

**Neue Untersuchungen zur Synthese und Strukturchemie**

**von polynären**

**Lithium- und Silber-Übergangsmetallphosphaten**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Diplom Chemikerin

**Emma Mosymow**

aus Derewjansk (Russland)

Bonn, im April 2015



*Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn*

1. Gutachter: Prof. Dr. Robert Glaum

2. Gutachter: Prof. Dr. Johannes Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 11.09.2015

Erscheinungsjahr: 2015



Für meine Familie und Vitali

*„Das, wobei unsere Berechnungen versagen,  
nennen wir Zufall“ -Albert Einstein-*

## Inhaltsverzeichnis

### 1 Einleitung

1.1	Motivation .....	10
1.2	Kenntnisstand .....	10
1.2.1	Lithiumionen-Batterien .....	10
1.2.2	Elektrolytische Wasseroxidation.....	15
1.3	Zielsetzung .....	17

### 2 Grundlagen

2.1	Chemischer Gasphasentransport .....	20
2.2	Dreikomponentensysteme .....	21

### 3 Apparaturen und präparative Methoden

3.1	Herstellung der Kieselglasampullen.....	24
3.2	Graphitieren von Kieselglasampullen .....	24
3.3	Vakuumapparatur .....	25
3.4	Anfertigung von Presslingen .....	26
3.5	Öfen .....	27
3.6	Transportexperimente.....	28
3.7	Temperexperimente.....	29

### 4 Röntgenographische Untersuchungsmethoden

4.1	Röntgenpulveraufnahmen nach der Guinier-Methode .....	30
4.1.1	Erstellen der Pulverdiffraktogramme (Guinieraufnahmen) .....	30
4.1.2	Auswertung der Guinieraufnahmen .....	33
4.2	Einkristallstrukturuntersuchungen.....	35
4.2.1	Einkristallstrukturuntersuchungen am $\kappa$ -CCD .....	35
4.2.2	Absorptionskorrektur.....	37
4.2.3	Auswertung der Messdaten .....	38
4.3	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse .....	43

### 5 Weitere Untersuchungsmethoden

5.1	Spektroskopische Untersuchungsmethoden .....	44
5.1.1	Einkristall-UV/vis/NIR-Spektroskopie .....	44
5.1.2	Remissionsspektroskopie .....	46

5.2	Magnetische Messungen .....	48
5.2.1	Grundlagen .....	48
5.2.2	Messung am VSM-Magnetometer .....	52
<b>6</b>	<b>Ausgangsverbindungen</b>	
6.1	Kommerzielle Ausgangskemikalien.....	53
6.2	Darstellung weiterer Edukte .....	54
6.2.1	CrPO <sub>4</sub> .....	54
6.2.2	CrP.....	54
6.2.3	$\alpha$ -Cr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	55
6.2.4	$\alpha$ -Cr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	56
6.2.5	Synthese der Lithium-phosphate Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Li <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> und LiPO <sub>3</sub> .....	56
6.2.6	Li <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	57
6.2.7	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	57
6.2.8	Mn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	58
6.2.9	MnPO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O.....	58
6.2.10	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	59
6.2.11	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	59
<b>7</b>	<b>Das System Li / Cr / P / O</b>	
7.1	Einleitung .....	60
7.2	Das System LiO <sub>0,5</sub> / CrO <sub>1,5</sub> / PO <sub>2,5</sub> .....	61
7.2.1	Einleitung .....	61
7.2.2	Gleichgewichtsexperimente .....	62
7.3	Das System LiO <sub>0,5</sub> / „CrO“ / PO <sub>2,5</sub> .....	68
7.3.1	Einleitung .....	68
7.3.2	Gleichgewichtsexperimente .....	69
7.4	Weitere Gleichgewichtsuntersuchungen im System Li / Cr / P / O.....	80
7.5	Zusammenfassende Betrachtungen zum System Li / Cr / P / O .....	85
<b>8</b>	<b>Lithium-chrom(III)-orthophosphat</b>	
8.1	Einleitung .....	86
8.2	Einkristallstrukturanalyse von Li <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	87
8.3	Indizierung des Pulverdiagramms von monoklinem Li <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	91
8.4	Beschreibung der Kristallstruktur von Li <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	92

---

8.5	Elektrochemische Untersuchung von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ [141-143] .....	96
<b>9</b>	<b>Die Suche nach „Lithium-chrom(II)-orthophosphat“</b>	
9.1	Einleitung .....	99
9.2	Synthese von $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Li}_5\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Cr}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_4$ .....	99
9.3	Einkristallstrukturanalysen .....	100
9.4	Indizierung der Pulverdiagramme von $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ .....	106
9.5	Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur von $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$ .....	107
9.6	Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur von $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ .....	110
9.7	Spektroskopische und magnetische Untersuchungen an $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ .....	113
9.7.1	Einleitende Überlegungen zu $\text{Cr}^{2+}$ - und $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen .....	113
9.7.2	Das Angular Overlap Model .....	115
9.7.3	Diskussion der Elektronenspektren von $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ .....	117
9.7.4	Magnetische Messungen .....	121
<b>10</b>	<b>Natrium-chrom(II)-orthophosphat</b>	
10.1	Einleitung .....	124
10.2	Synthese .....	124
10.3	Charakterisierung von $\text{NaCr}_4(\text{PO}_4)_3$ .....	126
10.4	Beschreibung der Kristallstruktur und Vergleich mit den Verbindungen der Silicocarnotit-Strukturfamilie .....	128
<b>11</b>	<b>Ein neues Chrom(II,III)-pyrophosphat</b>	
11.1	Einleitung .....	131
11.2	Synthese .....	131
11.3	Einkristallstrukturanalyse .....	133
11.4	Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur .....	137
11.5	Charakterisierung von $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ .....	140
<b>12</b>	<b>Das System Li / Mn / P / O</b>	
12.1	Einleitung .....	143
12.2	Gleichgewichtsexperimente im System $\text{LiO}_{0,5} / \text{MnO} / \text{PO}_{2,5}$ .....	144
12.3	Gleichgewichtsexperimente im System $\text{LiO}_{0,5} / \text{MnO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$ .....	148
12.4	Zusammenfassende Betrachtungen .....	155

**13 Lithium-mangan(II)-triphosphat**

- 13.1 Charakterisierung von  $\text{LiMn}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ ..... 156  
13.2 Beschreibung der Kristallstruktur von  $\text{LiMn}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ ..... 157

**14 Das System Ag / Mn / P / O**

- 14.1 Einleitung ..... 159  
14.2 Gleichgewichtsexperimente im System  $\text{AgO}_{0,5} / \text{MnO} / \text{PO}_{2,5}$  ..... 160  
14.3 Gleichgewichtsexperimente im System  $\text{AgO}_{0,5} / \text{MnO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$ ..... 162  
14.4 Silber-mangan(II)-pyrophosphat ..... 166  
14.5 Silber-mangan(III)-pyrophosphat..... 170  
14.6 Versuche zur De-interkalation von Silber-mangan-phosphaten ..... 173  
14.7 Zusammenfassende Betrachtung..... 176

**15 Chemischer Transport von Lithium-phosphaten**

- 15.1 Einleitung ..... 177  
15.2 Ergebnisse und Diskussion..... 177

**16 Zusammenfassung****17 Anhang A Anisotrope Auslenkungsparameter****18 Anhang B Indizierung ausgewählter Beugungsdiagramme****19 Anhang C *IP*-Guinieraufnahmen****20 Anhang D UV/vis-NIR-Spektren****21 Verzeichnisse**

- 21.1 Abbildungsverzeichnis ..... 207  
21.2 Tabellenverzeichnis..... 214  
21.3 Literaturverzeichnis..... 217

## ALLGEMEINER TEIL

### 1 Einleitung

#### 1.1 Motivation

Die steigende Mobilität sowie die rapide Entwicklung mobiler Kommunikations-, Informations- und Unterhaltungstechnik bestimmen den Alltag unserer modernen Gesellschaft. Dabei führen die wachsende Anzahl und Leistungsfähigkeit unterschiedlichster mobiler elektronischer Geräte wie Mobilfunktelefone, Tablets-PC, Laptops etc. zu einer zunehmenden Nachfrage an mobilen Energiespeichern wie Batterien und Akkus als auch zu einem erhöhten Energiebedarf und höheren Anforderungen an sekundäre Batterien. Dies motiviert die Suche nach neuen Materialien für Akkumulatoren, die dem heutigen Stand der Technik im Hinblick auf Zellspannung, Energiedichte, Lebensdauer, thermische Stabilität, Herstellungskosten und Umweltfreundlichkeit überlegen sind.

Neben der Entwicklung neuer und gegenüber den bisher kommerzialisierten Batterien besserer Energiespeicher-Systeme steigt das ökologische und ökonomische Interesse an innovativen Materialien zur Energielieferung. Momentan wird etwa 75% der benötigten Energie aus fossilen Brennstoffen generiert [1]. Als Alternativen werden unterschiedliche Konzepte für erneuerbare Energiequellen diskutiert. Eines davon ist das Konzept einer künstlichen Photosynthese zur Umwandlung solarer in chemische Energie [2]. Im Prozess der pflanzlichen Photosynthese findet unter anderem eine durch Photoenzyme katalysierte Wasseroxidation statt [1]. Die Herausforderung und Motivation der Forscher besteht nun darin, synthetische Katalysatoren für die Wasseroxidation zu finden, die ähnlich gute Wirkung zeigen, wie die natürlichen.

#### 1.2 Kenntnisstand

##### 1.2.1 Lithiumionen-Batterien

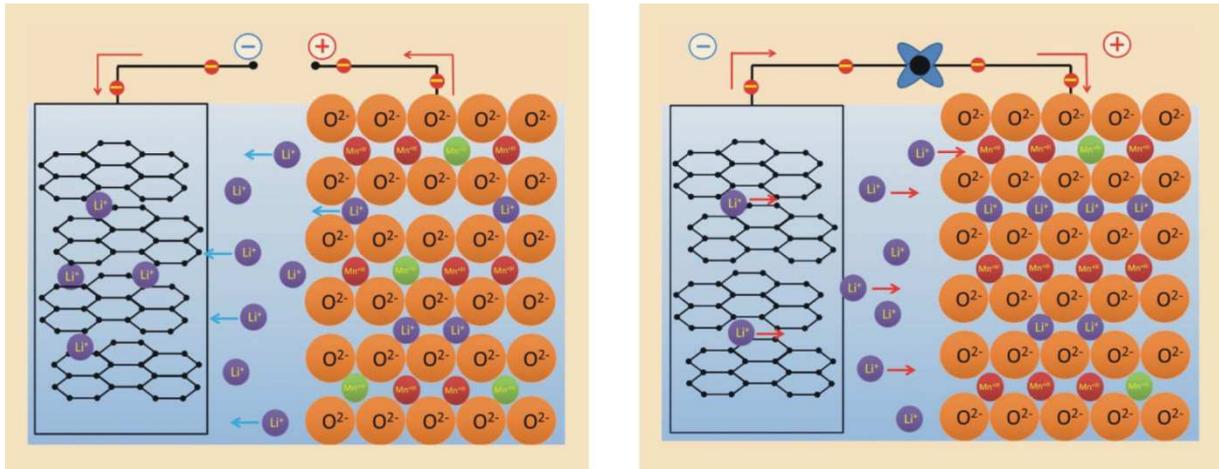
Ziel bei der Entwicklung neuer Akkus ist es, mehr Energie auf geringerem Raum zu speichern. Kein Element ist hier besser geeignet als Lithium. Es hat das negativste Normalpotential ( $E^0 = -3,01$  V gegen SWE), eine geringe Dichte ( $\rho = 0,534$  g · cm<sup>-3</sup>) und die niedrigste Atommasse aller Metalle ( $M_r(\text{Li}) = 6,941 \pm 0,002$ ) [3]. Lithiumionen-Akkus besitzen höhere Energiedichten (ca. 170 bis 300 WhL<sup>-1</sup>) und längere Lebensdauern (Dauer

zufriedenstellender Leistung gemessen in Jahren oder nach der Anzahl der Lade- und Entlade-Zyklen) als alle anderen gängigen Akkumulatoren [4]. Darüber hinaus ist ihre Zellspannung mit 3,6 V dreimal so hoch wie die eines Nickel-Metallhydrid-Akkus. Im Unterschied zu Nickel-Cadmium-Akkus zeigen Lithiumionen-Akkus auch keinen Memory-Effekt, einen Kapazitätsverlust, der durch häufige Teilentladungen zustande kommt [4]. Aus diesen Gründen sind sie mittlerweile marktführend beim Einsatz in mobilen Geräten.

