# Beiträge zur Kristallchemie und zum thermischen Verhalten von wasserfreien Phosphaten, XXXVII [1].

### Synthese, Kristallstruktur und kernresonanzspektroskopische Untersuchung von $In_2 Ti_6(PO_4)_6[Si_2O(PO_4)_6]$ – Eine Hybride aus den NASICON und $M_4[Si_2O(PO_4)_6]$ Strukturtypen

Contributions on Crystal Chemistry and Thermal Behaviour of Anhydrous Phospates, XXXVII [1]. Synthesis, Crystal Structure and Nuclear Magnetic Resonance Investigation of  $In_2 Ti_6(PO_4)_6$ -[Si<sub>2</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>] – A Hybride Built from Layers with NASICON and  $M_4[Si_2O(PO_4)_6]$  Structures

M. Schöneborn<sup>a</sup> [2], W. Hoffbauer<sup>a</sup>, J. Schmedt auf der Günne<sup>b</sup> und R. Glaum<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn,

Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn, Deutschland

<sup>b</sup> Department Chemie und Biochemie, Ludwig-Maximilians-Universität München,

Butenandtstraße 5-13 (Haus D), D-81377 München, Deutschland

Sonderdruckanforderungen an R. Glaum. E-mail: rglaum@uni-bonn.de

Z. Naturforsch. 61b, 741-748 (2006); eingegangen am 15. Februar 2006

Professor Wolfgang Jeitschko zum 70. Geburtstag gewidmet

In<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[Si<sub>2</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>] has been obtained by heating (1100 °C) stoichiometric amounts of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, and TiO<sub>2</sub> in air. Colourless crystals of the phosphate-silicophosphate suitable for a single crystal structure investigation have been grown by chemical vapour transport (1000 °C  $\rightarrow$  900 °C, mixture of 70 mg PtCl<sub>2</sub> and 3.5 mg TiP as transport agent). In<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[Si<sub>2</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>] adopts its own structure type ( $R\overline{3}$  (No. 148), Z = 3, a = 8.4380(10) Å, c = 44.295(1) Å, 1809 independent reflections, 109 variables, R1 = 0.044, wR2 = 0.112).

The crystal structure represents a hybride built up from alternating layers ( $\perp$  to the *c*-axis) of the NASICON structure-type and those showing the structure of silicophosphates  $M_4[Si_2O(PO_4)_6]$ . Isolated heteropolyanions  $[Si_2O(PO_4)_6]^{12-}$  and double-octahedra  $[In^{III}Ti^{IV}O_9]$  occur as coordination polyhedra besides isolated octahedra  $[Ti^{IV}O_6]$  and tetrahedral phosphate groups. The results of <sup>29</sup>Si and <sup>31</sup>P-MAS-NMR studies are in agreement with one crystallographically independent site for silicon and two sites for phosphorus. The phosphorus resonances can be related to the two sites by 2-dimensional cross-polarisation experiments, by the anisotropies of their chemical shifts, and by the observed line widths. All criteria lead to the same assignment. Substitution of  $In^{3+}$  by several trivalent transition metal ions leads to phosphate-silicophosphates  $M_2Ti_6(PO_4)_6[Si_2O(PO_4)_6]$  ( $M = Ti^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ).

## Key words: Silicophosphate, NASICON, Crystal Structure, Chemical Vapour Transport, MAS-NMR

#### Einleitung

Quaternäre Silicophosphate sind in der Literatur mit Kationen in den Oxidationsstufen +1 bis +5 bekannt (vgl. Tab. 1). In jedem Fall sind in diesen Verbindungen die Kationen nur durch Sauerstoffatome der Phosphatgruppen koordiniert. Hierin liegt der Unterschied zu den Silicat-phosphaten  $M_5(PO_4)_2(SiO_4)$ (M = Ca [3], Cd [4]), in welchen Calcium und Cadmium an Silicat- und Phosphatgruppen gebunden sind. Innerhalb der Silicophosphate werden sehr unterschiedliche Strukturmotive für die anionische Teilstruktur beobachtet (vgl. Tab. 1). Besondere Stabilität besitzen offenbar Heteropolyanionen  $[Si_2O(PO_4)_6]^{12-}$ , die mit drei- und vierwertigen Gegenkationen auftreten und in kondensierter Form auch in RhP<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub> [5] beobachtet werden. Die Strukturen der Silicophosphate  $M^{III}_4[Si_2O(PO_4)_6]$ ,  $M^{IV}_3[Si_2O(PO_4)_6]$ , RhP<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub> (alternativ formuliert als  $Rh^{III}[Si_2O(PO_4)_{6/2}]$ ) und  $M^{III}P_3SiO_{11}$  (alternativ formuliert als  $M^{III}_2[Si_2O(P_2O_7)_{6/2}]$ ) lassen sich

