11)	144.3(4)
O(6) - Ni(1)-O(8)	85.4(4)	O(2) - Ni(2)-O(11)	112.5(4)
O(12)-Ni(1)-O(8)	87.9(4)	O(2) - Ni(2)-O(11)	96.9(4)
O(11)-Ni(1)-O(10)	84.0(4)	O(5) - Ni(2)-O(10)	95.6(4)
O(6) - Ni(1)-O(10)	93.8(4)	O(2) - Ni(2)-O(10)	96.6(4)
O(12)-Ni(1)-O(10)	95.5(4)	O(2) - Ni(2)-O(10)	170.1(4)
O(8) - Ni(1)-O(10)	89.3(4)	O(11)-Ni(2)-O(10)	73.3(4)
O(3) - Al(1)-O(4)	111.7(5)	O(8) - P(1)-O(6)	111.5(6)
O(3)- Al(1)-O(9)	108.0(5)	O(8) - P(1)-O(2)	110.8(6)
O(4) -Al(1)-O(9)	110.4(5)	O(6) - P(1)-O(2)	110.9(5)
O(3) -Al(1)-O(1)	112.6(5)	O(8) - P(1)-O(3)	109.0(5)
O(4) -Al(1)-O(1)	104.0(5)	O(6) - P(1)-O(3)	108.9(6)
O(9) -Al(1)-O(1)	110.1(5)	O(2) - P(1)-O(3)	105.4(5)
O(7) -P(2)-O(9)	108.7(6)	O(12)-P(3)-O(5)	112.3(6)
O(7) -P(2)-O(4)	110.1(6)	O(12)-P(3)-O(10)	111.8(6)
O(9)- P(2)-O(4)	109.4(6)	O(5) - P(3)-O(10)	111.1(5)
O(7) -P(2)-O(1)	113.3(6)	O(12)-P(3)-O(11)	111.4(5)
O(9)- P(2)-O(1)	110.0(6)	O(5) - P(3)-O(11)	109.3(6)
O(4)- P(2)-O(1)	105.4(6)	O(10)-P(3)-O(11)	100.3(5)

3.8.3 Strukturbeschreibung

Das Thallium(I)-nickel(II)-aluminium-phosphat $\text{Tl}_2\text{Ni}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/a$ (Nr.14) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Struktur enthält zwei kristallographisch unterschiedliche Thalliumatome, zwei Nickellagen, eine Aluminiumlage und drei Phosphorlagen.

Aluminium ist tetraedrisch von Sauerstoff umgeben ($d(\text{Al}-\text{O}) = 173.7$ bis 176.5 pm, Tetraederwinkel zwischen 104.0° und 112.6°). Der mittlere Al-O-Abstand stimmt gut überein mit dem in dem Aluminiumarsenat AlAsO_4 [81] (174.1 bis 174.3 pm). Die drei kristallographisch verschiedenen PO_4 -Tetraeder sind schwach verzerrt (P(1), 150.8 bis 156.2 pm; 105.4° bis 111.5° ; P(2), 150.2 bis 154.6 pm; 105.4° bis 113.3° ; P(3), 149.8 bis 157 pm; 100.3° bis 112.3°).

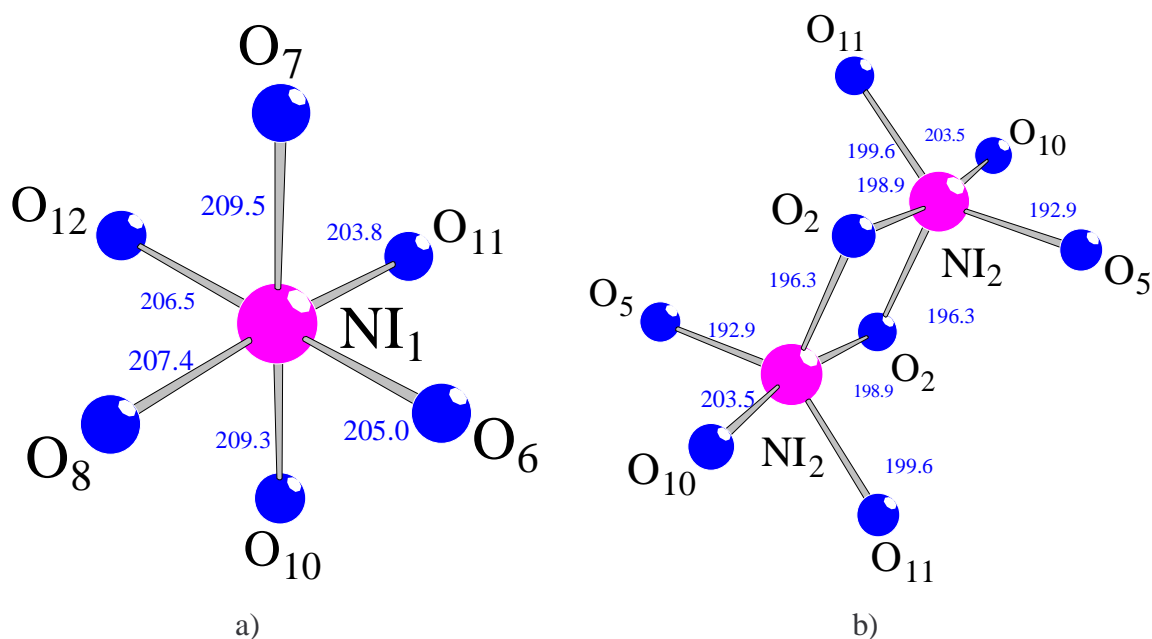


Abb. 3.8.3.1 Koordination der Nickelatome durch Sauerstoff in $\text{Tl}_2\text{Ni}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3$

Wie Abb. 3.8.3.1 zeigt, ist $\text{Ni}(1)$ leicht verzerrt oktaedrisch ($d(\text{Ni}-\text{O}) = 203.8$ bis 209.5 pm) und $\text{Ni}(2)$ verzerrt trigonal-bipyramidal ($d(\text{Ni}-\text{O}) = 192.9$ bis 203.5 pm) von sechs bzw. fünf Sauerstoffatomen umgeben. Zwei $\text{Ni}(2)\text{O}_5$ -Polyeder sind über eine gemeinsame Kante miteinander verknüpft. Dadurch entsteht ein kurzer Ni-Ni-Abstand von 291.4 pm. Die $\text{Ni}(2)_2\text{O}_8$ -Baugruppe ist über gemeinsame Ecken mit 4 $\text{Ni}(1)\text{O}_6$ -Oktaedern verbunden, von denen jedes noch mit einer weiteren $\text{Ni}(2)_2\text{O}_8$ -Baugruppe eckenverknüpft ist (Abb. 3.8.3.2).

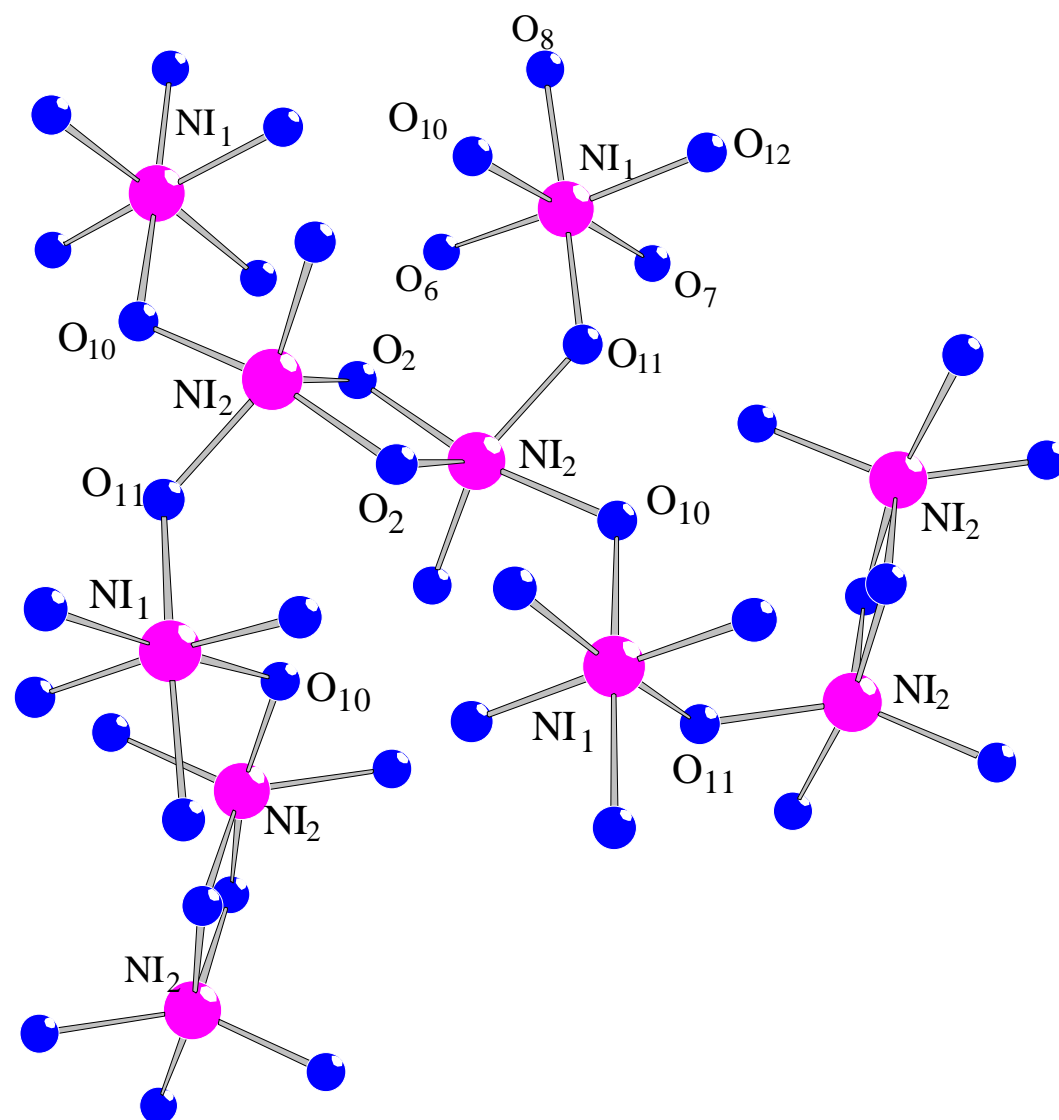


Abbildung 3.8.3.2 Verknüpfung der Ni(2)₂O₈-Baugruppe mit Ni(1)O₆-Oktaedern

Wie die stereoskopischen Zeichnungen der Gesamtstruktur Abb. 3.8.3.3a und Abb. 3.8.3.3b zeigen, entsteht so ein zweidimensionaler Verband aus NiO₆- und NiO₅-Polyedern, der, zusammen mit einem Teil der PO₄-Tetraeder, als gewellte Schicht parallel (001) im Bereich um $z = \frac{1}{2}$ liegt. Zwischen diesen Verbänden liegt im Bereich um $z = 0$ eine ebenfalls gewellte

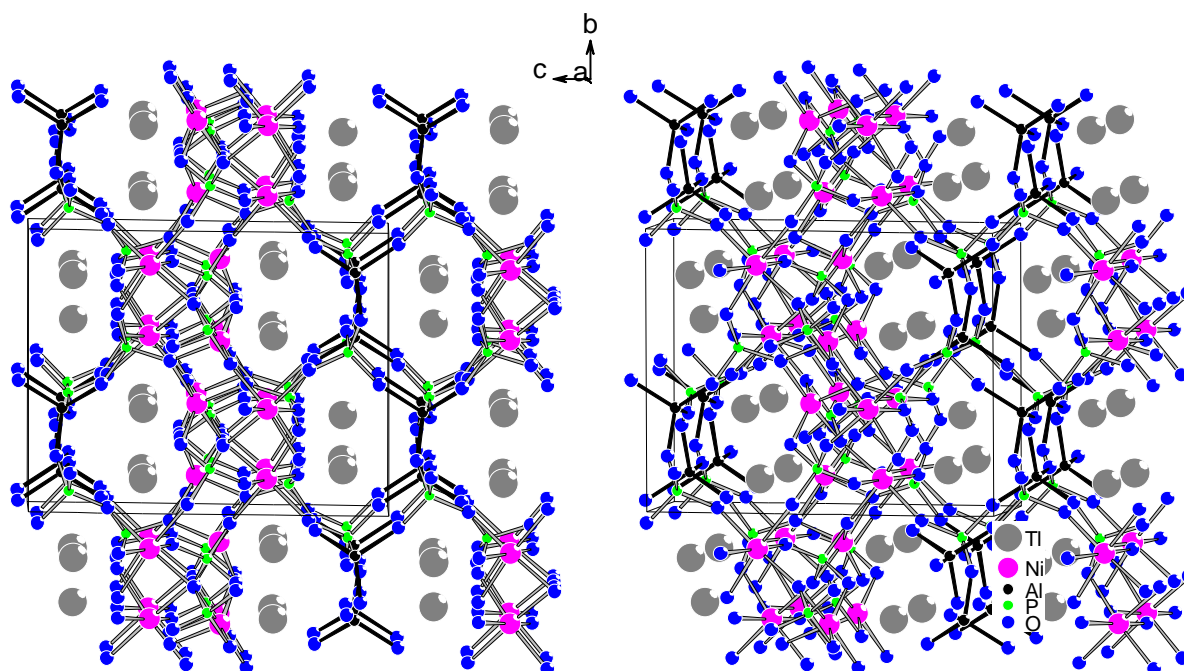


Abb. 3.8.3.3 a Struktur von $\text{Tl}_2\text{Ni}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ (Blickrichtung annähernd $[100]$). Tl(1) und Tl(2) befinden sich in Kanälen, die in $[100]$ -Richtung verlaufen.

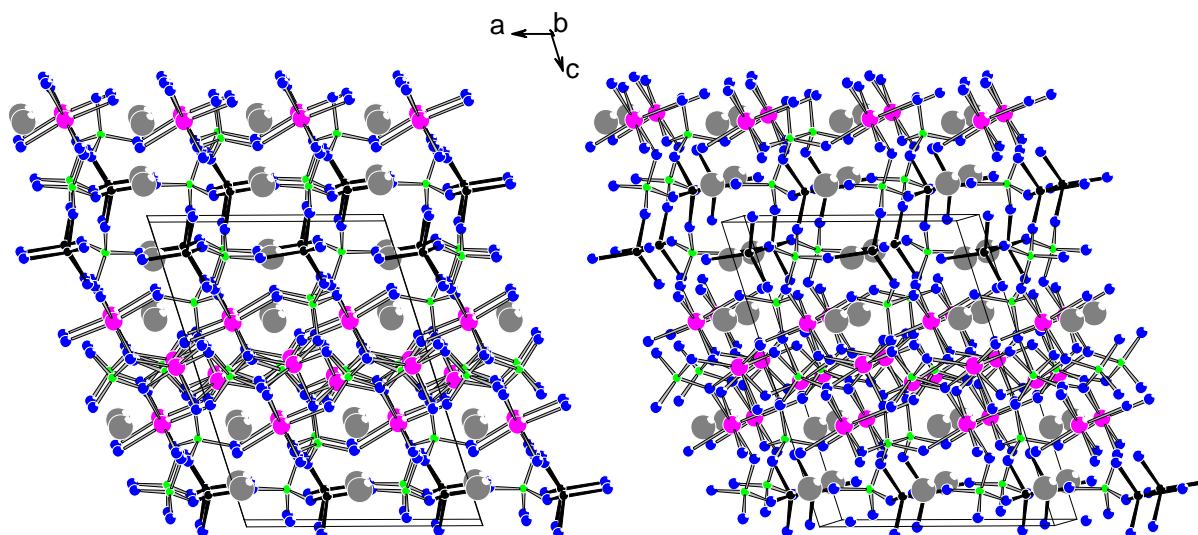


Abb. 3.8.3.3 b Struktur von $\text{Tl}_2\text{Ni}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ (Blickrichtung annähernd $[010]$)

Schicht, die nur aus eckenverknüpften AlO_4^- und PO_4^- -Tetraedern besteht. Die Verknüpfung zwischen den beiden Schichten erfolgt über gemeinsame Sauerstoffatome von NiO_6^-

Oktaedern und PO_4 -Tetraedern und von PO_4 -Tetraedern aus der Ni-Schicht und AlO_4 -Tetraedern. Damit liegt eine klare, schichtweise Trennung zwischen Ni- und Al-Polyedern vor.

Abb. 3.8.3.4 zeigt ein stereoskopisches Bild der Al/P-Schicht mit Blick längs [001]. Man erkennt, dass sie aus einem offenen Netzwerk aus großen und kleinen Ringen besteht, und dass die AlO_4 -Tetraeder über alle Ecken mit PO_4 -Tetraedern verknüpft sind. Letzteres ist in Abb. 3.8.3.5 noch einmal detaillierter dargestellt.

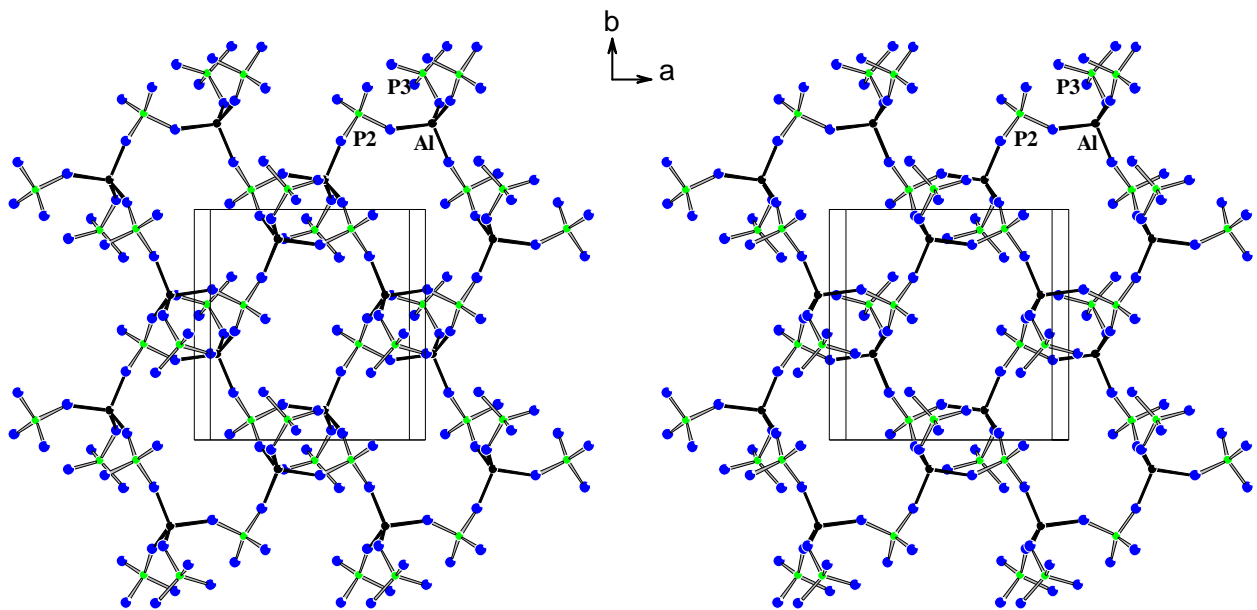


Abb. 3.8.3.4 Stereoskopisches Bild der Al/P-Schicht mit Blick längs [001]

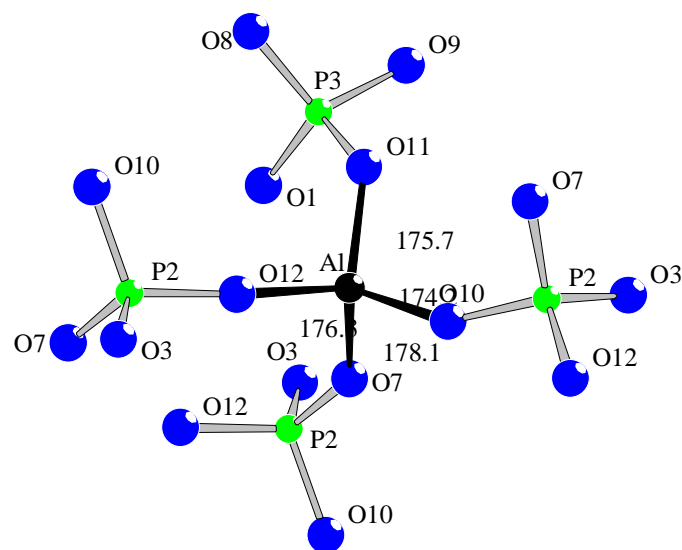


Abb. 3.8.3.5 Verknüpfung eines AlO_4 -Tetraeders mit PO_4 -Tetraedern in $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3$

Die Wellung der Schichten führt zu zwei Arten von großen, längs [100] verlaufenden Kanälen, in denen sich die Thalliumatome befinden. Die beiden kristallographisch unterschiedlichen Thalliumatome haben jeweils eine unregelmäßige, halbkugelförmige Koordination durch Sauerstoff, was auf die stereochemische Aktivität der einsamen Elektronenpaare der Tl^+ -Ionen hinweist [82, 83] (Abb. 3.8.3.6). Berücksichtigt man Sauerstoff-Nachbarn bis zur Entfernung des kürzesten Thallium-Nickel-Abstandes ($d(Tl-Ni) = 324.4$ pm), so ergeben sich als Koordinationszahlen für Tl(1) sechs ($d(Tl-O) = 265.7$ bis 318.3 pm) und für Tl(2) vier ($d(Tl-O) = 251.8$ bis 320.5 pm).

Tl(1) und Tl(2) besetzen getrennt jeweils einen der beiden längs [100] verlaufenden Kanäle. Legt man die in Abb. 3.8.3.6 gewählten Abstandsgrenzen für die Koordination durch Sauerstoff zugrunde, so sind die entsprechenden Tl/O-Polyeder durch die Wände der Kanäle hindurch über Ecken zu gewellten Schichten parallel (001) verbunden. Abb. 3.8.3.7 zeigt Projektionen der Tl/O-Teilstruktur längs [100] und [001].

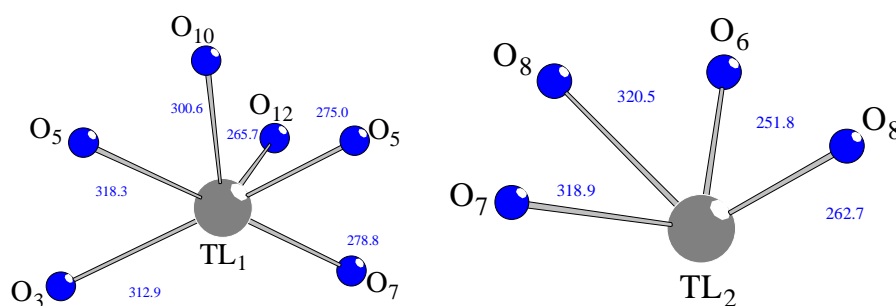


Abb. 3.8.3.6 Umgebung der Thalliumatome in der Struktur von $Tl_2Ni_2Al(PO_4)_3$

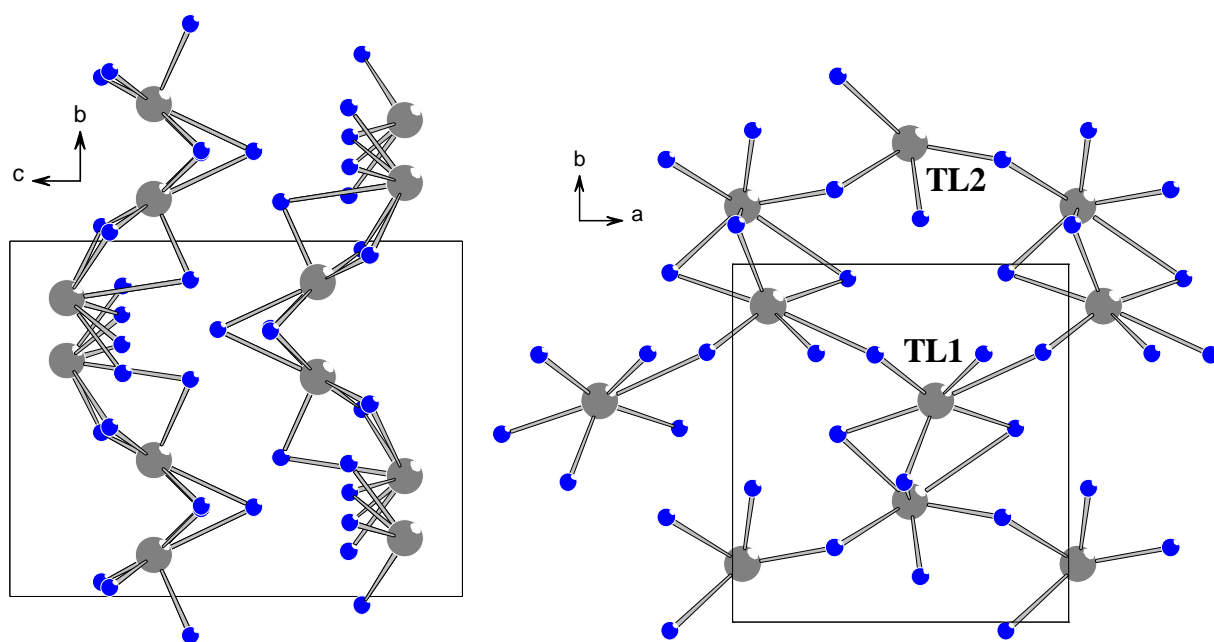


Abb. 3.8.3.7 Projektionen des Tl/O-Verbandes längs [100] und [001]

4 Phosphate und Arsenate des Thalliums mit Eisen

4.1 Trithallium(I)-trieisen(III)-tetrakis(arsenat), $\text{Tl}_3\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_4$

4.1.1 Darstellung von Einkristallen

Gelbe Kristalle der neuen Verbindung $\text{Tl}_3\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_4$ entstanden bei der Oxidation einer Legierung der Zusammensetzung TlFe_2As (mit $50^\circ\text{C}/\text{h}$ auf 600°C aufgeheizt und nach 72 h mit $100^\circ\text{C}/\text{h}$ abgekühlt). Als weiteres Oxidationsprodukt konnte $\text{Tl}_7\text{Fe}_7\text{O}_2(\text{AsO}_4)_8$ (s. Kap.4.2) röntgenographisch nachgewiesen werden.

Die energiedispersive Röntgenspektrometrie ergab ein Verhältnis von Tl : Fe : As : O von 17.13 : 17.64 : 37.77 : 27.46 Atomprozent.

4.1.2 Röntgenographische Untersuchung

Ein gelber Einkristall von $\text{Tl}_3\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_4$ wurde auf einem STOE-IPDS untersucht. Die Zellbestimmung ergab monokline Symmetrie mit den Gitterkonstanten $a = 818.1$ pm; $b = 1806.7$ pm und $c = 1008.2$ pm, $\beta = 91.56^\circ$. Die Auswertung des Datensatzes führte zu dem Beugungssymbol $2/mC-c-$. Von den zugehörigen Raumgruppen erwies sich $C2/c$ (Nr: 15) als die richtige. Die Strukturlösung gelang mit den Direkten Methoden im Programm SHELXS97 [35]. Die Verfeinerung von Lageparameter und Temperaturfaktoren erfolgte mit dem Programm SHELXL97 [36]. Die Parameter zur Datensammlung und Strukturbestimmung sind in Tabelle 4.1.1 wiedergegeben. Die Lageparameter und anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 4.1.2 und 4.1.3 zusammengefaßt. In den Tabellen 4.1.4 und 4.1.5 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel angegeben.