In den frühen 1960er Jahren kamen noch Anoden aus Lithiummetall zum Einsatz, die aber aufgrund mangelhafter Sicherheit mittlerweile nicht mehr verwendet werden. Die Ursache hierfür ist, dass sich Lithiumionen aufgrund der Deckschichten auf der Elektrodenoberfläche nicht als kompaktes Metall abscheiden, sondern fein verteilt in dendritischer Form. Das Wachstum der Dendriten durch den Separator kann zum Kurzschluss und dadurch zur Selbstentzündung des Akkus führen [4, 5].

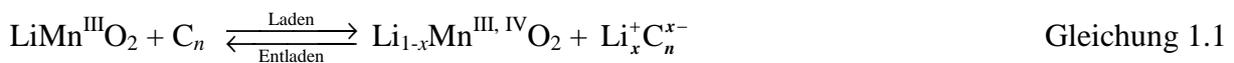
Bei modernen Lithiumionen-Akkumulatoren werden Interkalationsverbindungen als Anodenmaterialien eingesetzt, die das Lithium reversibel einlagern können. Als Anode dient entweder Graphit, nanokristallines, amorphes Silizium oder Lithiumtitanat (z. B.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) [6]. Als Kathode werden Lithium-übergangsmetallverbindungen (z. B.  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}$ ),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ) verwendet. Für den Elektrolyten werden nichtwässrige, polare, aprotische Lösungsmittel (z. B. Ethylencarbonat oder Dimethylcarbonat) oder Polymere (z. B. PVDF oder PVDF-HFP) verwendet, die mit einem geeigneten Lithiumsalz (z. B.  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$  oder  $\text{LiClO}_4$ ) versetzt sind [6, 7].

Beim Ladevorgang wandern die Lithiumionen von der Kathode zur Anode durch den Elektrolyt, während der Ladestrom die Elektronen über den äußeren Stromkreis liefert. Dabei werden die Lithiumionen zwischen den Graphitschichten eingelagert und bilden mit dem Kohlenstoff eine Interkalationsverbindung ( $\text{Li}_x^+\text{C}_n^{x-}$ ), stöchiometrisch maximal erreichbar ist  $\text{Li}_1\text{C}_6$ . Beim Entladevorgang fließen die in die Anode interkalierten Lithiumionen und Elektronen unter Energieabgabe wieder zurück [7]. Die an den Elektroden stattfindenden Lade-/Entladereaktionen sind in Abbildung 1.1 schematisch dargestellt.



**Abbildung 1.1** Prinzip des Lade- und Entladevorgangs in Lithiumionen-Zellen. Rechts: Entladevorgang, links: Ladevorgang [7].

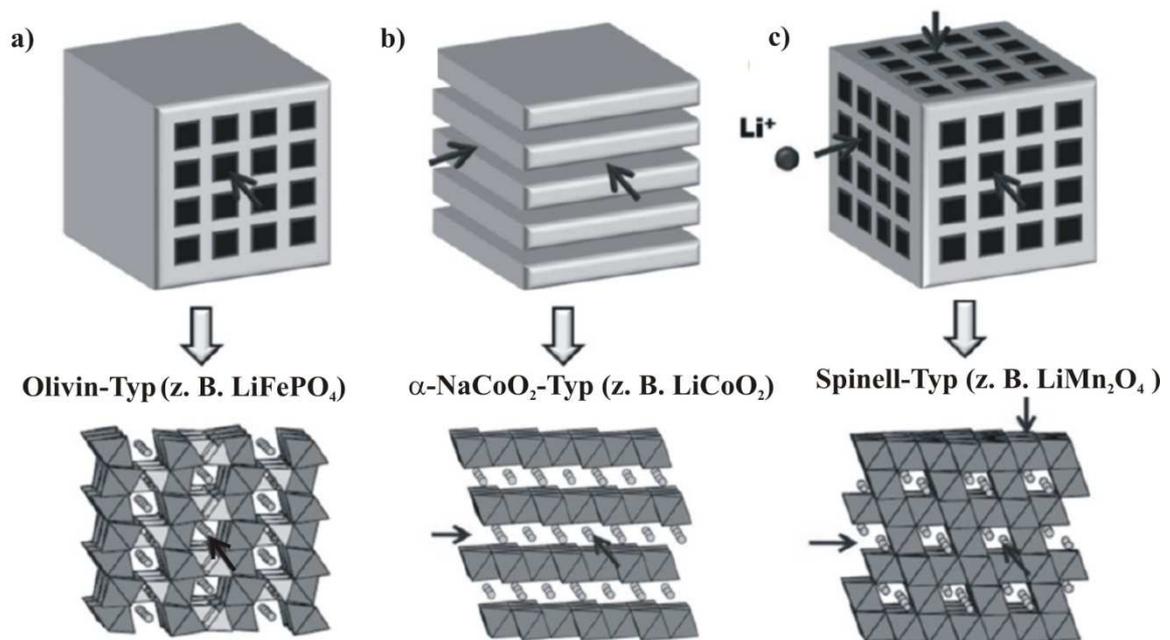
Für  $\text{LiMnO}_2$  als Kathodenmaterial verläuft der Lade- und Entladevorgang gemäß Gleichung 1.1 [7].



Die Verwendung von Lithium-Interkalationsverbindungen als Elektrodenmaterialien bringt viele sicherheitstechnische Vorteile mit sich, da sich die Lithiumionen in die Wirtsgitter reversibel ein- und auslagern und nicht durch Reduktion außen abscheiden. Dadurch bleibt die Elektrodenstruktur besser erhalten und das Risiko eines Kurzschlusses stark eingeschränkt. Außerdem ist der Schmelzpunkt von  $\text{Li}_x\text{C}_6$  deutlich höher als der von Lithium [4]. Dennoch sind noch nicht alle Sicherheitsmängel dieser Batterie-Systeme behoben worden.

Kathodenmaterialien für Lithiumionen-Akkumulatoren wurden bislang für vier Stoffgruppen untersucht. Dazu zählen Schichtoxide vom  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Strukturtyp (z. B.  $\text{LiCoO}_2$  [8]), polynäre Oxide mit einer Spinellstruktur (z. B.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [9]), Phosphate mit Olivin-Struktur (z. B.  $\text{LiFePO}_4$  [10],  $\text{LiMnPO}_4$  [11]) sowie die sogenannten LISICON`s wie  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  [12] und  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  [10]. Ein Vergleich der ersten drei Strukturtypen bezüglich deren Dimensionalität der Kristallstruktur für Lithiumionen-Diffusion ist in Abbildung 1.2 gezeigt. Die Olivin-Verbindungen weisen eine eindimensionale Tunnel-Struktur, die Lithium-Übergangsmetall-oxide eine zweidimensionale Schichtstruktur auf. Dagegen zeigen

Verbindungen mit der Spinell-Struktur ein dreidimensionales Netzwerk zur Ein- und Auslagerung von Lithiumionen [3, 13].



**Abbildung 1.2** Darstellung der Kristallstrukturen und der Mobilität der Lithiumionen in Verbindungen des Olivin-Typs (z. B. LiFePO<sub>4</sub>) (a), α-NaCoO<sub>2</sub>-Typs (z. B. LiCoO<sub>2</sub>) (b) und Spinell-Typs (z. B. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) (c). Dunkelgrau: [MO<sub>6</sub>]-Polyeder (M: Co, Mn, Fe), hellgrau: [PO<sub>4</sub>]-Tetraeder, Kugel: Lithiumionen [13].

Von allen obengenannten Materialien sind nur LiCoO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und LiFePO<sub>4</sub> sowie deren Abkömmlinge als kommerzielle Kathodenmaterialien in Lithiumionen-Akkumulatoren etabliert [8]. LiCoO<sub>2</sub> kristallisiert in einer Schichtstruktur, in der die Li<sup>+</sup>- und Co<sup>3+</sup>-Ionen alternierende Schichten besetzen. Dieses Material zeigt eine hohe Zellspannung von etwa 4 V vs. Li/Li<sup>+</sup> [3] und hohe spezifische Energie bis ca. 190 W·h·kg<sup>-1</sup>. Die spezifische Kapazität des Materials liegt bei ca. 160 mAhg<sup>-1</sup>. Verglichen mit dem theoretischen Wert von 274 mA·h·g<sup>-1</sup> zeigt LiCoO<sub>2</sub> relativ hohe Kapazitätsverluste, da lediglich 0,5 Lithium pro Formeleinheit reversibel ein- und ausgelagert werden können [3]. Weitere Nachteile der Cobalt-Verbindung sind relativ hohe Herstellungskosten und die Toxizität von Cobalt-Stäuben [14].

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  kristallisiert im Spinell-Typ und zeigt eine gute elektronische und ionische Leitfähigkeit. Die Ionenleitfähigkeit erfolgt durch die Bewegung der Lithiumionen im elektrischen Feld durch Kanäle der dreidimensionalen Struktur. Die elektronische Leitfähigkeit hingegen beruht auf einem hopping-Mechanismus von Elektronen zwischen  $\text{Mn}^{3+}$  und  $\text{Mn}^{4+}$  [14]. Die Zellspannung von Akkumulatoren mit  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  beträgt bis zu 4 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ . Unter realen Bedingungen in der Zelle erreicht die Kapazität etwa  $120 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  (ca. 80 % des theoretischen Wertes) [13]. Die mit der reversiblen Lithiumeinlagerung verbundene Jahn-Teller-Verzerrung durch das Auftreten von  $\text{Mn}^{3+}$  bei jedem Redox-Zyklus geht mit einer Phasenumwandlung vom kubischen ins tetragonale einher. Dies führt zu Volumenänderung und Ausbildung von Mikrospannungen in den Kristalliten. Die Folge ist ein Kapazitätsverlust [14]. Mangan-Verbindungen sind jedoch weniger umweltschädlich und kostengünstiger als Cobaltoxid-Elektroden.

$\text{LiFePO}_4$  kristallisiert in einer Variante des Olivin-Typs und ist ein Beispiel für ein aus nicht redox-aktiven Polyanionen ( $[\text{PO}_4]^{3-}$ ) aufgebautes Kathodenmaterial, welche das Netzwerk der  $\text{LiFePO}_4$ -Struktur auch bei hohen Temperaturen gut stabilisieren. Mit etwa  $165 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  werden für kleine Entladeströme etwa 90% der theoretischen Kapazität des Materials erreicht. Weitere Vorteile sind die gute Umweltverträglichkeit und die geringeren Herstellungskosten im Vergleich zu den cobalthaltigen Kathodenmaterialien. Nachteile sind die geringe elektronische Leitfähigkeit ( $\sigma(\text{LiFePO}_4) \approx 10^{-10} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $\sigma(\text{LiCoO}_2) \approx 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) sowie die relativ niedrige Zellspannung von 3,6 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  [7, 13, 14].