0932–0776 / 06 / 0600–0741 \$ 06.00 © 2006 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Zusammensetzung Anionische Teilstruktur		Metall	
$M^{I}_{2}[Si(P_{4}O_{13})]$	Schichten [Si(P <sub>4</sub> O <sub>13</sub> )] <sup>2-</sup> mit Oktaedern [Si <sup>IV</sup> O <sub>6</sub> ]	Rb [12]	
	und Tetraphosphatanionen		
$M^{\rm II}_5({\rm PO}_4)_2({\rm SiO}_4)$	isolierte Silicat- und Phosphatanionen	Ca [3], Cd [4]	
$M^{\rm II}_{2}[{\rm Si}({\rm P}_{2}{\rm O}_{7})_{2}]$	Bänder $[Si(P_2O_7)_2]^{4-}$ mit Tetraedern $[Si^{IV}O_4]$	Mn [16], Fe [15], Co [14],	
	und Diphosphatanionen	Ni [15], Cu [15], Cd [13]	
$M^{\rm III}_4 P_6 Si_2 O_{25}$	isolierte Heteropolyanionen [Si <sub>2</sub> O(PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>12-</sup>	Ti [6], V [10, 11], Mo [17], In [5]	
"M <sup>III</sup> 3P5SiO19"a	isolierte Heteropolyanionen [Si <sub>2</sub> O(PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>12-</sup>	V [7], Fe [9], Mo [8]	
M <sup>III</sup> P <sub>3</sub> SiO <sub>11</sub>	3-dimensionale $[Si_2O(P_2O_7)_{6/2}]^{6-}$ Netzwerke, in welchen	Ti [6], V [18], Mo [19],	
	Disilicatgruppen über sechs Diphosphatgruppen verknüpft sind	Ru [20], Fe [21], In [22]	
$M^{\rm III} P_3 Si_2 O_{13}$	3-dimensionale Anionen $[Si_2O(PO_4)_{6/2}]^{3-}$ , in welchen	Rh [5]	
	Disilicatgruppen über sechs Monophosphatgruppen verknüpft sind		
$(M^{IV}O)[Si(PO_4)_2]$	Stränge $[Si(PO_4)_{4/2}]^{2-}$	V [23]	
$M^{\rm IV}_3[{\rm Si}_2{\rm O}({\rm PO}_4)_6]$	isolierte Heteropolyanionen $[Si_2O(PO_4)_6]^{12-}$	Si [24], Ge [25], Ir [26]	
$(M^{V}O)_{2}[Si_{4}O_{5}(PO_{4})_{4}]$	Bänder aus Hexasilicatringen, über Phosphatgruppen	Mo [27]	
	3-dimensional verknüpft		

Tab. 1. Zusammenstellung der bislang strukturell charakterisierten Silicophosphate und Phosphat-Silicate von Übergangsmetallen und Hauptgruppenelementen.

<sup>a</sup> Die Zusammensetzung " $M^{III}_{3}$ P<sub>5</sub>SiO<sub>1</sub>9" ist das Ergebnis fehlerhafter Strukturverfeinerungen. Eigene Verfeinerungen der Kristallstrukturen, die auch in Einklang mit kristallchemischen Überlegungen stehen, belegen die Zusammensetzung  $M^{II}_{4}$ P<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>25</sub> [6, 10].



Abb. 1. Verschiedene Strukturen von Silicophosphaten, wie auch der NASICON-Strukturtyp lassen sich vereinheitlichend als dichteste Packung von Phosphationen auffassen. Kationen und  $(Si_2O)$ -Gruppen besetzen Oktaederlücken. a)  $M_2[Si_2O(P_2O_7)_{6/2}]$  (M = V [18], Mo [19], Ru [20]), b)  $M_3[Si_2O(PO_4)_6]$  (M = Si [24], Ge [25], Ir [26]), c) NASICON-Typ  $MM'(PO_4)_3$  ( $MM' = Nb^{4+}Nb^{5+}$  [28], Ti<sup>4+</sup>Nb<sup>5+</sup> [30]), d)  $M[Si_2O(PO_4)_{6/2}]$  (M = Rh [5]), e)  $M_4[Si_2O(PO_4)_6]$  (M = Ti [6], Mo [17]).

auf dichteste Packungen von Phosphatgruppen zurückführen. In diesen sind Oktaederlücken (umgeben von sechs Phosphatgruppen) mit Kationen  $M^{\text{III}}$ ,  $M^{\text{IV}}$  oder [Si<sub>2</sub>O]-Einheiten gefüllt. Die in dieser

Art der Strukturbeschreibung (Abb. 1) gut erkennbare hohe Pseudosymmetrie dieser Silicophosphate begünstigt Viellingsbildung beim Kristallwachstum. So werden zum Beispiel für Ti<sup>III</sup><sub>4</sub>[Si<sub>2</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>] ausschließlich Kristalle erhalten, die eine Kombination von Schwalbenschwanz- und Dauphiné-Verzwilligung aufweisen [6]. Offensichtlich sind nicht erkannte Verzwilligungen auch verantwortlich für die fehlerhaften Strukturverfeinerungen der Silicophosphate " $M^{III}_{3}P_{5}SiO_{19}$ " (M = V [7], Mo [8], Fe [9]), welche korrekt mit der Zusammensetzung  $M^{III}_{4}P_{6}Si_{2}O_{25}$  zu beschreiben sind [10, 11].