**Tabelle 4.1.1 Kristallographische Daten und Angaben zur
Strukturbestimmung von $\text{Tl}_3\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_4$**

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr.15)
Gitterkonstanten (IPDS)	
a [pm]	818.05(14)
b [pm]	1806.7(5)
c [pm]	1008.22(19)
β [°]	91.562(15)
Zellvolumen [10^6pm^3]	1489.6(5)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
röntgenographische Dichte [g/cm^3]	5.959
Kristallfarbe	gelb
Kristallabmessungen [mm^3]	0.15 x 0.08 x 0.03
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm^{-1}]	42.56
$h_{\min}, h_{\max}, k_{\min}, k_{\max}, l_{\min},$	-9; 9; -21; 21; -11; 11
Meßbereich	$2^\circ < \theta < 25^\circ$
Absorptionskorrektur	Ψ -scan
Extinktionskoeffizient	0.0010 (1)
gemessene Reflexe	5990
unabhängige Reflexe	1310
davon beobachtet ($I > 2\sigma(I)$)	975
F(000)	2323
R_{int}	0.1078
Freie Parameter	120
R1	0.0432
R1 für alle	0.0652
w2R	0.0958
w2R für alle	0.1049
GooF	0.960
Restelektronendichte [$\text{e}/10^6\text{pm}^3$]	-2.983 ; 2.063

**Tabelle 4.1.2 Lageparameter und äquivalente isotrope
Temperaturfaktoren für $\text{Tl}_3\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_4$**

Atom	Lage	x	y	z	Ueq
Tl1	<i>8f</i>	0.22246(10)	0.40810(4)	0.91065(7)	0.0271(3)
Tl2	<i>4e</i>	0.0000	0.43919(7)	0.2500	0.0502(4)
As1	<i>8f</i>	0.3296(2)	0.40605(9)	0.54778(13)	0.0120(4)
As2	<i>8f</i>	0.2771(2)	0.29585(9)	0.20506(14)	0.0111(4)
Fe1	<i>8f</i>	0.5613(3)	0.23326(12)	0.99572(19)	0.0110(5)
Fe2	<i>4e</i>	0.5000	0.45823(17)	0.2500	0.0117(7)
O1	<i>8f</i>	0.0863(16)	0.3021(7)	0.1392(10)	0.018(3)
O2	<i>8f</i>	0.3408(16)	0.4630(6)	0.6807(10)	0.016(3)
O3	<i>8f</i>	0.3467(18)	0.3817(7)	0.1812(12)	0.026(3)
O4	<i>8f</i>	0.2641(14)	0.2708(6)	0.3666(9)	0.013(2)
O5	<i>8f</i>	0.1365(17)	0.3720(6)	0.5369(11)	0.021(3)
O6	<i>8f</i>	0.3678(15)	0.4590(7)	0.4140(9)	0.015(2)
O7	<i>8f</i>	0.3922(18)	0.2327(7)	0.1309(10)	0.025(3)
O8	<i>8f</i>	0.4687(17)	0.3377(6)	0.5639(10)	0.018(3)

Tabelle 4.1.3 Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [\AA^2] für $\text{Tl}_3\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_4$

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Tl1	0.0280(5)	0.0289(4)	0.0243(4)	0.0042(3)	0.0021(3)	-0.0066(3)
Tl2	0.0526(10)	0.0309(6)	0.0674(9)	0.000	0.0087(7)	0.000
As1	0.0112(10)	0.0184(8)	0.0063(7)	-0.0014(6)	0.0002(6)	0.0006(6)
As2	0.0090(9)	0.0200(8)	0.0042(6)	0.0001(5)	-0.0004(5)	0.0007(6)
Fe1	0.0088(13)	0.0186(11)	0.0056(9)	-0.0016(8)	-0.0008(8)	-0.0008(9)
Fe2	0.0081(18)	0.0173(15)	0.0096(13)	0.000	0.0001(12)	0.000
O1	0.014(7)	0.027(6)	0.011(5)	-0.002(4)	-0.002(4)	-0.007(5)
O2	0.027(8)	0.018(5)	0.005(5)	-0.009(4)	0.001(4)	-0.007(5)
O3	0.024(8)	0.030(7)	0.023(6)	0.000(5)	-0.003(5)	-0.019(6)
O4	0.005(7)	0.030(6)	0.005(4)	-0.001(4)	0.004(4)	0.012(5)
O5	0.025(8)	0.019(6)	0.021(5)	-0.006(5)	0.001(5)	0.004(6)
O6	0.012(7)	0.032(6)	0.003(5)	0.005(4)	0.006(4)	0.009(5)
O7	0.038(9)	0.035(7)	0.003(5)	0.004(4)	0.010(5)	0.008(6)
O8	0.019(8)	0.023(6)	0.012(5)	0.002(4)	0.002(5)	0.002(5)

Tabelle 4.1.4 Interatomare Abstände [pm] für $\text{Tl}_3\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_4$

Tl(1)-O(6)	267,1(12)	Tl(2)-O(1)	2x	279.7(12)
Tl(1)-O(7)	273,9(14)	Tl(2)-O(3)	2x	311,6(16)
Tl(1)-O(2)	272,3(11)	Tl(2)-O(5)	2x	330.6(16)
Tl(1)-O(8)	283,4(13)	Tl(2)-O(2)	2x	339.0(13)
Tl(1)-O(3)	292,4(12)	Tl(2)-O(6)	2x	340.9(12)
Tl(1)-O(5)	306,8(14)			
Tl(1)-O(1)	321,3(11)			
As(1)-O(8)	168.9(10)	As(2)-O(3)		166.3(12)
As(1)-O(2)	168.5(12)	As(2)-O(7)		168.3(12)
As(1)-O(6)	168.9(10)	As(2)-O(1)		166.9(10)
As(1)-O(5)	170.1(14)	As(2)-O(4)		170.9(10)

Fe(1)-O(1)	191.7(11)	Fe(2)-O(6)	2x	199.1(12)
Fe(1)-O(7)	197.5(13)	Fe(2)-O(3)	2x	199.7(10)
Fe(1)-O(8)	200.4(12)	Fe(2)-O(2)	2x	204.4(11)
Fe(1)-O(5)	203,9(12)			
Fe(1)-O(4)	207,2(11)			
Fe(1)-O(4)	212.6(11)			

Tabelle 4.1.5 Ausgewählte Bindungswinkel [°] für $\text{Tl}_3\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_4$

O(2)-As(1)-O(8)	110.4(6)	O(3)-As(2)-O(1)	101.3(7)
O(2)-As(1)-O(6)	106.3(5)	O(3)-As(2)-O(7)	111.8(7)
O(8)-As(1)-O(6)	110.7(5)	O(1)-As(2)-O(7)	113.5(6)
O(2)-As(1)-O(5)	107.6(6)	O(3)-As(2)-O(4)	114.6(6)
O(8)-As(1)-O(5)	111.4(6)	O(1)-As(2)-O(4)	108.4(5)
O(6)-As(1)-O(5)	110.2(6)	O(7)-As(2)-O(4)	107.3(5)
O(1)-Fe(1)-O(7)	92.8(5)	O(3)-Fe(2)-O(3)	91.4(9)
O(1)-Fe(1)-O(8)	91.8(5)	O(3)-Fe(2)-O(6)	86.7(5)
O(7)-Fe(1)-O(8)	97.5(5)	O(3)-Fe(2)-O(6)	93.8(5)
O(1)-Fe(1)-O(5)	90.8(5)	O(3)-Fe(2)-O(6)	93.8(5)
O(8)-Fe(1)-O(5)	168.1(5)	O(6)-Fe(2)-O(6)	178.2(7)
O(7)-Fe(1)-O(4)	91.3(5)	O(3)-Fe(2)-O(2)	88.5(6)
O(8)-Fe(1)-O(4)	88.3(5)	O(6)-Fe(2)-O(2)	93.8(5)
O(8)-Fe(1)-O(4)	86.5(5)	O(6)-Fe(2)-O(2)	85.6(4)
O(5)-Fe(1)-O(4)	81.8(5)	O(6)-Fe(2)-O(2)	93.8(7)
O(4)-Fe(1)-O(4)	83.5(4)	O(2)-Fe(2)-O(2)	91.5(7)
O-Tl(1)-O	49.7(3)°-169.8(3)°	O-Tl(2)-O	47.6(2)°-168.0(4)°

4.1.3 Strukturbeschreibung

$\text{Tl}_3\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_4$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ (Nr.15) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle in einem neuen Strukturtyp. Die Kristallstruktur enthält zwei kristallographisch unabhängige Eisenlagen, zwei Thalliumlagen, zwei Arsenlagen sowie acht Sauerstofflagen.

Zur Beschreibung der Kristallstruktur werden zunächst die Koordinationspolyeder von Fe und As und deren Verknüpfung vorgestellt. Abb. 4.1.3.1 zeigt, dass sowohl Fe(1) als auch Fe(2) oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben sind. Dabei ist das Oktaeder um Fe(1) stark, das um Fe(2) nur schwach verzerrt ($d(\text{Fe}(1)\text{-O}) = 191.7$ bis 212.6 pm, $d(\text{Fe}(2)\text{-O}) = 199.1$ bis 204.4 pm).

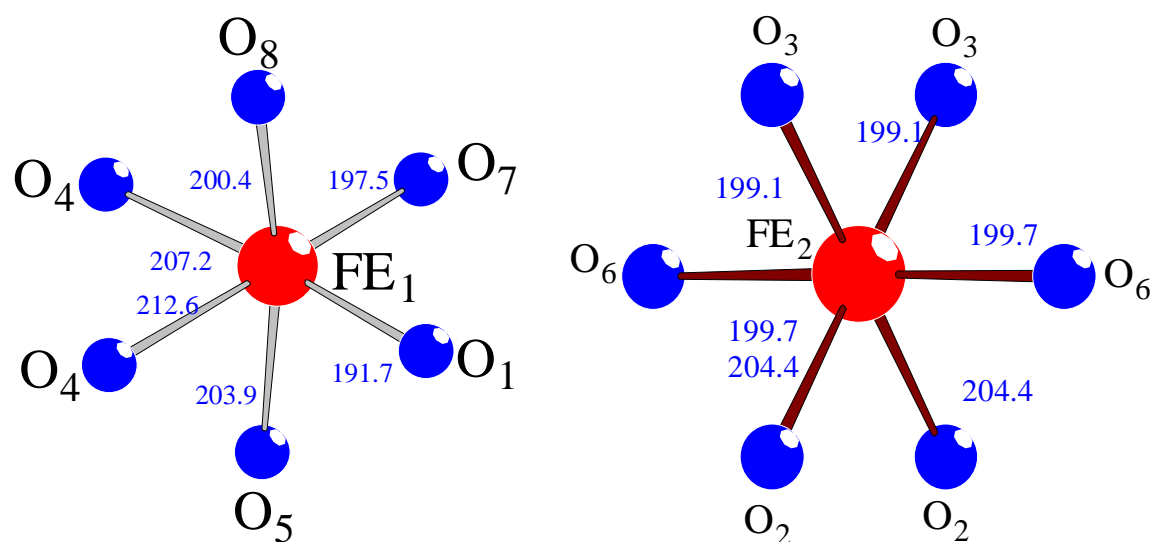


Abb. 4.1.3.1: Umgebung der Eisenatome in $\text{Tl}_3\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_4$

Während die $\text{Fe}(2)\text{O}_6$ -Oktaeder isoliert vorliegen, sind je zwei $[(\text{Fe}1)\text{O}_6]$ -Oktaeder über eine Kante zu einem Oktaederdoppel $[(\text{Fe}1)_2\text{O}_{10}]$ mit $d(\text{Fe}1\text{-Fe}1) = 314.2$ pm verknüpft (Abb. 4.1.3.2).

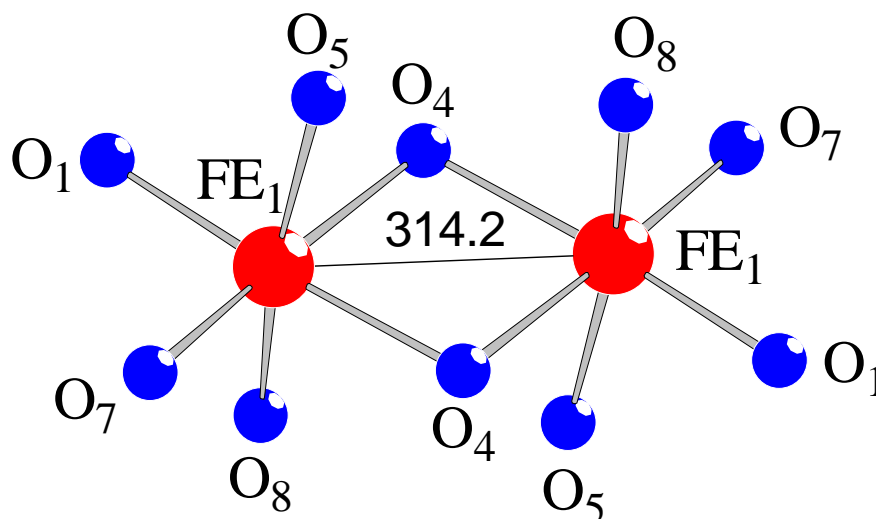


Abb. 4.1.3.2 Kantenverknüpfung von zwei Fe(1)O₆-Oktaedern über O(4)

In $\text{Tl}_3\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_4$ treten zwei unterschiedliche, nur schwach verzerrte AsO_4 -Tetraeder auf ($d(\text{As}(1)\text{-O}) = 168.9$ bis 170.1 pm, $d(\text{As}(2)\text{-O}) = 166.3$ bis 170.9 pm). Während alle vier Sauerstoffatome des $\text{As}(1)\text{O}_4$ -Tetraeders monofunktionell sind, wirkt eines von vier Sauerstoffatomen des $\text{As}(2)\text{O}_4$ -Tetraeders bifunktionell, d. h. es koordiniert zwei Eisenatome gleichzeitig. Das $\text{As}(1)\text{O}_4$ -Tetraeder ist über Ecken mit den beiden Fe(1)O₆-Oktaedern eines Oktaederdoppels und mit zwei Fe(2)O₆-Oktaedern verknüpft. Das $\text{As}(2)\text{O}_4$ -Tetraeder ist mit drei Fe(1)₂O₁₀-Oktaederdoppeln und einem Fe(2)O₆-Oktaeder verbunden (Abb. 4.1.3.3).

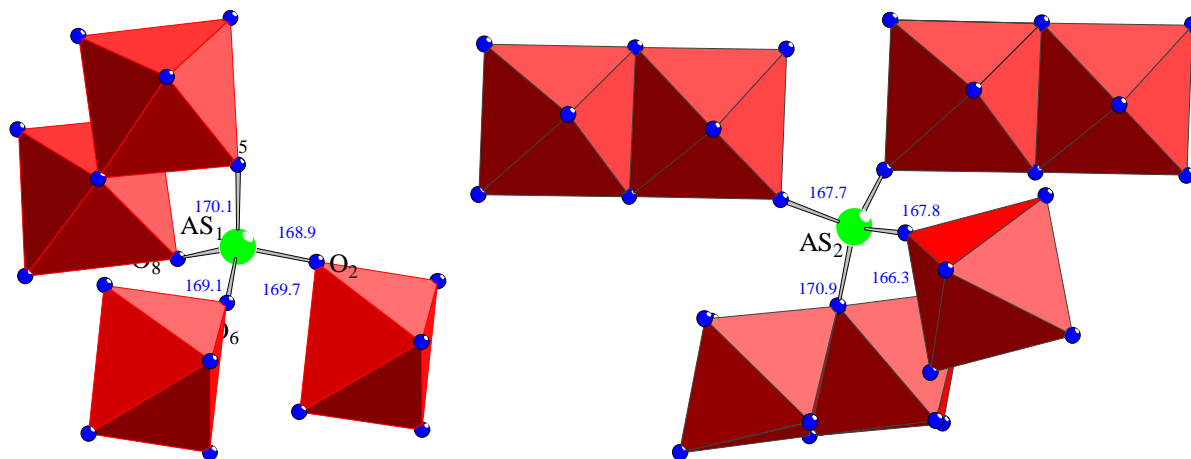


Abb. 4.1.3.3 Umgebung der $\text{As}(1)\text{O}_4$ - und der $\text{As}(2)\text{O}_4$ -Tetraeder in der Struktur von $\text{Tl}_3\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_4$.

Gesamtansichten der Struktur als Projektionen entlang [001] bzw. [010] zeigen die Abbildungen 4.1.3.4 und 4.1.3.5.

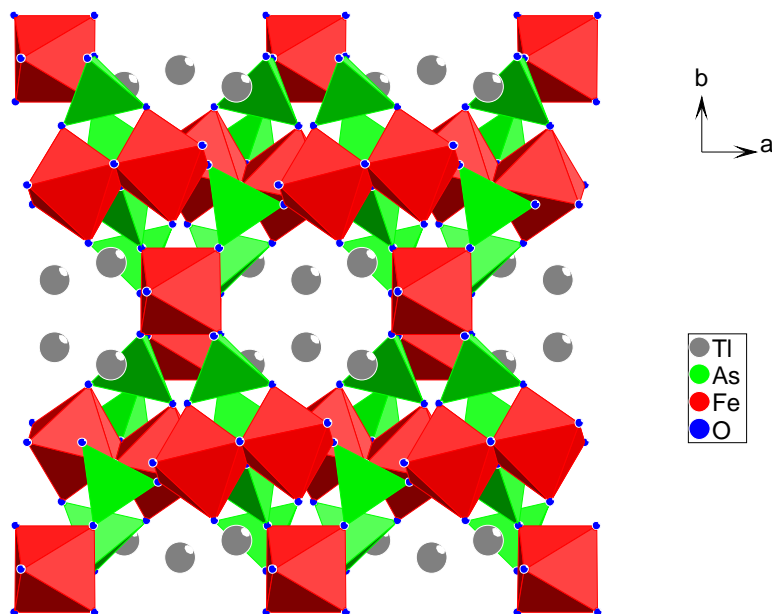


Abb. 4.1.3.4 Struktur von $\text{Tl}_3\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_4$ (Blickrichtung annäherend $[001]$). Tl(1) und Tl(2) befinden sich in Kanälen, die in $[001]$ -Richtung verlaufen.

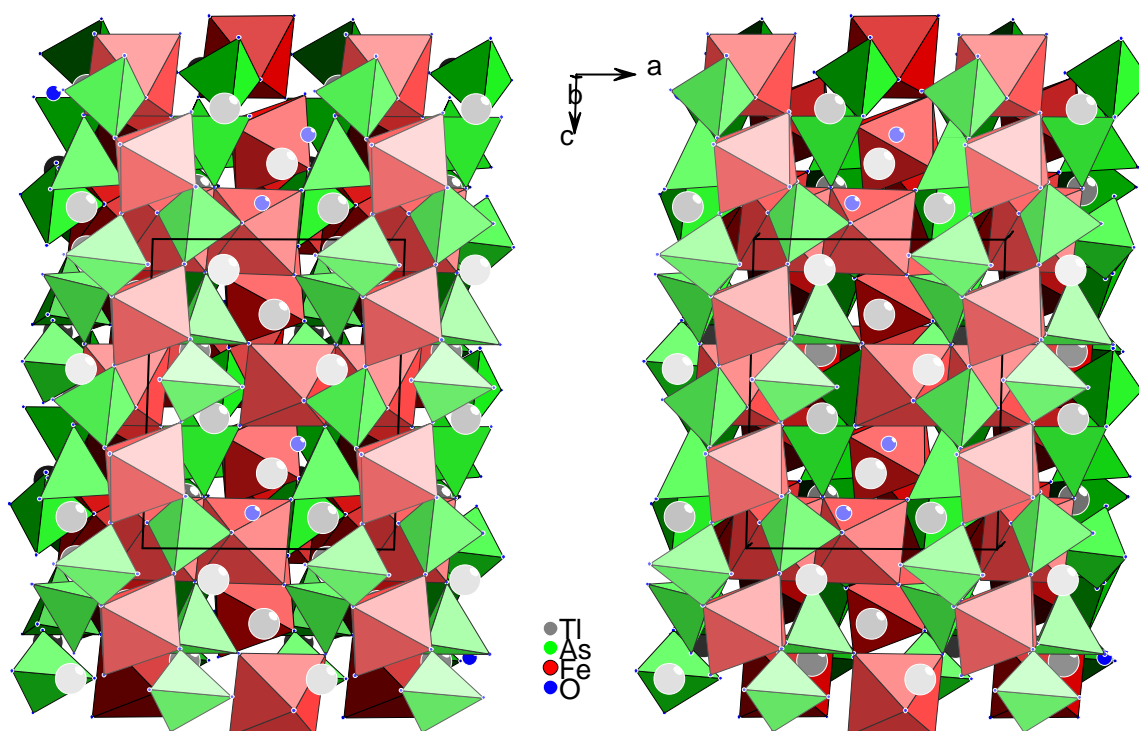


Abb. 4.1.3.5 Stereoskopische Ansicht der Struktur von $\text{Tl}_3\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_4$

Man erkennt, dass eine Kanalstruktur mit Kanälen längs $[001]$ vorliegt, in denen sich die Thalliumatome befinden. Die $\text{Fe}(1)_2\text{O}_{10}$ -Oktaederdoppel liegen in Schichten senkrecht zur b -

Achse in $y = 1/4$ und $y = 3/4$, die Fe(2)O_6 -Oktaeder liegen in $y = 0$ und $y = 1/2$. Die Abbildungen 4.1.3.6 und 4.1.3.7 zeigen diese Schichten.

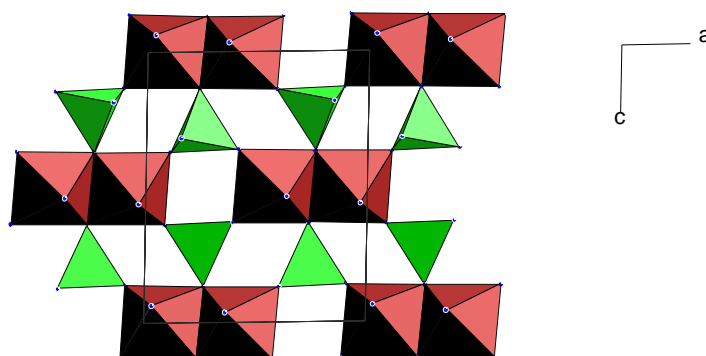


Abb. 4.1.3.6 Verknüpfung der Oktaederdoppel durch As(2)O_4 -Tetraeder in der Schicht um $y=0$

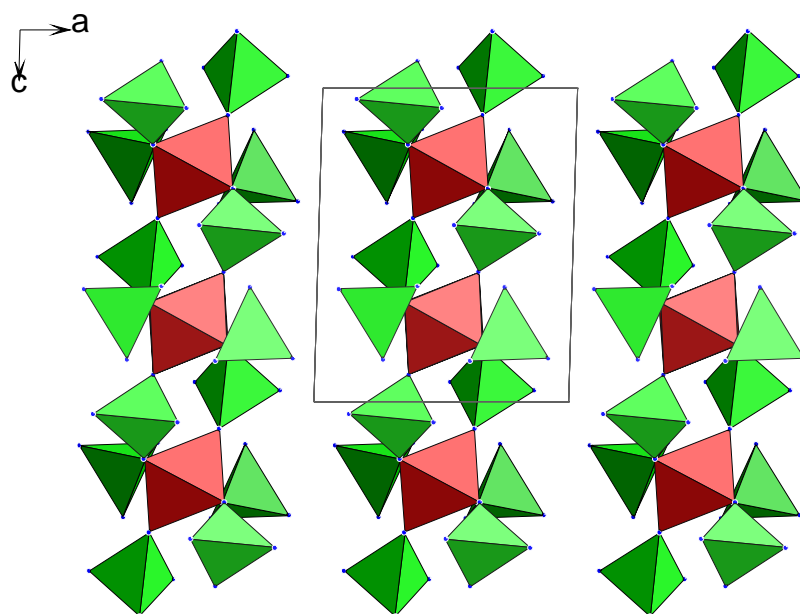


Abb. 4.1.3.7 Verknüpfung der Oktaeder in der Schicht um $y = 1/2$ durch As(2)O_4 -Tetraeder

Die Verbindung zwischen diesen Schichten erfolgt durch das vierte Sauerstoffatom des As(2)O_4 -Tetraeders und durch die As(1)O_4 -Tetraeder, die in b -Richtung oberhalb und unterhalb der Oktaederdoppel-Schichten liegen und mit zwei Ecken an die Spitzen eines Oktaederdoppels ankoppeln, während die gegenüberliegende Kante an zwei Einzeloktaeder in der benachbarten Schicht koppelt.

$\text{Tl}_3\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_4$ enthält zwei kristallographisch unterschiedliche Thalliumatome, die jeweils eine unregelmäßige Koordination durch Sauerstoff zeigen (Abb. 4.1.3.8). Berücksichtigt man Sauerstoff-Nachbarn bis zur Entfernung des kürzesten Thallium-Arsen-Abstands ($d(\text{Tl-P}) = 347.8 \text{ pm}$), so ergeben sich als Koordinationszahlen für $\text{Tl}(1)$ sieben ($d(\text{Tl-O}) = 267.1$ bis 321.3 pm) und für $\text{Tl}(2)$ zehn ($d(\text{Tl-O}) = 279.7$ bis 340.9 pm). Eine eindeutig halbkugelförmige Umgebung ist zwar nicht erkennbar, die einseitig offenen Koordinationen weisen aber doch auf stereochemische Aktivität der einsamen Elektronenpaare der Tl^+ -Ionen hin.

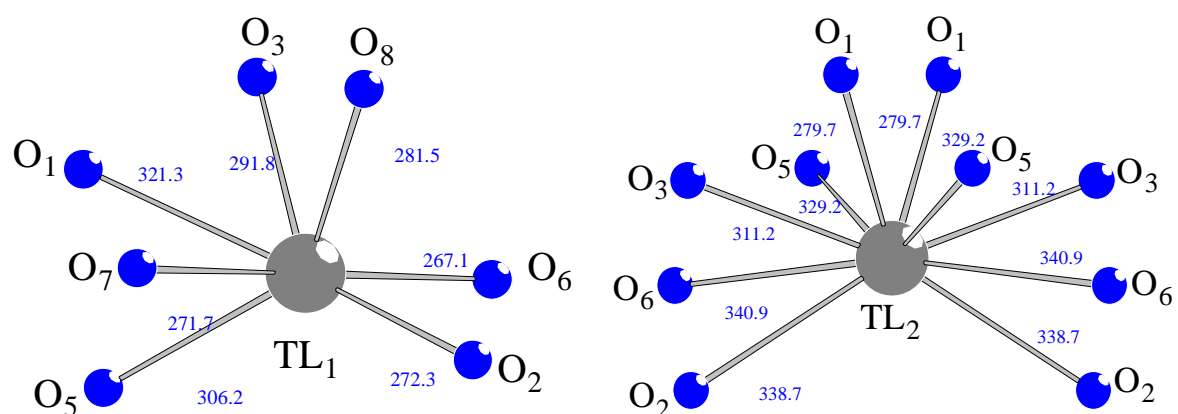


Abb. 4.1.3.8 Umgebung von $\text{Tl}(1)$ und $\text{Tl}(2)$ in der Struktur von $\text{Tl}_3\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_4$

Abb. 10.1.3.9 zeigt in stereoskopischer Ansicht die Anordnung der Thalliumatome in dem Kanal. Die Polyeder um Tl sind über Flächen und Kanten miteinander verbunden.

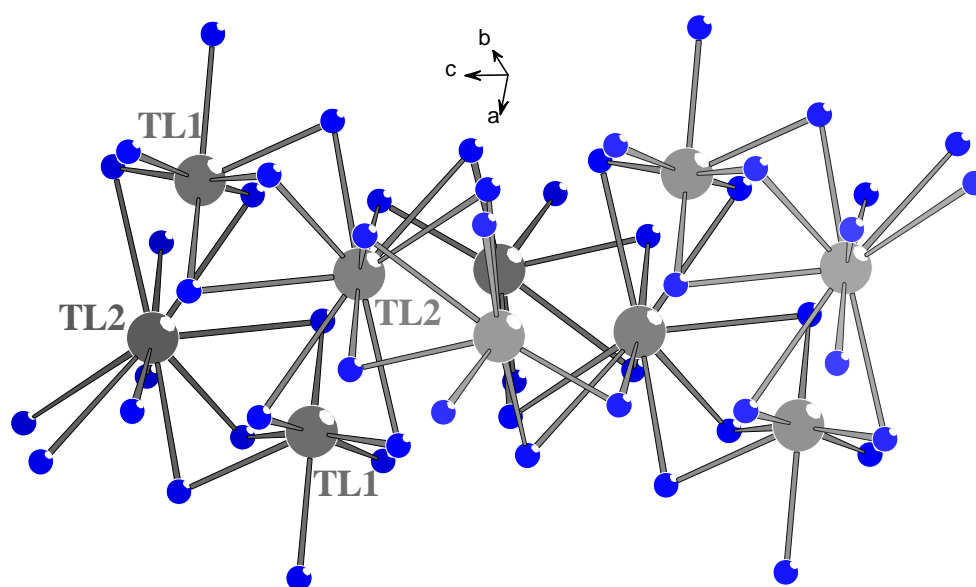


Abb. 4.1.3.9 Tl-O -Verband in $\text{Tl}_3\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_4$

4.2 Das Heptathallium(I)-heptaeisen(III)-oxidarsenat



4.2.1 Darstellung von Einkristallen

Rotbraune Einkristalle der neuen Verbindung $\text{Tl}_7\text{Fe}_7\text{O}_2(\text{AsO}_4)_8$ entstanden bei der Oxidation einer Legierung der Zusammensetzung TlFe_2As im O_2 -Strom (mit $50^\circ\text{C}/\text{h}$ auf 600°C aufgeheizt und nach 60 h mit $30^\circ\text{C}/\text{h}$ abgekühlt). Als weiteres Oxidationsprodukt konnte $\text{Tl}_3\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_4$ (s. Kap.4.1), röntgenographisch nachgewiesen werden.

Aus der EDAX ergab sich das Verhältnis $\text{Tl} : \text{Fe} : \text{As} : \text{O}$ zu $29.31 : 13.56 : 12.50 : 44.63$ Atomprozent.

4.2.2 Röntgenographische Untersuchung

Die Untersuchung eines Einkristalls auf einem STOE-IPDS ergab eine triklone Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 938.37 \text{ pm}$, $b = 1007.55 \text{ pm}$, $c = 998.06 \text{ pm}$, $\alpha = 90.681^\circ$ $\beta = 95.020^\circ$ $\gamma = 117.261$. Die Strukturlösung gelang in der Raumgruppe P-1 mit den Direkten Methoden im Programm SHELXS97 [35]. Die Verfeinerung von Lageparameter und Temperaturfaktoren erfolgte mit dem Programm SHELXL97 [36]. Die Parameter zur Datensammlung und Strukturbestimmung sind in Tabelle 4.2.1 wiedergegeben. Die Lageparameter und anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 4.2.2 und 4.2.3 zusammengefaßt. In den Tabellen 4.2.4 und 4.2.5 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel angegeben.

**Tabelle 4.2.1 Kristallographische Daten und Angaben zur
Strukturbestimmung von $\text{Tl}_7\text{Fe}_7\text{O}_2(\text{AsO}_4)_8$**

Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		P-1 (Nr.2)
Gitterkonstanten (CAD4)	a [pm]	938.7(4)
	b [pm]	1007.5(3)
	c [pm]	998.1(3)
	α [°]	90.68(4)
	β [°]	95.02(5)
	γ [°]	117.26(4)
Zellvolumen [10^6pm^3]		834.5(5)
Formeleinheiten pro Elementarzelle		1
röntgenographische Dichte [g/cm^3]		5.900
Kristallfarbe		rotbraun
Kristallabmessungen [mm^3]		0.13 x 0.12 x 0.03
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm^{-1}]		43.023
$h_{\min}, h_{\max}, k_{\min}, k_{\max}, l_{\min},$		-11; 11; -11; 11; -10; 10
Meßbereich		$2^\circ < \theta < 25^\circ$
Absorptionskorrektur		ψ - Scan
Extinktionskoeffizient		0.0002(2)
gemessene Reflexe		7533
unabhängige Reflexe		2760
davon beobachtet ($I > 2\sigma(I)$)		1871
R_{int}		0.1133
Freie Parameter		257
R1		0.0657
R1 für alle		0.0912
w2R		0.1709
w2R für alle		0.1845
Goof		0.969
Restelektronendichte [$\text{e}/10^6 \text{pm}^3$]		-3.65 ; 2.428

Tabelle 4.2.2 Lageparameter und äquivalente isotrope
Temperaturfaktoren für $\text{Tl}_7\text{Fe}_7\text{O}_2(\text{AsO}_4)_8$

Atom	Lage	x	y	z	Ueq
Tl1	2f	0.57284(16)	0.20285(13)	0.35162(13)	0.0354(4)
Tl2	2f	0.17608(17)	0.44220(12)	0.89969(14)	0.0403(4)
Tl3	2f	0.12425(17)	0.95265(16)	0.38695(16)	0.0468(4)
Tl4	1a	0.0000	0.0000	0.0000	0.0598(7)
As1	2f	0.9473(4)	0.2528(3)	0.2432(3)	0.0294(7)
As2	2f	0.4056(4)	0.2267(3)	0.0325(3)	0.0338(7)
As3	2f	0.2758(4)	0.3457(3)	0.5776(4)	0.0390(8)
As4	2f	0.7023(5)	0.2852(4)	0.6945(4)	0.0434(9)
Fe1	1g	0.0000	0.5000	0.5000	0.0098(9)
Fe2	2f	0.3340(4)	0.0914(4)	0.7449(4)	0.0191(8)
Fe3	2f	0.6632(4)	0.1138(4)	0.9703(4)	0.0182(8)
Fe4	2f	0.3582(6)	0.4194(5)	0.2761(5)	0.0346(10)
O1	2f	0.931(2)	0.3984(18)	0.308(2)	0.023(4)
O2	2f	0.833(3)	0.1013(19)	0.324(2)	0.030(5)
O3	2f	0.568(2)	0.9875(18)	0.1211(19)	0.022(4)
O4	2f	0.117(3)	0.379(2)	0.546(2)	0.036(5)
O5	2f	0.131(2)	0.2609(18)	0.253(2)	0.026(4)
O6	2f	0.391(3)	0.360(2)	0.112(2)	0.036(5)
O7	2f	0.369(3)	0.354(2)	0.4465(19)	0.029(4)
O8	2f	0.778(2)	0.2213(19)	0.809(2)	0.030(5)
O9	2f	0.205(2)	0.174(2)	0.622(2)	0.027(4)
O10	2f	0.309(3)	0.212(2)	0.882(2)	0.029(4)
O11	2f	0.604(2)	0.2759(19)	0.037(2)	0.026(4)
O12	2f	0.513(2)	0.164(2)	0.639(2)	0.031(4)
O13	2f	0.394(3)	0.459(2)	0.690(2)	0.035(5)
O14	2f	0.313(2)	0.0673(19)	0.103(2)	0.027(4)
O15	2f	0.881(2)	0.2273(19)	0.0809(18)	0.023(4)
O16	2f	0.801(3)	0.3245(19)	0.566(2)	0.032(5)
O17	2f	0.695(3)	0.431(2)	0.754(2)	0.044(6)

Tabelle 4.2.3 Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [\AA^2] für $\text{Tl}_7\text{Fe}_7\text{O}_2(\text{AsO}_4)_3$