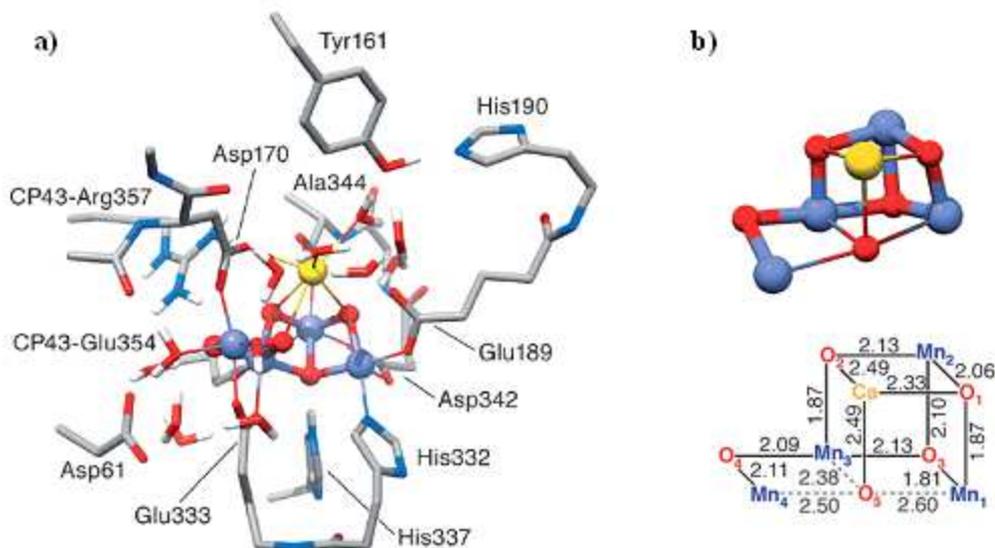
Die heutige Entwicklung konzentriert sich auf Lithium-Mischoxide mit variablen Anteilen der Metalle Mangan, Cobalt und Nickel. Eine solche Verbindung ist  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ , die eine höhere Kapazität (ca.  $200 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ) bei nur etwas geringerem Elektrodenpotential und vergleichbarer spezifischer Energiedichte wie  $\text{LiCoO}_2$  aufweist [3]. Ein weiteres Beispiel ist  $\text{LiAl}_{0,05}\text{Co}_{0,05}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_2$  mit einer größeren Kapazität, jedoch mit einer geringeren Zellspannung als  $\text{LiCoO}_2$  zu nennen [3]. Dennoch bieten Lithium-übergangsmetall-oxide keine so gute Strukturstabilität sowie Sicherheit gegenüber der Freisetzung von elementarem Sauerstoff bei der Überladung der Zelle. Aus diesem Grund kommen Lithium-übergangsmetall-phosphate als potentielle Kathodenmaterialien in Frage. Diese weisen ein durch  $[\text{PO}_4]$ -Einheiten stabilisiertes Netzwerk auf. In der Literatur werden zahlreiche Untersuchungen zum Einsatz von Phosphaten in Lithiumionen-Batterien beschrieben. Es wird von  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  [15, 16],

$\text{LiVOPO}_4$  [17] und Pyrophosphaten  $\text{LiMP}_2\text{O}_7$  ( $M$ : V, Fe [18]),  $\text{LiFe}_{1,5}\text{P}_2\text{O}_7$  [19] und  $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{P}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) [20] berichtet.

### 1.2.2 Elektrolytische Wasseroxidation

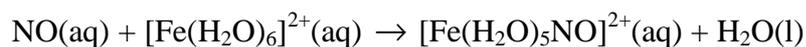
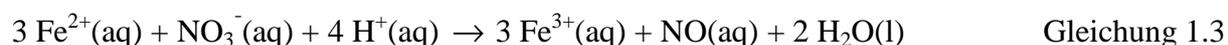
Als Katalysatoren für die elektrolytische Wasseroxidation können Verbindungen eingesetzt werden, die Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen wie  $\text{Cr}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  und  $\text{Co}^{4+}$  beinhalten [2, 21]. In der Natur erfolgt die photosynthetische Wasseroxidation im Photosystem II (PCII). Dabei ist das katalytische Zentrum im PSII ein Metall-Oxid-Cluster, der sauerstoffentwickelnde Komplex (engl. *Oxygen Evolving Complex*, OEC) [1-2, 21]. Bei diesem Cluster handelt es sich um eine Einheit aus vier Manganatomen und einem Calciumatom, die untereinander durch  $\mu$ -Oxo-Liganden verknüpft sind [1]. Die räumliche Anordnung der Metallatome im Zentrum von OEC entspricht dabei einer sesselartigen Form, die aus einem verzerrten  $\text{Mn}_3\text{CaO}_5$ -Cuban als Basis und einer isolierten  $\text{Mn}(4)\text{O}$ -Einheit als Lehne aufgebaut ist [22] (vgl. Abbildung 1.3b). In der unmittelbaren Umgebung des Clusters liegen vier  $\text{H}_2\text{O}$  Moleküle vor, wobei zwei an das  $\text{Ca}^{2+}$ -Ion und die beiden anderen an dem terminalen  $\text{Mn}(4)$  gebunden sind. Der  $\text{Mn}_4\text{CaO}_5$ -Cluster ist durch eine Reihe von Aminosäuren komplexiert (vgl. Abbildung 1.3a). Während der Katalyse wechseln die Manganionen zwischen den Oxidationsstufen +3 und +4 und erzeugen somit zwei Redox-Äquivalente, die für die Oxidation eines  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls nötig sind (vgl. Gleichung 1.2) [1].





**Abbildung 1.3** Räumliche Anordnung des  $Mn_4CaO_5$ -Clusters im PSII (a) und Struktur des  $Mn_4CaO_5$ -Clusters mit den Metal-Sauerstoff-Abständen in Å (b) [22] (H weiß, C grau, N blau, O rot, Mn violettblau, Ca gelb).

Die Charakterisierung von hochoxidierten Ionen in Komplexen lieferte bisher keine eindeutigen Erkenntnisse. Die Ursache hierfür liegt in der Art der eingesetzten, an das Zentralatom koordinierenden Liganden. Es sind redox-aktive, so genannte nicht-unschuldige („non-innocent“) Liganden, die mit dem Zentralatom reagieren können. Bei solchen Komplexen ist die Oxidationsstufe des Zentralatoms nicht eindeutig zu bestimmen [23]. Als Beispiel für einen „non-innocent“ Liganden ist NO z. B. im  $[Fe(H_2O)_5NO]^{2+}$ -Komplex. Diese Verbindung ist für die braune Farbe beim Nitratnachweis (so genannte Ringprobe) verantwortlich (vgl. Gleichung 1.3) [24].



Diese Verbindung konnte bisher nicht als Feststoff isoliert werden. Es wird berichtet, dass es sich hierbei um einen Eisen(III)-Komplex mit koordinativem  $NO^-$  handelt [24]. Jedoch wird als weitere Möglichkeit Eisen(II)-Komplex mit NO-Radikal diskutiert. Untersuchungen zum spektroskopischen und magnetischen Verhalten hochgeladener Ionen in der Umgebung von nicht-unschuldigen Liganden sind nur für einige Fluoridometallate bekannt, wobei das hygroskopische Verhalten dieser Verbindungen die Untersuchungen erschwert hat [25, 26].

Als geeignete Referenzverbindungen kommen hier wasserfreie Phosphate in Frage, die mit hochgeladenen Ionen von Chrom, Mangan, Eisen oder Cobalt kinetisch stabilisierte Netzwerke aus  $[MO_6]$ -Oktaedern und  $[PO_4]$ -Tetraedern ausbilden können.

Das Konzept hochgeladener Kationen in wasserfreien Phosphaten zu stabilisieren, geht auf die Bildung entsprechender Verbindungen beim Aufladen von Lithiumionen-Batterien zurück z. B.  $MnPO_4$  aus  $LiMnPO_4$  [27],  $VP_2O_7$  aus  $LiVP_2O_7$  [28],  $V_2(PO_4)_3$  aus  $Li_3V_2(PO_4)_3$  [29]. Hierbei werden de-lithiierte und thermodynamisch metastabile Materialien (Oxide, Phosphate) betrachtet, die durch topotaktische De-lithiierung entstanden sind. Untersuchungen zur De-interkalation von Lithium-übergangsmetall-phosphaten sind in der Literatur [30, 31] häufig vertreten. Die De-lithiierung der Phosphate  $LiMPO_4$  ( $M$ : Fe [32], Co [33, 34], Ni [35]) mit der Olivin-Struktur führt zu Orthophosphaten mit der Zusammensetzung  $Li_{1-x}MPO_4$ . Für Mangan, in Anwesenheit geringer Mengen an Eisen, lässt sich dieser Prozess sogar in der Natur beobachten. Dabei wird  $Li(Mn,Fe)PO_4$  unter geologischen Bedingungen zum Mineral Heterosit  $(Mn,Fe)PO_4$  umgesetzt [36].  $LiFePO_4$  kann im Labor ebenfalls topotaktisch de-interkaliert werden. Die Reaktion ist allerdings oftmals durch die Fehlordnung von  $Li^+$ - und  $Fe^{2+}$ -Ionen gehemmt. Cobalt(III)-orthophosphat, " $CoPO_4$ ", das durch De-interkalation von  $LiCoPO_4$  nur *in situ* bzw. in elektrochemischen Zellen zugänglich ist, enthält noch einen Rest von ca.  $0,1 Li^+$  [33].

### 1.3 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Dissertation ist die Synthese sowie die kristallographische und kristallchemische Charakterisierung neuer Kathodenmaterialien für Lithiumionen-Akkumulatoren auf der Basis von Lithium-übergangsmetall-phosphaten. Durch Synthese neuer Substanzen sollen die bisher bekannten Kathodenmaterialien im Bezug auf Zellspannung, Energiedichte, Lebensdauer, Umweltfreundlichkeit und Herstellungskosten deutlich verbessert werden. Neue Kathodenmaterialien sollen zudem eine verbesserte  $Li^+$ - und elektronische Leitfähigkeit sowie thermische Stabilität der Struktur zeigen. Im Rahmen dieser Arbeit sollen dazu die Phasenbeziehungen sowie das Redox- und De-lithiierungsverhalten von Verbindungen in den Dreistoffsystemen  $LiO_{0,5} / MO / PO_{2,5}$  und  $LiO_{0,5} / MO_{1,5} / PO_{2,5}$  ( $M$ : Cr, Mn) aufgeklärt und interpretiert werden. Über eine systematische Untersuchung der jeweiligen Phasendiagramme sollen neben bereits bekannten Verbindungen (vgl. Tabelle 1.1)

neue Lithium-chrom- bzw. mangan-phosphate entdeckt, gezielt synthetisiert und charakterisiert werden. Von anderen zwei- und dreiwertigen Kationen der 3d-Metalle sind Phosphate der Zusammensetzung  $\text{LiMPO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$  bekannt. Lithium-chrom(II)-phosphate „ $\text{LiCrPO}_4$ “ und „ $\text{Li}_2\text{CrP}_2\text{O}_7$ “ sind bislang ebenso wenig bekannt wie Lithium-mangan(III)-phosphate „ $\text{Li}_3\text{Mn}_2(\text{PO}_4)_3$ “ und „ $\text{Li}_9\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ “. Hieraus ergaben sich erste Zielverbindungen für die Synthesen.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Darstellung von Mangan-phosphaten in den Oxidationsstufen +3 und +4 ausgehend von den entsprechenden polynären Silber-mangan(II,III)-phosphaten. Hierzu sollen Untersuchungen in den Dreistoffsystemen  $\text{AgO}_{0,5} / \text{MnO} / \text{PO}_{2,5}$  und  $\text{AgO}_{0,5} / \text{MnO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$  durchgeführt und die erhaltenen Silber-mangan-phosphate elektrochemisch charakterisiert werden. Die bereits bekannten Silber-mangan-phosphate sind in Tabelle 1.1 zusammengefasst. Das geringere Redoxpotential der Redox-Paare  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  sowie  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  verglichen mit deren Potential vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  sollte die De-interkalationsexperimente und somit den Zugang zu den kinetisch stabilisierten Mangan(III,IV)-phosphaten erleichtern. Hierzu sollen Oxidationsmittel wie Iod  $\text{I}_2$ , Brom  $\text{Br}_2$  und Nitroniumtetrafluorborat  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  getestet werden.

Die Aufklärung der elektronischen Struktur der Lithium- und Silber-Verbindungen sollen mit Hilfe spektroskopischer sowie magnetischer Untersuchungen erfolgen.

**Tabelle 1.1** Übersicht zu den bei Beginn der vorliegenden Arbeit strukturell charakterisierten Phosphaten mit den Metallen Li/Cr, Li/Mn und Ag/Mn.

Phosphat	Literatur	Phosphat	Literatur
$\text{LiCrP}_2\text{O}_7$	[83]	$\text{LiMnPO}_4$	[186]
$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	[70]	$\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$	[187]
$\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$	[84]	$\text{LiMn}(\text{PO}_3)_3$	[188]
		$\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$	[189]
$\text{AgMnPO}_4$	[217]	$\text{LiMnP}_2\text{O}_7$	[87]
$\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	[218]		
$\text{AgMn}(\text{PO}_3)_3$	[220]		
$\text{AgMn}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{P}_3\text{O}_{10})$	[219]		

Zur einheitlichen Beschreibung der Farbigkeit der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Verbindungen wurde die Farbcodierung im Programm *CorelDRAW 12* [37] verwendet.

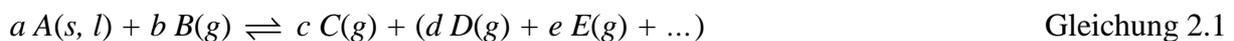
**Tabelle 1.2** Liste der zur Beschreibung der Verbindungen verwendeten Farben mit der entsprechenden Farbcodierung nach dem RGB-Modell im Programm *CorelDRAW* 12 [37].