Aus Abb. 1 ist weiterhin zu erkennen, daß sich die isotypen Strukturen von Nb<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [28], TiNb(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [29], Ta<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>) [30] sowie jene der wasserfreien Sulfate  $M^{III}_2(SO_4)_3$  (z. B.:  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [31], In<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [32]) in die Struktursystematik der Silicophosphate einfügen. In hexagonaldichtesten Packungen von Phosphat- oder Sulfatgruppen (Stapelfolge: a<sub>1</sub>b<sub>1</sub>a<sub>2</sub>b<sub>2</sub>a<sub>3</sub>b<sub>3</sub>a<sub>4</sub>b<sub>4</sub>a<sub>1</sub>b<sub>1</sub>...) befinden sich Kationen in 2/3 der Oktaederlücken. Das so aufgebaute Netzwerk aus Tetraedern [XO<sub>4</sub>] und Oktaedern [ $MO_6$ ] entspricht jenem der NASICON-Strukturfamilie [33]. In typischen Natriumionenleitern, wie z. B. Na<sub>1+x</sub>Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3-x</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> [34], werden allerdings noch weitere Lücken durch Na<sup>+</sup>-Ionen besetzt.

Wegen der engen Verwandtschaft von NASICONund Silicophosphat-Strukturtypen erschienen uns Versuche zur Synthese von Verbindungen interessant, die Merkmale beider Strukturfamilien aufweisen. Das hier erstmals beschriebene Indium(III)-titan(IV)-phosphatsilicophosphat zeigt diese Bauprinzipien. Die NMRspektroskopische Untersuchung dieser kristallinen Modellsubstanz anhand der Kerne <sup>29</sup>Si und <sup>31</sup>P ist gerade in Hinblick auf Silicophosphatgläser reizvoll und liefert zudem eine unabhängige Bestätigung der Kristallstruktur, wie sie aus Röntgenbeugungsexperimenten abgeleitet werden konnte.

#### **Experimenteller** Teil

Synthese. Die Ausgangsverbindungen TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [35] und SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [36], sowie V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [37] wurden nach Literaturangaben synthetisiert. Die weiteren Edukte waren mindestens von p. A. Qualität und wurden vor deren Verwendung mittels Guinier-Aufnahmen auf Reinheit überprüft. Pulver der Phosphat-Silicophosphate  $M_2$ Ti<sub>6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[Si<sub>2</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>] (M = In, Cr, Fe) wurden durch Glühen stöchiometrischer Gemenge (Gl. (1)) von  $M_2$ O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (1100 °C, Pressling, 2 Wochen) an Luft im Platintiegel

М	Farbe	<i>a</i> [Å] <sup>a</sup>	<i>c</i> [Å]
Ti	schwarz-violett	8,446(2)	44,21(2)
V	olivgrün	8,355(2)	44,34(1)
Cr	bräunlich	8,375(1)	44,056(9)
Fe	sehr blass grünlich	8,405(1)	44,156(8)
In	farblos	8,439(1)	44,295(8)

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> Gitterparameter aus image plate – Guinier-Aufnahmen (Kamera FR-552, Fa. Nonius, Folie BAS-IP MS 2325, Fa. Fuji, Cu-K $\alpha$ 1-Strahlung, Quarz-Monochromator, Tiefquarz als interner Standard, Programm SOS [43] zur Auswertung).

in mikrokristalliner Form erhalten. Dabei war selbst nach mehrmaligem Verreiben, Pressen und Tempern der Reaktionsgemenge nichtumgesetztes TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in geringen Mengen (*ca.* 5%) nachweisbar. Die oxidationsempfindlichen Phosphat-Silicophosphate mit dreiwertigem Titan oder Vanadium wurden in ähnlicher Weise dargestellt (Gl. (2) und (3)). Allerdings wurden die Presslinge in diesen Fällen in verschlossenen, evakuierten Kieselglasampullen (V ~ 15 cm<sup>3</sup>) unter Zusatz von 100 mg Iod als Mineralisator getempert. Die Farben der erhaltenen mikrokristallinen Pulver sind in Tab. 2 zusammengestellt.

$$\frac{1/2 \operatorname{Ti}_{s} + 4 \operatorname{TiP}_{2} O_{7,s} + 7/2 \operatorname{TiO}_{2,s} + 2 \operatorname{SiP}_{2} O_{7,s} \rightarrow}{\operatorname{Ti}^{III}_{2} \operatorname{Ti}^{IV}_{6} (PO_{4})_{6} [\operatorname{Si}_{2} O(PO_{4})_{6}]_{s}}$$
(2)

$$V_{2}O_{3,s} + 4 \Pi P_{2}O_{7,s} + 2 \Pi O_{2,s} + 2 S \Pi P_{2}O_{7,s} \rightarrow V_{2}Ti_{6}(PO_{4})_{6}[Si_{2}O(PO_{4})_{6}]_{s}$$
(3)

Die Kristallisation von In<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[Si<sub>2</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>]<sub>s</sub> erfolgte durch chemischen Transport [38, 39] im Temperaturgefälle 1000  $\rightarrow$  900 °C unter Zusatz von 70 mg PtCl<sub>2</sub> und 3,5 mg TiP in Kieselglasampullen (l = 11 cm, d = 1,4 cm, V = 15 cm<sup>3</sup>). Als Ausgangsmaterial wurde dazu vorreagiertes Phosphat-Silicophosphat eingesetzt. Es wurden farblose Kristalle von In<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[Si<sub>2</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>] erhalten mit Kantenlängen bis zu 0,25 mm. Die Transportrate betrug TR  $\sim$  1 mg/d. Versuche zur Steigerung der sehr kleinen Transportrate durch Verwendung größerer Phosphidzusätze blieben ebenso erfolglos, wie der Zusatz von NH<sub>4</sub>Cl/PtCl<sub>2</sub>. In einer Reihe von Experimenten zur Kristallisation von Ti<sup>III</sup><sub>2</sub>Ti<sup>IV</sup><sub>6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[Si<sub>2</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>] wurde die Bildung rot-violetter Kristalle von Ti<sup>III</sup><sub>4</sub>[Si<sub>2</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>] [6] als Nebenprodukt beobachtet.

