

NOTIZEN

Zur Kenntnis der Kristallstrukturen von β -TiGaO₂, β -TiAlO₂ und TiFeO₂

About the Crystal Structures of β -TiGaO₂, β -TiAlO₂ and TiFeO₂

HORST SABROWSKY

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Gießen

(Z. Naturforsch. 27 b, 1567 [1972]; eingegangen am 10. Oktober 1972)

β -TiGaO₂, β -TiAlO₂, TiFeO₂ and their structures

Die Kristallparameter von β -TiGaO₂, das GESSNER¹ erstmals aus einer Schmelze von β -NaGaO₂ mit überschüssigem TiNO₃ nach Extraktion mit Dimethylformamid/Äther als farblosen pulverigen Rückstand erhielt, konnten im Zusammenhang mit Einkristalluntersuchungen an β -TiAlO₂ und TiFeO₂² ermittelt werden. Hier wurde β -TiGaO₂ neu aus α -TiGaO₂³ unter Druck (50–60 kbar) durch Tempern bei 300 °C dargestellt. Die Bildung erfolgt unter beträchtlicher Volumenkontraktion ($\Delta V = -14\%$).

Nach Pulveraufnahmen (Cu-K α) kristallisiert β -TiGaO₂ hexagonal ($-h+k+l=3n$) mit $a=5,45$ Å, $c=14,3$ Å, $c/a=2,624$ und $Z=6$ Formeleinheiten. Es ist offensichtlich isotyp mit TiFeO₂ ($a=5,521$ Å, $c=14,54$ Å, $c/a=2,634$)⁴ und β -TiAlO₂ ($a=5,431$ Å, $c=14,00$ Å, $c/a=2,578$), das sich exotherm beim Erhitzen auf 700 °C sowie bei 300 °C im Druckbereich zwischen 30 bis 35 kbar bildet ($\Delta V = -10\%$).

Nach dem gegenwärtigen Stand der Strukturaufklärung von β -TiAlO₂ in der Raumgruppe D_{3d}⁵ liegen folgende Positionen vor: 6 Ti in 6c mit $z=0,123$; 6 Al in 6c mit $z=0,381$; 3 O in 3b; 9 O in 9e. Bei gleichen O-Lagen findet man für TiFeO₂ $z(\text{Ti})=0,124$ und $z(\text{Fe})=0,372$.

Wichtiges Strukturmerkmal ist das Vorliegen eines „sperrigen“ $^{\infty}[\text{Me}^{(4)}\text{O}_{4/2}]$ -Anionengerüsts (Me = Al, Ga, Fe), dessen Hohlräume durch Ti-Teilchen aufgefüllt, zu einem Schichtengitter mit direkt benachbarten „Metallschichten“ aus Ti und Me führt, vgl. Abb. 1.

Me wird von Sauerstoff tetraedrisch koordiniert in Übereinstimmung mit IR-Messungen von GESSNER¹. Die kürzesten Abstände Fe–O sind 1,69 bis 1,86 Å und für Al–O 1,67 bis 1,70 Å. Auffällig ist die hohe

Koordinationszahl von Ti gegen O. Jedes Ti-Teilchen hat zunächst 3 nächste Nachbarn mit Ti–O=3,19 Å in β -TiAlO₂ und 3,29 Å in TiFeO₂; 6 weitere rühren von den dichter gepackten O-Teilchen in den Me–O–Me-Schichten mit Abständen von 3,22 Å bzw. 3,29 Å her, woraus O durch die Me-Schichten hindurch

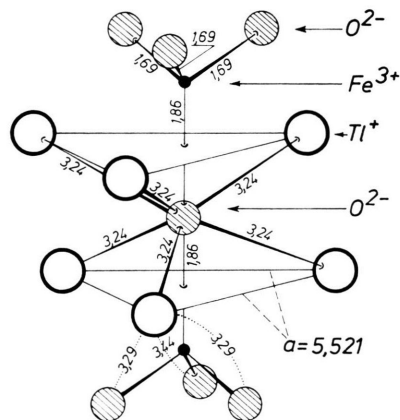


Abb. 1. Bauprinzip für TiMeO₂ am Beispiel von TiFeO₂ längs [00.1]. Ein von 6 Ti⁺-umringtes O²⁻-Teilchen gehört gemeinsam zu zwei [FeO_{4/2}]-Tetraedern. Die Zahlenangaben sind interatomare Abstände in Å-Einheiten.

Ti zusätzlich 6-fach koordiniert. Die hier vorliegenden kürzesten Abstände Ti–O > 3,0 Å erscheinen gegenüber Ti–O = 2,52 Å in Ti₂O und den aus den Ionenradien resultierenden ($r_{\text{Ti}^+} + r_{\text{O}^{2-}} \approx 2,8$ Å) viel zu groß. In Ti₂O hat Ti jedoch echt die Koordinationszahl 3 gegen O. Weitere O-Nachbarn sind über 4,3 Å von Ti entfernt. Bedenkt man, daß beim Wechsel der Koordinationszahl von 9 auf 3 erfahrungsgemäß die Abstandsverkürzung rund 20% beträgt, dann sind die Ti–O-Abstände in Ti₂O mit den hier vorliegenden in β -TiAlO₂ und TiFeO₂ durchaus kommensurabel.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die Gewährung von Sachbeihilfen zu Dank verpflichtet. Herrn Professor Dr. R. HOPPE möchte ich auch an dieser Stelle für die wohlwollende und fördernde Bereitstellung von Institutsmitteln herzlich danken.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. SABROWSKY, Institut für Anorgan. u. Analyt. Chemie d. Universität, D-6300 Gießen, Südanlage 6.

¹ W. GESSNER, Silikattechnik 21, 45 [1970].

² H. SABROWSKY, Naturwissenschaften 57, 355 [1970].

³ H. SABROWSKY, Naturwissenschaften 56, 562 [1969].

⁴ Vgl. hierzu auch M. GANNE u. M. TOURNOUX, C. R. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. 271, 828 [1970].

⁵ H. SABROWSKY, Z. anorg. allg. Chem. 381, 266 [1971].