Farbenbezeichnung	Farbcodierung		
	Rot (R)	Grün (G)	Blau (B)
blassgrün	151	175	160
hellolivgrün	153	153	51
hellgrün	153	204	102
grün	0	146	63
dunkelgrün	0	51	0
meergrün	66	146	157
hellblau	0	102	204
dunkelblau	0	0	255
hellviolett	142	132	183
violett	109	96	158
dunkelviolett	42	5	59
rosa	250	218	218
hellrosa	255	255	204
dunkelbordeaux	123	48	96
dunkelrotbraun	82	15	45
hellgelb-braun	204	204	102
hellgelb	255	237	238

## 2 Grundlagen

### 2.1 Chemischer Gasphasentransport

Die Methode des chemischen Gasphasentransports (engl. *Chemical Vapour Transport*, CVT) wird zur Kristallisation und Reinigung von Feststoffen eingesetzt. Die Methode ermöglicht auch die Abschätzung thermodynamischer Daten sowie die Untersuchung der Phasenverhältnisse in Mehrkomponentensystemen. Der chemische Transport ist durch die Wanderung einer kondensierten Phase  $A$  in einem chemischen Potentialgradienten (Temperaturgradienten) gekennzeichnet [38, 39]. Im Gegensatz zu den physikalischen Transportvorgängen (Sublimation und Destillation) findet hierbei eine chemische Reaktion zwischen der Ausgangssubstanz  $A$  und dem Transportmittel  $B$  gemäß Gleichung 2.1 statt. Dabei werden ausschließlich gasförmige Produkte  $C, D, E, \dots$  gebildet.



$a, b, c, d, e$  Stöchiometriekoeffizienten

$A, B, C, D, E$  Reaktanden

$s, l, g$  Aggregatzustände in der Klammer (s: solid, l: liquid, g: gaseous)

Transportreaktionen können sowohl endotherm wie auch exotherm verlaufen. Dabei stellt sich ein chemisches Gleichgewicht zwischen der gasförmigen Komponente und einer (oder mehreren) kondensierten Phasen ein. Der Transport des Bodenkörpers  $A$  erfolgt durch Diffusion der Gasteilchen  $C, D, E, \dots$  im Partialdruckgefälle, das durch das Anlegen eines Temperaturgradienten erreicht wird. Zur thermodynamischen Behandlung des Transportvorgangs wird das Volumen der Transportampulle in zwei Subräume unterteilt, Quellen- und Senkenraum, wobei in der Quelle die Auflösung des Bodenkörpers in die Gasphase und in der Senke die Abscheidung aus der Gasphase erfolgt. In jedem Subraum stellen sich entsprechend der dort herrschenden Temperatur (Quellen- und Senktemperatur:  $T_1$  bzw.  $T_2$ , wobei  $T_1 < T_2$ ) die zugehörigen Gleichgewichtspartialdrücke ein. Die daraus resultierenden Partialdruckdifferenzen zwischen den beiden Subräumen bedingen den Transport des Bodenkörpers von der Quelle zur Senke. Die Transportrichtung hängt vom Vorzeichen der Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H$  ab. Bei einer endothermen Reaktion ( $\Delta_R H > 0$ ) findet der Transport von der heißen zur kalten Seite ( $T_2 \rightarrow T_1$ ) statt. Im Falle einer exothermen Gleichgewichtsreaktion ( $\Delta_R H < 0$ ) erfolgt die Wanderung von der kalten zur heißen Seite ( $T_1 \rightarrow T_2$ ).

Aus den thermodynamischen Daten der Transportreaktion kann die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  mit Hilfe der *van 't Hoff* Gleichung (vgl. Gleichung 2.2) berechnet werden.

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_R H^0}{R \cdot T} + \frac{\Delta_R S^0}{R} \quad \text{Gleichung 2.2}$$

$\Delta_R H^0$  Reaktionsenthalpie

$\Delta_R S^0$  Reaktionsentropie

$R$  allgemeine Gaskonstante ( $= 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

Der zeitliche Verlauf einer Transportreaktion kann nach dem Diffusionssatz von *Schäfer* (Gleichung 2.3) quantitativ beschrieben werden [38]. Demnach folgen hohe Werte für die Transportrate bei großen Partialdruckdifferenzen  $\Delta p(C)$ , bei großem Ampullen-Querschnitt sowie einer kurzen Diffusionsstrecke. Der Faktor  $0,6 \cdot 10^{-4}$  in Gleichung 2.3 ist neu berechnet, dabei wurde ein kleinerer Zahlenwert für den Diffusionskoeffizienten verwendet und ein Rechenfehler korrigiert [39]. Vor der Korrektur betrug dieser Faktor  $1,8 \cdot 10^{-4}$  [38].

$$\dot{n}(A) = \frac{n(A)}{t'} = \frac{i}{j} \cdot \frac{\Delta p(C)}{\sum p} \cdot \frac{\bar{T}^{0,75} \cdot q}{s} \cdot 0,6 \cdot 10^{-4} \quad \text{Gleichung 2.3}$$

$\dot{n}(A)$  Transportrate ( $\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ )

$i, j$  stöchiometrische Koeffizienten in der Transportgleichung

$\Delta p(C)$  Partialdruckdifferenz der transportwirksamen Spezies  $C$  (bar)

$\sum p$  Gesamtdruck (bar)

$\bar{T}$  mittlere Temperatur entlang der Diffusionsstrecke (Mittelwert von  $T_1$  und  $T_2$ ) (K)

$q$  Querschnitt der Diffusionsstrecke ( $\text{cm}^2$ )

$s$  Länge der Diffusionsstrecke (cm)

$t'$  Dauer des Transportexperiments (h)

## 2.2 Dreikomponentensysteme

Die Phasenbeziehungen ternärer Systeme können in einem gleichseitigen Dreieck graphisch dargestellt werden. Jede der drei Achsen entspricht dabei dem entgegen dem Uhrzeigersinn

aufgetragenen Molenbruch  $X$  einer Komponente  $A$ ,  $B$  oder  $C$ . Der Molenbruch  $X_i$  der Komponente  $i$  ist durch den Quotienten aus der Stoffmenge der Komponente  $i$  und der Summe der Stoffmengen aller Komponenten des Systems gegeben. Dabei steht  $i$  für eine Komponente  $A$ ,  $B$  oder  $C$  (vgl. Gleichung 2.4, z. B. für den Molenbruch der Komponente  $A$ ).

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C} \quad \text{Gleichung 2.4}$$

$n_A, n_B, n_C$  Stoffmengen der Komponenten  $A$ ,  $B$  und  $C$

$X_A$  Molenbruch der Komponente  $A$

Die Koordinatentripel jedes Punktes im Dreieck addieren sich zu eins und geben den Anteil der jeweiligen Komponenten an. Jedem Punkt im Dreieck ist eine bestimmte Zusammensetzung  $A_aB_bC_c$  zugeordnet (vgl. Gleichung 2.5).

$$X_A + X_B + X_C = 1 \quad \text{Gleichung 2.5}$$

Grundlage von Phasendiagrammen ist die *Gibbs'sche Phasenregel* [40]. Diese beschreibt den allgemeinen Zusammenhang zwischen der Anzahl der Freiheitsgrade  $F$ , der Anzahl der Komponenten  $C$  und der Anzahl der Phasen  $P$  eines im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Systems (vgl. Gleichung 2.6).

$$F = C - P + 2 \quad \text{Gleichung 2.6}$$

Die Anwendung der Phasenregel auf ein Dreikomponentensystem  $A / B / C$  zeigt, dass unter den Bedingungen des chemischen Gleichgewichts maximal drei verschiedene Phasen koexistieren können. Dabei werden thermodynamisch stabile Verbindungen  $A_aB_bC_c$  als Punkte und die Koexistenz zweier Verbindungen als Linie zwischen zwei Punkten im Phasendiagramm dargestellt.

Ein Phasendreieck kann aufgestellt werden, wenn die Bodenkörper unabhängig von der Gasphase betrachtet werden können. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich die Elementbilanz der (Festkörper-)Reaktionen quantitativ aus den beobachteten Bodenkörpern. Gelangen nennenswerte Mengen der Bodenkörper in die Gasphase, führt dies zu einem Druckanstieg womit die Voraussetzungen zum Aufstellen der Phasenbeziehungen nicht mehr gegeben sind. Im Experiment ist es möglich, dass sich relativ große Mengen des

Bodenkörpers in der Gasphase lösen, so dass eine Korrelation zwischen der Einwaage und der Zusammensetzung des Gleichgewichtsbodenkörpers nicht mehr möglich ist.

Zur Bestimmung der Phasenverhältnisse in den Systemen  $\text{LiO}_{0,5} / \text{MO} / \text{PO}_{2,5}$  und  $\text{LiO}_{0,5} / \text{MO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$  ( $M$ : Mn, Cr) sowie  $\text{AgO}_{0,5} / \text{MnO} / \text{PO}_{2,5}$  und  $\text{AgO}_{0,5} / \text{MnO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$  wurden in dieser Dissertation zahlreiche isotherme Temperexperimente durchgeführt. Die Charakterisierung der Bodenkörper erfolgte mittels Röntgenbeugung nach der Guinier-Methode (vgl. Abschnitt 4.1). Die Erfassungsgrenze für einzelne kondensierte Phasen liegt bei dieser Methode bei ca. 3 Gew. %.

### 3 Apparaturen und präparative Methoden

#### 3.1 Herstellung der Kieselglasampullen

Evakuierte Ampullen bzw. offene Halbampullen, wie sie für die isothermen Temperversuche und die Transportexperimente im Rahmen der vorliegenden Arbeit Verwendung fanden, werden aus Kieselglasrohren ( $\varnothing$  18 mm, Wandstärke 1,2 mm, Länge 150 cm, Firma GVB GmbH, Herzogenrath) angefertigt. Die Rohre werden mit Hilfe eines Glasschneiders in etwa 50 cm lange Stücke geschnitten, welche mittels eines Knallgasbrenners so in der Mitte abgeschmolzen werden, dass zwei offene Halbampullen mit einer Länge von etwa 20-25 cm entstehen. An deren offenes Ende wird jeweils ein Schliff (NS 19,5) zum Anschluss an den Vakuumpumpstand angeschmolzen. Die fertigen Ampullen werden mit handelsüblichen Reinigungsmitteln gereinigt und mit demineralisiertem Wasser und Aceton gespült, um anhaftende Alkalimetallsalze und Fettsuren zu entfernen. Anschließend werden sie einige Stunden im Trockenschrank bei 100 °C getrocknet. Kieselglas kann reversibel Wasser aufnehmen, welches störend bei Temperversuchen und Transportexperimenten wirken kann [41]. Aus diesem Grund werden die Halbampullen vor dem Beschicken an der Vakuumanlage (vgl. Abbildung 3.2) mindestens vier Stunden unter Ölpumpenvakuum ( $10^{-2}$ - $10^{-3}$  atm) bei ca. 700 °C ausgeheizt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Halbampulle erst mit trockenem Argon als Schutzgas geflutet und dann zum Beschicken von der Apparatur abgenommen. Das Beschicken erfolgt mit einem Ladestab (dünnes Glasrohr,  $\varnothing$  9 mm), an dem ein Wägeröhrchen (2,5 mL) befüllt mit Ausgangssubstanzen befestigt ist. Die Ampulle wird danach bei einer Länge von etwa 8-12 cm mit dem Knallgasbrenner verjüngt, zu einer Kapillare gezogen und zum Evakuieren erneut an den Vakuumpumpstand angeschlossen. Ist gemäß der Überprüfung mit einem Ionisator (Spark-Tester, Firma Edwards) ein ausreichendes Vakuum erreicht, wird die Kapillare abgeschmolzen und das Ampullenende mit dem Knallgasbrenner vorsichtig rundgeschmolzen. Die Ampulle wird erneut mit demineralisiertem Wasser gereinigt und in den Ofen eingebracht. Durch diesen abschließenden Reinigungsvorgang der Ampullenoberfläche soll die Rekristallisation des Kieselglases bei hohen Temperaturen verhindert werden.

#### 3.2 Graphitieren von Kieselglasampullen

Die graphitierten Kieselglasampullen wurden im Rahmen dieser Arbeit für Transportexperimente mit Lithium-phosphaten (vgl. Kapitel 15) eingesetzt.