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Tl1	0.0465(7)	0.0444(7)	0.0249(8)	0.0002(5)	-0.0006(5)	0.0300(6)
Tl2	0.0516(8)	0.0270(6)	0.0402(9)	0.0042(5)	0.0044(6)	0.0165(5)
Tl3	0.0463(8)	0.0537(8)	0.0415(9)	-0.0130(6)	0.0015(6)	0.0249(7)
Tl4	0.0354(10)	0.0603(12)	0.0818(19)	-0.0144(11)	0.0056(10)	0.0209(10)
As1	0.0388(17)	0.0259(13)	0.0236(18)	-0.0013(11)	0.0000(12)	0.0156(12)
As2	0.0419(18)	0.0335(15)	0.030(2)	-0.0005(12)	0.0016(13)	0.0207(14)
As3	0.049(2)	0.0363(16)	0.036(2)	0.0047(13)	0.0058(15)	0.0232(15)
As4	0.053(2)	0.0417(18)	0.039(2)	0.0060(14)	0.0064(16)	0.0245(16)
Fe1	0.022(2)	0.0062(18)	0.003(2)	-0.0012(15)	0.0012(17)	0.0084(18)
Fe2	0.0289(19)	0.0176(16)	0.014(2)	0.0001(13)	0.0025(15)	0.0134(15)
Fe3	0.030(2)	0.0186(16)	0.011(2)	-0.0011(13)	0.0018(14)	0.0154(15)
Fe4	0.048(3)	0.034(2)	0.027(3)	0.0027(17)	0.0048(19)	0.023(2)
O1	0.030(10)	0.018(8)	0.026(12)	0.002(7)	0.005(8)	0.015(8)
O2	0.060(14)	0.019(9)	0.016(12)	0.004(7)	-0.001(9)	0.023(9)
O3	0.031(10)	0.021(8)	0.022(12)	-0.003(7)	0.007(8)	0.018(8)
O4	0.068(15)	0.029(10)	0.025(13)	0.007(8)	0.014(10)	0.033(11)
O5	0.022(9)	0.018(8)	0.038(13)	-0.006(8)	0.002(8)	0.007(7)
O6	0.038(12)	0.031(10)	0.042(15)	0.010(9)	0.012(10)	0.018(9)
O7	0.059(14)	0.039(10)	0.000(10)	0.001(7)	0.002(8)	0.033(10)
O8	0.040(11)	0.022(9)	0.034(13)	-0.007(8)	0.015(9)	0.016(9)
O9	0.029(10)	0.026(9)	0.029(12)	0.003(8)	-0.002(8)	0.015(8)
O10	0.051(13)	0.032(10)	0.018(12)	0.001(8)	0.008(9)	0.030(10)
O11	0.031(10)	0.026(9)	0.022(12)	-0.007(7)	0.013(8)	0.013(8)
O12	0.028(10)	0.038(10)	0.025(13)	0.005(8)	0.006(8)	0.013(9)
O13	0.037(12)	0.033(10)	0.034(14)	0.006(9)	0.021(10)	0.014(9)
O14	0.038(11)	0.023(9)	0.028(12)	-0.007(7)	0.004(9)	0.021(8)
O15	0.039(11)	0.022(8)	0.010(10)	-0.003(7)	-0.004(8)	0.017(8)
O16	0.061(14)	0.018(8)	0.018(12)	0.003(7)	0.001(9)	0.020(9)
O17	0.069(16)	0.044(12)	0.034(15)	0.013(10)	-0.003(11)	0.041(12)

Tabelle 4.2.4 Interatomare Abstände [pm] für $\text{Tl}_7\text{Fe}_7\text{O}_2(\text{AsO}_4)_8$

Tl(1)-O(16)	272,0(2)	Tl(2)-O(11)	266,1(18)
Tl(1)-O(12)	296,0(2)	Tl(2)-O(13)	300,5(19)
Tl(1)-O(2)	308,0(2)	Tl(2)-O(1)	301,0(18)
Tl(1)-O(1)	309,8(19)	Tl(2)-O(10)	307,5(16)
Tl(1)-O(14)	312,7(16)	Tl(2)-O(6)	318,0(2)
Tl(1)-O(3)	313,0(2)	Tl(2)-O(15)	333,0(2)
Tl(1)-O(7)	313,0(18)		
Tl(1)-O(11)	324,0(2)		
Tl(1)-O(13)	331,2(19)		
Tl(3)-O(9)	274,0(2)	Tl(4)-O(14) 2x	279,0(2)
Tl(3)-O(9)	297,0(2)	Tl(4)-O(10) 2x	306,0(2)
Tl(3)-O(2)	301,0(19)	Tl(4)-O(15) 2x	309,8(17)
Tl(3)-O(8)	307,5(16)	Tl(4)-O(5) 2x	333,6(18)
Tl(3)-O(4)	318,0(2)		
Tl(3)-O(16)	320,4(17)		
Tl(3)-O(5)	336,0(2)		
As(1)-O(15)	164,8(18)	As(2)-O(14)	157,2(2)
As(1)-O(1)	167,0(16)	As(2)-O(6)	164,0(19)
As(1)-O(2)	167,2(2)	As(2)-O(10)	165,0(2)
As(1)-O(5)	167,8(18)	As(2)-O(11)	165,8(19)
As(3)-O(13)	156,7(2)	As(4)-O(8)	160,2(2)
As(3)-O(7)	162,0(2)	As(4)-O(17)	160,0(2)
As(3)-O(9)	162,9(18)	As(4)-O(16)	161,0(2)
As(3)-O(4)	167,3(2)	As(4)-O(12)	164,8(2)
Fe(1)-O(4) 2x	201,9(19)	Fe(2)-O(2)	192,2(2)
Fe(1)-O(1) 2x	206,6(2)	Fe(2)-O(10)	192,3(2)
Fe(1)-O(16) 2x	206,2(19)	Fe(2)-O(12)	192,7(18)

		Fe(2)-O(3)	193,6(19)
		Fe(2)-O(9)	208,7(18)
Fe(3)-O(3)	198,0(19)	Fe(4)-O(17)	181,8(19)
Fe(3)-O(15)	203,6(2)	Fe(4)-O(6)	184,0(2)
Fe(3)-O(8)	204,7(19)	Fe(4)-O(7)	184,5(19)
Fe(3)-O(3)	204,6(19)	Fe(4)-O(5)	198,4(18)
Fe(3)-O(11)	206,9(16)	Fe(4)-O(13)	206,0(2)
Fe(3)-O(14)	207,3(16)		

Tabelle 4.2.5 Ausgewählte Bindungswinkel [°] für $\text{Tl}_7\text{Fe}_7\text{O}_2(\text{AsO}_4)_8$

O(15)-As(1)-O(1)	108.7(9)	O(14)-As(2)-O(6)	111.5(10)
O(15)-As(1)-O(2)	109.9(9)	O(6) - As(2)-O(10)	104.0(10)
O(1) - As(1)-O(2)	108.1(9)	O(14)-As(2)-O(10)	108.2(10)
O(15)-As(1)-O(5)	106.0(10)	O(6) - As(2)-O(11)	107.0(10)
O(1) - As(1)-O(5)	118.2(9)	O(14)-As(2)-O(11)	109.7(9)
O(2) - As(1)-O(5)	105.7(10)	O(10)-As(2)-O(11)	116.4(10)
O(13)-As(3)-O(7)	109.7(11)	O(8) - As(4)-O(16)	112.0(10)
O(13)-As(3)-O(9)	112.2(11)	O(8) - As(4)-O(17)	109.4(10)
O(7) - As(3)-O(9)	105.9(10)	O(17)-As(4)-O(16)	110.4(11)
O(13)-As(3)-O(4)	109.1(10)	O(8) - As(4)-O(12)	112.4(11)
O(7) - As(3)-O(4)	113.5(10)	O(16)-As(4)-O(12)	106.3(11)
O(9) - As(3)-O(4)	106.4(10)	O(17)-As(4)-O(12)	106.2(12)
O-Fe(1)-O	86.0(8)-94.0(9)	O-Fe(2)-O	82.8(10)-171.3(9)
O-Fe(3)-O	84.3(8)-170.5(7)	O-Fe(4)-O	85.8(9)-166.1(8)
O-Tl(1)-O	49.1(6)°-178.3(7)°	O-Tl(2)-O	48.9(6)°-161.7(5)°
O-Tl(3)-O	50.1(6)°-160.4(6)°	O-Tl(4)-O	48.7(6)°-180.0(1)°

4.2.3 Strukturbeschreibung

$\text{Tl}_7\text{Fe}_7\text{O}_2(\text{AsO}_4)_8$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1 mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle in einer neuen Struktur. Ein Cäsium-eisen-oxidphosphat gleichen Formeltyps, $\text{Cs}_7\text{Fe}_7\text{O}_2(\text{PO}_4)_8$, wurde von Andrews-Allen und Robinson beschrieben [84]. Es kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$, und die Struktur enthält drei kristallographisch unabhängige FeO_6 -Oktaeder sowie eine trigonal-bipyramidale FeO_5 -Einheit. In der $\text{Tl}_7\text{Fe}_7\text{O}_2(\text{AsO}_4)_8$ -Struktur treten dagegen zwei unterschiedliche FeO_6 -Oktaeder und zwei verschiedene trigonal-bipyramidale FeO_5 -Einheiten auf.

Wie in Abb. 4.2.3.1 gezeigt ist, sind Fe(1) und Fe(3) jeweils verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen koordiniert, während Fe(2) und Fe(4) verzerrt trigonal-bipyramidale Umgebungen haben. Die Abstände von Eisen zu Sauerstoff liegen im Bereich von 181.8 bis 208.7 pm.

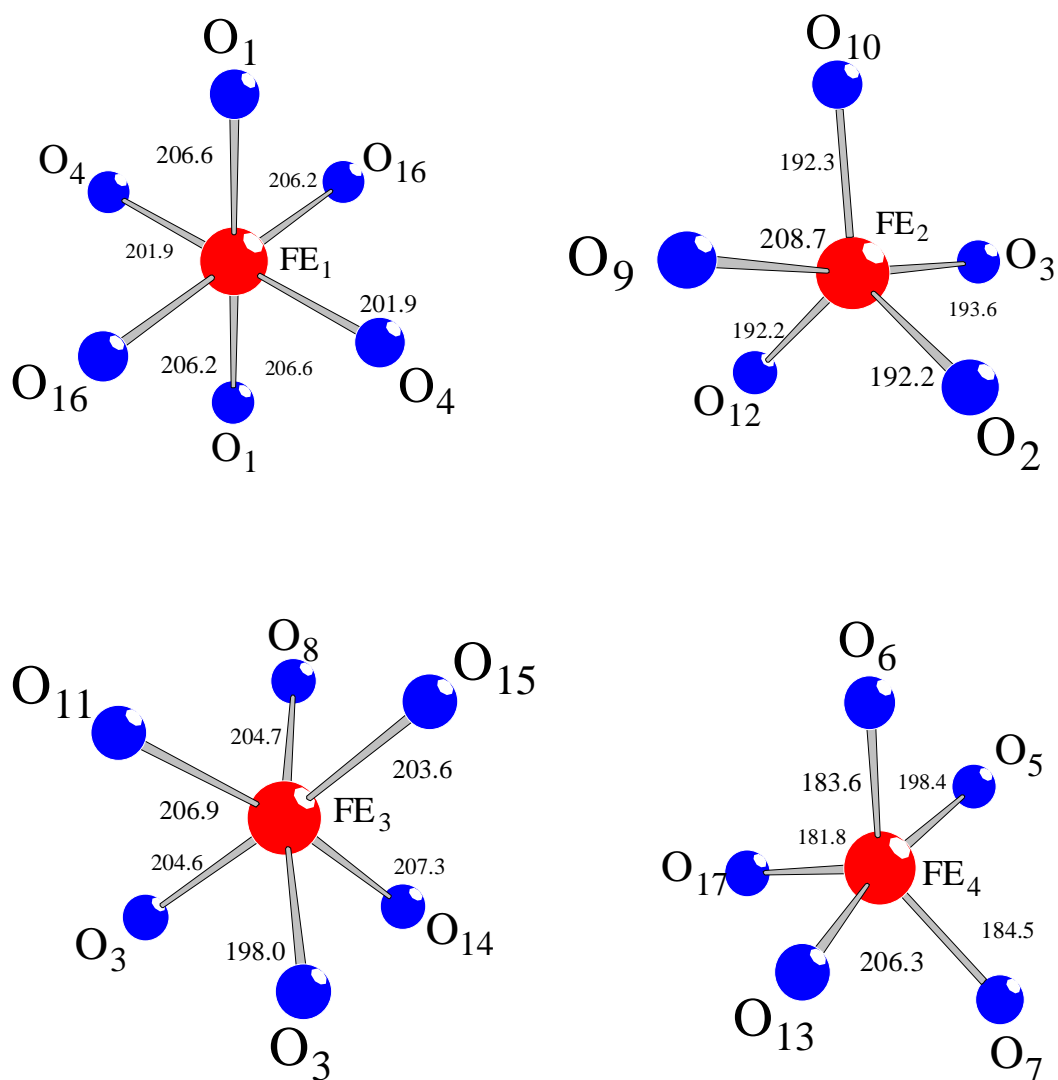


Abb. 4.2.3.1 Umgebung der Eisenatome in $\text{Tl}_7\text{Fe}_7\text{O}_2(\text{AsO}_4)_8$

Je zwei Fe(3)O_6 -Oktaeder sind über eine von zwei O(3) -Atomen gebildete, gemeinsame Kante miteinander verbunden. Mit diesem Oktaederdoppel sind zwei trigonale Bipyramiden Fe(2)O_5 eckenverknüpft, und zwar über die beiden O(3) -Atome (Abb. 4.2.3.2). Das O(3) -Sauerstoffatom ist damit dreifach von Eisenatomen koordiniert, es gehört jedoch, wie in Abb. 4.2.3.3 gezeigt, keiner Arsenatgruppe an.

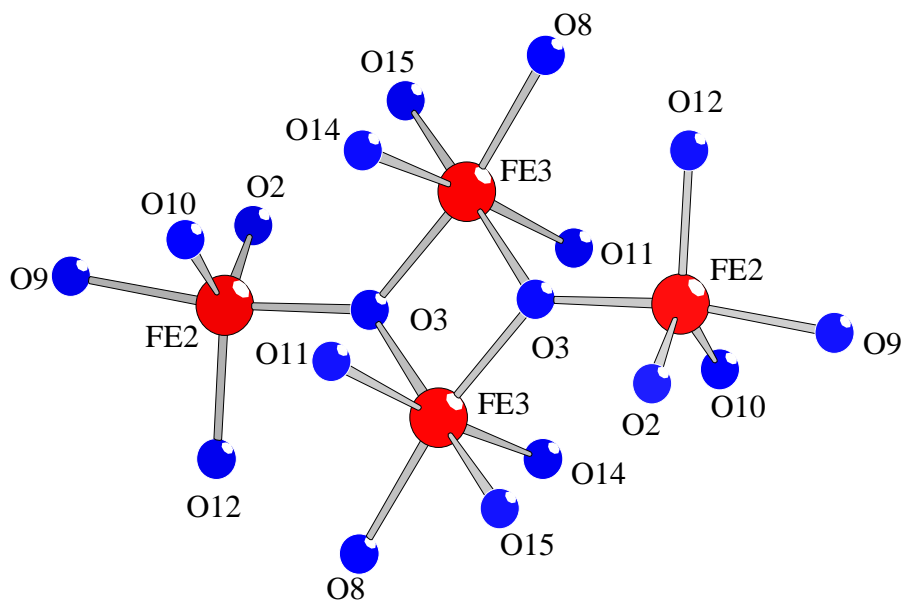


Abb. 4.2.3.2 Fe_4O_{18} -Baugruppe, gebildet aus zwei Fe(3)O_6 -Oktaedern und zwei trigonalen Fe(2)O_5 -Bipyramiden

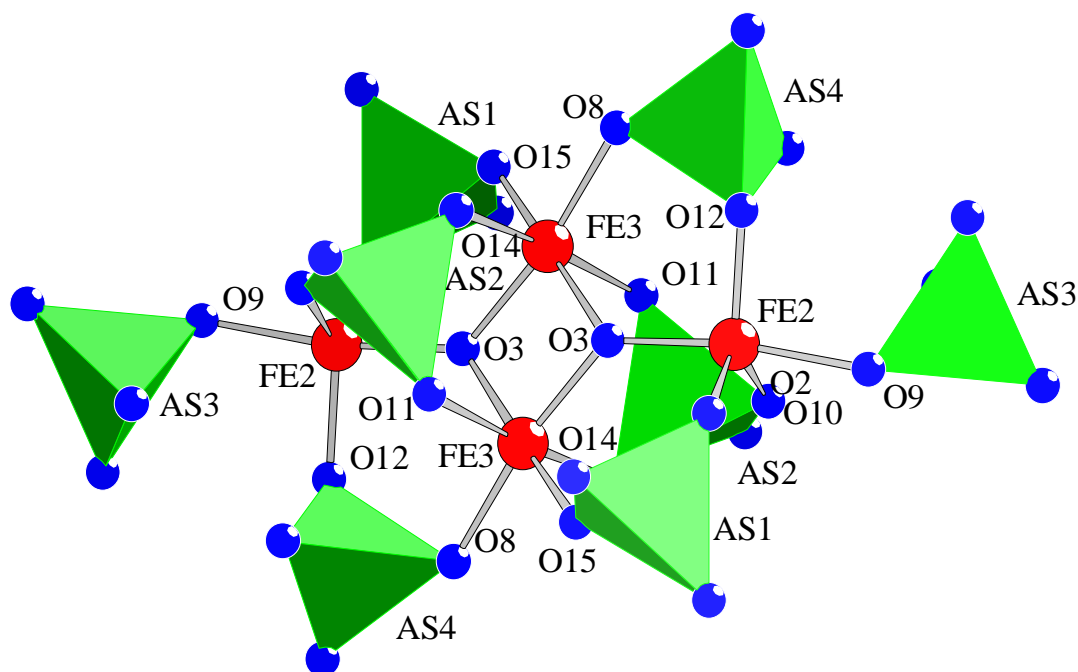


Abb. 4.2.3.3 Verknüpfung der Fe_4O_{18} -Baugruppe mit AsO_4 -Tetraedern in der Struktur von $\text{Tl}_7\text{Fe}_7\text{O}_2(\text{AsO}_4)_8$

Von den vier kristallographisch verschiedenen AsO_4 -Tetraedern sind As(1)O_4^{3-} und As(4)O_4^{3-} ($d(\text{As(1)-O}) = 164.8$ p bis 167.8 pm und $d(\text{As(4)-O}) = 160.2$ bis 164.8 pm) kaum, As(2)O_4^{3-}

($d(\text{As}(2)\text{-O}) = 157.2$ bis 165.8 pm) und $\text{As}(3)\text{O}_4^{3-}$ ($d(\text{AS}(2)\text{-O}) = 156.7$ bis 167.3 pm) deutlich deformiert. Von den $\text{As}(1)\text{O}_4$ - und den $\text{As}(4)\text{O}_4$ -Tetraedern gehören jeweils zwei Sauerstoffatome der Fe_4O_{18} -Baugruppe an, wobei je zwei dieser Tetraeder als Brücke zwischen einem $\text{Fe}(3)\text{O}_6$ -Oktaeder und einer trigonalen Bipyramide $\text{Fe}(2)\text{O}_5$ wirken. Weiterhin wirken zwei $\text{As}(2)\text{O}_4$ -Tetraeder mit jeweils drei Sauerstoffatomen verbrückend zwischen einer der beiden trigonalen Bipyramiden und den beiden Oktaedern.

Die Anordnung der Eisen-Sauerstoffpolyeder in der Elementarzelle ist in Abb. 4.2.3.4 als Stereozeichnung wiedergegeben. Man erkennt, dass sich der Schwerpunkt der Fe_4O_{18} -Baugruppe in dem Symmetriezentrum in $1/2, 0, 0$ befindet. Je zwei isoliert vorliegende Oktaeder $\text{Fe}(1)\text{O}_6$ und trigonale Bipyramiden $\text{Fe}(4)\text{O}_5$ gruppieren sich im Inneren der Elementarzelle um das Symmetriezentrum in $1/2, 1/2, 1/2$.

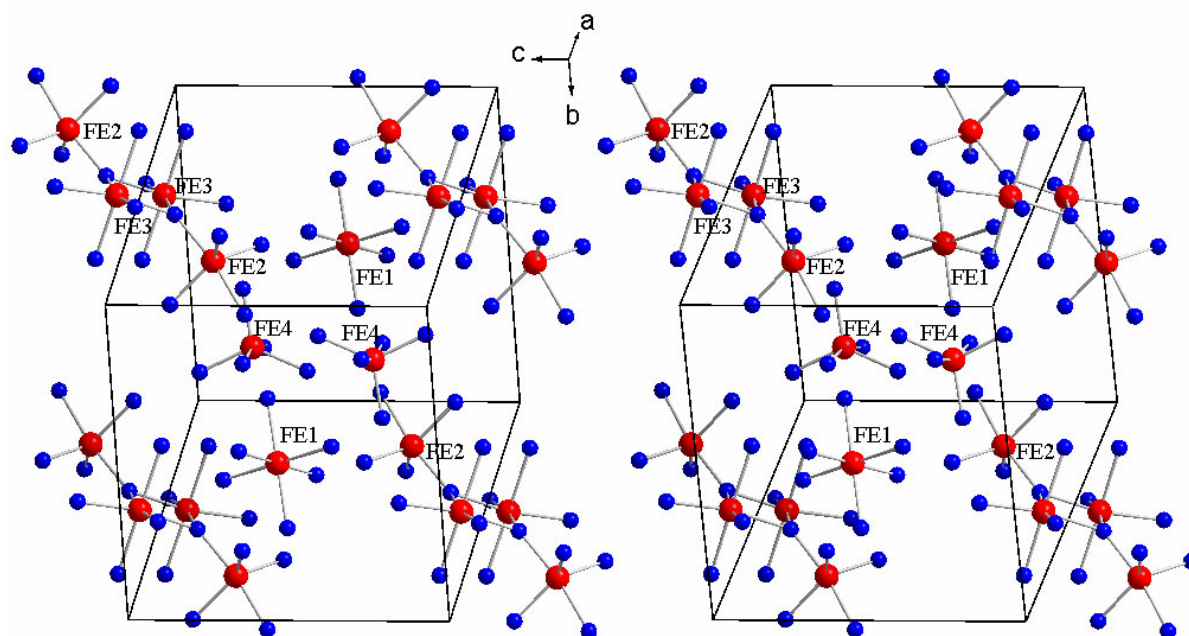


Abb. 4.2.3.4 Stereobild der Anordnung der Eisen-Sauerstoff-Polyeder in der Struktur von $\text{Tl}_7\text{Fe}_7\text{O}_2(\text{AsO}_4)_8$

Eine Ansicht der Gesamtstruktur ist in Abb. 4.2.3.5 als Projektion längs $[001]$ wiedergegeben. Man erkennt, dass sowohl die AsO_4 -Tetraeder als auch die Eisen-Sauerstoff-Polyeder in Schichten parallel (010) konzentriert sind, erstere in den Bereichen um $y = 1/4$ und $y = 3/4$, letztere bei $y = 0$ (die Fe_4O_{18} -Baugruppen) und $y = 1/2$ (die isolierten Polyeder). Die Thalliumatome $\text{Tl}(3)$ und $\text{Tl}(4)$ befinden sich in großen, entlang der c -Achse verlaufenden Kanälen. Wie aus den Projektionen der Struktur längs $[100]$ (Abb. 4.2.3.6) und $[010]$ (Abb.

4.2.3.7) ersichtlich wird, verlaufen auch in Richtung der beiden anderen kristallographischen Achsen Kanäle mit Thalliumatomen darin.

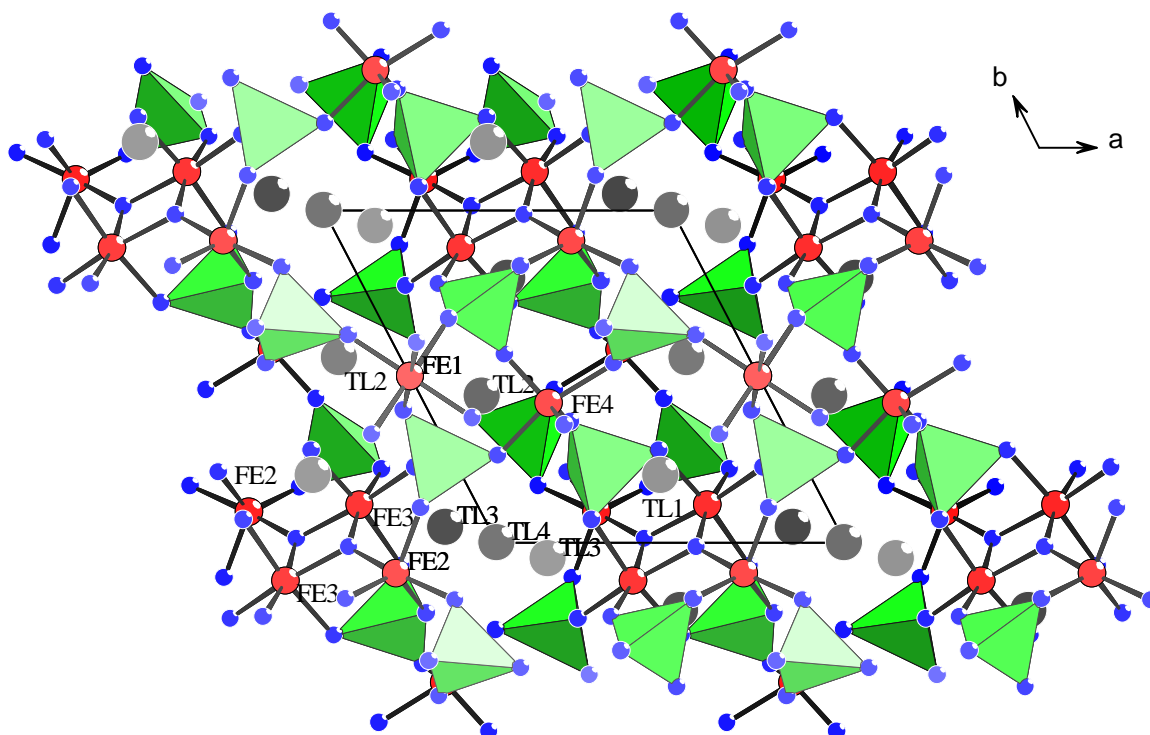


Abb. 4.2.3.5 Projektion der Struktur von $Tl_7Fe_7O_2(AsO_4)_8$ entlang $[001]$

Der kürzeste Tl-Tl Abstand innerhalb der Tunnel beträgt 403.3 pm für Tl(3)-Tl(4). Die vier kristallographisch unterschiedlichen Thalliumatome haben jeweils eine unregelmäßige Koordination durch Sauerstoff, was auf die stereochemische Aktivität der einsamen Elektronenpaare der Tl^+ -Ionen hinweist [82, 83] (Abb. 4.2.3.8). Berücksichtigt man Sauerstoff-Nachbarn bis zur Entfernung des kürzesten Thallium-Arsen-Abstands ($d(Tl-As) = 340,1$ pm), so ergeben sich als Koordinationszahlen für Tl(1) zehn ($d(Tl-O) = 272.0$ bis 331.2 pm), für Tl(2) sieben ($d(Tl-O) = 266.1$ bis 333.0 pm), für Tl(3) sieben ($d(Tl-O) = 274.0$ bis 336.0 pm) und für Tl(4) acht ($d(Tl-O) = 279.0$ bis 333.6 pm).