Zur Identifizierung und Überprüfung aller Proben auf Reinheit wurden Guinier-Aufnahmen nach der *image plate* Technik herangezogen. Details zur Methode wurden bereits an anderer Stelle beschrieben [40-42]. Die Gitterkonstanten der Phosphat-Silicophosphate (Tab. 2) wurden eben-



Abb. 2. <sup>31</sup>P-MAS-NMR-Spektrum von  $In_2Ti_6(PO_4)_6$ [Si<sub>2</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>]. Die Rotationsfrequenz beträgt 1950 Hz, die isotropen Resonanzen wurden mit einem Sternchen markiert.



Abb. 3. Rotorsynchronisiertes <sup>29</sup>Si{<sup>31</sup>P}-CP-MAS-Korrelationsspektrum. Die 1D-Spektren oben und rechts (durchgezogene Linien) sind Summenprojektionen, das 1D-Spektrum (rechts, gestrichelte Linie) ist ein vergleichbares <sup>31</sup>P-MAS-NMR-Spektrum bei direkter Anregung.

falls aus Guinier-Aufnahmen bestimmt (Cu-K<sub> $\alpha$ 1</sub>-Strahlung, Quarz-Monochromator,  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> als interner Standard, Anpassung der Gitterkonstanten an die beobachteten Beugungswinkel nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate mit dem Programm SOS [43]).

Anhand von *EDX-Analysen* mit einer Mikrosonde (Rastertunnelmikroskop, DMS 940, Zeiss) wurden die Zusammensetzungen der Proben überprüft. Für  $In_2Ti_6(PO_4)_6[Si_2O(PO_4)_6]$  ergab sich ein Gehalt an Schweratomen von 8,7 at% Indium, 24,2 at% Titan, 10,7 at% Silicium und 56,4 at% Phosphor in guter Übereinstimmung mit den erwarteten Werten. Zusätzliche Elemente wurden nicht gefunden.

*Festkörper-NMR*. In Übereinstimmung mit den Kristallstrukturdaten von In<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[Si<sub>2</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>] zeigen die Ergebnisse der <sup>31</sup>*P-MAS-NMR-Messung* (Varian Infinity Plus;

Tab. 3. Kristallographische Daten, sowie Angaben zur	Da-
tensammlung, Strukturbestimmung und Verfeinerung	von
$In_2 Ti_6 (PO_4)_6 [Si_2 O(PO_4)_6].$	

I. Kristallographische	Daten:	
Summenformel		In2Ti6Si2P12O49
Kristallsystem		rhomboedrisch
Raumgruppe		R3 (Nr. 148)
Gitterparameter		a = 8,4388(10)  Å
(aus Guinieraufnahme	n)	c = 44.295(8) Å
Zellvolumen	,	2731.8(8) Å <sup>3</sup>
Z: II		$3:3.20 \text{ mm}^{-1}$
D.		$3 11 \text{ g/cm}^3$
Farbe		farblos, transparent
Kristallform und Größ	Be	Tafel (0.0.1)
		$0.50 \times 0.40 \times 0.15 \text{ mm}^3$
Molgewicht		1728.86 g/mol
F(000)		2490
II. Datensammlung:		
$\kappa$ -CCD (Fa. Nonius)		222(2)
Temperatur [K]		293(2)
Wellenlänge (Mo- $K_{\alpha}$ )		0,71073 A
Winkelbereich		$3,33 \le \theta \le 30,05$
Absorptionskorrektur		Multi-Scans [48]
Anzahl der Reflexe		
gemessen		26955
unabhängig		1809, 1663 > $4\sigma(F_0)$
$h_{\min}/h_{\max}$		-11/11
$k_{\min}/k_{\max}$		-11/11
$l_{\rm min}/l_{\rm max}$		-62/62
III. Strukturbestimmur	ıg und Verfeinerur	ıg:
Programme		SHELXS-86 [49]
8		SHELXL-97 [50],
		WinGX [51]
Variable		109
R-Werte	R <sub>int</sub>	0,1199
	$R_1^{a}$	0,044 [für $F_{\rm o} > 4\sigma(F_{\rm o})$ ];
		0,051 (für alle Refl.)
	$wR_2^{b}$	0,116
Wichtungsschema		a = 0,0648, b = 24,3558
<sup>a</sup> $R_1 = \sum   F_0  -  F_c  _2$	$\sum  F_0 , F^2 > 2\sigma$	$(F^2)$ ; <sup>b</sup> Wichtungsschema

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|, F^2 > 2\sigma(F^2);$  <sup>b</sup> Wichtungsschema w =  $1/[\sigma^2(F_0^2) + (aP)^2 + bP], P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3.$ 