Die Vorgehensweise des Graphitierens erfolgte nach der in [68] beschriebenen Methode. Für das Graphitieren der inneren Ampullenoberfläche werden zunächst eine Halbampulle mit dem Schliff (NS 19,5) nach dem im Kapitel 3 beschriebenen Verfahren angefertigt und bei einer Länge von 12 cm leicht verjüngt, um das abschließende Abschmelzen der Ampulle zu beschleunigen. Dann wird diese mit einigen Tropfen Aceton befüllt und mit einem Erdgas/Sauerstoff-Brenner von unten nach oben erhitzt. Dieser Vorgang wird dreimal bis zur gleichmäßigen Bedeckung der Ampullenwand wiederholt. Durch das Erhitzen zersetzt sich der Acetondampf thermisch und es bildet sich eine Graphitschicht auf der Innenwand der Ampulle (vgl. Abbildung 3.1). Die graphitierte Ampulle wird mit den Edukten und Mineralisator (ca. 100 mg  $I_2$  und ca. 5 mg  $P_{rot}$ ) beladen und anschließend an der Vakuumanlage mit einem Knallgasbrenner abgeschmolzen (vgl. Kapitel 15). Die graphitierte Ampullenoberfläche erhöht die chemische Beständigkeit der Kieselglasoberfläche gegen Lithiumverbindungen auch bei Temperaturen oberhalb von 600 °C.



**Abbildung 3.1** Graphitierte und verjüngte Halbampulle mit Schliff NS19 lang.

### 3.3 Vakuumapparatur

Die Vakuumapparatur (vgl. Abbildung 3.2) wird in erster Linie beim Befüllen und Abschmelzen von Kieselglasampullen verwendet. Sie kann auch für die Dehydratisierung wasserhaltiger Verbindungen, zum Trocknen von Edukten sowie zum Evakuieren bzw. Befüllen der Halbampullen mit Gasen (beispielsweise Argon als Schutzgas) genutzt werden. Das Evakuieren erfolgt mit Hilfe einer Drehschieberpumpe (BS5000, Firma Edwards), mit der ein Restgasdruck von  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  atm erreicht wird. Das für die Experimente verwendete Schutzgas Argon wird vor dem Gebrauch getrocknet. Hierzu wird es zunächst durch konzentrierte Schwefelsäure und dann durch vier Trockentürme geleitet. Die Trockentürme sind mit Kaliumhydroxid, Molekularsieb (5 Å, Korngröße ca. 2 mm) und Phosphor(V)-oxid befüllt. Zum Druckausgleich wird ein Überdruckventil eingesetzt.

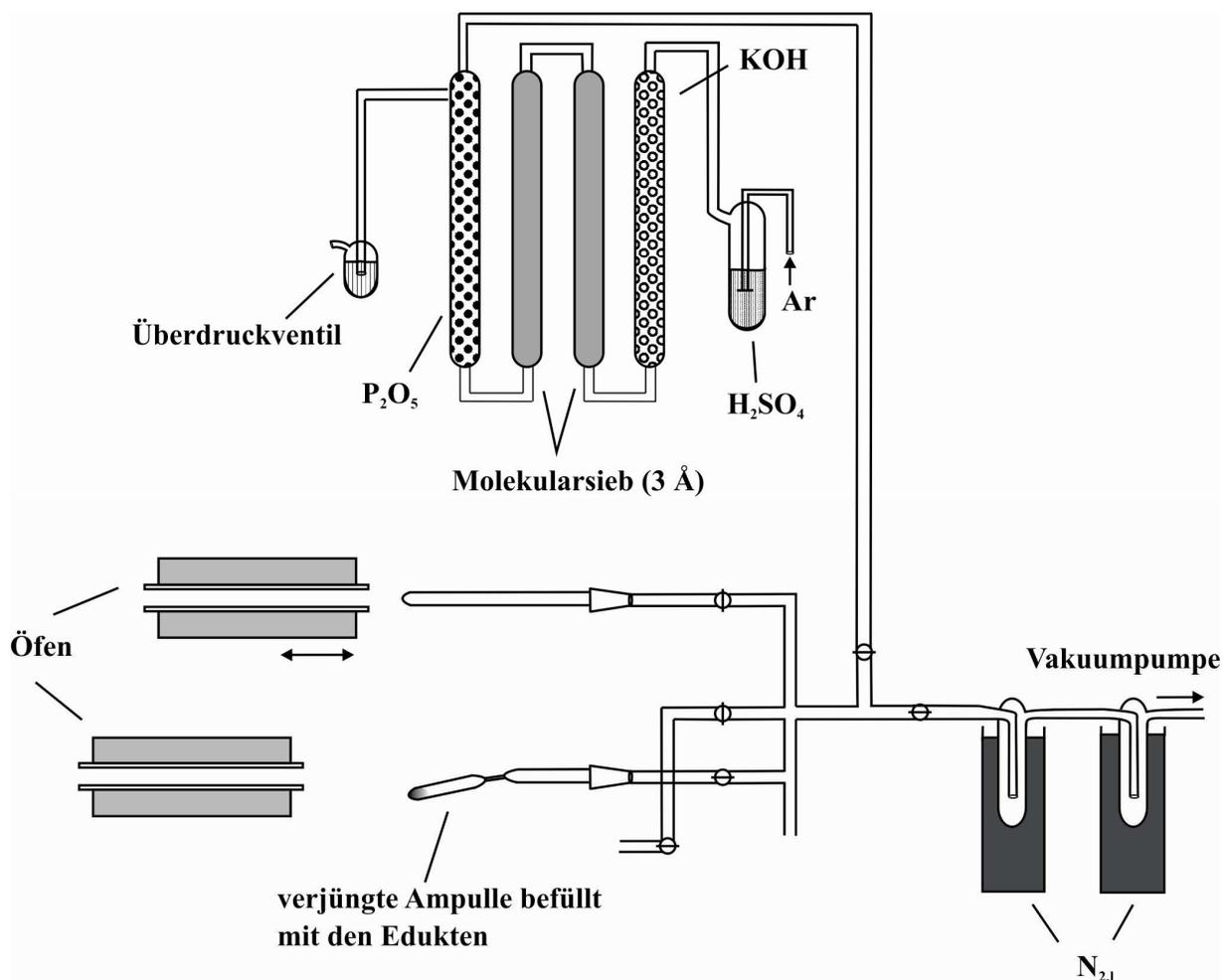


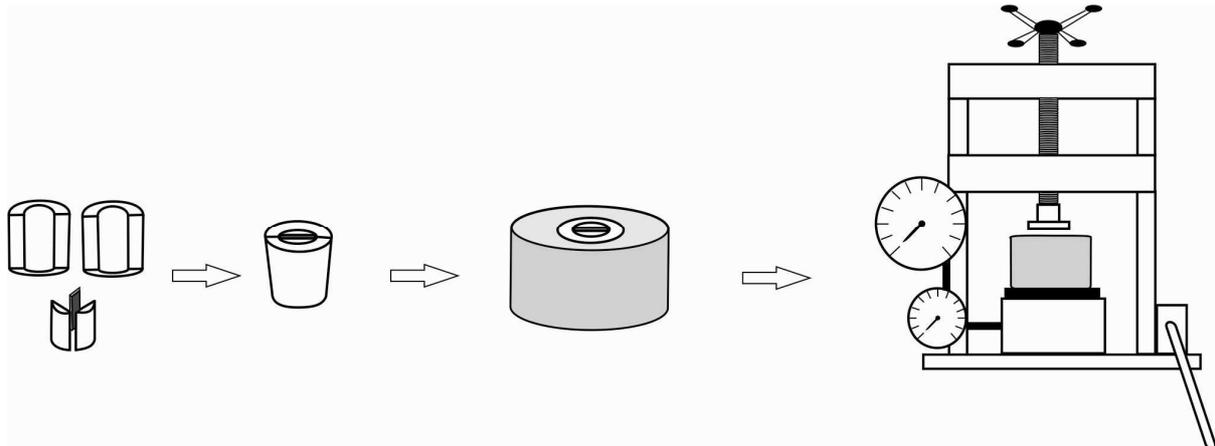
Abbildung 3.2 Skizze der verwendeten Vakuumanlage.

### 3.4 Anfertigung von Presslingen

Mit Hilfe einer Presse und einem geeigneten Presswerkzeug lassen sich aus Pulvern Presslinge anfertigen. Mit den zur Verfügung stehenden Presswerkzeugen war es möglich, Presslinge in zwei unterschiedlichen Formen zu pressen. Kleine Stäbchen (13 x 2 x 4 mm, ca. 200 mg) oder große Tabletten (20 x 2 mm, ca. 500 mg) wurden so erhalten. Hierzu werden einige Hundert mg der verwendeten Edukte gründlich im Achatmörser miteinander verrieben und fein pulverisiert. Mit einem kleinen Trichter und einem Spatel wird das Gemenge in das Presswerkzeug (Firma Paul-Otto Weber GmbH, Remshalden) gefüllt und der Presszylinder eingesetzt. Das so vorbereitete Presswerkzeug wird in eine hydraulische Presse (Paul-Otto Weber GmbH, Remshalden) eingespannt und mit einem Druck von 15 bis 20 kN gepresst (vgl. Abbildung 3.3). Nach 15 Minuten kann der fertige Pressling entnommen werden. Für die isothermen Temperversuche wird dieser dann

mit einem Mineralisator und für die Transportreaktionen mit einem Transportmittel zusammen in einer Kieselglasampulle eingeschmolzen.

Presslinge bieten im Vergleich zu Pulverschüttungen drei Vorteile. Zum einen wird der Kontakt zwischen den Reaktanden durch das Verdichten verbessert. Zum anderen wird die Kontaktfläche der Proben mit der Kieselglaswand minimiert. Überdies lässt sich so bei Transportexperimenten der Quellenbereich räumlich eng begrenzen.



**Abbildung 3.3** Skizze des Presswerkzeugs für stäbchenförmige Presslinge und der hydraulischen Presse.

### 3.5 Öfen

Zum Ausheizen der Ampullen an der Vakuumapparatur und zur Durchführung von isothermen Temperexperimenten in geschlossenen Kieselglasampullen werden Einzonnen-Rohröfen verwendet. Diese bestehen aus einem Keramikrohr (Pythagorasmasse,  $\varnothing = 4$  cm, Länge 30 cm), auf das eine elektrische Heizwicklung aus Kanthaldraht (Kanthal A-1: 22% Cr, 5,8% Al, 72,2% Fe) sowie eine Isolation aus Ofenzement aufgebracht sind. Transportreaktionen werden in Zweizonnenöfen („Transportöfen“) der Firma HTM Reetz GmbH (Typ: 1200-45-600-2) von 60 cm Länge durchgeführt, die mit zwei voneinander unabhängigen Heizwicklungen ausgestattet sind. Dadurch können unterschiedliche Temperaturen auf beiden Seiten des Ofens eingestellt werden. Die beiden Temperaturzonen weisen keinen scharfen Temperaturabfall (bzw. -anstieg) an der Grenze, sondern einen kontinuierlichen Temperaturgradient sowie einen Abfall der Temperaturen zu den Ofenenden auf. Alle Öfen sind mit Keramikstopfen verschlossen, um Wärmeverluste zu minimieren.

Beide Ofentypen erreichen eine maximale Temperatur von 1100 °C. Die Temperatursteuerung erfolgt bei den Einzonnen- wie auch bei den Zweizonnenöfen mit Ni/Cr-

Ni-Thermoelementen an digitalen Reglern der Firma Eurotherm. Die gewünschte Temperatur kann mit einer Regelgenauigkeit von  $\pm 1$  °C und einer absoluten Temperaturgenauigkeit von  $\pm 25$  °C eingehalten werden.

Für die isothermen Temperexperimente in offenen Halbampullen, z.B. für Reaktionen unter Freisetzung von Gasen (Wasser, Ammoniak, Sauerstoff) werden Laborkammeröfen der Firma Nabertherm (Typ: L5/12, Lilienthal) eingesetzt. Hierbei kann eine maximale Temperatur von 1200 °C erreicht werden. Zur Temperaturregelung verfügen die Kammeröfen über digitale Messregler (Temperaturregler B170 und B180) mit einer Regelgenauigkeit von  $\pm 1$  °C. In diesen Öfen wird eine ungleichmäßige Temperaturverteilung ( $\pm 50$  °C) in der Ofenkammer beobachtet.

### 3.6 Transportexperimente

Die Transportreaktionen wurden in Zweizonenöfen durchgeführt. Die Öfen werden mit einer Aufheizrate 100 °C/h auf die gewünschte Temperatur vorgeheizt. Die vorbereiteten Ampullen werden im Ofen so platziert, dass etwa zwei Drittel der Ampullenlänge im Bereich der Quelltemperatur und ein Drittel im Bereich der Senkentemperatur liegt (vgl. Abschnitt 2.1). Auf diese Weise wird der transportierte Bodenkörper in einem begrenzten Bereich abgeschieden.