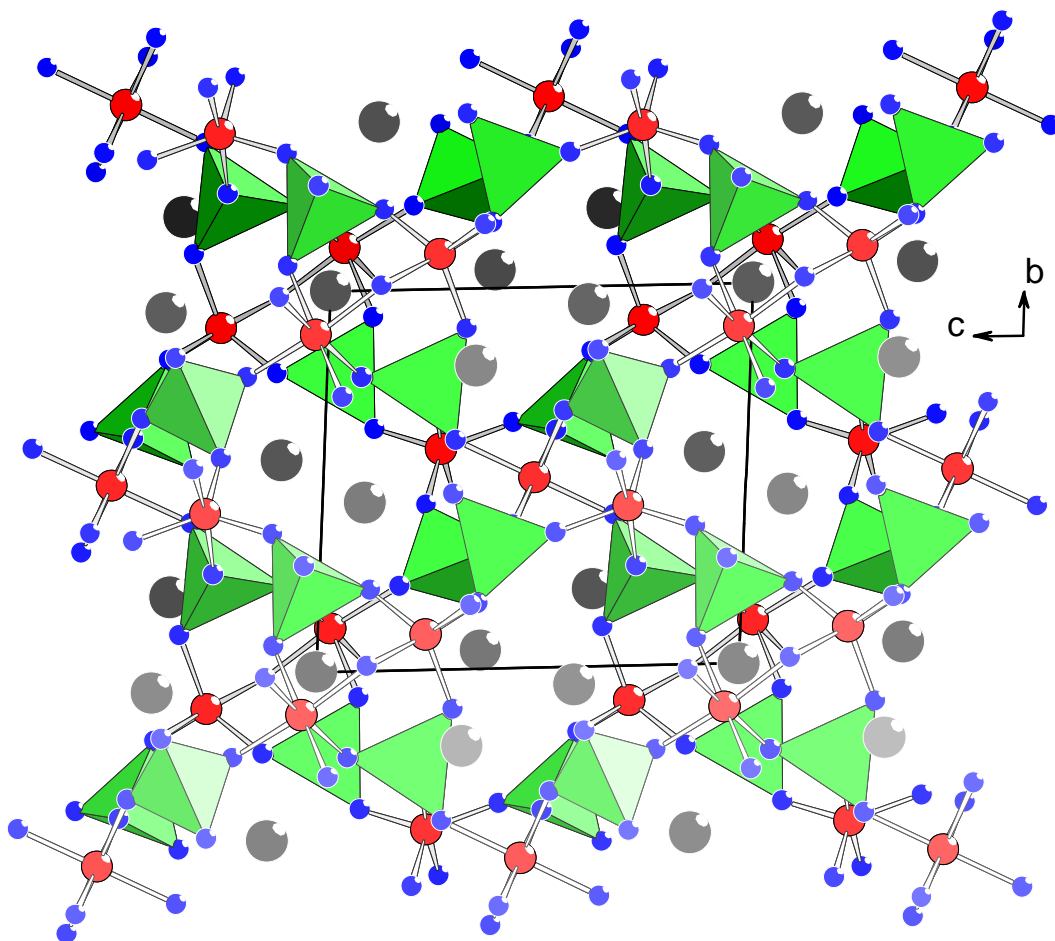


Abb. 4.2.3.6 Projektion der Struktur von $Tl_7Fe_7O_2(AsO_4)_8$ entlang [100]

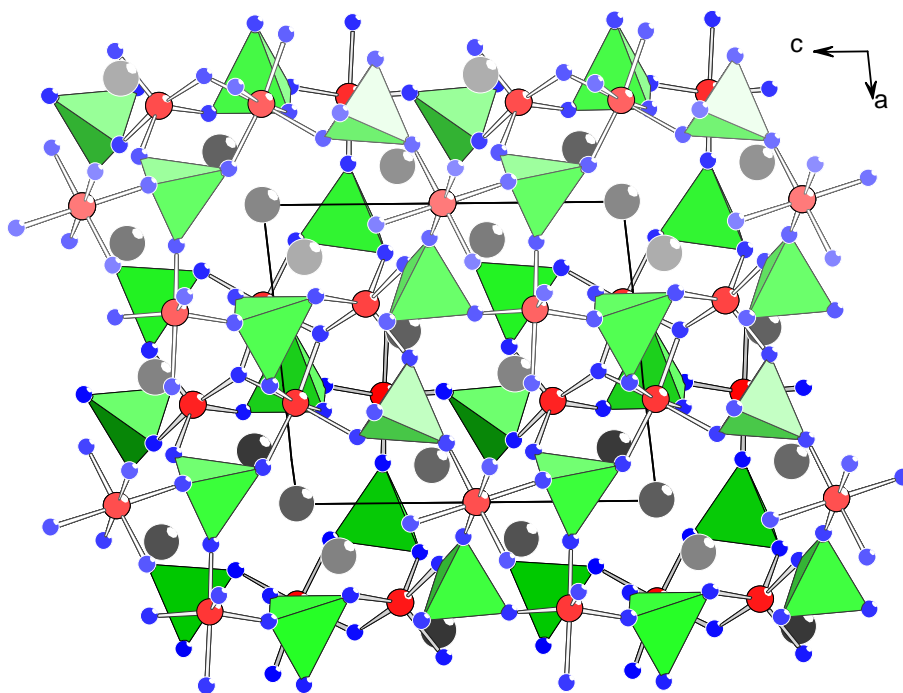


Abb. 4.2.3.7 Projektion der Struktur von $Tl_7Fe_7O_2(AsO_4)_8$ entlang [010]

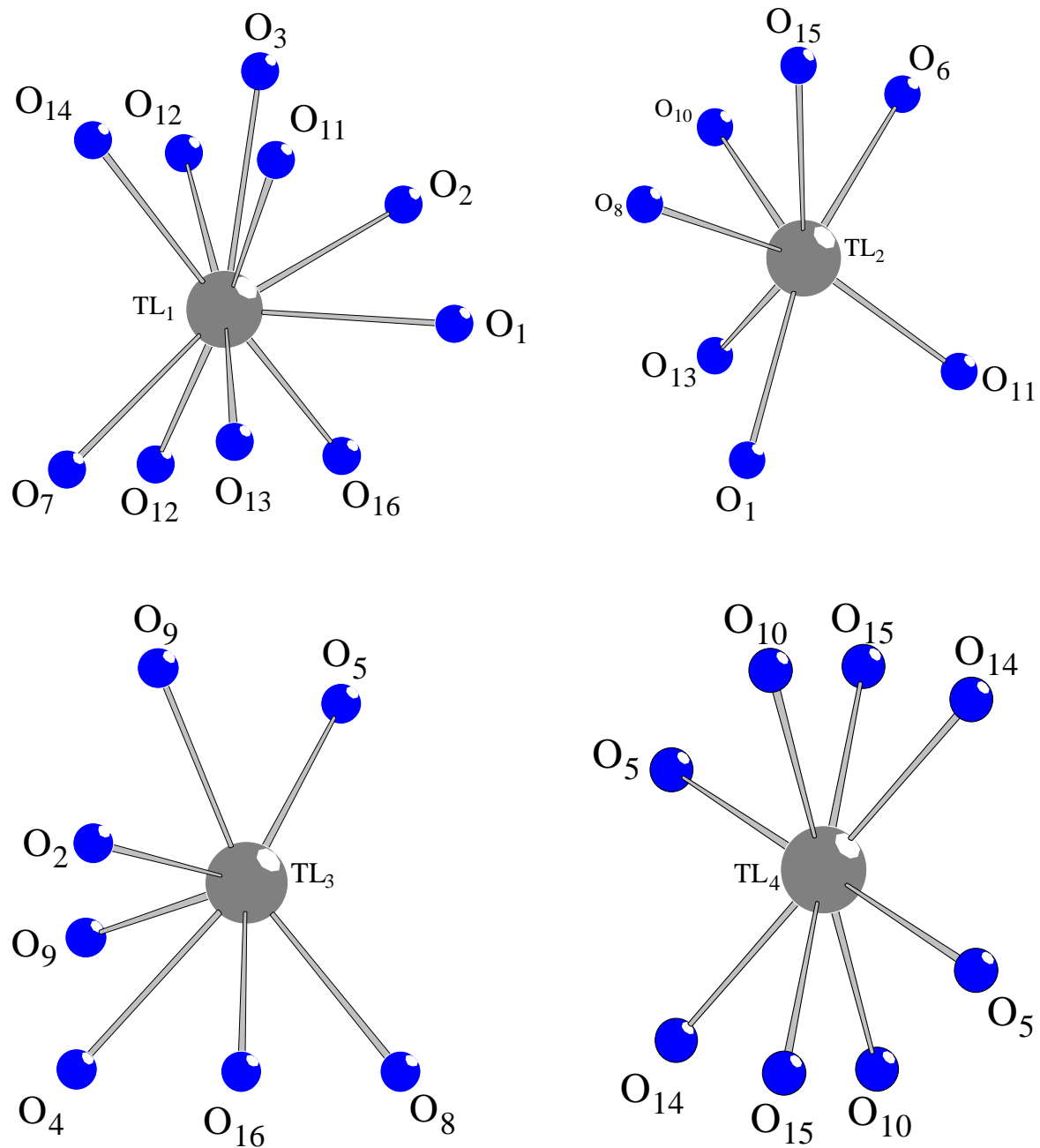


Abb. 4.2.3.8 Thallium-Sauerstoff-Koordination in $\text{Tl}_7\text{Fe}_7\text{O}_2(\text{AsO}_4)_8$

4.3 $\text{Tl}^{\text{I}}_7\text{Tl}^{\text{III}}\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{PO}_4)_8$, ein gemischtvalentes Thallium(I)-thallium(III)-eisen(III)-oxidphosphat

4.3.1 Darstellung von Einkristallen

Bei der Oxidation einer Legierung der Zusammensetzung TlFe_2P im O_2 -Strom (mit $100^\circ\text{C}/\text{h}$ auf 600°C aufgeheizt und nach 72 h mit $100^\circ\text{C}/\text{h}$ abgekühlt) entstanden in geringer Menge rotebraune, plättchenförmige Kristalle. Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigte, handelt es sich um die neue Verbindung $\text{Tl}^{\text{I}}_7\text{Tl}^{\text{III}}\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{PO}_4)_8$. Als weiteres Oxidationsprodukt konnte Tl_3PO_4 [50], röntgenographisch nachgewiesen werden.

Aus der EDAX-Analyse ergab sich das Verhältnis von $\text{Tl} : \text{Fe} : \text{P} : \text{O}$ zu 21.49 : 18.16 : 23.58 : 32.16 Atomprozent.

4.3.2 Röntgenographische Untersuchung

Ein roterbrauner, plättchenförmiger Einkristall von $\text{Tl}^{\text{I}}_7\text{Tl}^{\text{III}}\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{PO}_4)_8$ wurde auf einem STOE-IPDS untersucht. Die Zellbestimmung ergab monokline Symmetrie mit den Gitterkonstanten $a = 1376.3 \text{ pm}$; $b = 1434.5 \text{ pm}$ und $c = 1751.8 \text{ pm}$, $\beta = 111.20^\circ$. Die Auswertung des Datensatzes führte zu dem Beugungssymbol $2/mC-c-$. Von den zur Wahl stehenden Raumgruppen Cc und $C2/c$ erwies sich die zentrosymmetrische ($C2/c$, Nr. 15) im Laufe der Strukturanalyse als die zutreffende. Die Strukturlösung gelang mit den Direkten Methoden im Programm SHELXS97 [35]. Die Verfeinerung von Lageparameter und Temperaturfaktoren erfolgte mit dem Programm SHELXL97 [36]. Die Parameter zur Datensammlung und Strukturbestimmung sind in Tabelle 4.3.1 wiedergegeben. Die Lageparameter und anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 4.3.2 und 4.3.3 zusammengefaßt. In den Tabellen 4.3.4 und 4.3.5 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel angegeben.

**Tabelle 4.3.1 Kristallographische Daten und Angaben zur
Strukturbestimmung von $\text{Tl}^{\text{I}}_7\text{Tl}^{\text{III}}\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{PO}_4)_8$**

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr.15)
Gitterkonstanten (IPDS)	
a [pm]	1376.3(3)
b [pm]	1434.5(4)
c [pm]	1751.8(5)
β [°]	111.20(2)
Zellvolumen [10^6pm^3]	3224.6(14)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
röntgenographische Dichte [g/cm^3]	5.689
Kristallfarbe	rotbraun
Kristallabmessungen [mm^3]	0.1 x 0.06 x 0.02
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm^{-1}]	41.316
$h_{\text{min}}, h_{\text{max}}, k_{\text{min}}, k_{\text{max}}, l_{\text{min}}$,	-16; 16; -17; 17; -19; 20
Meßbereich	$2^\circ < \theta < 25^\circ$
Absorptionskorrektur	Ψ -scan
Extinktionskoeffizient	0.000041(7)
gemessene Reflexe	14270
unabhängige Reflexe	2832
davon beobachtet ($I > 2\sigma(I)$)	1509
F(000)	4782
R_{int}	0.2033
Freie Parameter	255
R1	0.0584
R1 für alle	0.1374
w2R	0.1014
w2R für alle	0.0825
GooF	0.880
Restelektronendichte [$\text{e}/10^6\text{pm}^3$]	-1.926 ;1.522

Tabelle 4.3.2 Lageparameter und äquivalente isotrope**Temperaturfaktoren für $\text{Tl}^{\text{I}}_7\text{Tl}^{\text{III}}\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{PO}_4)_8$**

Atom	Lage	x	y	z	Ueq
Tl1	4e	0.0000	0.07074(11)	0.2500	0.0245(4)
Tl2	4e	0.0000	0.60916(13)	0.2500	0.0310(5)
Tl3	8f	0.18104(12)	0.34971(12)	0.29991(11)	0.0481(4)
Tl4	8f	0.16958(11)	0.82808(10)	0.34181(10)	0.0396(4)
Tl5	8f	0.22654(12)	0.09055(10)	0.46466(10)	0.0383(4)
Fe1	8f	0.4349(3)	0.2016(3)	0.4241(3)	0.0176(9)
Fe2	8f	0.4651(3)	0.9606(3)	0.4187(3)	0.0162(9)
Fe3	8f	0.1503(4)	0.8979(3)	0.5880(3)	0.0297(11)
P1	8f	0.0359(6)	0.0841(5)	0.6022(5)	0.0173(15)
P2	8f	0.2746(5)	0.0771(5)	0.2798(5)	0.0152(14)
P3	8f	0.0187(6)	0.2463(5)	0.3917(5)	0.0201(16)
P4	8f	0.3556(5)	0.8918(5)	0.5377(5)	0.0165(15)
O1	8f	0.9621(15)	0.0970(13)	0.5170(15)	0.026(5)
O2	8f	0.3700(16)	0.0055(11)	0.3127(13)	0.021(5)
O3	8f	0.4004(15)	0.9776(12)	0.5892(14)	0.022(5)
O4	8f	0.3448(13)	0.9047(12)	0.4506(13)	0.018(4)
O5	8f	0.2415(13)	0.8750(12)	0.5341(14)	0.020(5)
O6	8f	0.4463(13)	0.0771(12)	0.4702(13)	0.019(4)
O7	8f	0.2637(16)	0.1069(13)	0.1951(15)	0.026(5)
O8	8f	0.0857(14)	0.2454(15)	0.4833(15)	0.029(5)
O9	8f	0.1750(15)	0.0366(11)	0.2869(15)	0.025(5)
O10	8f	0.1356(15)	0.0233(13)	0.6082(13)	0.020(4)
O11	8f	0.3111(16)	0.1637(15)	0.3393(14)	0.029(5)
O12	8f	0.4249(15)	0.8074(13)	0.5745(13)	0.022(5)
O13	8f	0.0792(17)	0.1803(14)	0.6405(13)	0.026(5)
O14	8f	0.076(2)	0.1963(15)	0.3448(15)	0.044(7)
O15	8f	0.9796(17)	0.0377(14)	0.6557(17)	0.037(6)
O16	8f	0.9141(19)	0.1937(16)	0.3710(18)	0.051(8)
O17	8f	0.9893(14)	0.3455(15)	0.3619(12)	0.023(4)

Tabelle 4.3.3 Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [\AA^2] für

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ti1	0.0247(9)	0.0198(9)	0.0311(11)	0.000	0.0127(9)	0.000
Ti2	0.0272(10)	0.0388(11)	0.0325(11)	0.000	0.0174(9)	0.000
Ti3	0.0389(8)	0.0497(9)	0.0499(10)	0.0228(8)	0.0092(7)	-0.0075(7)
Ti4	0.0336(8)	0.0377(8)	0.0459(9)	-0.0074(7)	0.0125(7)	-0.0051(6)
Ti5	0.0472(8)	0.0314(7)	0.0432(9)	0.0103(6)	0.0245(7)	0.0145(6)
Fe1	0.018(2)	0.0151(19)	0.020(2)	-0.0006(17)	0.0072(18)	0.0007(15)
Fe2	0.0148(19)	0.0104(18)	0.025(2)	0.0032(17)	0.0090(19)	0.0033(15)
Fe3	0.031(3)	0.027(2)	0.038(3)	0.002(2)	0.020(2)	0.000(2)
P1	0.020(4)	0.008(3)	0.027(4)	0.001(3)	0.012(3)	-0.002(3)
P2	0.012(3)	0.013(3)	0.022(4)	-0.002(3)	0.008(3)	0.001(3)
P3	0.024(4)	0.018(4)	0.022(4)	0.002(3)	0.012(4)	0.002(3)
P4	0.017(4)	0.011(3)	0.024(4)	0.005(3)	0.009(3)	0.003(3)
O1	0.022(10)	0.010(9)	0.048(16)	0.004(10)	0.013(11)	-0.002(8)
O2	0.034(12)	0.000(8)	0.028(12)	0.013(8)	0.011(10)	0.022(8)
O3	0.020(10)	0.008(9)	0.043(14)	0.020(9)	0.018(10)	-0.002(7)
O4	0.015(9)	0.013(9)	0.031(12)	-0.005(8)	0.014(9)	0.005(7)
O5	0.002(8)	0.021(10)	0.031(12)	-0.004(9)	0.000(8)	-0.006(7)
O6	0.010(8)	0.011(9)	0.034(13)	0.024(9)	0.007(9)	0.007(7)
O7	0.024(11)	0.017(10)	0.044(15)	0.015(10)	0.019(11)	0.005(8)
O8	0.009(10)	0.033(12)	0.040(14)	0.005(10)	0.004(10)	-0.016(8)
O9	0.021(10)	0.005(8)	0.056(16)	-0.015(9)	0.023(11)	-0.004(8)
O10	0.023(11)	0.018(10)	0.016(11)	-0.002(8)	0.003(10)	-0.007(8)
O11	0.030(11)	0.026(11)	0.033(13)	-0.013(11)	0.016(10)	-0.013(10)
O12	0.015(10)	0.019(10)	0.027(12)	0.006(9)	0.003(9)	-0.010(8)
O13	0.046(14)	0.027(11)	0.013(11)	-0.002(9)	0.020(11)	0.004(10)
O14	0.073(18)	0.038(13)	0.026(14)	0.025(11)	0.025(14)	0.042(12)
O15	0.033(13)	0.017(11)	0.060(19)	-0.006(11)	0.015(13)	-0.019(9)
O16	0.037(14)	0.038(14)	0.07(2)	0.028(13)	0.003(13)	-0.022(11)
O17	0.017(10)	0.034(11)	0.014(10)	-0.004(10)	-0.001(8)	-0.012(9)

Tabelle 4.3.4 Interatomare Abstände [pm] für $\text{Tl}_7^{\text{I}}\text{Tl}^{\text{III}}\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{PO}_4)_8$

Tl(1)-O(15)	223,6(2)	Tl(2)-O(2)	286,0(19)	Tl(3)-O(14)	285,8(2)
Tl(1)-O(15)	223,6(2)	Tl(2)-O(2)	283,5(19)	Tl(3)-O(2)	289,0(2)
Tl(1)-O(9)	231,8(19)	Tl(2)-O(3)	293,0(2)	Tl(3)-O(17)	295,5(19)
Tl(1)-O(9)	231,8(19)	Tl(2)-O(3)	293,0(2)	Tl(3)-O-(10)	305,6(19)
Tl(1)-O(14)	243,1(3)	Tl(2)-O-(7)	304,0(2)	Tl(3)-O(13)	311,0(2)
Tl(1)-O(14)	243,1(3)	Tl(2)-O-(7)	304,0(2)	Tl(3)-O-(11)	315,0(2)
Tl(1)-O-(16)	332,8(3)	Tl(2)-O-(12)	311,0(2)	Tl(3)-O-(17)	321,0(18)
Tl(1)-O-(16)	332,8(3)	Tl(2)-O-(12)	311,3(2)		
Tl(4)-O(4)	269,1(19)		Tl(5)-O(14)	278,5(2)	
Tl(4)-O(15)	283,0(2)		Tl(5)-O-(6)	299,7(16)	
Tl(4)-O-(12)	300,0(17)		Tl(5)-O-(11)	302,0(2)	
Tl(4)-O-(9)	315,1(18)		Tl(5)-O-(9)	303,0(2)	
Tl(4)-O-(5)	322,0(2)		Tl(5)-O-(8)	304,0(2)	
Tl(4)-O-(13)	330,6(2)		Tl(5)-O-(3)	306,6(2)	
			Tl(5)-O-(4)	317,9(16)	
			Tl(5)-O-(5)	330,2(18)	
			Tl(5)-O-(10)	331,2(19)	
Fe(1)-O(11)	188,3(2)	Fe(2)-O(6)	195,2(2)	Fe(3)-O(10)	185,5(19)
Fe(1)-O(12)	191,6(19)	Fe(2)-O(2)	198,2(2)	Fe(3)-O(5)	185,6(19)
Fe(1)-O(8)	192,6(2)	Fe(2)-O(6)	198,6(2)	Fe(3)-O(16)	186,9(2)
Fe(1)-O(6)	194,3(16)	Fe(2)-O(17)	201,1(2)	Fe(3)-O(1)	188,3(2)
Fe(1)-O(13)	199,1(2)	Fe(2)-O(4)	208,3(17)	Fe(3)-O(7)	197,8(2)
		Fe(2)-O(3)	208,9(17)		
P(1)-O(1)	148,0(3)		P(2)-O(7)	150,0(2)	
P(1)-O(15)	156,0(2)		P(2)-O(9)	153,6(19)	
P(1)-O(13)	156,0(2)		P(2)-O(11)	158,0(2)	
P(1)-O(10)	160,0(2)		P(2)-O(2)	160,0(18)	

P(3)-O(14)	152,0(2)	P(4)-O(4)	149.0(2)
P(3)-O(8)	152,0(2)	P(4)-O(3)	152.0(2)
P(3)-O(17)	153.0(3)	P(4)-O(5)	153.0(2)
P(3)-O(16)	155,0(2)	P(4)-O(12)	156.7(18)

Tabelle 4.3.5 Die Bindungswinkel [°] für $\text{Tl}_7^{\text{I}}\text{Tl}^{\text{III}}\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{PO}_4)_8$

O(1) - P(1)-O(15)	109.8(12)	O(7) - P(2)-O(9)	114.6(13)
O(1) - P(1)-O(13)	110.4(13)	O(7) - P(2)-O(11)	108.8(12)
O(15)-P(1)-O(13)	108.3(11)	O(9) - P(2)-O(11)	108.9(11)
O(1) - P(1)-O(10)	113.2(12)	O(7) - P(2)-O(2)	108.4(11)
O(15)-P(1)-O(10)	109.2(12)	O(9) - P(2)-O(2)	111.6(11)
O(13)-P(1)-O(10)	105.7(11)	O(11)-P(2)-O(2)	104.1(12)
O(14)-P(3)-O(8)	109.2(13)	O(4) - P(4)-O(3)	112.1(10)
O(14)-P(3)-O(17)	112.5(11)	O(4) - P(4)-O(5)	104.5(11)
O(8) - P(3)-O(17)	110.6(12)	O(3) - P(4)-O(5)	109.6(10)
O(14)-P(3)-O(16)	105.5(16)	O(4) - P(4)-O(12)	110.2(11)
O(8) - P(3)-O(16)	113.4(13)	O(3) - P(4)-O(12)	109.5(11)
O(17)-P(3)-O(16)	105.5(12)	O(5) - P(4)-O(12)	110.9(10)
O-Fe(1)-O	85.6(10)-170.7(9)	O-Fe(2)-O	85.2(7)-169.0(9)
O-Fe(3)-O	86.1(10)-179.5(8)	O-Tl(1)-O	48.0(7)°-159.9(8)°
O-Tl(2)-O	49.7(6)°-159.9(8)°	O-Tl(3)-O	48.0(5)°-141.1(5)°
O-Tl(4)-O	47.2(5)°-169.8(5)°	O-Tl(5)-O	43.9(5)°-176.2(5)°

4.3.3 Strukturbeschreibung

Für Eisenoxidphosphate, die neben PO_4^{3-} -Gruppen isolierte O^{2-} -Ionen enthalten, sind bisher nur wenige Beispiele bekannt. Genannt seien die Eisen(III)-Verbindungen $\text{Cs}_7\text{Fe}_7\text{O}_2(\text{PO}_4)_8$ [84], $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)\text{O}_3$ [85], $\text{Bi}_{12}(\text{Fe}_{0.35}\text{P}_{0.59})\text{O}_{20}$ [86], die Eisen(II)-Verbindungen $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ [87] und $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ [88] sowie die gemischtvalenten Eisen(III)-/Eisen(II)-Verbindungen $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$ [89] und $\text{Fe}_9(\text{PO}_4)\text{O}_8$ [90], das im $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Typ [91] kristallisiert.

Fe^{3+} ist in diesen Verbindungen jeweils oktaedrisch oder trigonal-bipyramidal durch Sauerstoff koordiniert.

Die im folgenden beschriebene, neue Verbindung $\text{Tl}^{\text{I}}_7\text{Tl}^{\text{III}}\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{PO}_4)_8$ ist das erste Thallium-eisen-oxidphosphat und das erste wasserfreie Phosphat mit Thallium in gemischter Valenz. Bisher wurde nur das saure $\text{Tl}^{\text{I}}/\text{Tl}^{\text{III}}$ -Phosphat $\text{Tl}^{\text{III}}_3(\text{Tl}^{\text{I}}_{0,5}(\text{H}_3\text{O})_{0,5})\text{H}_{14}(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ beschrieben [92].

$\text{Tl}^{\text{I}}_7\text{Tl}^{\text{III}}\text{Fe}_6(\text{PO}_4)_8\text{O}_2$ kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$ (Nr.15) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Abbildungen 4.3.3.1, 4.3.3.2 und 4.3.3.3 zeigen Projektionen der Struktur entlang der drei kristallographischen Achsen, wobei die PO_4 -Tetraeder als geschlossene Polyeder gezeichnet und die Eisen-Sauerstoff-Koordinationen durch Fe-O-Bindungen hervorgehoben sind.

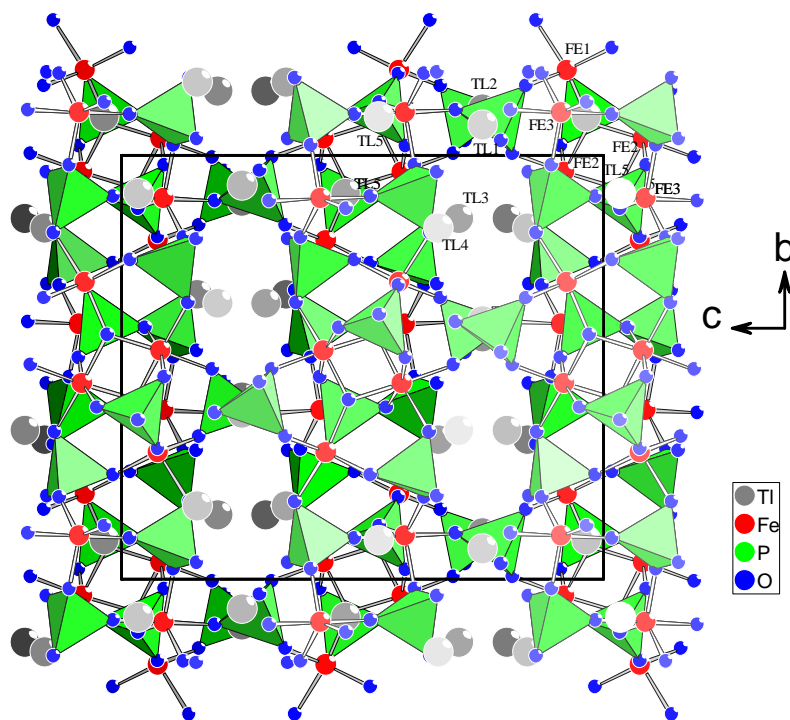


Abb. 4.3.3.1 Projektion der Struktur von $\text{Tl}^{\text{I}}_7\text{Tl}^{\text{III}}\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{PO}_4)_8$ entlang [100]

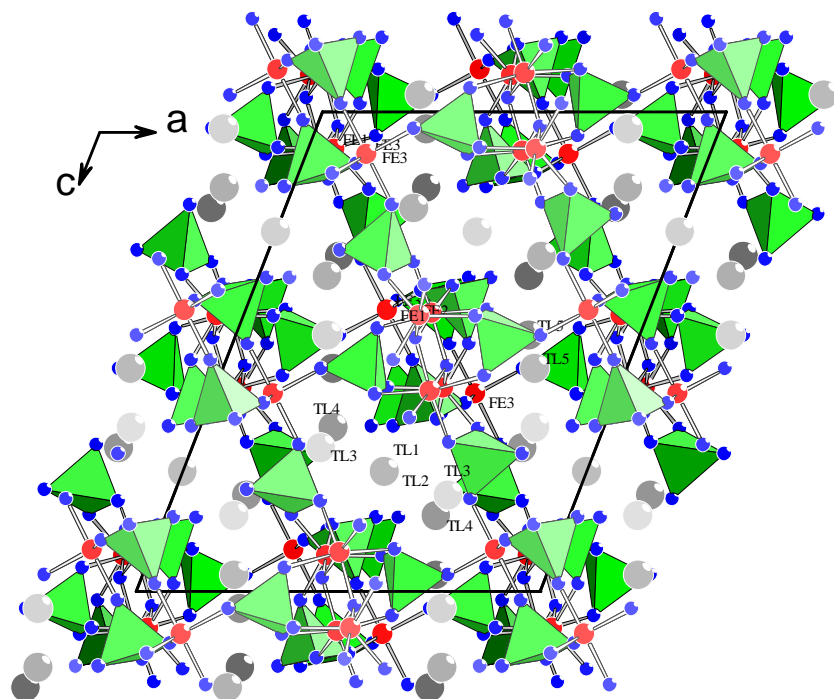


Abb. 4.3.3.2 Projektion der Struktur von $\text{Tl}^{\text{I}}_7\text{Tl}^{\text{III}}\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{PO}_4)_8$ entlang [010]

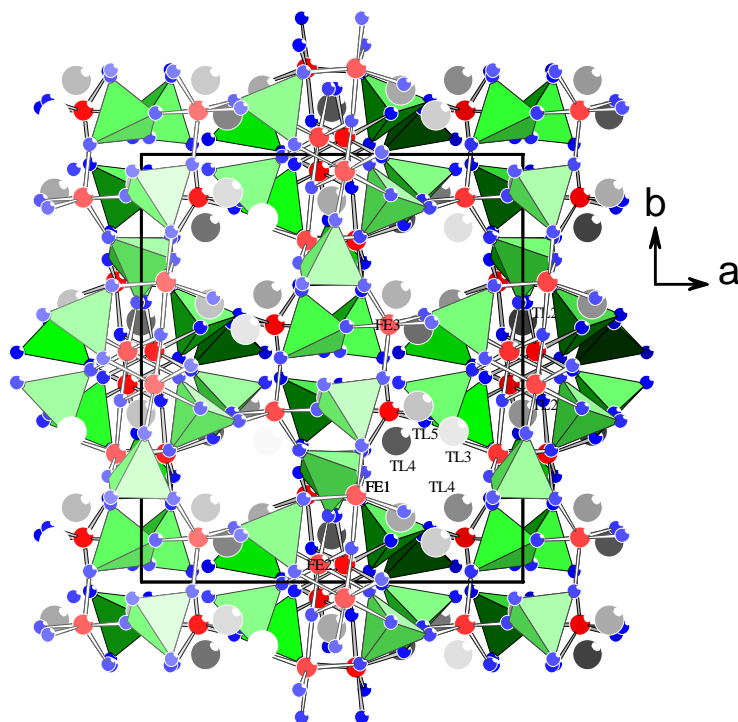


Abb. 4.3.3.3 Projektion der Struktur von $\text{Tl}^{\text{I}}_7\text{Tl}^{\text{III}}\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{PO}_4)_8$ entlang [001]

Die Abbildungen lassen erkennen, dass in [100]-, [010]- und [001]-Richtung Tunnel verlaufen, in denen sich die Thalliumatome befinden. Man erkennt zudem, dass die Eisen/Sauerstoff-Polyeder in Strängen konzentriert sind, die längs [010] auf den Stäben $0,y,0$; $\frac{1}{2},y,0$; $0,y,\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{2}, y, \frac{1}{2}$ verlaufen. Die Stränge sind durch Phosphatgruppen miteinander verbunden. Abb. 4.3.3.4 zeigt einen einzelnen dieser Stränge.

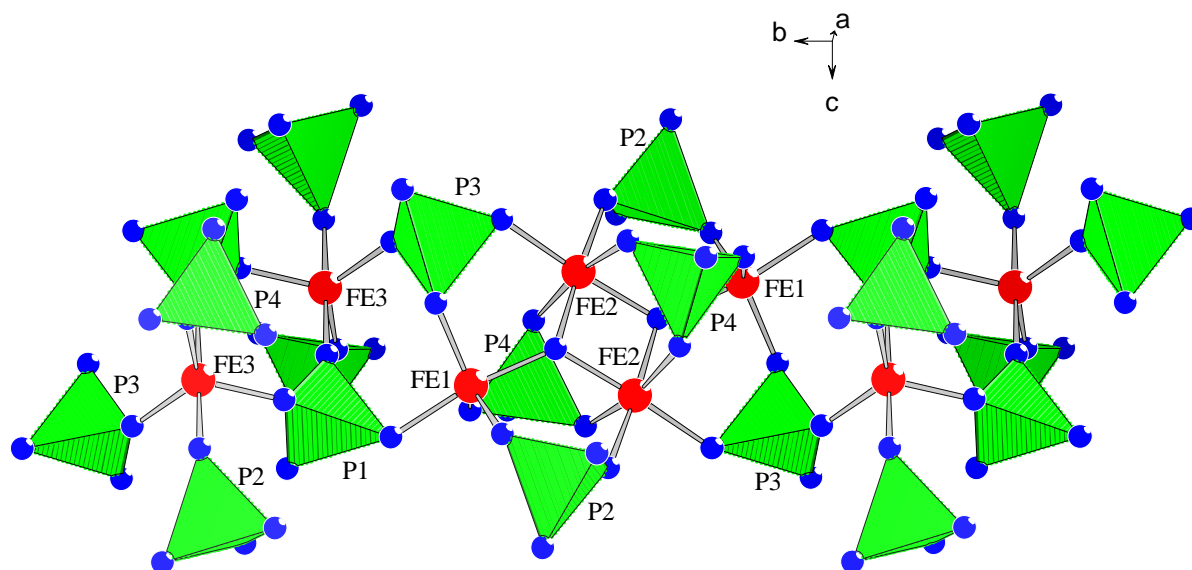


Abb. 4.3.3.4 Eisen/Sauerstoff-Polyeder-Strang mit angrenzenden Phosphatgruppen

Die Struktur enthält drei kristallographisch verschiedene Eisenpositionen. Wie in Abb. 4.3.3.5 gezeigt, sind Fe(1) und Fe(3) jeweils verzerrt trigonal-bipyramidal von fünf Sauerstoffatomen koordiniert ($d(\text{Fe}(1)\text{-O}) = 189.0(2)$ bis $201.0(2)$ pm und $d(\text{Fe}(3)\text{-O}) = 185.3(19)$ bis $196.0(2)$ pm, während für Fe(2) ein verzerrtes Oktaeder resultiert ($d(\text{Fe}(2)\text{-O}) = 195.0(2)$ pm bis $210.2(17)$ pm).