9,4 Tesla Magnet; 4,0 mm MAS-Trippelresonanzprobenkopf T3, Rotationsfrequenz: 1,95–20 kHz, Relaxationszeit T<sub>1</sub>  $\approx$  20 s; vgl. Abb. 2) das Vorliegen von zwei Phosphorlagen. Die chemischen Verschiebungsparameter wurden durch Anpassung mit numerisch berechneten Spektren (Programm SIMPSON [44], Minuit-Routinen in SIMP-SON [45]) ermittelt. Die chemischen Verschiebungsparameter von In<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[Si<sub>2</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>] wurden zu  $\delta_{\rm iso} =$  -27,2 ppm,  $\delta_{\rm aniso} =$  53 ppm,  $\eta = 0,87$  (für Phosphoratom P2 (vgl. Tab. 4), Linienbreite 450 Hz) und  $\delta_{\rm iso} =$  -35,2 ppm,  $\delta_{\rm aniso} =$  38 ppm,  $\eta = 0,70$  (für Phosphoratom P1, Linienbreite 190 Hz) bestimmt. Die chemischen Verschiebungswerte sind relativ zur <sup>31</sup>P-Resonanz von 85% iger Phosphorsäure angegeben.

Tab. 4. Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter für  $In_2Ti_6(PO_4)_6[Si_2O(PO_4)_6]$ . Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	у	z	$U_{\rm eq}  [{\rm \AA}^2]^{\rm a}$
In	2/3	1/3	0,16052(1)	0,0110(2)
Ti1	2/3	1/3	0,08964(3)	0,0042(2)
Ti2	1/3	2/3	0,01031(3)	0,0071(3)
Ti3	0	0	0,06978(3)	0,0084(3)
Si	1/3	2/3	0,13081(5)	0,0100(4)
P1	0,3809(2)	0,0460(2)	0,04058(3)	0,0088(3)
P2	0,0010(2)	0,7069(2)	0,12248(3)	0,0093(3)
01	0,4854(6)	0,6109(6)	0,0345(1)	0,0175(9)
O2	0,1850(5)	0,0004(6)	0,0461(1)	0,0152(9)
O3	0,1836(6)	0,7248(6)	0,9847(1)	0,0179(9)
O4	0,1508(6)	0,6528(7)	0,1175(1)	0,0190(9)
O5	0,6368(6)	0,5062(6)	0,0697(1)	0,0169(8)
O6	0,8195(5)	0,5234(5)	0,1235(1)	0,0125(8)
07	0,4717(6)	0,0987(7)	0,1811(1)	0,0178(8)
08	1/3	2/3	1/6	0,020(2)
09	0,0018(6)	0,8146(6)	0,0958(1)	0,0181(9)

<sup>a</sup>  $U_{\text{eq}} = (1/3) \sum_{i} \sum_{j} U_{ij} a_i^* a_j^* \boldsymbol{a}_i \cdot \boldsymbol{a}_j.$ 

Tab. 5.  $In_2Ti_6(PO_4)_6[Si_2O(PO_4)_6]$ . Interatomare Abstände [Å] in den Koordinationspolyedern  $[In^{III}Ti^{IV}O_9]$ ,  $[Ti^{IV}O_6]$ ,  $[Si_2O_7]$  und  $[PO_4]$ . Standardabweichungen in Klammern.

[In <sup>III</sup> Ti <sup>IV</sup>	09]				
In-O7	(3×)	2,049(4)	In-O7	(×3)	2,202(4)
Ti1-05	(3×)	1,827(4)	Ti1-06	(×3)	2,103(4)
In-Ti1		3,140(1)			
[Ti <sup>IV</sup> O <sub>6</sub> ]					
Ti2-O1	(3×)	1,902(4)	Ti2-O3	(3×)	1,934(4)
Ti3-O2	(3×)	1,881(4)	Ti3-09	(3×)	1,951(4)
[PO <sub>4</sub> ]					
P1-O1		1,508(4)	P1-O2		1,518(4)
P1-O3		1,509(4)	P1-O5		1,551(4)
P2-O4		1,559(4)	P2-O6		1,541(4)
P2-07		1,503(4)	P2-O9		1,488(4)
[Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]					
Si-O4	(6x)	1,598(4)	Si-O8	(2x)	1,588(2)
Brückenw	inkel ∠(S	Si,O8,Si) = 180°			

Ein <sup>29</sup>Si-MAS-Spektrum wurde in einem Kreuzpolarisationsexperiment (CPRAMP [46]; vgl. Abb. 3) mit einer Kontaktzeit von 33 ms aufgenommen. Man beobachtet eine Resonanz mit einer isotropen chemischen Verschiebung von  $\delta_{iso} = -125,7$  ppm bezogen auf Tetramethylsilan. Um die Phosphorresonanzen den P-Lagen in der Kristallstruktur zuzuweisen, wurde ein 2D-CP-HETCOR aufgenommen. Da der kleinste Abstand d(P-Si) von Phosphoratom P1 mit 5,03 Å signifikant größer ist, als der von Phosphoratom P2 (d(P2-Si) = 3,02 Å), lassen sich die Resonanzen wie erfolgt zuordnen.