Nach der Beendigung eines Transportversuchs wird die Ampulle mit der Quellenseite zuerst aus dem Ofen genommen. Die heiße Ampulle wird dann auf ein V-förmiges, gebogenes Drahtgitter gelegt und zunächst an der Quellenseite mit kaltem Leitungswasser so lange gekühlt, bis alle aus der Gasphase kondensierbaren Bestandteile auf der Quellenseite niedergeschlagen sind. Erst dann wird auch die Senkenseite auf Raumtemperatur gebracht. Nach dem Abtrocknen wird die Ampulle schließlich vorsichtig mittels einer Diamanttrennscheibe geöffnet, indem man sie in der Mitte rundherum anritzt und in zwei Hälften bricht.

Die leicht von der Glaswand zu lösenden Kristalle werden mechanisch mit einem Spatel abgelöst oder mit demineralisiertem Wasser in eine Petrischale gespült. Wurde Iod als Transportmittel eingesetzt, werden die beiden Ampullenhälften mit Aceton gespült. Fest angewachsene Kristalle werden mit 5%iger Flußsäure von der Wand getrennt und dann mit demineralisiertem Wasser und Aceton gewaschen.

### 3.7 Temperexperimente

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Temperexperimente erfolgten in offenen oder bei luftempfindlichen Substanzen in geschlossenen Kieselglasampullen (vgl. Kapitel 3). Für das Tempern wurden Laborkammeröfen und Einzonenöfen (vgl. Abschnitt 3.5) in einem Temperaturbereich von 250 bis 1000 °C verwendet. Die Reaktionsdauer lag üblicherweise bei sieben Tagen. Für die Versuche in geschlossenen Ampullen wurden aus Edukten Presslinge angefertigt (vgl. Abschnitt 3.4) und ein Mineralisator (elementares Iod) zugesetzt. Diese wurden an der Vakuumanlage abgeschmolzen (vgl. Abschnitt 3.3). Um eine Temperaturgefälle in der Ampulle zu vermeiden, wurden die Ampullen so kurz wie möglich (etwa 6 cm Länge) gefertigt. Bei den Experimenten in offenen Ampullen wurden Edukte bzw. Precursorverbindungen erst fein verrieben und dann in Pulverform getempert. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen, wurde drauf geachtet, dass die gleichen Öfen benutzt und die Ampullen gleich positioniert wurden.

## 4 Röntgenographische Untersuchungsmethoden

### 4.1 Röntgenpulveraufnahmen nach der Guinier-Methode

Die Identifizierung und Charakterisierung pulverförmiger, mikrokristalliner Proben erfolgte durch Röntgenpulveraufnahmen nach der Guinier-Methode. Hierfür wurden eine Guinier-Kamera von Typ FR-552 der Firma Enraf-Nonius (Delft) und eine Kamera des Typs G670 der Firma Huber verwendet. Die beiden Guinier-Kameras werden mit Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung der Wellenlänge  $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$  betrieben.

#### 4.1.1 Erstellen der Pulverdiffraktogramme (Guinieraufnahmen)

Die Röntgenstrahlung wird durch einen fokussierten Elektronenstrahl erzeugt, der mittels einer Hochspannung von 40 kV bei 25 mA beschleunigt und in einer Röntgenröhre auf eine Kupferanode gelenkt wird. Neben der kontinuierlichen Bremsstrahlung, wird auch charakteristische Röntgenstrahlung emittiert. Diese charakteristische Cu-K $\alpha$ -Strahlung entsteht, indem durch die Elektronenstrahlung ein Elektron aus der K-Schale der Kupferatome herausgeschlagen wird. Der hierbei entstehende, instabile Zustand relaxiert sofort, indem ein Elektron aus der energetisch höheren L-Schale auf die K-Schale fällt und die Elektronenlücke besetzt. Die dabei emittierte charakteristische Röntgenstrahlung ergibt sich aus der Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen.

Beim Übergang von der L- zur K-Schale ( $2p \rightarrow 1s$ ) wird ein Dublett mit eng benachbarten Wellenlängen emittiert, die K $\alpha_1$ - und K $\alpha_2$ -Strahlung. Dieses Dublett wird durch die unterschiedlichen magnetischen Bahnquantenzahlen der 2p-Elektronen hervorgerufen. Fällt ein Elektron aus der M-Schale auf das K-Niveau ( $3p \rightarrow 1s$ ) zurück, so wird die energiereichere K $\beta_1$ - und K $\beta_2$ -Strahlung emittiert.

Die Trennung von Cu-K $\alpha_1$ - und Cu-K $\alpha_2$ -Strahlung wird durch einen fokussierenden Einkristall-Monochromator (einen leicht gebogenen Quarzeinkristall bei der Enraf-Nonius-Kamera und einen Germaniumeinkristall bei der Huber-Kamera) erzielt (vgl. Abbildung 4.1). Dazu wird der Primärstrahl auf den Monochromatorkristall gelenkt, wobei der Kristall in genau definierter Orientierung zum Röntgenstrahl ausgerichtet wird, so dass nur für die gewünschte Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung die Voraussetzung für die konstruktive Interferenz gemäß der Bragg'schen Gleichung erfüllt ist (vgl. Gleichung 4.1).

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad \text{Gleichung 4.1}$$

$n$  Beugungsordnung

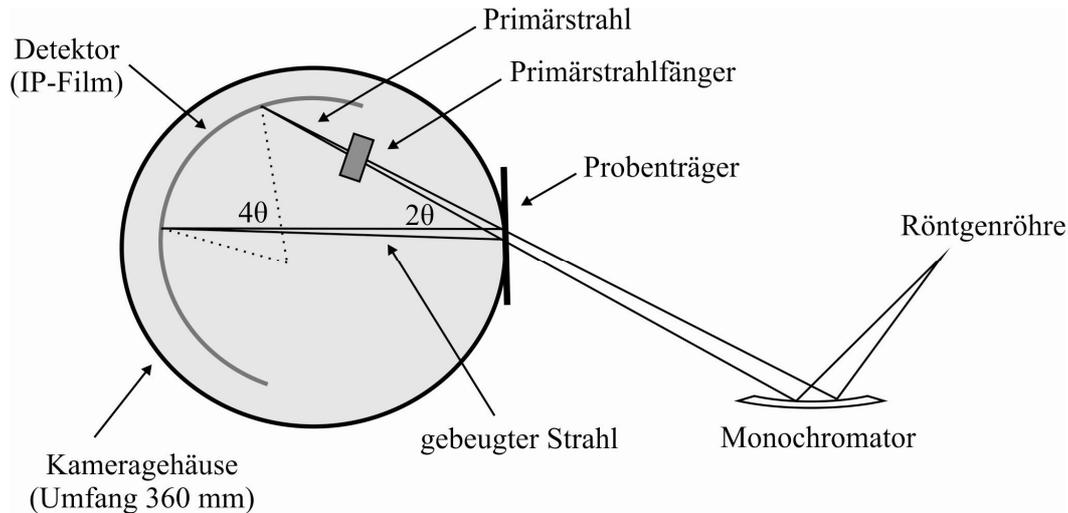
$\lambda$  Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung (nm)

$d$  Netzebenenabstand (pm)

$\theta$  Beugungswinkel ( $^{\circ}$ )

Der monochromatisierte Strahl wird dann auf den Probenhalter gerichtet. Während der Messung wird der Probenhalter im Strahlengang hin und her bewegt. Dies bewirkt, dass möglichst viele Kristallite mit unterschiedlicher Orientierung in Reflexionsstellung gelangen. Als Detektor bei der Enraf-Nonius-Kamera wird statt eines photographischen Films eine sogenannte *IP* (*IP = imaging plate*) mit Abmessungen: 178 x 35 mm) des Typs *BAS-IP MS 2325* der Firma Fuji verwendet. Der Detektor und die Probe liegen auf dem Fokalkreis. Aufgrund dieser geometrischen Anordnung lässt sich ein Verhältnis zwischen dem Beugungswinkel  $4\theta$  und dem Abstand eines Beugungsreflexes vom Primärstrahl auf dem Film aufstellen. Dabei entspricht 1 mm Abstand genau  $1^{\circ}$  in  $4\theta$ . Der *IP*-Film enthält eine Folie, welche mit  $\text{Eu}^{2+}$ -dotiertem BaFBr beschichtet ist. Bei der Bestrahlung des Films mit Röntgenstrahlung wird  $\text{Eu}^{2+}$  zu  $\text{Eu}^{3+}$  oxidiert und es kommt zur Bildung von Farbzentren im Kristallgitter von BaFBr:  $\text{Eu}^{2+}$ . Dadurch entsteht ein latentes Bild. Die Belichtungszeit beträgt 15 Minuten. Danach wird der Film mit einem Scanner vom Typ *IPR 1800 Bio-Imaging-Analyser* der Firma Fuji ausgelesen und mit Hilfe der Software *BASREADER 2.26* digitalisiert. Die ausgelesene Bilddatei wird vom Programm *AIDA 2.2* integriert und in ein *x,y*-Datenfile mit ASCII-Format konvertiert. Diese Datei enthält die Intensitäten mit den entsprechenden  $4\theta$ -Winkeln des Beugungsmusters. Durch Belichtung mit einer starken Halogenlampe (*BAS Eraser*) kann das Beugungsmuster vom *IP*-Film gelöscht werden, so dass dieser erneut verwendet werden kann.

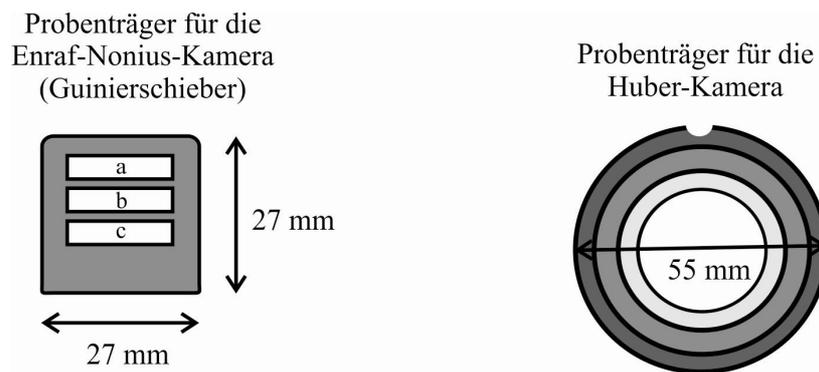
Als Detektor für die Huber-Kamera wird ebenfalls ein *IP*-Film verwendet, welcher im Unterschied zu der Enraf-Nonius-Kamera in der Messapparatur fest eingebaut ist. Die Funktionsweise der Detektoren bei beiden Kameras unterscheidet sich nicht. Bei der Huber-Kamera wird der *IP*-Film nach der Messung viermal ausgelesen. Die dabei entstehenden Signale werden digitalisiert und als ASCII-Format gespeichert. Die Datei wird dann mit dem Programm *Match!* [42] eingelesen und nach der Untergrundkorrektur als *x,y*-Dateifile gespeichert.



**Abbildung 4.1** Schema einer Guinier-Kamera mit Strahlengang.

Die Probenträger für die beiden Kameras sind unterschiedlich aufgebaut. Bei der Enraf-Nonius-Kamera ist der Probenträger, der so genannte Guinierschieber, ein Messingplättchen mit drei ausgestanzten Feldern (vgl. Abbildung 4.2). Für die Messung wird die Rückseite des Guinierschiebers mit einem röntgenamorphen Klebestreifen vom Typ Scotch Magic Transparentfilm versehen. Weiterhin werden einige mg der Probe erst in einem Achatmörser fein zerrieben und dann dünn in das mittlere Fenster (b) auf den Klebestreifen aufgebracht. In das obere Fenster (a) wird fein gemörserter Tiefquarz als interner Standard, und in das untere Fenster eine Mischung aus Probe und Tiefquarz aufgetragen. Die Zugabe von Tiefquarz als Standard dient der Korrektur von Fehlern, die durch gerätebedingte Verzerrungen im Beugungsmuster auftreten. Da die Reflexpositionen von Tiefquarz gut bekannt sind, können die Beugungswinkel der zu untersuchenden Phase anhand der Reflexe des Tiefquarzes korrigiert werden.

Als Probenträger für die Huber-Kamera werden zwei unterschiedlich große Metallringe eingesetzt, zwischen denen eine röntgenamorphe Folie eingespannt wird (vgl. Abbildung 4.2). Die gut verriebene Probe wird mit Ethanol auf der Folienoberfläche gleichmäßig verteilt, getrocknet und anschließend gemessen.