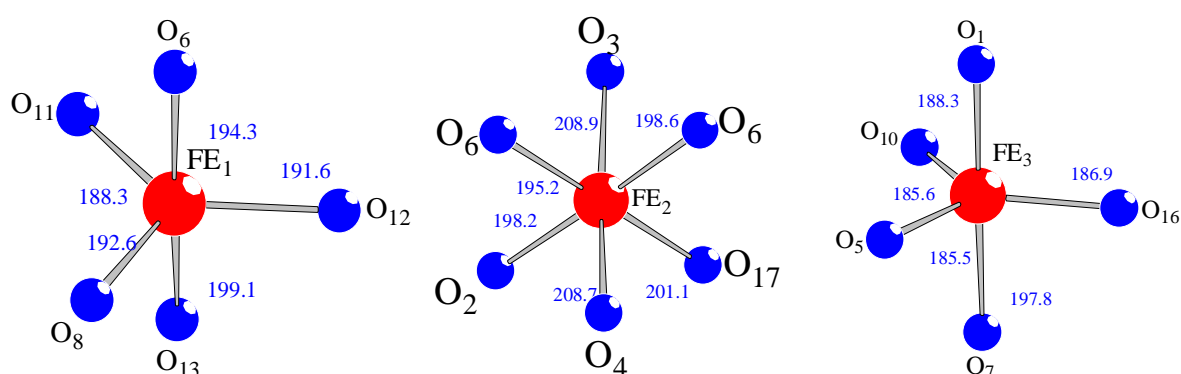


Abb. 4.3.3.5 Umgebung der Eisenatome in $\text{Tl}^{\text{I}}_7\text{Tl}^{\text{III}}\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{PO}_4)_8$

Je zwei $\text{Fe}(2)\text{O}_6$ -Oktaeder sind über eine von zwei O(6)-Atomen gebildete gemeinsame Kante miteinander verbunden. Mit diesem Oktaederdoppel sind zwei trigonale Bipyramiden $\text{Fe}(1)\text{O}_5$ eckenverknüpft, und zwar über die beiden O(6)-Atome (Abb. 4.3.3.6). Das O(6)-

Sauerstoffatom ist damit dreifach von Eisenatomen koordiniert, es gehört jedoch, wie in Abb. 4.3.3.7 gezeigt, keiner Phosphatgruppe an. Die so gebildete Fe_4O_{18} -Baugruppe ist bis auf geringfügige Differenzen in den Abständen identisch mit der, die in der Verbindung $\text{Tl}_7\text{Fe}_7\text{O}_2(\text{AsO}_4)_8$ auftritt und in Kap. 4.2 beschrieben wurde.

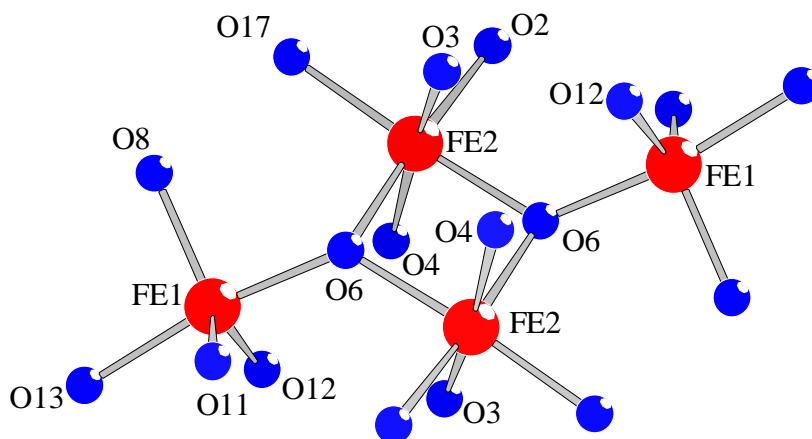


Abb. 4.3.3.6 Fe_4O_{18} -Baugruppe, gebildet aus zwei $\text{Fe}(2)\text{O}_6$ -Oktaedern und zwei trigonalen $\text{Fe}(1)\text{O}_5$ -Bipyramiden in $\text{Tl}^{\text{I}}_7\text{Tl}^{\text{III}}\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{PO}_4)_8$

Von den vier kristallographisch verschiedenen PO_4 -Tetraedern sind $\text{P}(1)\text{O}_4^{3-}$, $\text{P}(3)\text{O}_4^{3-}$ und $\text{P}(4)\text{O}_4^{3-}$ ($d(\text{P}(1)-\text{O})$ 152.7 bis 159.2 pm, $d(\text{P}(3)-\text{O})$ = 152.3 bis 153.9 pm und $d(\text{P}(4)-\text{O})$ = 151.1 bis 156.6 pm) kaum und $\text{P}(2)\text{O}_4^{3-}$ ($d(\text{P}(2)-\text{O})$ = 148.4 pm bis 159.3 pm) deutlich verzerrt.

Von den $\text{P}(2)\text{O}_4$ - und den $\text{P}(3)\text{O}_4$ -Tetraedern gehören jeweils zwei Sauerstoffatome der Fe_4O_{18} -Baugruppe an, wobei je zwei dieser Tetraeder als Brücke zwischen einem $\text{Fe}(2)\text{O}_6$ -Oktaeder und einer trigonalen Bipyramide $\text{Fe}(1)\text{O}_5$ wirken. Weiterhin wirken zwei $\text{P}(4)\text{O}_4$ -Tetraeder mit jeweils drei Sauerstoffatomen (O(3), O(4) und O(12)) verbrückend zwischen einer der beiden trigonalen Bipyramiden und den beiden Oktaedern.

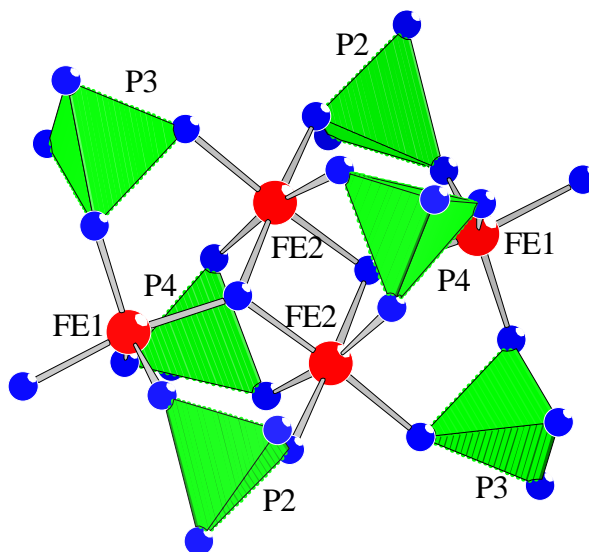
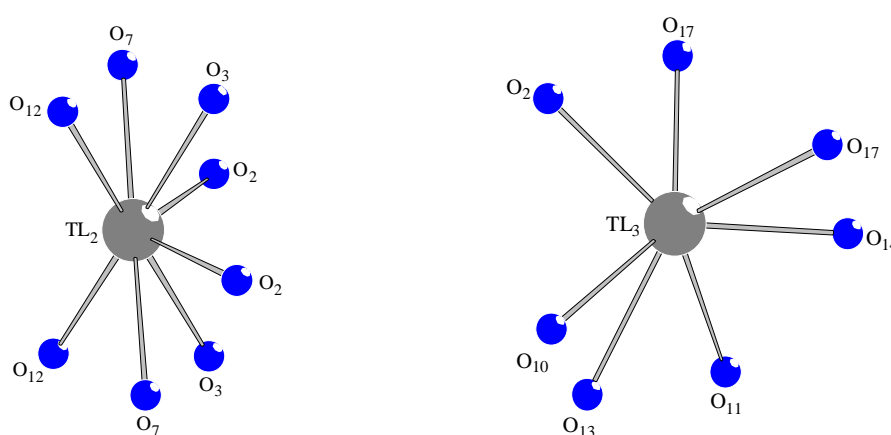


Abb. 4.3.3.7 Verknüpfung der Fe_4O_{18} -Baugruppe mit den Tetraedern um P(2), P(3) und P(4)

$\text{Tl}^{\text{I}}_7\text{Tl}^{\text{III}}\text{Fe}_6(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ enthält Thallium in gemischter Valenz. Die vier kristallographisch unterschiedlichen Thallium(I)atome von haben eine unregelmäßige, halbkugelförmige Koordination durch Sauerstoff, was auf die stereochemische Aktivität der einsamen Elektronenpaare der Tl^{I} -Ionen hinweist [82, 83] (Abb. 4.3.3.8). Berücksichtigt man Sauerstoff-Nachbarn bis zur Entfernung des kürzesten Thallium-Phosphor-Abstands ($d(\text{Tl}-\text{P}) = 335,6 \text{ pm}$), so ergeben sich als Koordinationszahlen für $\text{Tl}(2)$ acht ($d(\text{Tl}-\text{O}) = 286,0$ bis $311,3 \text{ pm}$), für $\text{Tl}(3)$ sieben ($d(\text{Tl}-\text{O}) = 285,8$ bis $321,0 \text{ pm}$), für $\text{Tl}(4)$ sechs ($d(\text{Tl}-\text{O}) = 269,1$ bis $330,6 \text{ pm}$) und für $\text{Tl}(5)$ neun ($d(\text{Tl}-\text{O}) = 278,5$ bis $331,2 \text{ pm}$).



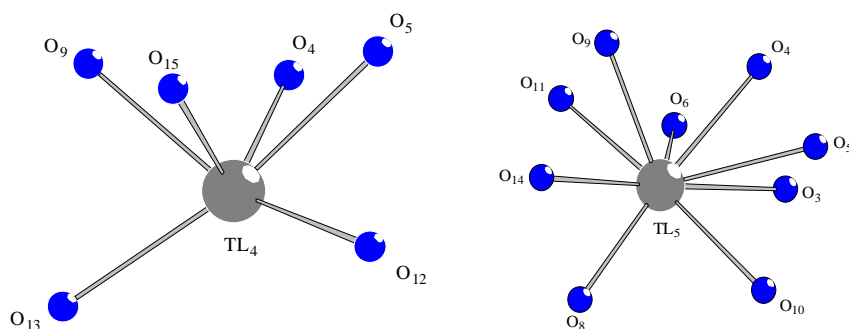


Abb. 4.3.3.8 Die Koordination von Ti^+ durch Sauerstoff in $Ti^I_7Ti^{III}Fe_6O_2(PO_4)_8$

Nicht eindeutig ist die Koordination der Ti^{3+} -Ionen. Anhand der Abstände zu den angrenzenden O^{2-} -Nachbarn ergibt sich eine 6 + 2 Koordination, wobei die zwei ergänzenden O^{2-} -Ionen mit 332.8 pm so weit entfernt sind, daß sie nicht zur ersten Koordinationssphäre gezählt werden können. Abb. 4.3.3.9 veranschaulicht diese 6 + 2-Koordination und zeigt zugleich, dass die näheren sechs O^{2-} -Nachbarn ein verzerrtes Oktaeder bilden. Erwartungsgemäß sind die Ti^{3+} -O-Abstände in diesem Oktaeder mit 223.6 bis 243.1 pm deutlich kürzer als die Abstände in den Ti^{1+} -Polyedern.

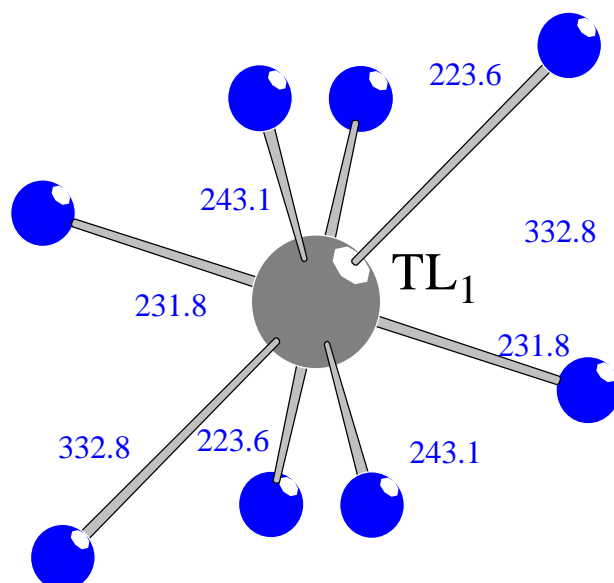


Abb. 4.3.3.9 Die Koordination von Ti^{3+} durch Sauerstoff in $Ti^{III}Ti^I_7Fe_6O_2(PO_4)_8$ (Abstände in pm).

4.4 $\text{Tl}_4\text{Fe}_3\text{Ni}(\text{PO}_4)_5$, ein Thallium(I)-eisen(III)-nickel(II)-phosphat

4.4.1 Darstellung von Einkristallen

Gelbe Einkristalle der Verbindung $\text{Tl}_4\text{Fe}_3\text{Ni}(\text{PO}_4)_5$ entstanden durch Oxidation einer Legierung der Zusammensetzung TlNiFeP im O_2 -Strom (48 h bei 650°C , aufgeheizt und abgekühlt mit $100^\circ/\text{h}$). Als weitere Oxidationsprodukte konnten Tl_3PO_4 [50] und $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ [49], röntgenographisch nachgewiesen werden.

Die Analyse eines Einkristalls mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie ergab ein Verhältnis von $\text{Tl} : \text{Fe} : \text{Ni} : \text{P} : \text{O}$ von $19.67 : 12.52 : 5.17 : 23.88 : 38.76$ Atomprozent.

4.4.2 Röntgenographische Untersuchung

Ein Einkristall von $\text{Tl}_4\text{Fe}_3\text{Ni}(\text{PO}_4)_5$ wurde auf einem STOE-IPDS untersucht. Die Zellbestimmung ergab tetragonale Symmetrie mit den Gitterkonstanten $a = 998.3$ pm und $c = 940.5$ pm. Die Auswertung des Datensatzes führte zu dem Beugungssymbol $4/\text{mmmP}-2_1\text{c}$, zu dem nur die azentrische Raumgruppe $\text{P}-42_1\text{c}$ (Nr: 114) gehört. Die Strukturlösung gelang mit den Direkten Methoden im Programm SHELXS97 [35]. Die Verfeinerung von Lageparametern und Temperaturfaktoren erfolgte mit dem Programm SHELXL97 [36]. Die Verbindung enthält nach der EDAX-Analyse Eisen und Nickel, und sie muß für den Ladungsausgleich drei- und zweiwertige Übergangsmetallkationen im Verhältnis $3 : 1$ enthalten. Da nur eine mit Übergangsmetallatomen zu besetzende Punktlage vorhanden ist, wurde diese mit Eisen und Nickel im Verhältnis $3 : 1$ besetzt. Die Parameter zur Datensammlung und Strukturbestimmung sind in Tabelle 4.4.1 wiedergegeben. Die Lageparameter und anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 4.4.2 und 4.4.3 zusammengefaßt. In den Tabellen 4.4.4 und 4.4.5 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel angegeben.

**Tabelle 4.4.1 Kristallographische Daten und Angaben zur
Strukturbestimmung von $\text{Tl}_4\text{Fe}_3\text{Ni}(\text{PO}_4)_5$**

Kristallsystem		tetragonal
Raumgruppe		P-4 ₂ c (Nr.114)
Gitterkonstanten (CAD4)	a [pm]	998.33(18)
	c [pm]	940.46(19)
Zellvolumen [10^6pm^3]		937.3(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle		2
röntgenographische Dichte [g/cm^3]		5.370
Kristallfarbe		gelb
Kristallabmessungen [mm^3]		0.1 x 0.08 x 0.03
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm^{-1}]		36.351
$h_{\min}, h_{\max}, k_{\min}, k_{\max}, l_{\min},$		-11; 11; -11; 11; -11; 11
Meßbereich		$2^\circ < \theta < 25^\circ$
Absorptionskorrektur		Ψ -scan
Extinktionskoeffizient		0.0010(2)
gemessene Reflexe		11415
unabhängige Reflexe		828
davon beobachtet ($I > 2\sigma(I)$)		728
F(000)		1325
R_{int}		0.1368
Freie Parameter		76
R1		0.0390
R1 für alle		0.0486
w2R		0.0745
w2R für alle		0.0777
Flack x-Parameter		0.02(2)
GooF		1.036
Restelektronendichte [$\text{e}/10^6\text{pm}^3$]		-1.030 ; 0,926

**Tabelle 4.4.2 Lageparameter und äquivalente isotrope
Temperaturfaktoren für $\text{Tl}_4\text{Fe}_3\text{Ni}(\text{PO}_4)_5$**

Atom	Lage	x	y	z	Ueq
Tl	$8e$	0.56195(8)	0.16502(7)	0.02303(10)	0.0443(3)
Fe/Ni	$8e$	0.9112(2)	0.1752(3)	0.7928(3)	0.0284(6)
P1	$2b$	0.5000	0.5000	0.0000	0.0214(17)
P2	$8e$	0.8977(4)	0.2253(4)	0.1402(4)	0.0189(8)
O1	$8e$	0.8837(12)	0.2499(11)	0.9824(12)	0.033(3)
O2	$8e$	0.8391(16)	0.3486(14)	0.2161(14)	0.044(3)
O3	$8e$	0.0428(12)	0.2197(15)	0.1856(14)	0.042(3)
O4	$8e$	0.6104(13)	0.4377(14)	0.0898(12)	0.034(3)
O5	$8e$	0.8162(14)	0.1005(12)	0.1896(15)	0.043(3)

**Tabelle 4.4.3 Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [\AA^2] für
 $\text{Tl}_4\text{Fe}_3\text{Ni}(\text{PO}_4)_5$**

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Tl	0.0451(5)	0.0306(4)	0.0572(5)	-0.0113(4)	-0.0172(4)	0.0066(3)
Fe/Ni	0.0274(13)	0.0328(13)	0.0249(12)	-0.0003(11)	-0.0032(10)	0.0036(11)
P1	0.024(2)	0.024(2)	0.016(5)	0.000	0.000	0.000
P2	0.024(2)	0.0182(19)	0.014(2)	-0.0015(16)	-0.0028(16)	0.0003(15)
O1	0.044(6)	0.039(6)	0.016(6)	-0.011(5)	-0.011(5)	0.008(5)
O2	0.056(9)	0.042(8)	0.034(6)	-0.012(6)	-0.002(7)	0.015(7)
O3	0.015(6)	0.063(9)	0.048(8)	0.008(7)	-0.015(5)	0.007(6)
O4	0.045(7)	0.039(7)	0.019(5)	0.005(5)	0.003(5)	0.001(6)
O5	0.043(8)	0.023(7)	0.062(9)	0.007(6)	-0.004(7)	-0.014(6)

Tabelle 4.4.4 Interatomare Abstände [pm] für $\text{Tl}_4\text{Fe}_3\text{Ni}(\text{PO}_4)_5$

Tl(1)-O(4)	277,3(13)	Fe(1)-O(3)	186,9(13)
Tl(1)-O(4)	283,5(14)	Fe(1)-O(2)	189,6(16)
Tl(1)-O(3)	297,8(14)	Fe(1)-O(5)	190,0(12)
Tl(1)-O(5)	305,1(14)	Fe(1)-O(1)	195,1(11)
Tl(1)-O(2)	309,8(15)	Fe(1)-O(4)	203,4(12)
Tl(1)-O(1)	315,4(11)		
Tl(1)-O(3)	317,6(14)		
Tl(1)-O(2)	331,4(15)		
Tl(1)-O(1)	335,1(12)		
Tl(1)-O(5)	337,3(12)		
P(1)-O(4) 4x	152,5(12)	P(2)-O(2)	151,5(12)
		P(2)-O(3)	151,7(13)
		P(2)-O(1)	152,5(15)
		P(2)-O(5)	155,6(12)

Tabelle 4.4.5 Ausgewählte Bindungswinkel [°] für $\text{Tl}_4\text{Fe}_3\text{Ni}(\text{PO}_4)_5$

O(3)-Fe(1)-O(5)	135,9(6)	O(4)-P(1)-O(4) 4x	108,1(4)
O(3)-Fe(1)-O(2)	114,9(6)	O(4)-P(1)-O(4) 2x	112,2(9)
O(5)-Fe(1)-O(2)	108,8(6)		
O(3)-Fe(1)-O(1)	94,2(5)		
O(5)-Fe(1)-O(1)	92,5(5)	O(3)-P(2)-O(1)	111,8(7)
O(2)-Fe(1)-O(1)	88,4(5)	O(3)-P(2)-O(2)	105,2(8)
O(3)-Fe(1)-O(4)	88,1(5)	O(1)-P(2)-O(2)	106,9(7)
O(5)-Fe(1)-O(4)	88,1(6)	O(3)-P(2)-O(5)	112,8(8)
O(2)-Fe(1)-O(4)	87,7(5)	O(1)-P(2)-O(5)	111,9(7)
O(1)-Fe(1)-O(4)	176,0(5)	O(2)-P(2)-O(5)	107,6(8)

4.4.3 Strukturbeschreibung

$\text{Tl}_4\text{Fe}_3\text{Ni}(\text{PO}_4)_5$ kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $P-42_1c$ (Nr.114) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle in einer neuen Struktur. In Abb. 4.4.3.1, einer Projektion der Struktur entlang der c -Achse, ist das Fe/Ni/P/O-Gerüst durch Bindungslinien hervorgehoben. Man erkennt Kanäle mit langgestrecktem Querschnitt, in denen sich die Thalliumatome befinden. In der Struktur tritt nur eine mit Übergangsmetallatomen besetzte Punktlage auf. Nach dem Ergebnis der EDAX-Analyse und wegen des Ladungsausgleichs war anzunehmen, dass sie statistisch mit Fe^{3+} und Ni^{2+} im Verhältnis 3 : 1 besetzt ist. Außerdem treten eine Thalliumlage, zwei Phosphorlagen und fünf Sauerstofflagen auf. Die Eisen- bzw. Nickelatome sind verzerrt trigonal-bipyramidal ($d(\text{Fe-O}) = 186.2$ bis 202.7 pm) von Sauerstoffatomen umgeben.

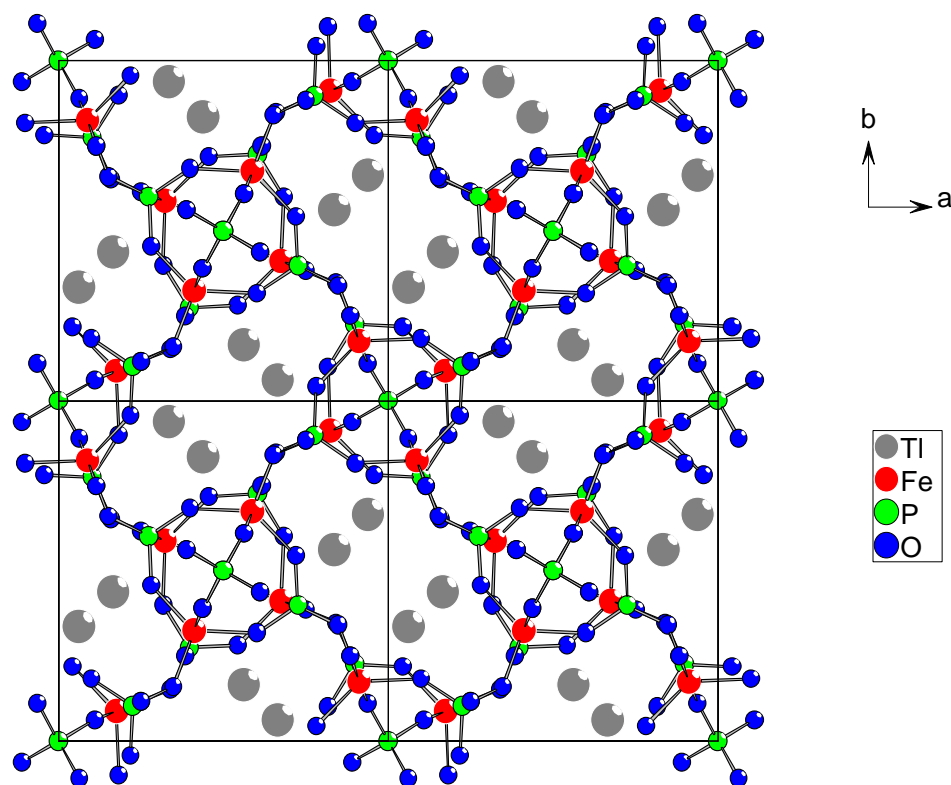


Abb. 4.4.3.1 Projektion der Struktur von $\text{Tl}_4\text{Fe}_3\text{Ni}(\text{PO}_4)_5$ auf (001)

$P(1)O_4^{3-}$ ist ein nahezu reguläres Tetraeder ($d(P(1)-O)$: 152.5 pm; Winkel: 108.1 und 112.2°), während $P(2)O_4^{3-}$ schwach defomiert ist ($d(P(2)-O)$ = 151.0 bis 155.9 pm; Winkel = 105.2° - 112.8°) (Abb. 4.4.3.2).

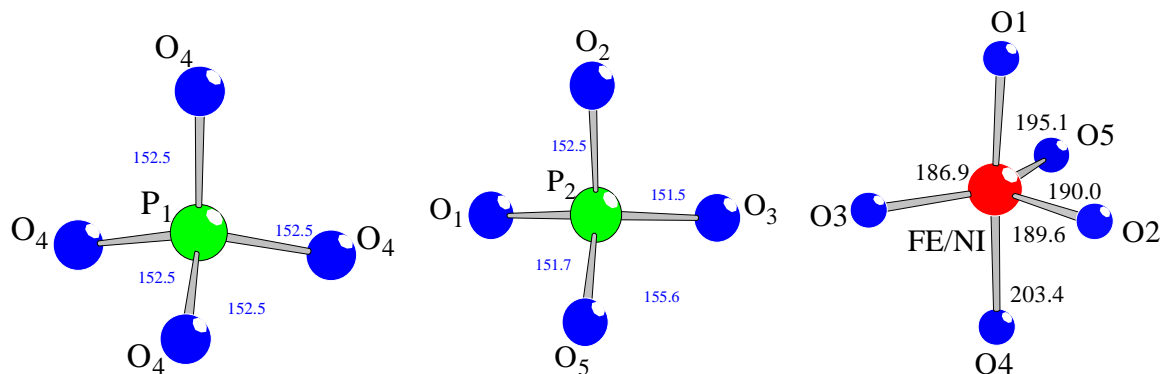


Abb. 4.4.3.2 Umgebung der Phosphor- und Eisen- bzw. Nickelatome in $Tl_4Fe_3Ni(PO_4)_5$

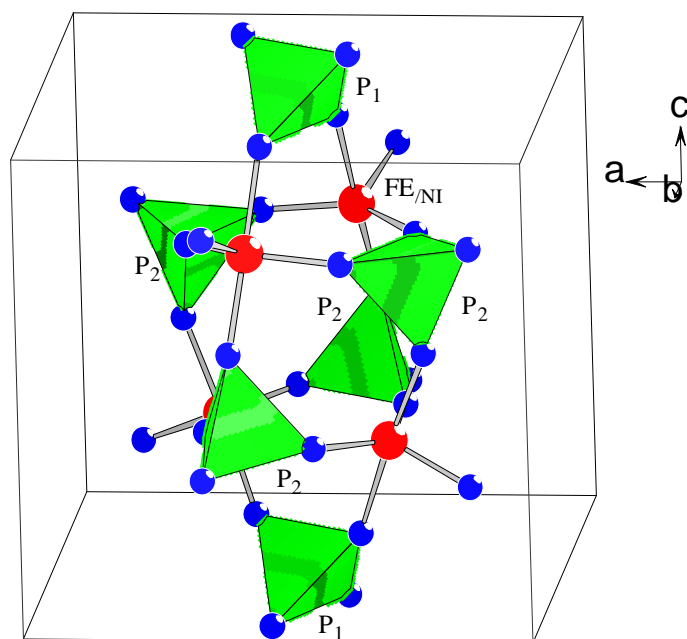


Abb. 4.4.3.3 Verknüpfung von PO_4 -Tetraedern mit trigonalen Bipyramiden $(Fe/Ni)O_5$

Die trigonalen Bipyramiden $(Fe/Ni)O_5$ und die PO_4 -Tetraeder sind über alle Ecken miteinander verknüpft und bilden so ein dreidimensionales Raumnetz. Darin tritt (in der Mitte der Elementarzelle, Abb. 4.4.3.3 ein käfigartiges Bauelement aus vier tetraederförmig angeordneten Fe/Ni -Polyedern und vier, die Flächen dieses Tetraeders überkappenden $P(2)O_4$ -Tetraedern auf. Diese Käfige sind in c -Richtung über $P(1)O_4$ -Tetraeder zu Strängen

mit der Zusammensetzung $\infty^1[(\text{Fe}/\text{Ni})_4\text{P}_5\text{O}_{16}\text{O}_{8/2}]$ verknüpft. In der a/b-Ebene erfolgt eine Verknüpfung dieser Stränge über gemeinsame Sauerstoffatome von $\text{P}(2)\text{O}_4$ -Tetraedern und Fe/Ni-Polyedern zu dem sperrigen, die großen Tunnel enthaltenden Raumnetz.

Die Thallium(I)-Ionen in den Tunneln weisen zwar eine unregelmäßige Koordination durch Sauerstoff auf, eine völlig unbesetzte Hemisphäre ist jedoch nicht zu erkennen. Auf eine besondere stereochemische Aktivität des einsamen $6s^2$ -Elektronenpaares kann deshalb nicht geschlossen werden. Abb. 4.4.3.4 zeigt die Umgebung eines Thalliumatoms. Berücksichtigt man Sauerstoff-Nachbarn bis zur Entfernung des kürzesten Thallium-Phosphor-Abstandes ($d(\text{TI-P}) = 340.7 \text{ pm}$), so ergibt sich die Koordinationszahl zehn. Dabei sind drei TI-O-Abstände kleiner als 300 pm . Die Anordnung der Thalliumatome in dem Kanal ist in Abb. 4.4.3.5 als Stereozeichnung dargestellt. Die TlO_{10} -Polyeder sind über Ecken und Kanten verknüpft. Der kürzeste TI-TI-Abstand innerhalb eines Kanals beträgt 352.0 pm .