*Kristallstrukturanalyse*. Unter einem Polarisationsmikroskop wurde ein geeigneter, tafeliger Einkristall [nach (0 0 1)] mit gut ausgebildeten Flächen ausgesucht und an einem Diffraktometer ( $\kappa$ -CCD, Fa. Enraf-Nonius) gemessen. Die Struktur konnte mittels Direkter Methoden (Programm

de Berechnungen ergaben eine vergleichsweise hohe Restelektronendichte  $\rho = 8.8 \text{ e}^{-}/\text{Å}^{3}$  auf der Position (0 0 0). Verfeinerungsversuche mit einer partiellen Besetzung dieser Positionen durch Silicium oder Titan ergaben aber weder signifikante Besetzungsfaktoren noch verbesserte Restwerte. Alle sonstigen Indikatoren (anisotrope Auslenkungsparameter, Standardabweichungen der Variablen, kristallchemische Schlüssigkeit) sprechen für eine korrekte Strukturverfeinerung. Wir nehmen deshalb an, daß der ghost peak mit Mängeln im Datensatz zu erklären ist. Details zur Messung, Strukturbestimmung und Verfeinerung sind in Tab. 3 zusammengefasst. Lageparameter und interatomare Abstände für In<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[Si<sub>2</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>] geben die Tabellen 4 und 5 wieder. Listen der anisotropen Auslenkungsparameter sowie der kompletten interatomaren Abstände und Winkel von  $In_2 Ti_6 (PO_4)_6 [Si_2 O(PO_4)_6]$  (CSD-416322) wurden beim FIZ hinterlegt. Kopien sind zu erhalten bei: Fachinformationszentrum Karlsruhe, Abt. IDNT, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de).



h

Abb. 4. Darstellung der Kristallstruktur von  $In_2Ti_6(PO_4)_6$  $[Si_2O(PO_4)_6]$  mit schematisierten Koordinationspolyedern.  $[In^{III}O_6]$  dunkelgrau,  $[Ti^{IV}O_6]$ mittelgrau,  $[PO_4]$  hellgrau,  $[Si_2O_7]$ -Einheiten schwarz (ATOMS V.6.2 [52]).



07 Abb. 5. Das Heteropolyanion  $[Si_2O(PO_4)_6]^{12-}$  und die Koordinationspolyeder [In<sup>III</sup>Ti1<sup>IV</sup>O<sub>9</sub>], [Ti2<sup>IV</sup>O<sub>6</sub>], [Ti3<sup>IV</sup>O<sub>6</sub>]. ORTEP-Darstellung (ATOMS V.6.2 [52]). Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

07

#### **Ergebnisse und Diskussion**

Die Kristallstruktur von In2Ti<sub>6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[Si<sub>2</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>] (Abb. 2) fügt sich nahtlos in die Struktursystematik vieler bislang bekannter Silicophosphate (vgl. Abb. 1 und Abb. 4) ein. In der hexagonal-dichtesten Packung von Phosphatanionen sind 1/6 der Oktaederlücken mit In<sup>3+</sup>-Ionen, die Hälfte mit Ti<sup>4+</sup>-Ionen und 1/12 mit (Si2O)-Gruppen besetzt. Letzteres führt zur Ausbildung diskreter Heteropolyanionen [Si<sub>2</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>]<sup>12-</sup> (vgl. Abb. 5). Die Translationsperiode für die Stapelung von dichtest-gepackten Schichten aus Phosphatgruppen beträgt 12 Schichten (a<sup>i</sup>b<sup>i</sup>a<sup>ii</sup>b<sup>ii</sup>a<sup>iii</sup>b<sup>iii</sup>a<sup>iv</sup>b<sup>iv</sup>a<sup>v</sup> b<sup>v</sup>a<sup>vi</sup>b<sup>vi</sup>...). Innerhalb eines Strangs aus flächenver-



Abb. 6. ORTEP-Darstellung (ATOMS V.6.2 [52]) zur Veranschaulichung der Verknüpfungsmotive der beiden kristallographisch unabhängigen Phosphorlagen. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

knüpften Oktaederlücken ergibt sich die Besetzungsfolge: Ti,  $\Box$ , In, Ti,  $\Box$ , Ti,  $\Box$ , Si<sub>2</sub>O,  $\Box$ , Ti,  $\Box$ , Ti, In, □, Ti, □, .... Hieraus folgen flächenverknüpfte Doppeloktaeder [In<sup>III</sup>Ti<sup>IV</sup>O<sub>9</sub>] mit einer ungewöhnlich starken trigonalen Verzerrung der Oktaeder [Ti1<sup>IV</sup>O<sub>6</sub>] und [In<sup>III</sup>O<sub>6</sub>] (Abb. 5; Tab. 5). Die beiden kristallographisch unabhängigen Phosphorlagen unterscheiden sich deutlich durch ihre Bindungspartner (vgl. Abb. 6). Die Phosphatgruppe  $[P2O_4]$  weist drei kurze und einen langen Abstand d(P-O) auf (vgl. Tab. 5). Alle Sauerstoffatome dieser Gruppe sind an Titan(IV) gebunden. Die Phosphatgruppe [P1O<sub>4</sub>] zeigt im Unterschied dazu zwei kurze und zwei längere Abstände d(P-O) (vgl. Tab. 5). Die vier Sauerstoffatome dieser Gruppe sind an Titan(IV), Silicium(IV), Indium(III) oder Indium(III) + Titan(IV) gebunden. Die Phosphoratome besitzen wegen der unterschiedlichen zweiten Koordinationssphären unterschiedliche isotrope chemische Verschiebungen ( $\delta_{iso}(P1) = -35,2$  ppm;  $\delta_{iso}(P2) =$ -27,2 ppm).