**Abbildung 4.2** Probenträger für die Enraf-Nonius- und Huber-Guinier-Kamera. Guinierschieber. a: Fenster mit Tiefquarz, b: Fenster mit Probe, c: Fenster mit Tiefquarz + Probe.

#### 4.1.2 Auswertung der Guinieraufnahmen

Mit dem Programm *ORIGIN PRO* 6.1 [43] wird der erhaltene x,y-Datenfile als Diffraktogramm graphisch dargestellt. Da jede Substanz ein charakteristisches Beugungsbild erzeugt, kann mittels des Pulverdiffraktogramms die Zusammensetzung der zu untersuchenden Probe ermittelt werden. Die Identifizierung der Phasen beruht auf einem Vergleich des Pulverdiffraktogramms der Probe mit simulierten Diffraktogrammen bekannter kristalliner Verbindungen. Die hierzu benötigten Kristallstrukturdaten werden der *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)* [44] entnommen. Mit den Programmen *LAZY-PULVERIX* [45] und *GINA* [46] werden aus diesen Daten Strichdiagramme der Beugungsmuster erstellt. Die Beugungswinkel der zu erwartenden Reflexe und deren relative Intensitäten  $I_{hkl}$  werden gemäß Gleichung 4.2 berechnet. Dabei ist die Intensität eines Reflexes aus Beiträgen zusammengesetzt, welche nicht nur durch die Kristallstruktur, sondern auch durch physikalische und instrumentelle Gegebenheiten bestimmt sind. Die so erstellten Strichdiagramme (Simulationen) werden anschließend mit den Diffraktogrammen der Probe verglichen.

Die Bestimmung der Gitterkonstanten einer Verbindung aus den Diffraktogrammen erfolgt mit Hilfe der Programme *SOS1* und *SOS2* [47]. Mit dem Programm *SOS1* werden die Reflexpositionen der Substanz anhand der Standardreflexpositionen des Tiefquarzes korrigiert. Die Software *SOS2* verfeinert die Gitterkonstanten.

Das Programm *Match!* [42] unterstützt die Auswertung von Pulverdiffraktogrammen. Dabei findet ein automatisierter Vergleich der aufgenommenen Pulverdiffraktogramme mit

bekanntem Diffraktogrammen aus Datenbanken, wie dem *Powder Diffraction File (PDF)* [48] oder der *ICSD* [44], statt.

$$I_{hkl} = I_0 \cdot S \cdot A \cdot E \cdot LPG \cdot H \cdot |F_{hkl}|^2 \quad \text{Gleichung 4.2}$$

Mit  $P = \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2}$  und  $L = \frac{1}{\sin 2\theta}$

$I_{hkl}$  integrale Intensität des Reflexes  $hkl$

$I_0$  Intensität des Primärstrahls

$S$  Skalierungsfaktor

$A$  Absorptionskoeffizient

$E$  Extinktionskoeffizient

$LPG$  kombinierter Korrekturterm aus Lorentzfaktor  $L$ , Polarisationsfaktor  $P$  und geometrischer Faktor  $G$

$H$  Flächenhäufigkeitsfaktor

$|F_{hkl}|$  Strukturamplitude

$\theta$  Beugungswinkel

## 4.2 Einkristallstrukturuntersuchungen

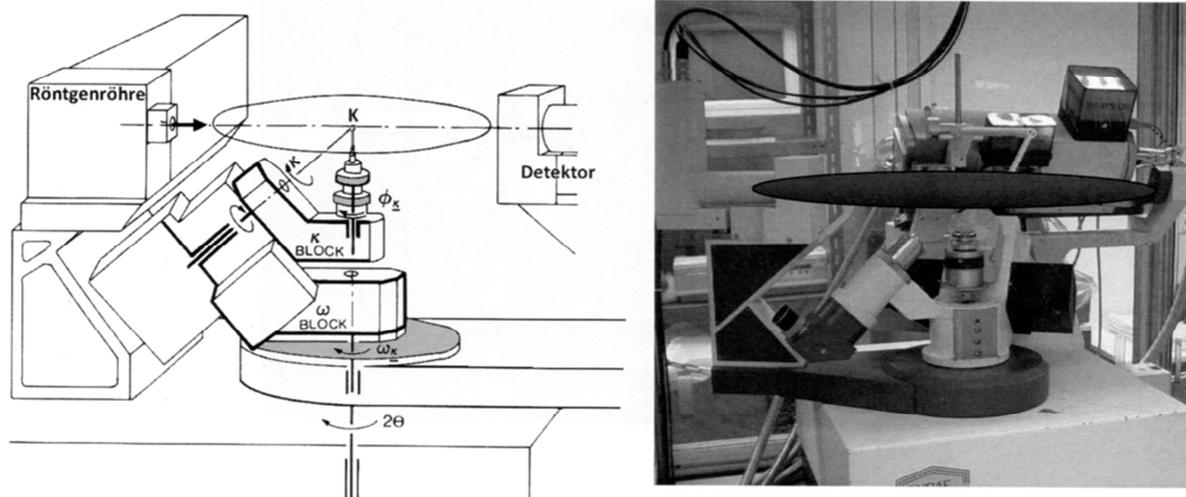
Im Rahmen dieser Arbeit wurden Einkristall-Strukturanalysen von  $\text{Li}_3\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{LiCr}^{\text{II}}_4(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_5\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Cr}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_4$  und  $\text{Cr}^{\text{II}}_5\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  (vgl. Kapitel 8, 9 und 11) durchgeführt. Für die Einkristallstrukturuntersuchung wird zunächst ein geeigneter Kristall unter dem Lichtmikroskop ausgesucht, welcher idealerweise eine Kantenlänge von 0,1 bis 0,3 mm und gut ausgebildeten Flächen aufweist. Weiterhin soll der Kristall frei von Aufwachsungen und Satelliten sein. Der ausgewählte Kristall wird mit Sekundenkleber an einem Kieselglasfaden mit einer Länge von etwa 23 mm montiert. Der Faden wird anschließend mit Bienenwachs auf einem Metallträger befestigt. Der Träger ist so konstruiert, dass der auf einen Goniometerkopf gesetzt werden kann, um ihn dann möglichst genau im euzentrischen Punkt des Diffraktometers (im Röntgenstrahl) zentrieren zu können.

Nachdem der Kristall montiert ist, erfolgt die Messung der durch Beugung entstehenden Reflexe. Diese können mit röntgenempfindlichen Filmen (nach der Drehkristall-, Weissenberg- oder Präzessions-Methode), mit einem Zählrohr oder einem Flächendetektor (CCD) auf einem Diffraktometer erfasst werden [49]. Der Einkristall wird während des Beugungsexperiments mechanisch bewegt, um für jeden zu messenden Reflex die entsprechende Netzebene ( $hkl$ ) in Reflexionsstellung zu bringen. Das Beugungsexperiment liefert neben der Lage auch die Intensität der Reflexe, anhand welcher die atomare Anordnung in der Elementarzelle einer unbekanntenen Verbindung ermittelt werden kann.

### 4.2.1 Einkristallstrukturuntersuchungen am $\kappa$ -CCD

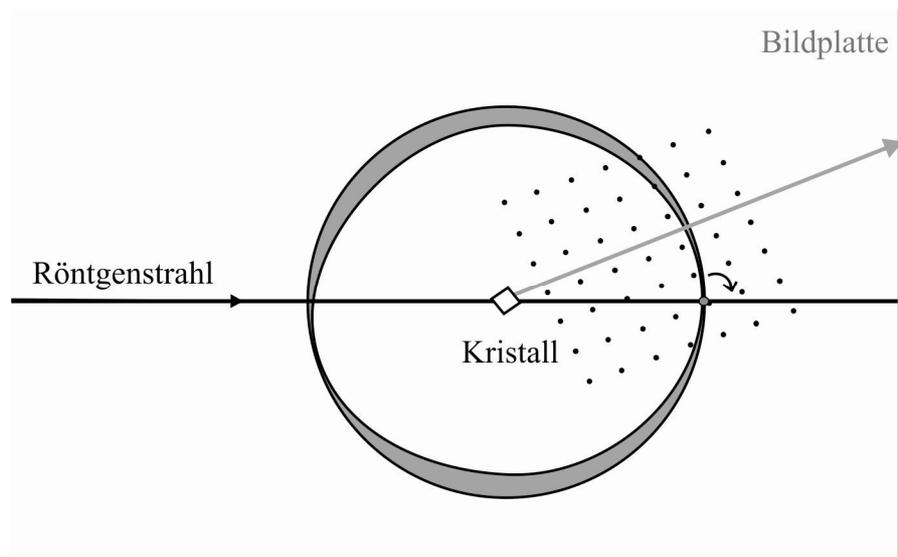
Für die Messung der Einkristalle wird in dieser Arbeit ein so genanntes  $\kappa$ -CCD-Diffraktometer der Firma Nonius mit einer Molybdän-Röntgenröhre (Mo-K $\alpha$ -Strahlung;  $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ ) und einem Graphitmonochromator verwendet. Als Detektor dient ein Flächendetektor, der mit einem CCD-Chip (eng. *Charge Coupled Device*, CCD) ausgestattet ist [49]. Dieser ist mit einer Schicht aus Gadolinium-oxid-sulfid bedeckt, die bei der Röntgenstrahlung fluoresziert und somit Rückschlüsse auf die Reflexpositionen liefert. Im Gegensatz zur Zählrohrtechnik bietet die Messung an einem Diffraktometer mit einem Flächendetektor die Möglichkeit nicht nur gleichzeitig viele Reflexe, sondern auch schnell zu registrieren. Ein Nachteil ist jedoch das elektronisch bedingte Untergrundrauschen [49].

Der besondere Aufbau des Diffraktometers, die so genannte  $\kappa$ -Geometrie, ermöglicht es, den Kristall durch drei unabhängig voneinander drehbare Achsen im Raum zu bewegen und in jede gewünschte Position zum Röntgenstrahl zu bringen (vgl. Abbildung 4.3).



**Abbildung 4.3** Diffraktometer mit  $\kappa$ -Geometrie [50] (K: Kristall).

Zur Beginn der Messung wird der Kristall in der Mitte des Goniometers zentriert und es werden einige orientierende Aufnahmen durchgeführt, anhand welcher die Qualität, das Beugungsvermögen des Kristalls und die Elementarzelle bestimmt werden. Weiterhin wird der Kristall in der Nullstellung des Goniometers um einen Winkel von  $0,3\text{-}1^\circ$  um die vertikale Achse rotiert. Hierbei kommen die Streuvektoren in Reflexionsstellung beziehungsweise die reziproken Gitterpunkte schneiden sich mit der Ewaldkugel (grauer Bereich in der Abbildung 4.4). Mit den Flächendetektoren können die gesamten Beugungseigenschaften des Kristalls gesammelt werden, da der reziproke Raum vollständig erfasst wird. Die Aufnahmen liefern Rückschlüsse nicht nur zu Auslöschungsbedingungen und Symmetrie, sondern auch zu Anomalitäten wie Verzwillingungen, Fremdreflexen und Satellitenreflexen. Nach der Intensitätsmessung wird das reziproke Kristallgitter mit einer Integration der Intensitäten an den Gitterpunkten ermittelt. Sobald die Datensammlung abgeschlossen ist, werden die Rohdaten korrigiert und reduziert. Daraus können Strukturfaktoren  $F_o$  bestimmt werden, welche mit den berechneten Werten  $F_c$  direkt vergleichbar sind. Mit den korrigierten Daten werden mit dem Programm SHELXS-97 [51, 53] über *Direkte Methoden* Startpunktlagen für die Kristallstrukturverfeinerung berechnet. Die Struktur wird anschließend mit dem Programm SHELXL-97 [52, 53] verfeinert. Die benötigten Programme sind im Programmpaket WinGX [54, 55] enthalten.