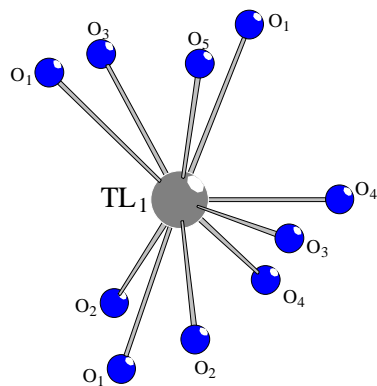


Abb. 4.4.3.4
TI/O- Koordination

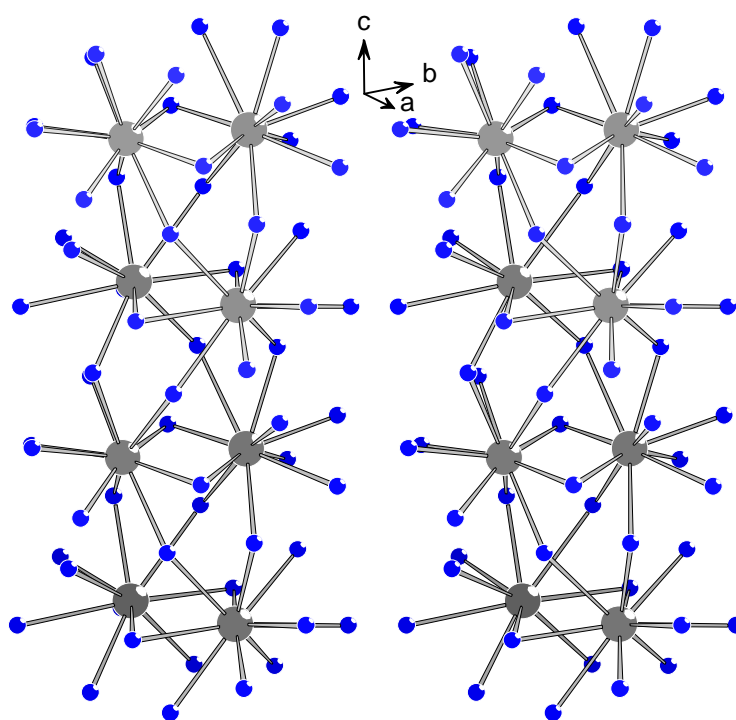


Abb. 4.4.3.5
Stereozeichnung der TlO_{10} -Polyeder-Verknüpfung

5 Thallium-bismut-vanadate

5.1 Vorbemerkungen

Ternäre Bismut-Oxovanadate sind nur in geringer Zahl bekannt. Sie enthalten als dritte Komponente zumeist ein Alkali- oder Erdalkalimetall oder das den Erdalkalimetallen kristallchemisch ähnliche Blei. In der letzten Zeit erschienen Arbeiten über $\text{BiSr}_2\text{V}_3\text{O}_{11}$ [93], dessen Kristallstruktur isolierte BiO_6 -Oktaeder und stark gewinkelte V_2O_7 -Tetraederdoppel aufweist und $\text{Sr}_2\text{Bi}_3\text{V}_3\text{O}_{14}$ [94], das eine Bi_2O_{11} -Einheit enthält und kristallchemische Ähnlichkeiten zu $\text{K}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$ [95] zeigt. Als weitere Beispiele seien CaBiVO_5 [96], $\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_{0.9}\text{V}_8\text{O}_{16}$ [97], $\text{BiMg}_2(\text{VO}_6)$ [98], $\text{BiCa}_4(\text{VO}_4)_3\text{O}$ [99], $\text{BiSr}_2(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$ [100], $\text{Ba}_2\text{Bi}(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$ [101] sowie $\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_{10}$ [102] und $\text{Bi}_{1.9}\text{Pb}_{0.2}\text{V}_{0.9}\text{O}_{5.3}$ [103] genannt.

Bismut-Oxovanadate mit Tl^+ existierten bisher nicht. Durch Oxidation von Tl/Bi/V-Legierungen konnten nun Einkristalle von $\text{Tl}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$ und $\text{TlBi}_5(\text{VO}_4)_2\text{O}_5$, den ersten Thallium(I)-bismut(III)-vanadaten(V) hergestellt werden.

5.2 Das Thallium(I)-bismut(III)-vanadat(V) $\text{Tl}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$

5.2.1 Darstellung von Einkristallen

Gelbe Einkristalle der Verbindung $\text{Tl}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$ wurden durch Oxidation einer Legierung der Zusammensetzung TlBiV dargestellt. Die Legierung wurde, wie in Kap. 2.2 beschrieben, durch Aufschmelzen der Elementgemenge in einer Quarzglasampulle unter Argon bei 1100°C und Abschrecken in Eiswasser hergestellt.

Für die Oxidation wurde die Legierung in einem Korundschiffchen im O_2 -Strom mit $150^\circ\text{C}/\text{h}$ auf 600°C aufgeheizt und nach 60 h mit $60^\circ\text{C}/\text{h}$ auf Raumtemperatur abgekühlt.

Als weitere Oxidationsprodukte konnten $\text{TlBi}_5\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ (s. Kap. 5.3), BiVO_4 [104, 105], Bi_2O_3 [106], Bi_4O_7 [107] und $\text{Bi}_6\text{V}_3\text{O}_{16}$ [108] röntgenographisch nachgewiesen werden.

Die energiedispersive Röntgenspektrometrie an einem Einkristall ergab ein Verhältnis der Elemente Tl : Bi : V : O von 18.8 : 29.6 : 22.8 : 28.8 Atomprozent.

5.2.2 Röntgenographische Untersuchung

Ein geeigneter Einkristall der Verbindung $\text{Tl}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$ wurde unter dem Stereomikroskop ausgewählt, in ein Markröhrchen überführt und auf einem STOE-IPDS untersucht. Die Auswertung des Datensatzes führte zu dem Beugungssymbol $2/mC-c$. Von den zur Wahl stehenden Raumgruppen Cc und $C2/c$ erwies sich $C2/c$, die zentrosymmetrische im Laufe der Strukturanalyse als die zutreffende. Die Strukturlösung gelang mit den direkten Methoden im Programm SHELXS97 [35]. Die Verfeinerung der Lageparameter und Temperaturfaktoren mit dem Programm SHELXL97 [36] konvergierte bei einem R_1 -Wert von 0.0486 und $wR_2 = 0.1216$. Die Parameter der Datensammlung und der Strukturbestimmung werden in Tabelle 5.2.2.1 angegeben. Die Lageparameter und anisotropen thermischen Auslenkungsparameter finden sich in den Tabellen 5.2.2.2 und 5.2.2.3. In den Tabellen 5.2.2.4 und 5.2.2.5 sind ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel aufgeführt.

Tabelle 5.2.2.1 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $\text{Tl}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr.15)
Gitterkonstanten (IPDS)	
a [pm]	1428.1(19)
b [pm]	1387.0(3)
c [pm]	710.0(4)
β [°]	112.46(2)
Zellvolumen [10^6pm^3]	1299.7(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
röntgenographische Dichte [g/cm^3]	7.032
Kristallfarbe	gelb
Kristallabmessungen [mm^3]	0.15 x 0.1 x 0.05
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm^{-1}]	63.7
$h_{\min}, h_{\max}, k_{\min}, k_{\max}, l_{\min}$,	-20; 20; -18; 19; -8; 9
Meßbereich	$2^\circ < \theta < 30^\circ$
Absorptionskorrektur	Ψ -scan
Extinktionskoeffizient	0.00058(9)
gemessene Reflexe	5173
unabhängige Reflexe	979
davon beobachtet ($I > 2\sigma(I)$)	638
F(000)	2295
R_{int}	0.2104
Freie Parameter	95
R1	0.0486
R1 für alle	0.0867
w2R	0.1216
w2R für alle	0.1452
Goof	0.751
Restelektronendichte [$\text{e}/10^6\text{pm}^3$]	-3.159 ; 3.749

Tabelle 5.2.2.2 Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für $\text{Tl}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$

Atom	Lage	x	y	z	Ueq
Bi	8f	0.73111(8)	0.64722(9)	0.14855(18)	0.0111(3)
Tl1	4e	0.5000	0.51562(12)	0.2500	0.0195(4)
Tl2	4e	0.5000	0.77009(11)	0.2500	0.0225(5)
Tl3	4b	0.5000	0.0000	0.5000	0.0336(5)
V1	4e	0.5000	0.7371(11)	0.7500	0.009(3)
V2	8f	0.7403(3)	0.6128(3)	0.6375(7)	0.0099(8)
O1	8f	0.766(2)	0.693(3)	0.842(6)	0.043(9)
O2	8f	0.8454(17)	0.558(2)	0.641(4)	0.032(6)
O3	8f	0.5696(14)	0.6660(16)	0.950(3)	0.016(4)
O4	8f	0.6631(16)	0.5237(15)	0.660(3)	0.018(4)
O5	8f	0.6774(17)	0.6676(17)	0.405(3)	0.020(4)
O6	8f	0.5779(17)	0.813(2)	0.682(4)	0.031(6)

Tabelle 5.2.2.3 Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [\AA^2]

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Bi	0.0110(4)	0.0104(6)	0.0123(5)	0.0007(4)	0.0048(3)	-0.0002(4)
Tl1	0.0185(7)	0.0169(9)	0.0259(8)	0.000	0.0117(6)	0.000
Tl2	0.0240(7)	0.0193(14)	0.0249(8)	0.000	0.0101(6)	0.000
Tl3	0.0308(9)	0.0408(12)	0.0277(10)	-0.0113(9)	0.0094(8)	0.0037(8)
V1	0.0107(19)	0.000(10)	0.016(2)	0.000	0.0064(18)	0.000
V2	0.0116(18)	0.0105(19)	0.008(2)	0.0025(15)	0.0044(16)	-0.0005(14)
O1	0.044(16)	0.05(2)	0.06(2)	-0.031(19)	0.050(16)	0.000(17)
O2	0.018(10)	0.035(14)	0.041(15)	0.000(12)	0.011(10)	0.016(9)
O3	0.017(8)	0.023(11)	0.013(9)	0.000(7)	0.012(7)	-0.005(7)
O4	0.031(10)	0.008(9)	0.026(11)	0.011(8)	0.024(9)	-0.007(7)
O5	0.037(11)	0.017(10)	0.005(8)	0.007(7)	0.007(8)	0.001(8)
O6	0.021(10)	0.043(15)	0.022(12)	0.002(11)	0.001(9)	-0.013(10)

Tabelle 5.2.2.4 Interatomare Abstände [pm] für $\text{Tl}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$

Bi-O(1)	221.0(4)	Tl(1)-O(4) 2x	269.7(18)
Bi-O(3)	221.2(19)	Tl(1)-O(3) 2x	288.0(2)
Bi-O(5)	224.4(2)	Tl(1)-O(4) 2x	295.0(2)
Bi-O(1)	249.4(4)	Tl(1)-O(5) 2x	315.0(2)
Bi-O(4)	258.0(2)	Tl(1)-O(3) 2x	339.2(19)
Bi-O(6)	257.4(2)		
Tl(2)-O(5) 2x	274.2(2)	Tl(3)-O(2) 2x	278.0(3)
Tl(2)-O(6) 2x	290.0(2)	Tl(3)-O(2) 2x	286.0(2)
Tl(2)-O(3) 2x	304.0(2)	Tl(3)-O(6) 2x	292.4(3)
Tl(2)-O(2) 2x	313.7(3)		
V(1)-O(3) 2x	170.1(2)	V(2)-O(2)	167.0(2)
V(1)-O(6) 2x	172.8(3)	V(2)-O(4)	170.4(18)
		V(2)-O(5)	173.0(2)
		V(2)-O(1)	176.0(3)

Tabelle 5.2.2.5 Ausgewählte Bindungswinkel [°] für $\text{Tl}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$

O(3)-V(1)-O(3)	109.2(17)	O(2)-V(2)-O(4)	106.2(13)
O(3)-V(1)-O(6) 2x	110.6(11)	O(2)-V(2)-O(5)	110.4(13)
O(3)-V(1)-O(6) 2x	110.7(11)	O(4)-V(2)-O(5)	106.9(11)
O(6)-V(1)-O(6)	105.0(2)	O(2)-V(2)-O(1)	112.0(14)
		O(4)-V(2)-O(1)	108.8(15)
		O(5)-V(2)-O(1)	112.3(17)
O-Bi-O	53.1(6)-158.3(8)	O-Tl(1)-O	53.5(5)°-175.7(8)°
O-Tl(2)-O	56.7(6)°-161.4(6)°	OTl(3)-O	72.0(8)°-180.0(3)°

5.2.3 Strukturbeschreibung

$\text{Ti}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$ ist isotyp zu $\text{K}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$ [88]. Zellvolumen ($1299.7 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$; $V(\text{K}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3)$: $1265.1 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$) und Gitterkonstanten der beiden Verbindungen sind ähnlich.

Die tetraedrischen Vanadatgruppen sind schwach deformiert ($d(\text{V}(1)\text{-O}) = 170.0$ bis 173.0 pm ; O-V-O : 105.0° bis 110.7° ; $d(\text{V}(2)\text{-O}) = 167.4$ bis 175.8 pm ; O-V-O : 106.2° bis 112.3°). Das Bismutatatom zeigt gegenüber Sauerstoff eine offene 4+2-Koordination. Diese ist, wie für Elemente mit s^2 -Elektronenpaar zu erwarten, einseitig offen (Abb. 5.2.3.1).

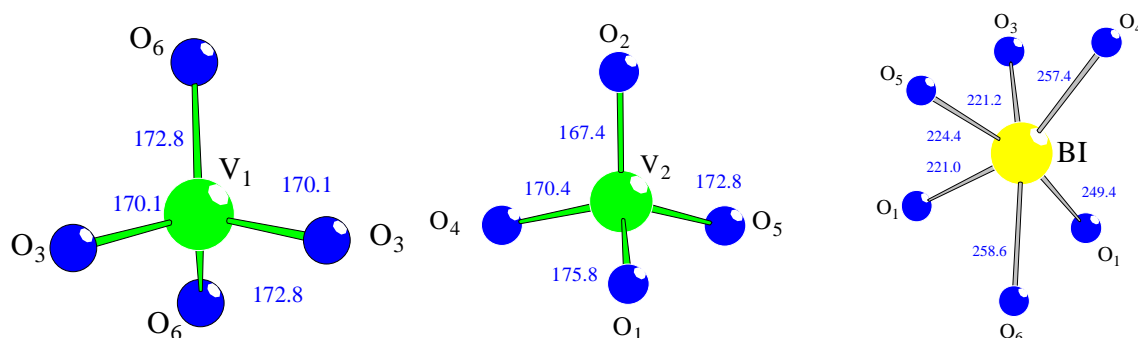


Abb. 5.2.3.1 Die Koordination von V(1), V(2) und Bi durch Sauerstoff in $\text{Ti}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$

Je zwei Bismutpolyeder sind über eine gemeinsamen Kante zu Bi_2O_{10} -Doppelpolygenen verknüpft (Abb. 5.2.3.2).

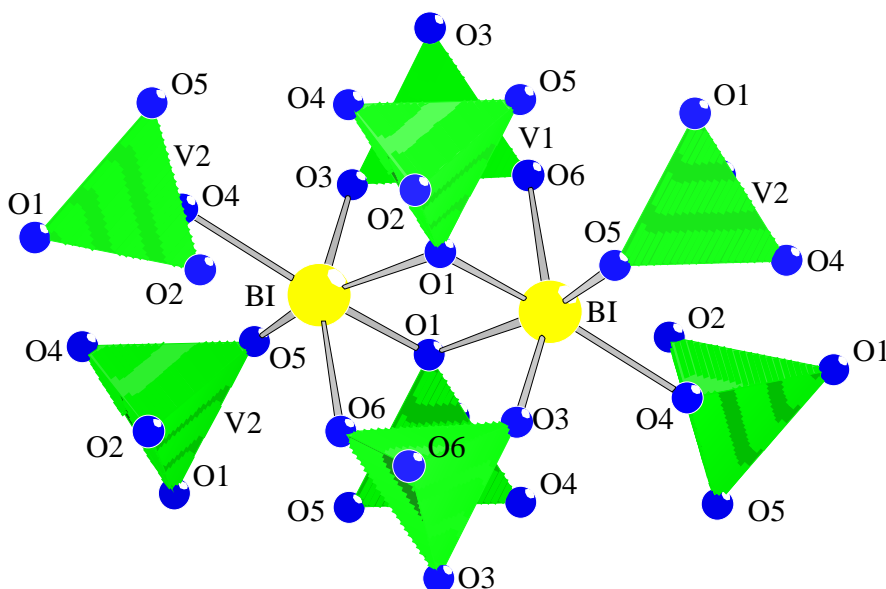


Abb. 5.2.3.2 Bi_2O_{10} Baugruppe mit den umgebenden VO_4 -Tetraedern

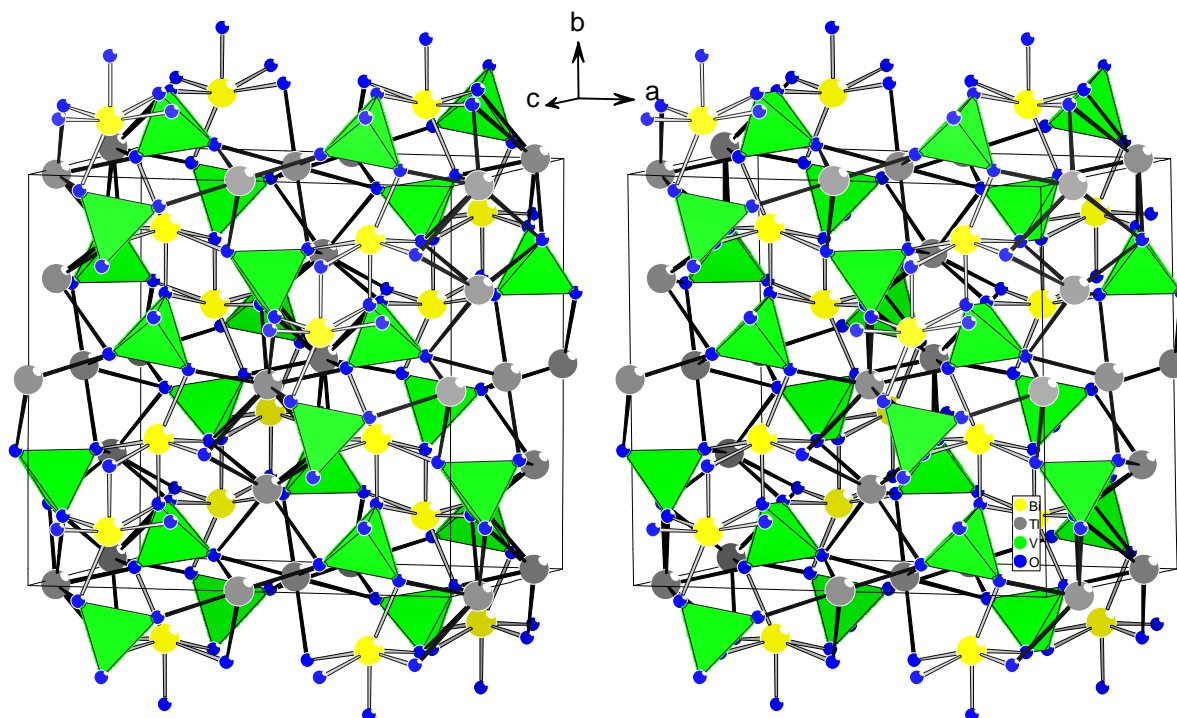


Abb. 5.2.3.3 Stereozeichnung der Struktur von $\text{Tl}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$

Eine Stereozeichnung der Struktur ist in Abb. 5.2.3.3, eine Projektion längs $[001]$ in Abb. 5.2.3.4 dargestellt. Die VO_4 -Tetraeder sind über Ecken mit den Bi_2O_{10} -Baueinheiten verknüpft.

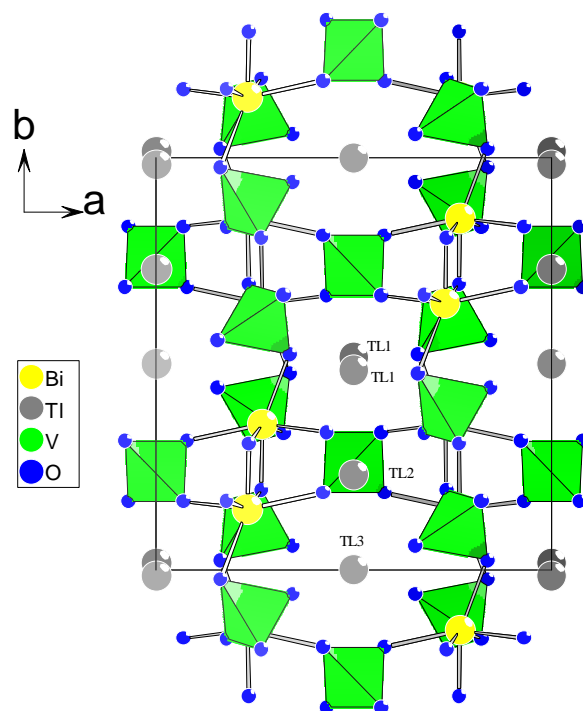


Abb. 5.2.3.4 Projektion der Struktur von $\text{Tl}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$ auf (001)

Die Bi_2O_{10} -Baugruppen bilden, durch $\text{V}(2)\text{O}_4$ -Tetraeder miteinander verknüpft, Schichten in $x = \frac{1}{4}$ und $x = \frac{3}{4}$. Dabei ist das Sauerstoffatom $\text{O}(2)$ des $\text{V}(2)\text{O}_4$ -Tetraeders nicht an der Bi-Koordination beteiligt; es steht dafür in elektrostatischer Wechselwirkung mit Tl^+ -Ionen.

Eine solche Schicht ist in Abb. 5.2.3.5 in der Draufsicht zu sehen. In a-Richtung sind diese Schichten über $\text{V}(1)\text{O}_4$ -Tetraeder verknüpft. Dadurch entsteht in $x = \frac{1}{2}$ eine Schicht, die alle Tl-Atome und die $\text{V}(1)\text{O}_4$ -Tetraeder enthält (Abb.5.2.3.6). Außerdem entstehen zwei Arten von Tunneln, die in c-Richtung verlaufen.

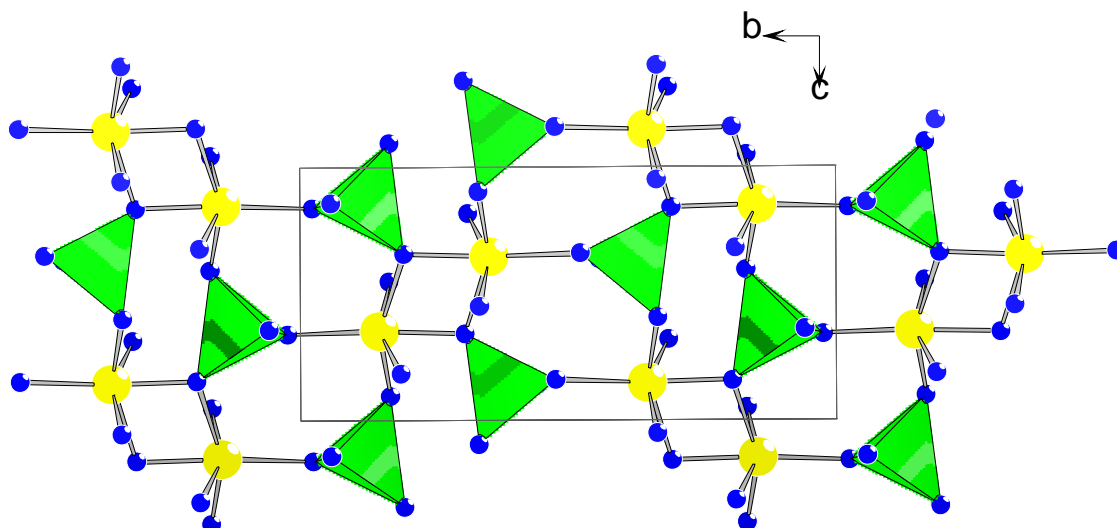


Abb. 5.2.3.5 Sicht auf die Schicht aus Bi_2O_{10} -Baugruppen und $\text{V}(2)\text{O}_4$ -Tetraedern in $x = \frac{1}{4}$

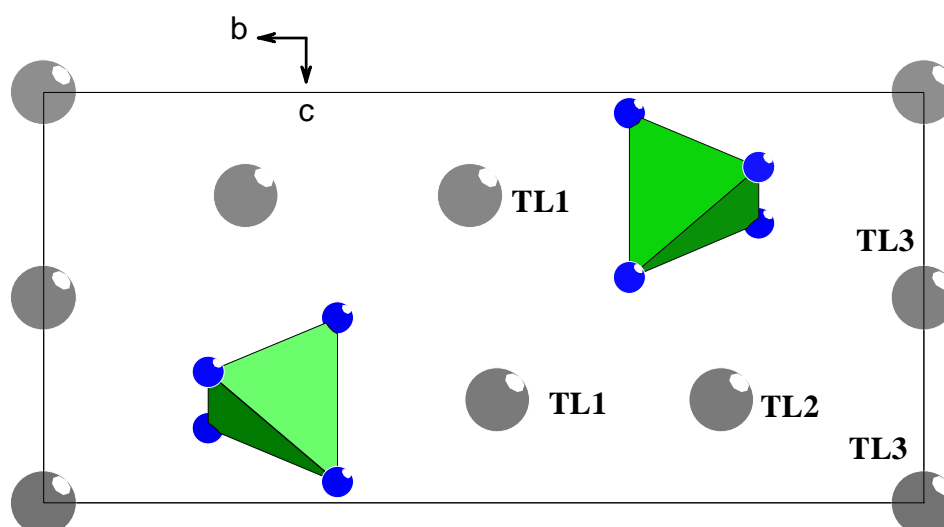


Abb. 5.2.3.6 Sicht auf die Schicht, die alle Tl-Atome und die $\text{V}(1)\text{O}_4$ -Tetraeder enthält

Die einen enthalten Tl(3)-Atome (Tl(3)-Tl(3): 355 pm; die anderen Tl(1)-Atome (Tl(1)-Tl(1): 357.6 pm).

$\text{Tl}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$ enthält drei kristallographisch unterschiedliche Thalliumatome, die jeweils eine unregelmäßige Koordination durch Sauerstoff zeigen, was auf die stereochemische Aktivität der einsamen Elektronenpaare der Tl^+ -Ionen hinweist [82, 83] (Abb. 5.2.3.7). Berücksichtigt man Sauerstoff-Nachbarn bis zur Entfernung des kürzesten Thallium-Vanadium-Abstands ($d(\text{Tl-V}) = 350,5 \text{ pm}$), so ergeben sich als Koordinationszahlen für $\text{Tl}(1)$ zehn ($d(\text{Tl-O}) = 269.7 \text{ pm}$ bis 339.2 pm), für $\text{Tl}(2)$ acht ($d(\text{Tl-O}) = 274.2 \text{ pm}$ bis 313.7 pm) und für $\text{Tl}(3)$ sechs ($d(\text{Tl-O}) = 278.0 \text{ pm}$ bis 292.4 pm).

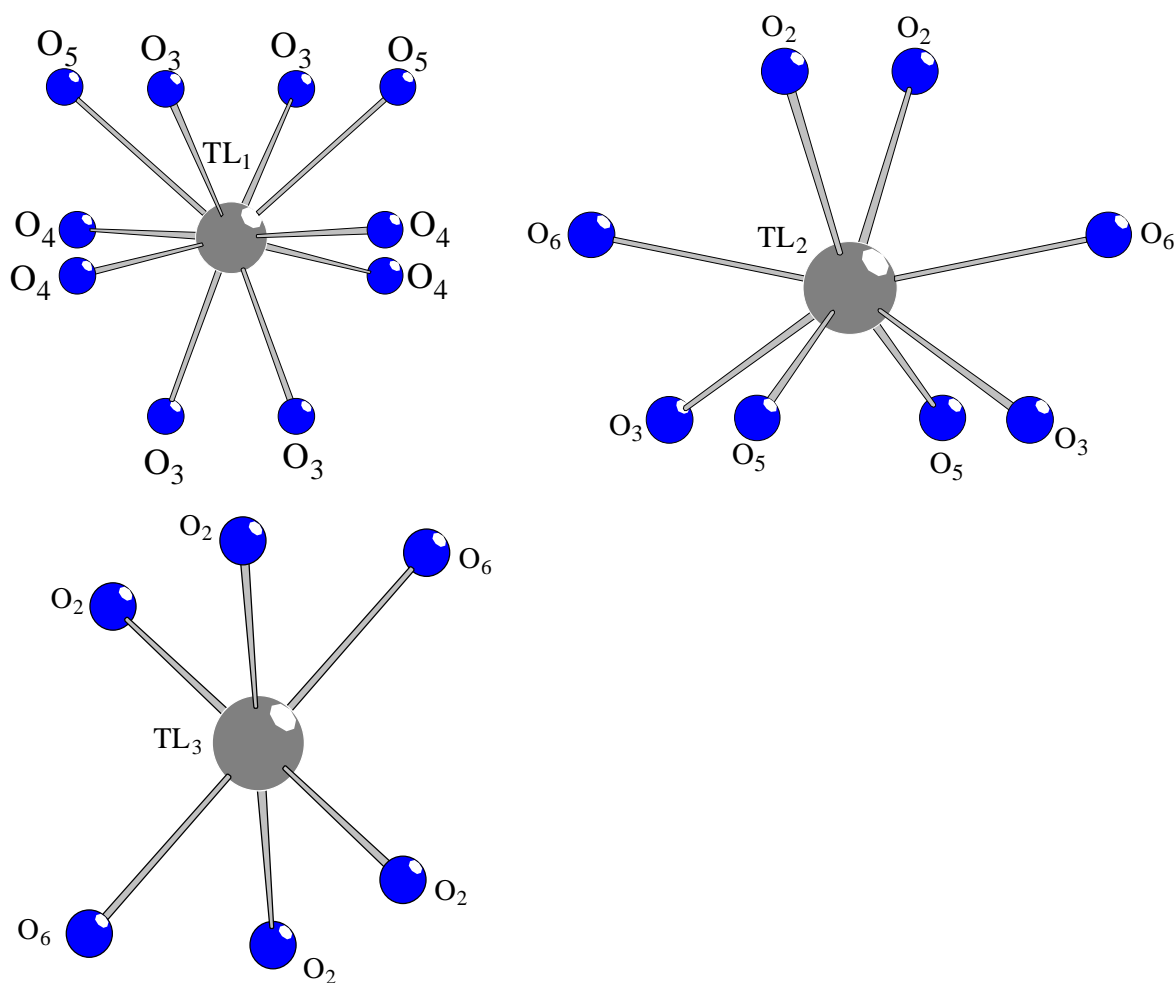


Abb. 5.2.3.7 Die Thallium-Sauerstoff-Koordination in $\text{Tl}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$

5.3 Das Thallium(I)-bismut(III)-oxidvanadat(V) $\text{TlBi}_5\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$

5.3.1 Darstellung von Einkristallen

Wie in Kap. 5.2.1 ausgeführt, entstanden bei der Oxidation einer TlBiV -Legierung im O_2 -Strom (mit $100^\circ\text{C}/\text{h}$ auf 600°C aufgeheizt und nach 68 h mit $50^\circ\text{C}/\text{h}$ abgekühlt) neben den bekannten Verbindungen BiVO_4 [104, 105], Bi_2O_3 [106], Bi_4O_7 [107] und $\text{Bi}_6\text{V}_3\text{O}_{16}$ [108] sowie der vorstehend beschriebenen, neuen Verbindung $\text{Tl}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$ (s. Kap. 5.2) auch gelbe Kristalle der ebenfalls neuen Verbindung $\text{TlBi}_5\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$.

Energiedispersive Röntgenspektrometrie an einem Einkristall ergab ein Verhältnis von $\text{Tl} : \text{Bi} : \text{V} : \text{O}$ von $11.86 : 57.91 : 13.24 : 14.02$ Atomprozent.

5.3.2 Röntgenographische Untersuchung

Ein gelber Einkristall von $\text{TlBi}_5\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ wurde auf einem STOE-IPDS untersucht. Die Zellbestimmung ergab monokline Symmetrie mit den Gitterkonstanten $a = 824.1$ pm; $b = 558.9$ pm, $c = 1436.1$ pm und $\beta = 96.36^\circ$. Die Auswertung des Datensatzes führte zu dem Beugungssymbol $2/m\text{P}-2_1-$, zu dem die Raumgruppen $\text{P}2_1$ und $\text{P}2_1/m$ gehören. Die Strukturbestimmung wurde zunächst in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $\text{P}2_1/m$ versucht. Dabei zeigte sich, dass sich alle schweren Atome in dieser Raumgruppe lokalisieren und verfeinern lassen. Drei Sauerstofflagen müssen jedoch durch Splitpositionen beschrieben werden. Als R-Werte ergaben sich: $\text{R1} (I > 2\sigma(I)) = 0.0645$ (1706 Reflexe); $\text{R1} (\text{alle}) = 0.0783$ (2091 Reflexe); $\text{wR2} = 0.172$. In der azentrischen Raumgruppe $\text{P}2_1$ konnten dagegen alle Sauerstoffatome eindeutig lokalisiert und ohne Splitlagen beschrieben werden. Allerdings deutete ein Flack-Parameter von $x = 0.53(3)$ auf das Vorliegen eines Inversionszwillinges hin, was in der abschließenden Verfeinerung berücksichtigt wurde. Die Parameter zur Datensammlung und zur Strukturbestimmung in der azentrischen Raumgruppe $\text{P}2_1$ sind in Tabelle 5.3.2.1 wiedergegeben. Die Lageparameter und anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 5.3.2.2 und 5.3.2.3 zusammengefasst. In den Tabellen 5.3.2.4 und 5.3.2.5 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel angegeben.