Konsistent mit der Zuordnung der <sup>31</sup>P-NMR-Resonanzen durch das 2D-HETCOR-Experiment beobachtet man für das Phosphoratom P2 eine sehr viel größere Linienbreite als für das Phosphoratom

P1. Dies ist nachvollziehbar, weil sich in der zweiten Koordinationssphäre von P2 mit Indium-115 ein Quadrupolkern mit oft großen Quadrupolkopplungskonstanten befindet. Die Kreuzterme zwischen der Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung und der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung lassen sich nicht vollständig durch Magic-Angle-Spinning unterdrücken und führen zu der beobachteten größeren Linienbreite. Auch die Anisotropie der chemischen Verschiebung von P2 ( $\delta_{aniso} = 53$  ppm) ist größer als jene von P1 ( $\delta_{aniso} = 38$  ppm). Hierin drückt sich die sehr unterschiedliche chemische Umgebung der beiden Phosphoratome (vgl. Abb. 6) und, daraus folgend, deren unterschiedliche elektronische Situation aus.

In einer alternativen Beschreibung wird die Kristallstruktur von  $In_2Ti_6(PO_4)_6[Si_2O(PO_4)_6]$  aus senkrecht zur kristallographischen c-Achse alternierenden Schichten  $\{In_2Ti_2[Si_2O(PO_4)_6]\}^{2+}$  und  $[Ti_4(PO_4)_6]^{2-}$  aufgebaut. Die kationischen Schichten besitzen die gleiche Struktur wie neutrale Silicophosphate  $M^{III}_4[Si_2O(PO_4)_6]$  (vgl. Abb. 1), die anionischen Schichten entsprechen der Kristallstruktur von Nb<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [28] und dem anionischen Netzwerk der NASICON-Strukturfamilie [33, 34]. Somit kann Indium(III)-titan(IV)-phosphat-silicophosphat als Hybridstruktur aufgefaßt werden. Es sollte kristallche-

- Teil XXXVI in dieser Reihe: K. Panagiotidis, R. Glaum, J. Schmedt auf der Günne, W. Hoffbauer, H. Görzel, Z. Anorg. Allg. Chem. 631, 237 (2005).
- [2] M. Schöneborn, Teil der geplanten Dissertation, Univ. Bonn.
- [3] B. Dickens, W.E. Brown, Tschermaks Miner. Petrogr. Mitt. 16, 1 (1971).
- [4] G. Engel, U. Fischer, Z. Kristallogr. 173, 101 (1985).
- [5] M. Hanawa, T. Kobayashi, H. Imoto, Z. Anorg. Allg. Chem. 626, 216 (2000).
- [6] F. Reinauer, Dissertation, Univ. Gießen (1996).
- [7] A. Leclaire, H. Chahboun, D. Groult, B. Raveau, J. Solid State Chem. 65, 168 (1986).
- [8] S.-L. Wang, C.-C. Wang, K.-H. Lii, J. Solid State Chem. 74, 409 (1988).
- [9] L. K. Elbouaanani, B. Malaman, R. Gerardin, B. Ouladdiaf, J. Solid State Chem. 164, 71 (2002).
- [10] R. Glaum, Dissertation, Univ. Gießen (1990).
- [11] R. Glaum, Neue Untersuchungen an wasserfreien Phosphaten der Übergangsmetalle, Habilitationsschrift, Univ. Gießen (1999). URL: http://bibd.unigiessen.de/ghtm/1999/uni/h990001.htm
- [12] K. Koenigstein, M. Jansen, Chem. Ber. 127, 1213 (1994).

misch reizvoll sein, zu klären, ob auch entsprechende Hybridstrukturen mit anderen Zahlenverhältnissen als 1:1 aus kationischen Silicophosphatschichten und anionischen NASICON-Schichten aufgebaut werden können. Interessant sollte es auch sein, zweidimensionale Ionenleiter durch Dotieren der NASICON-Schichten zu erzeugen.

Es überrascht, dass in  $In_2Ti_6(PO_4)_6[Si_2O(PO_4)_6]$ die  $In^{3+}$ -Ionen nicht nur gegen die ähnlich großen Ionen  $Ti^{3+}$ ,  $V^{3+}$  und  $Cr^{3+}$ , sondern auch gegen die deutlich kleineren Fe<sup>3+</sup>-Ionen isomorph substituiert werden können.

Eingehende UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen zur elektronischen Struktur der dreiwertigen Übergangsmetalle in stark trigonal verzerrten Doppeloktaedern  $[M^{III}Ti^{IV}O_9]$  ( $M^{III} = Ti$ , V, Cr, Fe) sind im Gange. Ebenso ist die Messung und Auswertung von  ${}^{47/49}Ti$ -MAS-NMR Spektren von In<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[Si<sub>2</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>] vorgesehen.