**Tabelle 5.3.1 Kristallographische Daten und Angaben zur
Strukturbestimmung von $\text{TlBi}_5\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$**

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$ (Nr. 4)
Gitterkonstanten (IPDS)	
a [pm]	824.14(9)
b [pm]	558.86(7)
c [pm]	1436.12(15)
β [°]	96.36(9)
Zellvolumen [10^6pm^3]	657.37(13)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
röntgenographische Dichte [g/cm^3]	7.877
Kristallfarbe	hellgelb
Kristallabmessungen [mm^3]	0.15 x 0.1 x 0.03
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm^{-1}]	77.826
$h_{\min}, h_{\max}, k_{\min}, k_{\max}, l_{\min},$	-12; 12; -8; 8; -21; 21
Meßbereich	$2^\circ < \theta < 25^\circ$
Absorptionskorrektur	ψ - Scan
Extinktionskoeffizient	0.00432(11)
gemessene Reflexe	10429
unabhängige Reflexe	2323
davon beobachtet ($I > 2\sigma(I)$)	1958
F(000)	1292
R_{int}	0.0857
Freie Parameter	192
R1	0.0276
R1 für alle	0.0382
w2R	0.0503
w2R für alle	0.0527
GooF	0.936
Restelektronendichte [$\text{e}/10^6\text{pm}^3$]	-2.007 ; 1.484

**Tabelle 5.3.2 Lageparameter und äquivalente isotrope
Temperaturfaktoren für $\text{TlBi}_5\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$**

Atom	Lage	x	y	z	Ueq
Bi1	2a	0.76213(6)	0.3860(2)	0.13533(4)	0.01306(15)
Bi2	2a	0.40836(7)	0.3754(2)	0.30381(4)	0.01327(14)
Bi3	2a	0.03255(7)	0.8957(2)	0.20724(4)	0.0128(2)
Bi4	2a	0.99130(6)	0.3805(2)	0.35876(4)	0.01300(15)
Bi5	2a	0.16347(8)	0.36033(14)	0.03336(5)	0.0135(2)
Tl1	2a	0.31585(8)	0.3842(3)	0.61638(5)	0.0236(2)
V1	2a	0.5442(3)	0.3734(12)	0.8754(2)	0.0130(5)
V2	2a	0.7513(3)	0.3960(9)	0.5474(2)	0.0139(6)
O1	2a	0.9443(24)	0.1225(32)	0.0841(17)	0.023(8)
O2	2a	0.8611(28)	0.6197(24)	0.2611(14)	0.019(6)
O3	2a	0.1646(15)	0.3309(26)	0.2500(11)	0.022(4)
O4	2a	0.7316(13)	0.3615(37)	0.4290(8)	0.018(3)
O5	2a	0.3699(15)	0.4155(46)	0.8034(12)	0.035(5)
O6	2a	0.7191(18)	0.4596(22)	0.9446(12)	0.025(3)
O7	2a	0.6378(24)	0.6314(32)	0.5794(14)	0.028(4)
O8	2a	0.5630(19)	0.0759(24)	0.8507(12)	0.028(4)
O9	2a	0.5320(20)	0.5340(29)	0.7749(11)	0.031(4)
O10	2a	0.9511(18)	0.4584(28)	0.5842(13)	0.037(5)
O11	2a	0.7070(33)	0.1389(33)	0.6031(23)	0.059(8)
O12	2a	0.8578(22)	0.1365(28)	0.2560(17)	0.019(6)
O13	2a	0.0576(27)	0.1297(41)	0.9136(14)	0.020(7)

Tabelle 5.3.3 Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [\AA^2] für **$\text{TlBi}_5\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$**

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Bi1	0.0099(3)	0.0137(3)	0.0159(3)	-0.0005(5)	0.0026(2)	0.0006(5)
Bi2	0.0104(3)	0.0151(3)	0.0144(3)	-0.0008(5)	0.0018(2)	-0.0016(5)
Bi3	0.0116(3)	0.0123(3)	0.0143(3)	0.0006(4)	0.0009(2)	0.0020(4)
Bi4	0.0131(3)	0.0132(3)	0.0128(3)	0.0002(5)	0.0017(2)	-0.0011(5)
Bi5	0.0134(3)	0.0125(4)	0.0142(3)	-0.0018(5)	0.0000(2)	-0.0018(4)
Tl1	0.0224(3)	0.0174(3)	0.0308(4)	-0.0019(6)	0.0018(3)	-0.0008(6)
V1	0.0102(12)	0.0149(14)	0.0142(13)	0.003(2)	0.0025(10)	-0.002(2)
V2	0.0174(13)	0.0129(14)	0.0116(13)	-0.001(2)	0.0021(10)	0.001(2)
O1	0.011(14)	0.000(8)	0.057(21)	-0.013(7)	0.005(12)	0.011(6)
O2	0.051(15)	0.000(6)	0.002(10)	-0.020(6)	-0.021(9)	0.010(7)
O3	0.005(5)	0.037(10)	0.024(7)	-0.005(6)	-0.004(5)	0.005(5)
O4	0.016(5)	0.027(7)	0.010(6)	-0.007(9)	-0.003(4)	0.000(8)
O5	0.006(5)	0.063(13)	0.040(9)	0.010(10)	0.012(6)	0.006(8)
O6	0.026(8)	0.023(7)	0.028(9)	-0.007(6)	0.005(7)	0.001(5)
O7	0.035(11)	0.041(9)	0.009(9)	-0.006(7)	-0.002(8)	0.025(7)
O8	0.029(9)	0.022(7)	0.033(10)	-0.005(7)	0.008(7)	-0.004(6)
O9	0.031(9)	0.050(9)	0.012(8)	0.013(7)	0.002(7)	-0.006(7)
O10	0.022(8)	0.047(11)	0.039(11)	-0.003(7)	-0.008(7)	-0.006(6)
O11	0.070(19)	0.023(9)	0.087(25)	0.014(11)	0.029(15)	-0.003(9)
O12	0.000(8)	0.018(8)	0.043(16)	-0.004(8)	0.027(9)	0.008(6)
O13	0.024(17)	0.036(12)	0.000(11)	0.012(7)	0.005(10)	-0.002(7)

Tabelle 5.3.4 Interatomare Abstände [pm] für $\text{TlBi}_5\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$

Bi(1)-O(13)	219 (2)	Bi(2)-O(3)	208,5(12)
Bi(1)-O(12)	229(2)	Bi(2)-O(7)	223(2)
Bi(1)-O(1)	228(2)	Bi(2)-O(11)	227 (3)
Bi(1)-O(2)	230,3(15)	Bi(2)-O(9)	230 (2)
Bi(1)-O(6)	272(2)	Bi(2)-O(8)	252(2)
Bi(1)-O(8)	2901(2)		
Bi(1)-O(5)	295(2)		
Bi(3)-O(1)	214 (2)	Bi(4)-O(13)	214(2)
Bi(3)-O(2)	223 (2)	Bi(4)-O(1)	221(2)
Bi(3)-O(13)	228 (2)	Bi(4)-O(5)	225 (2)
Bi(3)-O(3)	234(2)	Bi(4)-O(4)	246,7(12)
Bi(3)-O(5)	270,7(14)	Bi(4)-O(11)	253(2)
		Bi(4)-O(12)	287(3)
Bi(5)-O(3)	225(2)	Tl(1)-O(4)	276(2)
Bi(5)-O(2)	233 (2)	Tl(1)-O(1)	282(2)
Bi(5)-O(6)	242(2)	Tl(1)-O(13)	282(2)
Bi(5)-O(2)	241,8(15)	Tl(1)-O(10)	286(2)
Bi(5)-O(7)	244.4(13)	Tl(1)-O(11)	301 (2)
Bi(5)-O(3)	254(2)	Tl(1)-O(4)	301,9(15)
Bi(5)-O(8)	291(2)	Tl(1)-O(9)	309(2)
		Tl(1)-O(9)	321(2)
		Tl(1)-O(11)	344(3)
		Tl(1)-O(11)	353(3)
V(1)-O(9)	169,4(2)	V(2)-O(11)	170,0(2)
V(1)-O(5)	171,1(14)	V(2)-O(4)	170,1(12)
V(1)-O(8)	171 (2)	V(2)-O(10)	170,8(14)
V(1)-O(6)	174,1(15)	V(2)-O(7)	171 (2)

Tabelle 5.3.5 Ausgewählte Bindungswinkel [°] für $\text{TlBi}_5\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$

O(10)-V(1)-O(5)	109.3(9)	O(12)-V(2)-O(4)	111.8(13)
O(10)-V(1)-O(8)	109.7(9)	O(12)-V(2)-O(10)	106.0(11)
O(6)-V(1)-O(8)	109.0(11)	O(4)-V(2)-O(10)	108.3(8)
O(10)-V(1)-O(6)	108.8(8)	O(12)-V(2)-O(7)	111.8(10)
O(6)-V(1)-O(6)	112.5(8)	O(4)-V(2)-O(7)	111.3(9)
O(8)-V(1)-O(6)	107.6(7)	O(11)-V(2)-O(7)	107.3(9)
O-Bi(1)-O	50.4(4)-175.5(6)	O-Bi(2)-O	75.6(6)-167.4(6)
O-Bi(3)-O	60.4(5)-145.6(7)	O-Bi(4)-O	51.2(5)-157.8(4)
O-Bi(5)-O	50.6(4)-152.3(7)	O-Tl-O	50.0(4)-161.0(6)

5.3.3 Strukturbeschreibung

$\text{TlBi}_5(\text{VO}_4)_2\text{O}_5$ kristallisiert monoklin mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle in einem eigenen Strukturtyp. Die Struktur ist nahezu zentrosymmetrisch. Bis auf drei Sauerstofflagen, die als Splitpositionen beschrieben werden mußten, ließen sich alle Atome in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/m$ lokalisieren und verfeinern. Da jedoch in der Raumgruppe $P2_1$ eine Beschreibung ohne Splitlagen möglich war und die Rechnung zu deutlich niedrigeren R-Werten führte, liegt offenbar eine azentrische Struktur vor.

Die Umgebungen von V^{5+} , Tl^+ und Bi^{3+} sind in Abb. 5.3.3.1 und 5.3.3.2 dargestellt. Die tetraedrischen Vanadatgruppen sind nur schwach deformiert ($d(\text{V}(1)\text{-O}) = 169.4$ bis 174.1 pm), ($d(\text{V}(2)\text{-O}) = 170$ bis 171 pm). Thallium ist, wie häufig für großvolumige Ionen zu beobachten, relativ unregelmäßig von O^{2-} koordiniert. Berücksichtigt man Sauerstoff-Nachbarn bis zur Entfernung des kürzesten Thallium-Vanadium-Abstandes ($d(\text{Tl-V}) = 361.7$ pm), so ergibt sich als Koordinationszahl für Thallium zehn ($d(\text{Tl-O}) = 276$ pm bis 353 pm).

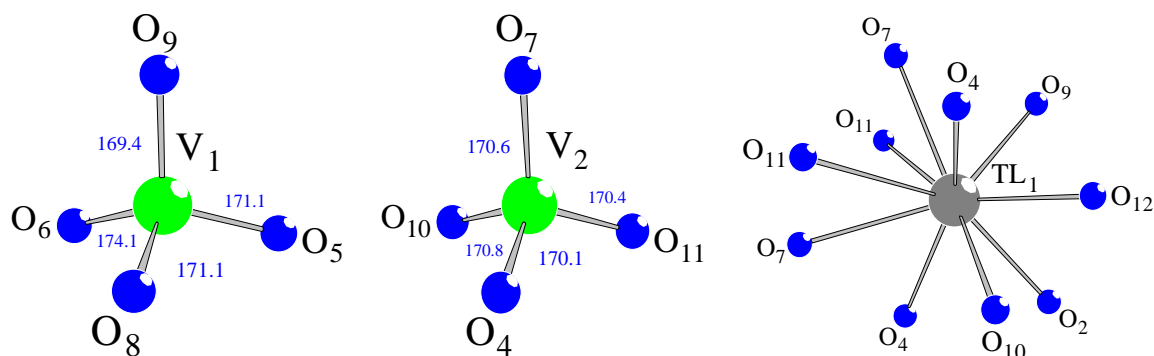


Abb. 5.3.3.1 Die Koordinationen von V(1), V(2) und Tl durch Sauerstoff in $\text{TlBi}_5\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ (Abstände in pm).

Kristallchemisch interessant ist auch in $\text{TlBi}_5\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ die Umgebung der Bi^{3+} -Ionen. Diese ist, wie für Elemente mit s^2 -Elektronenpaar erwartet wird, unregelmäßig und zum Teil einseitig offen. Als Koordinationszahlen ergeben sich, wenn man als Radius für die nähere Koordinationssphäre 255 pm und für die erweiterte 300 pm wählt: Bi(1), 4+3; Bi(2), 5; Bi(3), 4+1; Bi(4), 5+1; Bi(5), 6+1. Insbesondere die Bi(2)- und Bi(4)-Atome weisen eine halbkugelförmige Koordination durch Sauerstoff auf, die offenbar auf die stereochemische Aktivität des einsamen $6s^2$ -Elektronenpaares zurückzuführen ist (Abb. 5.3.3.2).

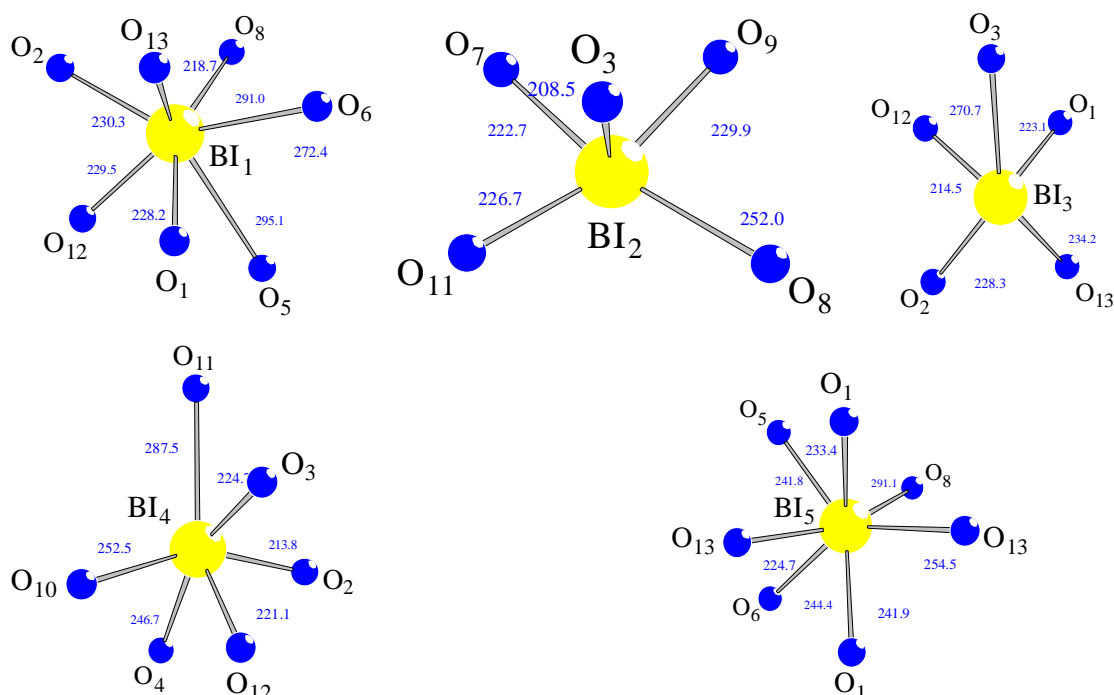


Abb. 5.3.3.2 Koordination der Bismutatome durch Sauerstoff (Abstände in pm)

Die Struktur ist in den Abbildungen 5.3.3.3 und 5.3.3.4 als Projektion längs [100] bzw. [010] und in Abbildung 5.3.3.5 als Stereozeichnung wiedergegeben. Die Bismutatome sind in

$^1_\infty[\text{Bi}_5\text{O}_{13}]$ -Bändern konzentriert, die entlang der b-Achse verlaufen und durch VO_4 -Tetraeder miteinander verbunden werden. Abbildung 5.3.3.6 zeigt einen Ausschnitt aus einem solchen Band in stereoskopischer Darstellung. Die Atomanordnung erscheint durch die unregelmäßige Bi-Koordination und die vielfältige Verknüpfung der Polyeder um die Bismutatome sehr unübersichtlich. Man erkennt jedoch, dass die Polyeder um Bi(1), Bi(3), Bi(4) und Bi(5) mehrfach miteinander kantenverknüpft sind. Kantenverknüpfung zu jeweils vier Polyedern haben Bi(1) (2x Bi(3), Bi(4), Bi(5)), Bi(3) (2x Bi(1), Bi(4), Bi(5)) und Bi(5) (2x Bi(3), 2x Bi(5)). Das Bi(4)-Polyeder ist mit zwei Polyedern kantenverknüpft (Bi(1), Bi(3)). Nur das Bi(2)-Polyeder ist lediglich über Ecken verknüpft, und zwar mit dem Bi(3)- und dem Bi(4)-Polyeder.

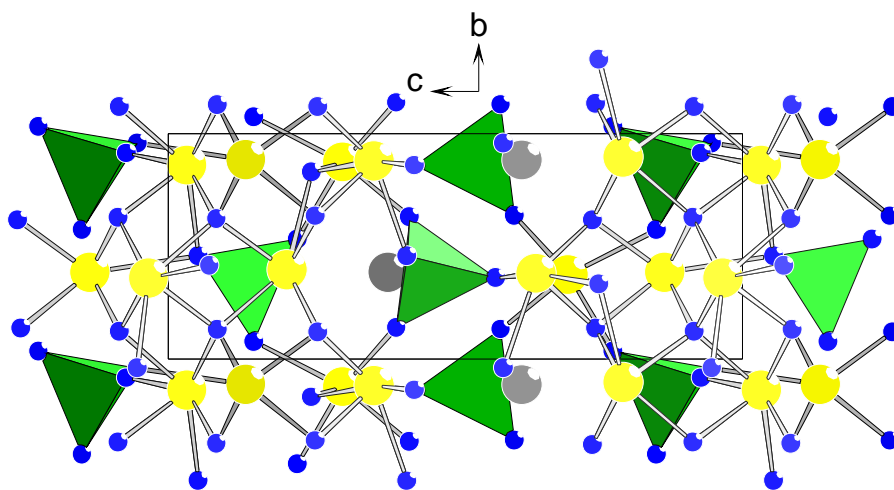


Abb. 5.3.3.3 Projektion der $\text{TlBi}_5\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ -Struktur längs [100]

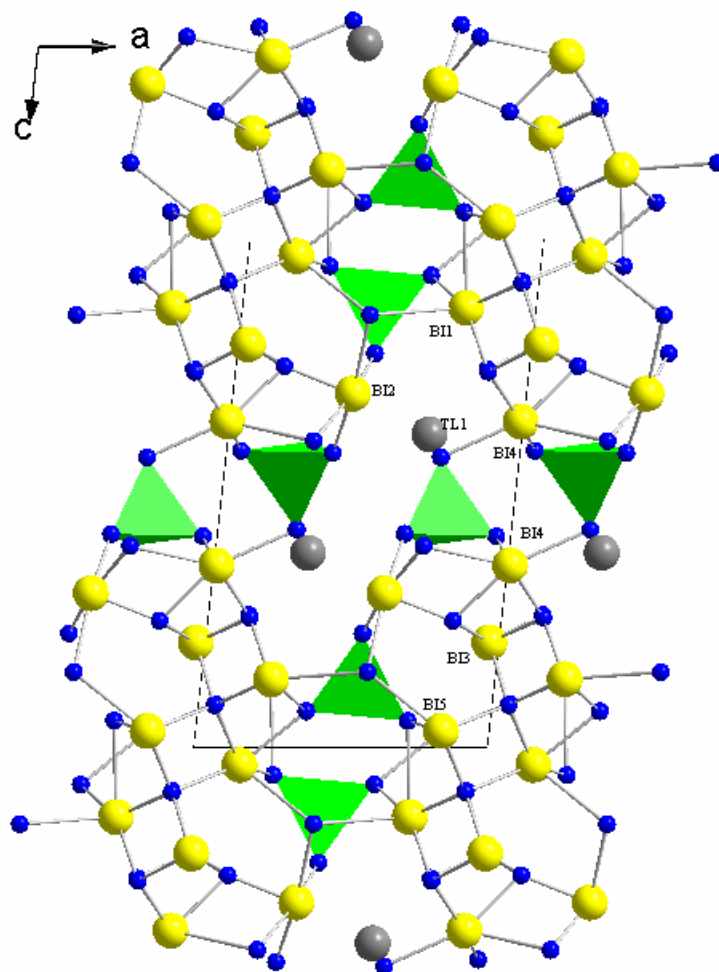


Abb. 5.3.3.4 Projektion der $\text{TlBi}_5\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ -Struktur längs [010]

Die Thalliumatome befinden sich, wie aus Abbildung 5.3.3.4 zu ersehen ist, in einem entlang [010] verlaufenden Kanal mit unregelmäßigem, langgestrecktem Querschnitt. Sie liegen jedoch nicht in dessen Mitte, sondern am Rand, und in der Projektion erscheint neben den Thalliumatomen und neben den in der Kanalwand befindlichen Bismutatomen viel freier Raum. Dieser dient offenbar der Aufnahme der stereoaktiven freien Elektronenpaare der Tl^+ - und der Bi^{3+} -Ionen. Entsprechendes gilt für den kleineren, von Bi(2), Bi(3), Bi(5) und einem VO_4 -Tetraeder gebildeten, leeren Kanal.

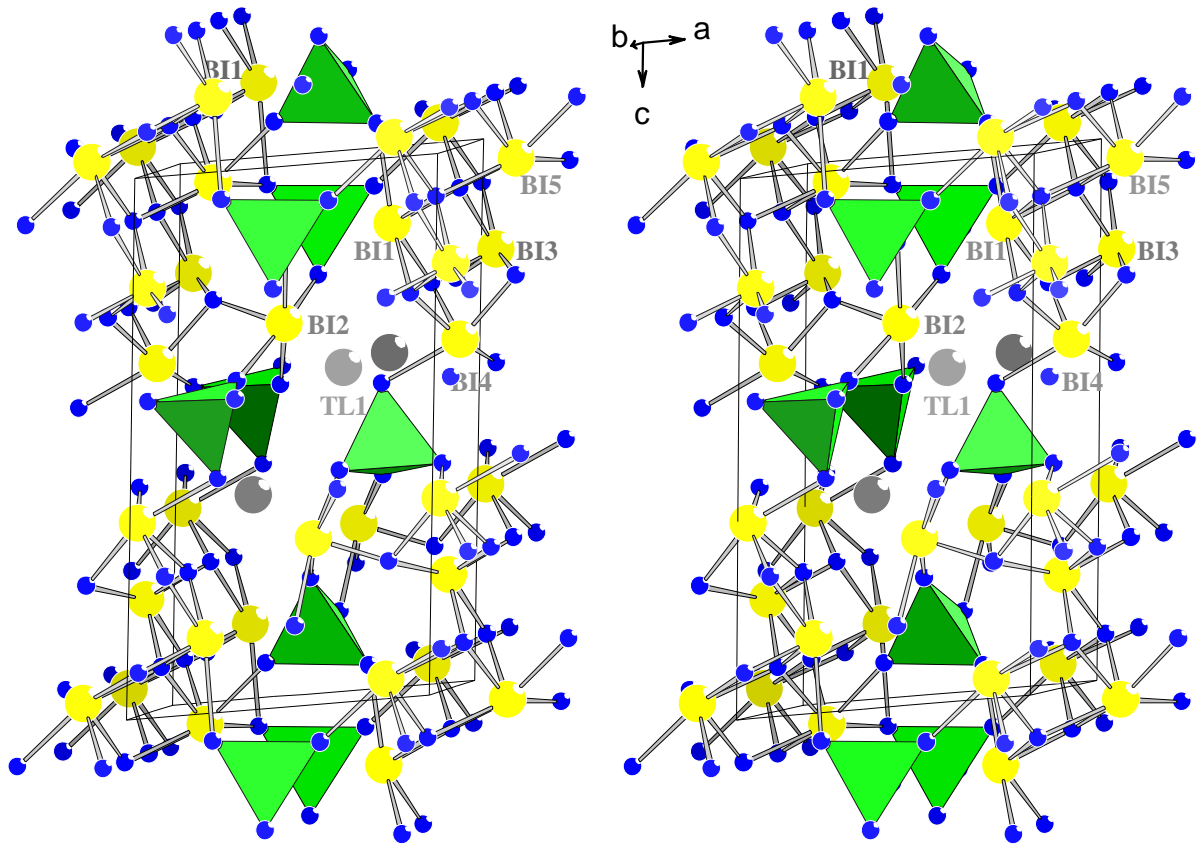


Abb. 5.3.3.5 Stereozzeichnung der $\text{TlBi}_5\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ -Struktur

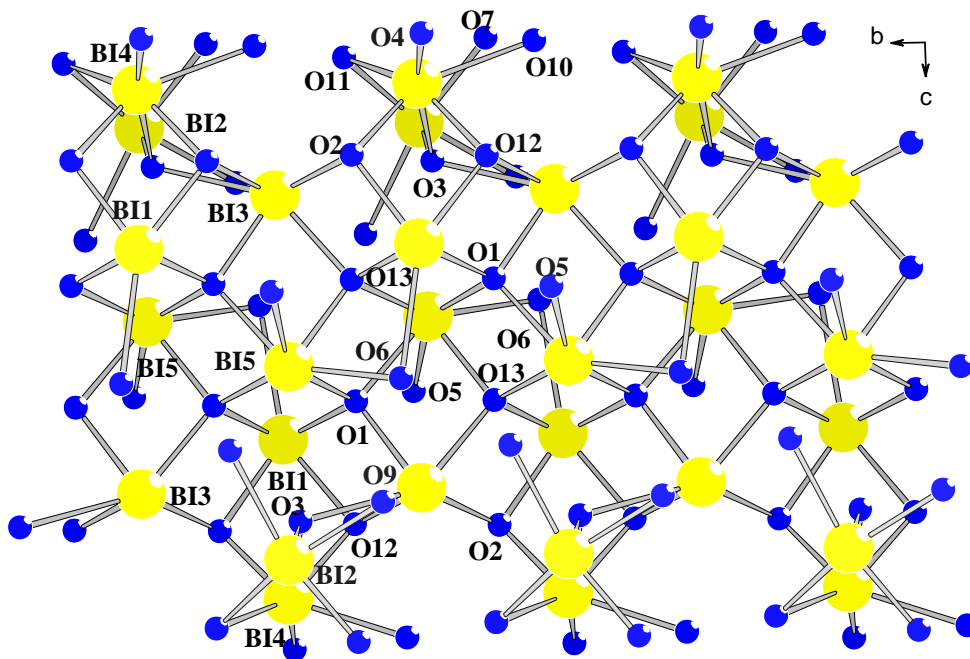
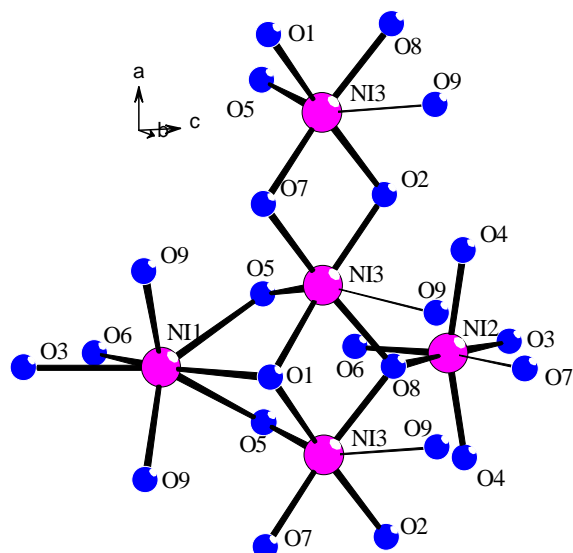


Abb. 5.3.3.6 In $[010]$ -Richtung verlaufendes $^1_\infty[\text{Bi}_5\text{O}_{13}]$ -Band

6 Zusammenfassung

Durch Oxidation abgeschreckter, heterogener Tl/Ni/P-, Tl/Ni/As-, Tl/Fe/P-, Tl/Fe/As- und Tl/Bi/V-Legierungen mit Sauerstoff wurden Einkristalle neuer, multinärer Phosphate, Arsenate und Vanadate dargestellt. Ihre Strukturen wurden mit Röntgen-Einkristallmethoden bestimmt. In der nachfolgenden Tabelle sind die strukturell aufgeklärten, neuen Verbindungen zusammengestellt.

Verbindung	Farbe	Kristallsyst. Raumgr.	a [pm] α	b [pm] β	c [pm] γ	Struktur
TlNi ₄ (PO ₄) ₃	blaßgelb	orthorhomb. Cmc2 ₁	644.1(9)	1641.0(0)	962.4(2)	neu
Tl ₄ Ni ₇ (PO ₄) ₆	gelbbraun	monoklin Cm	1071.1(1)	1427.5(2) 103.50(2)	668.8(2)	Na ₄ Ni ₇ (PO ₄) ₆
Tl ₂ Ni ₄ (P ₂ O ₇)(PO ₄) ₂	braun	monoklin C2/c	1038.9(2)	1388(2) 103.1(2)	1819.8(3)	K ₂ Ni ₄ (P ₂ O ₇)(PO ₄) ₂
TlNiPO ₄	grün	trigonal P31c	483.0(2)	483.0(15)	1995(1)	neu
Tl ₂ Ni ₂ Al(PO ₄) ₃	grün	monoklin P2 ₁ /a	940.4(4)	954.9(3) 107.49(2)	1273(1)	neu
TlNiAsO ₄	blaßgrün	trigonal R-3	499.84(1)		3033(1)	KNiAsO ₄
Tl ₃ Fe ₃ (AsO ₄) ₄	gelb	monoklin C2/c	818.05(1)	1806.7(5) 91.562(2)	1008.2(2)	neu
Tl ₇ Fe ₇ O ₂ (AsO ₄) ₈	rotbraun	triklin, P-1	938.7(4) 90.68(4)	1007.5(3) 95.02(5)	998.1(3) 117.26(4)	neu
Tl ^I ₇ Tl ^{III} Fe ₆ O ₂ (PO ₄) ₈	rotbraun	monoklin C2/c	1376.3(3)	1434.5(4) 112.46(2)	1751.8(5)	neu
Tl ₄ Fe ₃ Ni(PO ₄) ₅	gelb	tetragonal P-42 ₁ c	998.33(2)		940.5(2)	neu
Tl ₃ Bi ₂ (VO ₄) ₃	gelb	monoklin C2/c	1428.1(2)	1387.0(3) 112.46(2)	710.0(4)	K ₃ Bi ₂ (VO ₄) ₃
TlBi ₅ O ₅ (VO ₄) ₂	gelb	monoklin P2 ₁	824.14(9)	558.86(7) 96.36(9)	1436.1 (2)	neu



Die Kristallstruktur von $\text{TlNi}_4(\text{PO}_4)_3$ ist eng verwandt mit der von $\text{KNi}_4(\text{PO}_4)_3$. Sie enthält Nickelatome mit den Koordinationszahlen 5+1 und 7. Charakteristisches Bauelement ist eine Kette kantenverknüpfter, quadratischer NiO_5 -Pyramiden, die durch ein sechstes Sauerstoffatom zu verzerrten Oktaedern ergänzt werden.

Abb. 6.1 Verknüpfung der Ni-Polyeder in $\text{TlNi}_4(\text{PO}_4)_3$

$\text{Tl}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ bildet eine zu $\text{Na}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ isotype Kanalstruktur aus. Verzerrte NiO_6 -Oktaeder, die zum Teil kantenverknüpft sind, liegen in Schichten parallel (001), die durch PO_4 -Tetraeder miteinander verbunden sind.

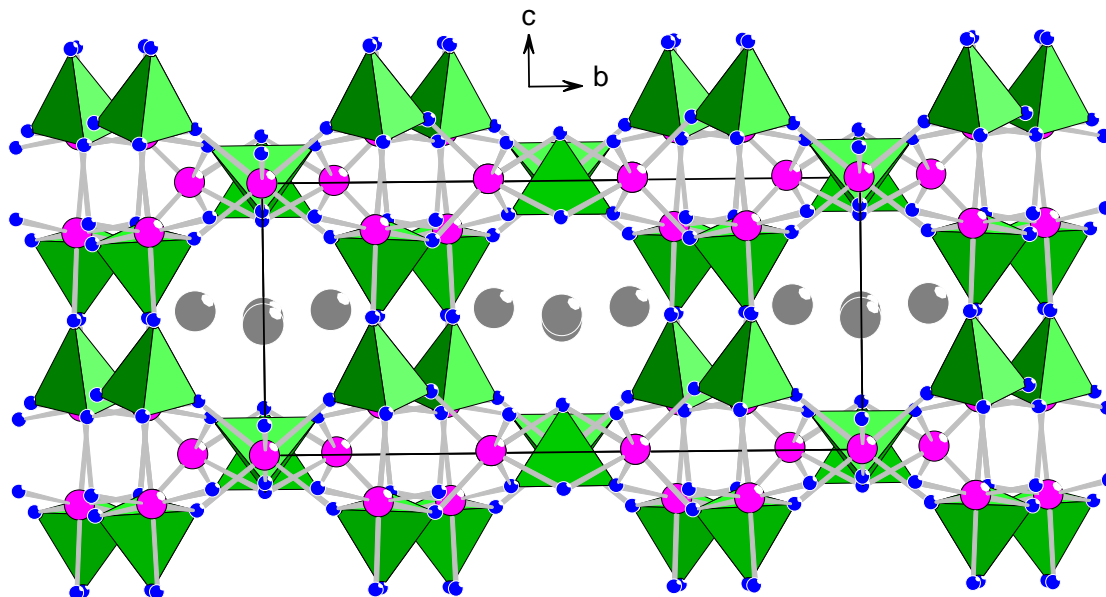
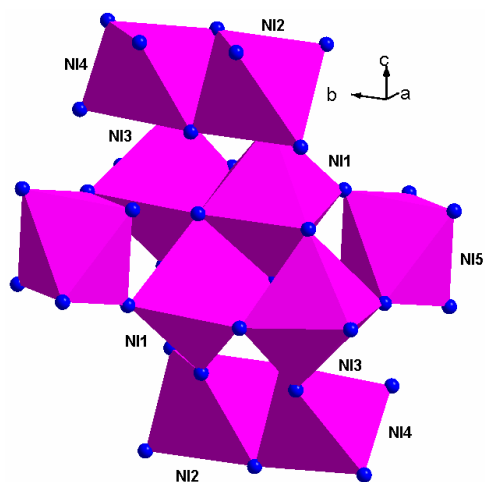


Abb. 6.2 Projektion der $\text{Tl}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ -Struktur längs [100] (grau: Tl, rot: Ni, blau: O)

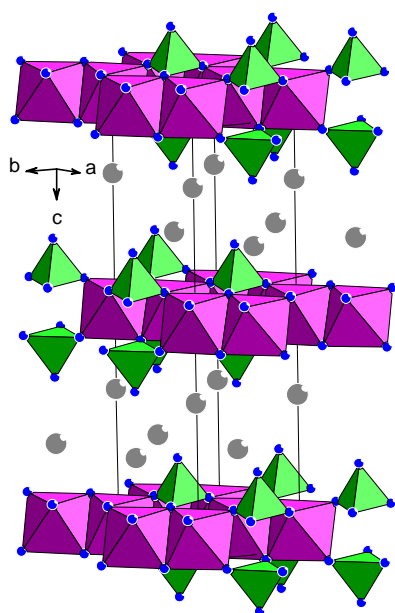
Die Abstände zwischen den Thalliumatomen in den Tunneln liegen weit unterhalb des van der Waals-Abstandes und deuten auf bindende $\text{Tl}^+ \text{-} \text{Tl}^+$ -Wechselwirkungen hin.

$\text{Tl}_2\text{Ni}_4(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ entsteht als Hauptprodukt bei der Oxidation von TlNi_2P -Legierungen und lässt sich als einzige der hier beschriebenen Verbindungen phasenrein darstellen. Die Synthese gelingt sowohl durch Oxidation einer TlNi_2P_2 -Legierung als auch nach der



keramischen Methode aus binären Oxiden und Phosphaten. Die Verbindung ist isotyp zu $\text{K}_2\text{Ni}_4(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$. Sie enthält verzerrte NiO_4 -Tetraeder und NiO_6 -Oktaeder. Die Oktaeder sind teilweise über Kanten zu Oktaederdoppeln und zu Clustern aus vier Oktaedern verbunden, teilweise über Ecken verknüpft.

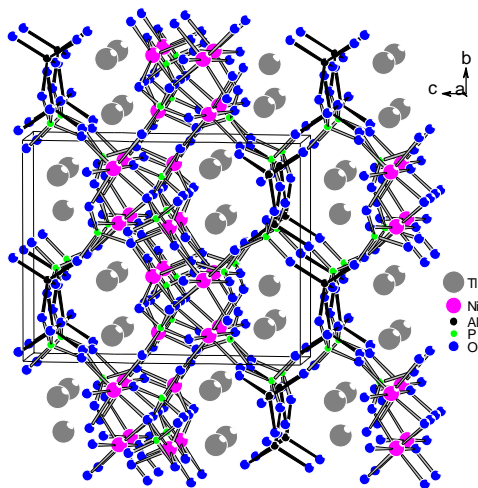
Abb. 6.3 Oktaederverknüpfung in der Struktur von $\text{Tl}_2\text{Ni}_4(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$



TlNiPO_4 und TlNiAsO_4 bilden eng verwandte, glimmerartige Strukturen aus. Schichten aus über Kanten zu Sechsringen verbundenen NiO_6 -Oktaedern werden sandwichartig von PO_4 -Tetraederschichten umgeben. Die so gebildeten Schichtpakete sind durch Thallium-Doppelschichten getrennt. Das Arsenat kristallisiert im Dreischicht-typ des NaNiAsO_4 , während das Phosphat einen neuen Zweischichttyp mit polarer c-Achse ausbildet.

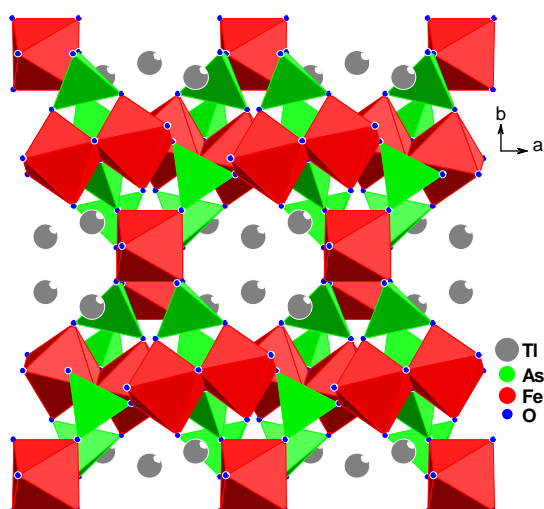
Abb. 6.4 Struktur von TlNiPO_4

Einkristalle von $\text{Tl}_2\text{Ni}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ bildeten sich bei der Oxidation von TlNiP -Legierungen durch Reaktion mit dem Korundschiffchen. Die Verbindung entsteht aber auch als Hauptprodukt bei der Umsetzung von Tl_2CO_3 , NiO , AlPO_4 und P_2O_5 . Sie enthält Nickelatome in oktaedrischer und trigonal-bipyramidaler Umgebung. Je zwei trigonale Bipyramiden sind über eine Kante zu einer Ni_2O_8 -Einheit verbunden. In der Struktur wechseln gewellte Schichten, die Ni/O -Polyeder und einen Teil der PO_4 -Tetraeder enthalten mit ebenfalls gewellten Schichten ab, die aus AlO_4 - und PO_4 -Tetraedern bestehen, so dass Al/O - und Ni/O -



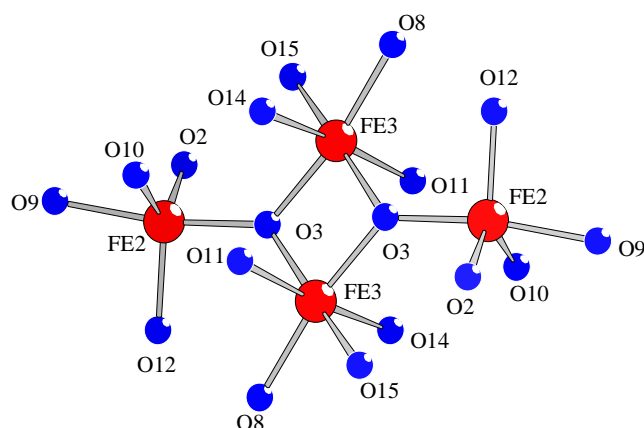
Polyeder voneinander separiert sind. Bei der Verknüpfung der beiden gewellten Schichten entstehen Kanäle, in denen sich die Thalliumatome befinden.

Abb. 6.5 Projektion der $\text{Tl}_2\text{Ni}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ -Struktur annähernd in $[100]$ -Richtung



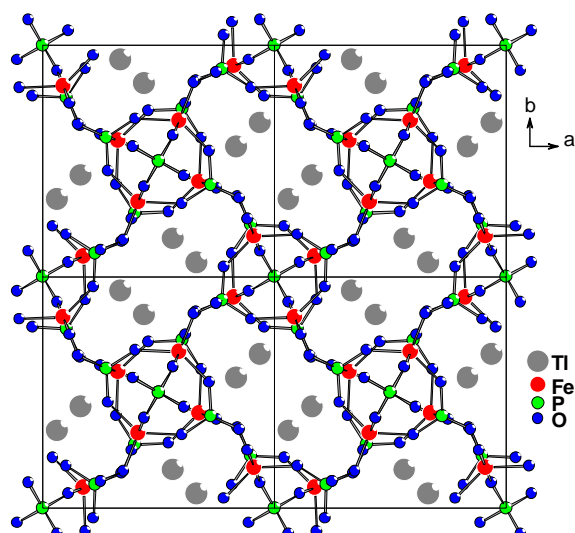
$\text{Tl}_3\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_4$ bildet eine neue Kanalstruktur mit FeO_6 -Oktaedern und Fe_2O_{10} -Oktaederdoppeln aus. Die Thalliumatome in den Kanälen sind von 7 bzw. 10 Sauerstoffatomen umgeben. Die unregelmäßig gebauten Polyeder um Tl sind über Flächen und Kanten miteinander verbunden

Abb. 6.6 Projektion der $\text{Tl}_3\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_4$ -Struktur entlang $[001]$



In den Strukturen von $\text{Tl}_7\text{Fe}_7\text{O}_2(\text{AsO}_4)_8$ und $\text{Tl}^{\text{III}}\text{Tl}^{\text{I}}_7\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{PO}_4)_8$ tritt als gemeinsames Bauelement eine Fe_4O_{18} -Baugruppe aus zwei FeO_6 -Oktaedern und zwei trigonalen FeO_5 -Bipyramiden auf. Daneben liegen jeweils noch isolierte trigonale FeO_5 -Bipyramiden und MO_6 -Oktaeder vor, wobei $\text{M} = \text{Fe}^{3+}$ im Arsenat und $\text{M} = \text{Tl}^{3+}$ im Phosphat ist.

Abb. 6.7 Fe_4O_{18} -Baugruppe in der Struktur von $\text{Tl}_7\text{Fe}_7\text{O}_2(\text{AsO}_4)_8$



Einkristalle von $\text{Tl}_4\text{Fe}_3\text{Ni}(\text{PO}_4)_5$ mit einer neuen Kanalstruktur entstanden bei der Oxidation einer TlNiFeP -Legierung. Fe- und Ni-Atome besetzen im Atomverhältnis 3:1 eine Punktlage und sind trigonal-bipyramidal von 5 Sauerstoffatomen umgeben.

Abb. 6.8 Projektion der $\text{Tl}_4\text{Fe}_3\text{Ni}(\text{PO}_4)_5$ -Struktur entlang [001]

Die Struktur enthält ein käfigartiges Bauelement aus vier tetraederförmig angeordneten Fe/Ni-Polyedern und vier, die Flächen dieses Tetraeders überkappenden PO_4 -Tetraedern. Diese Käfige sind in c -Richtung über PO_4 -Tetraeder zu Strängen mit der Zusammensetzung $\infty^1[(\text{Fe}/\text{Ni})_4\text{P}_5\text{O}_{16}\text{O}_{8/2}]$ verknüpft.

Einkristalle von $\text{Tl}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$ wurden durch Oxidation einer TlBiV -Legierung dargestellt. Die Verbindung kristallisiert im $\text{K}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$ -Typ. Charakteristisches Bauelement ist eine Bi_2O_{10} -Baugruppe.

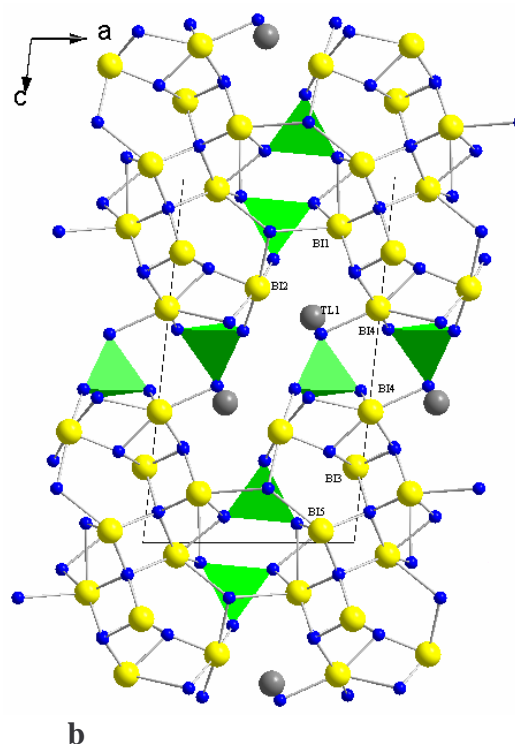
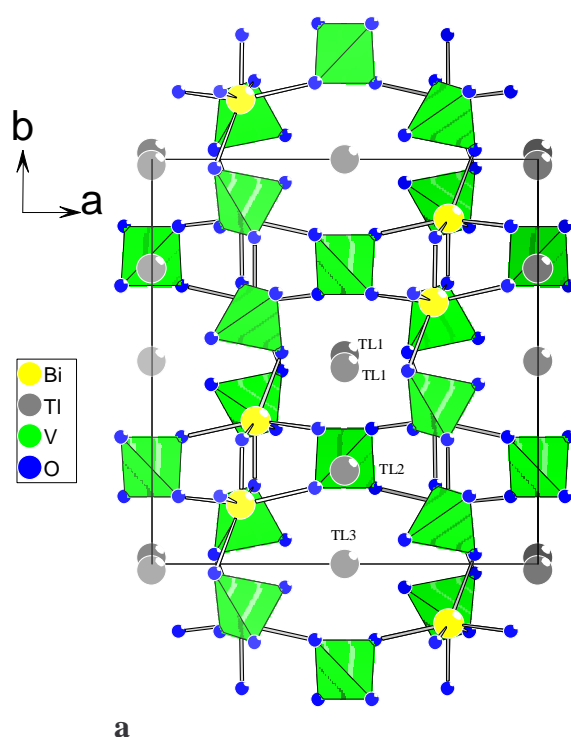


Abb. 6.9 Projektionen der Strukturen von a) $\text{Tl}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$ und b) $\text{TlBi}_5\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$

Die Struktur von $\text{TlBi}_5(\text{VO}_4)_2\text{O}_5$ ist nahezu zentrosymmetrisch. Nur drei Sauerstofflagen erzwingen die Beschreibung in der azentrischen Raumgruppe $P2_1$. Die Bismutatome sind in ${}^1_{\infty}[\text{Bi}_5\text{O}_{13}]$ -Bändern konzentriert, die entlang der b-Achse verlaufen und durch VO_4 -Tetraeder miteinander verbunden werden. Die Struktur weist leere, kanalartige Hohlräume auf, die der Aufnahme der freien Elektronenpaare von Bi^{3+} - und Tl^+ -Ionen dienen könnten.

7 Literaturverzeichnis

- [1] R. Hoppe, H. J. Röhrborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **327** (1964), 199.
- [2] R. Hoppe, *J. Solid State Chem.*, **65** (1986), 127.
- [3] R. Hoppe, H.-J. Röhrborn, *Naturwissenschaften*, **12** (1961), 453.
- [4] H.-D. Wasel-Nielen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **36** (1968), 359.
- [5] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, **108** (1957), 1175.
- [6] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Physik*, **B 64** (1986), 189.
- [7] W. Schauerte, H.-U. Schuster, N. Knauf, R. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **616** (1992), 186.
- [8] B. Cogel, H.-U. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619** (1993), 1765.
- [9] H.-U. Schuster, J. Wittrock, *J. Therm. Anal.*, **39** (1993), 1397.
- [10] H.-M. Schwunck, P. Moser und W. Jung, *Z. anorg. allg. Chem.*, **624** (1998), 1262.
- [11] H.-M. Schwunck, P. Moser und W. Jung, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1999**, 625, 407.
- [12] H.-M. Schwunck, P. Moser und W. Jung, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1999**, 625, 463.
- [13] H.-M. Schwunck, Dissertation, Köln (1998).
- [14] P. Moser, H.-M. Schwunck und W. Jung, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624** (1998), 1256.
- [15] P. Moser, W. Jung und H.-U. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623** (1997), 1781-1785.
- [16] P. Moser und W. Jung, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1998**, 624, 1251.
- [17] P. Moser und W. Jung, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626** (2000), 1421-1425.
- [18-19] P. Moser, Dissertation, Köln (1998).
- [20-21] H. Hartung, Dissertation, Köln (1999).
- [22] R. D Shannon, *Acta Cryst.*, **A32** (1976), 751.
- [23] J. Galy, J. Meunier, S. Andersson, A. Astrom, *J. Solid State Chem.* **13**, (1975), 142.
- [24] J. L. Fourquet, C. Jacobini, *Mater. Res. Bull.*, **8** (1973), 393.
- [25] F. Pertlik, *Acta. Crystallogr.*, **C42** (1986), 774.
- [26] P. Moser, Diplomarbeit, Köln (1995).
- [27] A. Czybulka, Ofensteuerprogramm OFENE, Universität zu Köln (1990), unveröffentlicht.
- [28] W. Schauerte, Dissertation, Köln (1992).
- [29] JCPDS-Kartei, X-Ray Powder Data File, Amer. Soc. F. Test. Mat., Philadelphia 3, Pa., 1990 und 1995.
- [30] K. Horms, Phillips-Universität Marburg, Fachbereich Chemie (1997).
- [31] R. Buschmann, Programm ABSREF, Universität zu Köln (1992).
- [32] X-Red 1.07, SROE&CIE GmbH, Darmstadt (1996).

- [33] X-STEP 2.11, STOE&CIE GmbH, Darmstadt (1996).
- [34] X-SHAPE 1.01, SROE&CIE GmbH, Darmstadt (1996), basierend auf dem Programm HABITUS, W. Herrendorf, Universität Giessen.
- [35] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Programm zur Kristallstrukturlösung, Universität Göttingen (1997).
- [36] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Kristallstrukturlösung, Universität Göttingen (1997).
- [37] VISUAL X^{pow} 3.01, STOE&CIE GmbH, Darmstadt (1996).
- [38] STOE&CIE GMBH, Win X-Pow 1.07, Darmstadt (2000).
- [39] ICSD Gmelin Institut, Retrieve 2.01, FIZ Karlsruhe 1997.
- [40] ICPDS-ICDD International Centre for Diffraction Data.
- [41] MICROCAL ORIGIN 3.5, MICROCAL SOFTWARE INC., One Rondhouse Plaza, Northampton, MA 01060, USA (1991-1994).
- [42] A. L. Spek, PLATON-97, Universität Utrecht (1997).
- [43] K. Brandenburg, M. Berndt, G. Bergerhoff, DIAMOND 1.1, Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen, Bonn (1995).
- [44] Fa. Stoe & Cie, X-Area, Programm zur Diffraktometersteuerung und Aufarbeitung von Intensitätsdaten, Darmstadt, 2000.
- [45] A. C. Larson, Crystallographic Computing, Ed. F. R. Ahmed, Munksgaard, Copenhagen, (1979), 291.
- [46-48] A. Panahandeh, W. Jung, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (zur Veröffentlichung angenommen).
- [49] C. Calvo, Faggiani, *Canadian Journal of Chemistry* **53** (1975) 1516-1520.
- [50] Natl. Bur. Stand. (U.S), Circ. 539, 7, (1957), 58.
- [51] J. B. Anderson, J. Moring und E. Kostiner, *J. Solid State Chem.* **60**, (1985) 358-365.
- [52] A. Daidouh, J. M. Martinez, C. Pico, M. L. Veiga, *J. Solid State Chem.* **1999**, 144, 169.
- [53] A. Daidouh, C. Pico, M. L. Veiga, *J. Solid State Ionics* **1999**, 124, 109.
- [54] E. N. Matvienko, O. V. Yakubovich, M. A. Simonov, N. V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1981, 259, 591.
- [55] J. B. Anderson, J. Moring, E. Kostiner, *J. Solid State Chem.* **1985**, 60, 358.
- [56] M. Ben Amara, M. Vlasse, R. Olazcuaga, G. le Flem, P. Hagenmuller, *Acta Cryst.* **1983**, C 39, 936.
- [57] J. Moring, E. Kostiner, *J. Solid State Chem.* **62**, (1986) 105-111.
- [58] R. Ben Smail, A Driss, T. Jouini, *Acta Cryst.*, **1999**, C 55, 284.

- [59] R. T. Sanderson, *Chemical Bonds and Bond Energy.*, Second Ed., Academic Press, New York, **1976**.
- [60] A. Verbaere, M. Dion, M. Tournoux, *J. Solid State Chem.* **1975**, 11, 184.
- [61] H. Sabrowsky, P. Mertens, F. O. Doenhoff, *Z. Naturforsch.*, **1985**, B 40, 122.
- [62] P. U. M. Sastry, A. Sequeira, *Phil. Mag.*, **1997**, B 75, 659.
- [63] K.-J. Range, G. Mahlberg, S. Obenland, *Z. Naturforsch.*, **1977**, B 32, 1354.
- [64] C. Janiak, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 5924.
- [65] K.K Palkina, S.I. Maksimova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1980**, 250, 1130.
- [66] M. Lujan, F. Kubel, H. Schmid, *Z. Naturforsch.*, **B49** (1994), 1256.
- [67] M. Andratschke, K.-J. Range, H. Haase, U. Klement, *Z. Naturforsch.*, **B47** (1992), 1249.
- [68] L. Elammari, B. Elouadi, *J. Chem. Phys.*, **88** (1991), 1969.
- [69] S. Jaulmes, G. Wallez, A. Elfakir, M. Quarton, *C. R. Acad. Sci. Paris t.*, 315 Serie II (1995), 123.
- [70] G. Wallez, S. Jaulmes, A. Elfakir, M. Quarton, *J. Solid State Chem.*, **114** (1995) 123.
- [71] M. Andratschke, K.-J. Range, C. Weigl, U. Schieal, F. Rau, *Z. Naturforsch.*, **B49** (1994), 1282.
- [72] P. Choleva, Dissertation, Universität Köln in Vorbereitung.
- [73] P. Choleva, Dissertation, Universität Köln in Vorbereitung.
- [74] G. Ludwig, B. Zimmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **457** (1979) 143-148.
- [75] A. M. Burkley, S. T. Bramwell, P. Day, *Z. Naturforsch.*, **B43** (1988), 1053.
- [76] K. G. Range, H. Meister, *Z. Naturforsch.*, **B39** (1984), 118-120.
- [77] P. Jones, K-J. Range, H. Meister, *Z. Naturforsch.*, **B42** (1987), 1365-1366
- [79] J. Barbier, C. Framptona, *Acta. Crystallogr.*, **B** (1983), 39.
- [80] A. Nakua und M. Greedan, *J. Solid State Chem.* **118**, (1995) 402-411.
- [81] A. Goiffon, J.-C. Jumas, M. Maurin, E. Philippot, *J. Solid State Chem.*, **61** (1986), 384.
- [82] G. Wallez, S. Jaulmes, A. Elfakir, M. Quarton, *J. Solid State Chem.*, **114** (1995) 123.
- [83] V. C. Brosset, , *Z. Anorg. Allg. Chem.* **235** (1937), 13.
- [84] E. M. Andrews-Allen, W. R. Robinsona *J. Solid State Chem.* **74**, (1988) 88-97.
- [85] A. Modaressi, A. Courtois, R. Gerardin, B. Malaman und C. Gleitzer, *Journal of Solid State Chemistey* **47**, (1983) 245-255.
- [86] S. F. Radaev, V. I. Simonova, *Kristallografiya* **37** (1992) 914-941.
- [87] K - F. Hesse, L. Cemic, *Z. Kristallogr.*, **209** (1994), 346-347.

- [88] M. Bouchdoug, A. Courtois, R. Gerardin, J. Steimetz und C. Gleitzer, *Journal of Solid State Chemistry* **42**, (1982) 149-157.
- [89] M. Jjjaali, B. Malaman und C. Gleitzer, *J. Solid State Chem.* **40**, (1981) 301-311.
- [90] A. Courtois, J. Steimetz, R. Gerardin und C. Gleitzer *J. Solid State Chem.* **53**, (1984) 1-12.
- [91] K - F. Hesse, L. Cemic, *Z. Kristallogr.*, **209** (1994), 660-661.
- [92] M. Chiadmi, J. Vicat, Tran Qui Duc, A. Boudjada, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* (1985), C41(6), 811-14.
- [93] J. Huang, A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **97** (1992) 228-232.
- [94] J. Boje und HK. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **618** (1992) 39-42.
- [95] M. F. Debrenuille-Gresse, F. Abraham, *J. Solid State Chem.* **71** (1987) 446-471.
- [96] J. Boje und HK. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619** (1993) 521-524.
- [97] J. Feldmann, HK. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* **51b**, 1037-1039 (1996).
- [98] J. Huang, A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **100** (1992) 170-178.
- [99] J. Huang, A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **104** (1993) 52-58.
- [100] J. Huang, Q. Gua, A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **110** (1994) 226-233.
- [101] J. Boje und HK. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619** (1993) 525-528.
- [102] P-L. Wang, Y. Liad, *Acta physica Sinica* **34** (1985) 235-240.
- [103] R. N. Vannier, G. Mairesse, G. Nowogrocki, F. Abraham, J. C. Boivin, *J. Solid State Ionics* **53** (1992) 713-722.
- [104] Natl. Bur. Stand. (U.S) Monogr. 25, 3, (1964) 14.
- [105] K. Hirota, G. Komatsu, M. Yamashita, H. Takemura, O. Yamaguchi, *Mater. Res. Bull.*, 27, (1992), 823.
- [106] A. Gualtieri, S. Immovilli, M. Prudenziati, *Powder Diffraction*, 12, (1997), 90.
- [107] B. Begemann, M. Jansen, *J. Less. Common Met.*, 156, (1989), 123.
- [108] O. Joubert, A. Jouanneaux, M. Gonne, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, 97, (1995), 119.

Danksagung

Ich möchte allen danken, die mir während dieser Arbeit geholfen haben.

Herrn Prof. Dr. W. Jung, P. D. Dr. M. Wickleder, Dr. Ingo Pantenburg und Frau I. Müller für die CAD4- und IPDS-Messungen.

Herrn H. Schumacher , Dr. D. Hinz und Dr. D. Göbbels für die Pulverdiffraktometer-Messungen.

Herrn Prof. Dr. W. Jung und H. Schumacher für die Röntgenfluoreszenzmessungen.

Herrn Prof. Dr. W. Jung und Dr. S. Bremm für die DTA/TG-Messungen.

Herrn Prof. Dr. W. Jung, P. D. Dr. M. Wickleder, Dr. M. Gießelbach, Dr. H. Fischer, Dr. P. Nockemann, Dr. P. Aman und Dr. J. Asoud für ihre Bereitschaft zu vielen fruchtbaren Diskussionen.

Herrn Dr. A. Czybulka, Dr. N. Böhme und H. Schumacher für stete Hilfsbereitschaft.

Allen denen, die an dieser Stelle nicht namentlich erwähnt werden, die aber zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich ebenfalls herzlich danken.

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; daß sie abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Herrn Prof. Dr. W. Jung betreut worden.

Ahmad Panahandeh

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile dieser Arbeit bereits publiziert:

Ahmad Panahandeh und Walter Jung

Die Oxidation heterogener Tl/Ni/P-Legierungen –
Synthese und Kristallstrukturen der Thallium-Nickel-Phosphate
 $\text{TlNi}_4(\text{PO}_4)_3$, $\text{Tl}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ und $\text{Tl}_2\text{Ni}_4(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$
Z. Anorg. Allg. Chem. **2003**, 629, 1651-1660

Ahmad Panahandeh und Walter Jung

Die Schichtstruktur von TlNiPO_4 und TlNiAsO_4 mit Zwischenschichten
aus Thallium(I) mit stereoaktivem Elektronenpaar
Z. anorg. Allg. Chem. (zur Veröffentlichung angenommen).

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Ahmad Panahandeh
 Geburtsdatum: 17. Februar 1954
 Geburtsort: Iran
 Familienstand: verheiratet
 Eltern: Nadjaf Panahandeh und Maryam Golroch Langroodi

Bildungsweg:

1961- 1968: Koroschgrundschule in Langrood (Iran)
 1968- 1974: Amirkabir-Gymnasium in Langrood (Iran)
 1974- 1975: Universität in Rascht (Iran)
 1975- 1997: Militärdienst in Tehran, Schiraz und Kurdistan (Iran)
 Nov. 1977 bis Okt. 1978 Universität (Iran)
 Oktober 1978 - 1979 Deutschkurs in der Hartnackschule Berlin
 1979- 1980: Studienkolleg in Mainz
 1980- 1981: Biochemie an der FreieUniversität Berlin studiert
 1981- 1989 Aushilfstätigkeiten in verschiedenen Firmen
 SS 1989 Beginn des Chemie-Studiums an der Universität zu Köln
 WS 1995 Diplom-Chemiker-Vorprüfung
 WS 1998 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
 Janu.1999- Okt.1999 Diplomarbeit, Anleitung: P.D. Dr. Kambiz Taraz
 2000- 2003 Dissertation, Anleitung: Prof. Dr. W. Jung

Meine akademischen Lehrer waren die Damen und Herren Professoren und Dozenten:

Adam, Bohaty, Budzikiewicz, Deiters, Ermer, Fehér, Grimme, Hahn, Halbritter, Hohlneicher, Ilgenfritz, Jung, Kahn, Klug, Kruck, Meuser, Mewis, Naumann, Neuwirth, Schuster, Swodenk, Taraz, Tieke, Trafara, Vogel, Wasgestian und Woermann.