#### Dank

Wir danken Herrn Dr. Jörg Daniels (Uni Bonn) für die Datensammlung am Diffraktometer, Herrn Stud. Chem. Sven Titlbach für engagierte Unterstützung bei umfangreichen Probenpräparationen und Herrn Dipl.-Chem. Dirk Worch für die EDX-Analyse. J. S. a. d. G. dankt der DFG für die Förderung im Rahmen des Emmy-Noether-Programms.

- [13] M. Trojan, D. Brandova, J. Fabry, J. Hybler, K. Jurek, V. Petricek, Acta Crystallogr. C43, 2038 (1987).
- [14] R. Glaum, A. Schmidt, Acta Crystallogr. C52, 762 (1996).
- [15] A. Schmidt, Dissertation, Univ. Gießen (2003). URL: http://bibd.uni-giessen.de/ghtm/2002/uni/d020105. htm
- [16] R. Glaum, H. Thauern, A. Schmidt, M. Gerk, Z. Anorg. Allg. Chem. 628, 2800 (2002).
- [17] A. Leclaire, M. Lamire, B. Raveau, Acta Crystallogr. C44, 1181 (1988).
- [18] T. Droß, Dissertation, Universität Bonn (2004). URL: http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss\_online/math\_nat\_fak/ 2004/dross\_thomas/index.htm
- [19] A. Leclaire, B. Raveau, J. Solid State Chem. 71, 283 (1987).
- [20] H. Fukuoka, H. Imoto, T. Saito, J. Solid State Chem. 121, 247 (1996).
- [21] L. K. Elbouaanani, B. Malaman, R. Gérardin, J. Solid State Chem. 147, 565 (1999).
- [22] H. Thauern, Teil der geplanten Dissertation, Univ. Bonn (2006).
- [23] C. E. Rice, W. R. Robinson, B. C. Tofield, Inorg. Chem. 15, 345 (1976).

- [25] A. Leclaire, B. Raveau, J. Solid State Chem. 75, 397 (1988).
- [26] K. Panagiotidis, R. Glaum, Phos. Res. Bull. 19, 77 (2005).
- [27] A. Leclaire, M. M. Borel, A. Grandin, B. Raveau, J. Solid State Chem. 80, 250 (1989).
- [28] A. Leclaire, M. M. Borel, A. Grandin, B. Raveau, Acta Crystallogr. C45, 699 (1989).
- [29] F.J. Berry, C. Greaves, J.F. Marco, J. Solid State Chem. 96, 408 (1992).
- [30] R. Bender, Diplomarbeit, Univ. Gießen (1997).
- [31] R. Masse, J. C. Guitel, R. Perret, Bull. Soc. Fr. Min. Crist. 96, 346 (1973).
- [32] M. Krause, R. Gruehn, Z. Kristallogr. 210, 427 (1995).
- [33] H. Kohler, H. Schulz, O. K. Mel'nikov, Mater. Res. Bull. 18, 589 (1983).
- [34] H. Kohler, H. Schulz, O. K. Mel'nikov, Mater. Res. Bull. 18, 1143 (1983).
- [35] A. Winkler, E. Thilo, Z. Anorg. Allg. Chem. 346, 92 (1966).
- [36] D. M. Poojary, R. B. Borade, F. L. Campbell III, A. Clearfield, J. Solid State Chem. 112, 106 (1994).
- [37] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie Bd. 48b, Vanadium Verbindungen, Verlag Chemie, Weinheim (1976).
- [38] H. Schäfer, Chemische Transportreaktionen, Verlag Chemie, Weinheim (1962).
- [39] R. Gruehn, R. Glaum, Angew. Chem. 112, 706 (2000).

- [40] Y. Ameniya, J. Miyahara, Nature **336**, 89 (1998).
- [41] I. Tanaka, M. Yao, M. Suzuki, K. Hikichi, J. Appl. Crystallogr. 23, 334 (1990).
- [42] K. Maaß, R. Glaum, R. Gruehn, Z. Anorg. Allg. Chem. 626, 1663 (2002).
- [43] J. Soose, G. Meyer, SOS Programme zur Auswertung von Guinier-Aufnahmen, Univ. Gießen (1980).
- [44] M. Bak, J. T. Rasmussen, N. C. Nielsen, J. Magn. Reson. 147, 296 (2000).
- [45] T. Vosegaard, A. Malmendal, N. C. Nielsen, Monatsh. Chem. 133, 1555 (2002).
- [46] G. Metz, X. Wu, S.O. Smith, J. Magn. Reson. A110, 219 (1994).
- [47] W. Kleber, Einführung in die Kristallographie, Verlag Technik, Berlin (1985).
- [48] R. H. Blessing, Acta Crystallogr. A51, 33 (1995).
- [49] G. M. Sheldrick, SHELXS-86: Program for Crystal Structure Solution, Institut f
  ür Anorganische Chemie der Universit
  ät, G
  öttingen, Germany (1986).
- [50] G. M. Sheldrick, SHELX-97: A Program Package for Crystal Structure Solution and Refinement, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Göttingen, Germany (1997).
- [51] L. J. Farrugia, WinGX 1.64.05 An Integrated System of Windows Programs for the Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data, J. Appl. Crystallogr. 32, 837 (1999).
- [52] E. Dowty, ATOMS for Windows. V.6.2, Shape Software, Kingsport (2005).