**Abbildung 4.4** Messanordnung bei Flächendetektorsystemen im Bild der Ewald-Konstruktion [49].

#### 4.2.2 Absorptionskorrektur

Die Röntgenstrahlung wird beim Durchqueren des Kristalls durch verschiedene Absorptionseffekte geschwächt. Diese steigen mit der vierten Potenz der Ordnungszahl der absorbierenden Atome und mit der dritten Potenz der Wellenlänge der Strahlung an. Der Faktor, um welchen die Intensität der Röntgenstrahlung durch den Kristall vermindert wird, wird als linearer Absorptionskoeffizient  $\mu$  bezeichnet und kann mittels Gleichung 4.3 beschrieben werden [49].

$$\frac{dI}{I} = \mu \cdot dx \Leftrightarrow I = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad \text{Gleichung 4.3}$$

$dI/I$  Absorption

$x$  Weglänge durch den Kristall (cm)

$\mu$  Absorptionskoeffizient ( $\text{cm}^{-1}$ )

Die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten erfolgt anhand atomarer Inkremente und der Dichte. Die  $\mu$ -Werte sind abhängig von Strahlung und Verbindung und liegen zwischen etwa  $0,1$  bis  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Neben der Morphologie (anisotrop: Plättchen-, Nadel-Form oder isotrop: würfelförmige Form) hat auch die Größe eines Kristalls eine starke Wirkung auf die Intensität der Reflexe. Dies zeigt sich beim Fehler, der bei Bestimmung der Atompositionen oder Auslenkungsfaktoren auftreten kann.

Die Absorptionskorrektur der gemessenen Intensitäten kann mit den verschiedenen Methoden durchgeführt werden. Eine der Methoden ist die numerische Absorptionskorrektur. Diese stellt eine exakte Methode dar, bei welcher für jeden Reflex die Weglänge von ein- und ausfallendem Strahl aus der Kristallmorphologie und seiner Orientierung berechnet wird [49]. Bei der weiteren Methode handelt es sich um eine semiempirische bzw. empirische Absorptionskorrektur anhand von äquivalenten Reflexen („*multi-scans*“) [56]. Diese Methode wird häufig bei Daten von Flächendetektoren angewendet. Dabei wird die Mehrheit der Reflexe bei unterschiedlichen Kristallpositionen gemessen. Zudem beinhaltet der Datensatz ihre symmetrieäquivalenten Reflexe. Daraus kann durch den Vergleich der Intensitäten ein dreidimensionales Absorptionsprofil erstellt und der komplette Datensatz korrigiert werden.

### 4.2.3 Auswertung der Messdaten

Die Anordnung der Atome in einem Kristall kann als eine dreidimensionale periodische Elektronendichtefunktion veranschaulicht werden. Für jede Position  $(xyz)$  in der Elementarzelle eines Kristalls lässt sich die Elektronendichte  $\rho_{xyz}$  mit Hilfe einer dreidimensionalen Fourierreihe beschreiben (vgl. Gleichung 4.4) [49].

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \sum_{hkl}^{+\infty} F_{hkl} \cdot e^{-i2\pi(hx+ky+lz)} \quad \text{Gleichung 4.4}$$

$\rho_{xyz}$  Elektronendichtefunktion

$xyz$  Koordinaten des Atoms in der Elementarzelle

$V$  Volumen der Elementarzelle

$hkl$  Millersche Indizes

Bei dem Beugungsexperiment bewirkt die Elektronendichtefunktion  $\rho_{xyz}$  die Interferenz und zerlegt den kohärenten Röntgenstrahl durch eine Fouriertransformation in Einzelwellen  $F_o(hkl)$ , die miteinander interferieren. Das resultierende Beugungsbild bzw. das intensitätsgewichtete reziproke Gitter ist als Fouriertransformierte des Kristalls zu betrachten. Sind alle Einzelwellen und die Strukturfaktoren  $F_o$  bekannt, können nun mit ihren Phasen durch Fouriersynthese die Elektronendichtefunktion  $\rho_{xyz}$  und somit die Kristallstruktur berechnet werden [49].

In der Gleichung 4.5 ist der Anteil der gemessenen Intensität, der sich auf die Struktur bezieht, als Strukturfaktor bzw. Strukturamplitude  $F_{hkl}$  definiert. Experimentell können nur Intensitäten ermittelt werden. Aus diesem Grund sind nur die Amplitude der Streuwelle und somit nur der Betrag der Fourierkoeffizienten  $|F_{hkl}|$  bekannt. Die Phaseninformation geht hierbei verloren, was als Phasenproblem der Röntgenstrukturanalyse genannt wird (vgl. Gleichung 4.6) [49].

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \cdot e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} = |F_{hkl}| \cdot e^{i\varphi_j} \quad \text{Gleichung 4.5}$$

$$I \propto |F_{hkl}|^2 \quad \text{Gleichung 4.6}$$

$F_{hkl}$     Strukturfaktor

$f$         Atomformfaktor

$\varphi$         Phasenwinkel

$I$         Intensität

$j$         Atomsorte

Die Lösung des Phasenproblems bzw. der Struktur ist mit zwei unterschiedlichen Ansätzen möglich: der *Patterson Synthese* [57, 58] und dem *Direkten Methoden* [59]. Die *Patterson-Methode* eignet sich für Strukturen, welche wenige schwere neben leichten Atomen aufweisen z. B. bei einer metallorganischen Verbindung. Hierbei werden bei der Fouriersynthese direkt die gemessenen (beobachteten)  $F_o^2$ -Werte als Fourierkoeffizienten verwendet (vgl. Gleichung 4.7) [49].

$$P_{uvw} = \frac{1}{V^2} \sum_{hkl} F_{hkl}^2 \cdot \cos[2\pi(hu + kv + lw)] \quad \text{Gleichung 4.7}$$

$P_{uvw}$     Pattersonfunktion

$uvw$     Koordinaten im *Pattersonraum*

$V$         Volumen der Elementarzelle

Bei den Fourierkoeffizienten  $F_o$  ist nur der Betrag bekannt, da die Amplitude der Streuwelle bzw. die Phaseninformation verloren gegangen ist („Phasenproblem“). Die erhaltene *Pattersonfunktion* liefert Maxima, die die Endpunkte der interatomaren Abstandsvektoren im

realen Raum beschreiben. Dabei ist deren Höhe von der Häufigkeit des Vektors und dem Produkt der Elektronenzahl der beteiligten Atome abhängig [49].

Der Ansatz der *Direkten Methoden* wird zur Lösung von Strukturen eingesetzt, die viele Atome mit ähnlichen Atomformfaktoren  $f$  enthalten. Dieses Verfahren zur Lösung des Phasenproblems beruht auf den Verhältnissen zwischen den Intensitäten innerhalb von Reflexgruppen und deren Phasen. *Harker* und *Kasper* [49, 60] haben erstmals in ihren Arbeiten gezeigt, dass bei Anwesenheit von Symmetrieelementen Beziehungen zwischen den Strukturamplituden bestimmter Reflexpaare vorliegen. Nicht weniger wichtig für die Anwendung *Direkter Methoden* sind auch die Arbeiten von *Sayre* [49, 61]. Er hat herausgefunden, dass die Elektronendichte im Kristall niemals negativ sein kann und in nahezu punktförmigen Maxima konzentriert ist. Dieser Zusammenhang ist in Gleichung 4.8 beschrieben und zeigt, dass der Strukturfaktor  $F_{hkl}$  eines Reflexes  $hkl$  aus der Summe von Produkten der Struktur Faktoren aller Reflexe ermittelt werden kann. Dabei addieren sich deren Indices zu denen des gesuchten Reflexes [49]. Für den Vergleich der Amplituden von Reflexen, die bei verschiedenen Beugungswinkeln  $\theta$  gemessen wurden, werden die Strukturamplituden auf einen Erwartungswert für den aktuellen Beugungswinkel bezogen und somit „normalisierte Struktur Faktoren“ oder  $E$ -Werte verwendet (vgl. Gleichung 4.9) [49].

$$F_{hkl} = k \sum_{h'k'l'} F_{h'k'l'} \cdot F_{h-h', k-k', l-l'} \quad \text{Gleichung 4.8}$$

$$E^2 = k \cdot \frac{F^2}{F_{erw}^2} \quad \text{Gleichung 4.9}$$

$E^2$  Erwartungswert

$k$  Skalierungsfaktor

$F^2$  gemessene Strukturamplitude

$F_{erw}^2$  Erwartungswert für die Strukturamplitude

*Karlé* und *Hauptmann* haben das Verfahren der *Direkten Methoden* zu einem praktikablen Verfahren weiterentwickelt. Für diese Arbeiten haben sie 1985 den Nobelpreis bekommen [62]. Die beiden leiteten aus Gleichung 4.8 die so genannte  $\Sigma_2$ -Beziehung für ein Triplet starker Reflexe unter der *Sayre*-Bedingung her. Diese Beziehung gilt für den Fall zentrosymmetrischer Verbindungen, bei denen sich das Phasenproblem auf die Ermittlung des Vorzeichens beschränkt (vgl. Gleichung 4.10) [49].

$$S_{hkl} \approx S_{h'k'l'} \cdot S_{hkl-h'k'l'} \quad \text{Gleichung 4.10}$$

Bei nicht zentrosymmetrischen Strukturen wird für jeden Reflex statt des Vorzeichens der Phasenwinkel  $\Phi_{hkl}$  berechnet. Hierbei wird entsprechend der Beziehung zwischen den Vorzeichen in Reflextriplets (Gleichung 4.10) das Verhältnis zwischen den Phasenwinkeln aufgestellt (vgl. Gleichung 4.11) [49].

$$\Phi_{hkl} \approx \Phi_{h'k'l'} + \Phi_{hkl-h'k'l'} \quad \text{Gleichung 4.11}$$

Die Bestimmung einer Phase erfolgt aus möglichst vielen  $\Sigma_2$ -Beziehungen über die von *Karlé* und *Hauptmann* abgeleitete Formel, die so genannte *Tangensformel*. In dieser wird über alle passenden Triplets aufsummiert (vgl. Gleichung 4.12) [62].

$$\tan \Phi_{hkl} = \frac{\sum_{h'k'l'} k \cdot \sin(\Phi_{h'k'l'} + \Phi_{hkl-h'k'l'})}{\sum_{h'k'l'} k \cdot \cos(\Phi_{h'k'l'} + \Phi_{hkl-h'k'l'})} \quad \text{Gleichung 4.12}$$

$\Phi_{hkl}$  Phasenwinkel

$k$  Gewichtungsfaktor für die Wahrscheinlichkeit der richtigen Zuordnung des Phasenwinkels

Über Permutationszyklen lässt sich die Phaseninformation mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit bestimmen und somit als Basis für die anschließende Strukturverfeinerung verwenden.

Die Berechnung aller in dieser Arbeit vorkommenden Kristallstrukturen wurde mit dem Programm SHELXS-86 [51] über die *Direkten Methoden* durchgeführt. Dabei wurden aus den korrigierten Daten die Startpunktlagen für ein Strukturmodell bestimmt. Die Struktur wurde anschließend mit dem Programm SHELXL-97 [52] nach der *Methode der kleinsten Fehlerquadrate* verfeinert [49]. Die benötigten Programme sind im Programmpaket WinGX [54] enthalten. Das erste Strukturmodell liefert die berechneten Werte für den Strukturfaktor  $|F_c|$  und die Elektronendichte  $\rho_c$ . Die Differenz zwischen dem gemessenen Strukturfaktor  $F_o$  und dem berechneten  $F_c$  gibt Hinweise auf die möglichen Positionen weiterer Atome. Je besser das Modell mit der realen Struktur übereinstimmt, desto geringer wird die Restelektronendichte. Ein Maß für die Qualität einer Strukturverfeinerung stellt der so genannte Zuverlässigkeitsfaktor oder *R-Wert* dar. Dieser wird aus dem Vergleich von  $F_o$  mit  $F_c$  berechnet. Die Bestimmung der *R-Werte* erfolgt mit dem Programm SHELXL-97 [52]

gemäß Gleichung 4.13 und Gleichung 4.14. Der Wichtungsfaktor  $w$  berücksichtigt die gemessenen Reflexe mit unterschiedlicher Genauigkeit und kann mit Gleichung 4.15 ermittelt werden. Bei einem guten Datensatz und einem richtig berechneten Strukturmodell liegen die  $wR_2$ -Werte unterhalb von 15% und die  $R$ -Werte unter von 5%. Ein weiteres Qualitätsmerkmal stellt der „Gütefaktor“ bzw. „Goof“-Wert („*Goodness of fit*“) dar (vgl. Gleichung 4.16). Dieser gibt den Grad der Übereinstimmung der verfeinerten Strukturparameter wie Atomlagen, Schwingungstensoren etc. an. Der „Goof“-Wert soll bei der korrekten Struktur und Gewichtung Werte um eins annehmen. Die Beurteilung über die Richtigkeit eines Strukturmodells erfolgt auch anhand von kristallchemischen und physikalischen Größen wie den interatomaren Abständen, Winkeln, anisotropen (und isotropen) Auslenkungsparametern sowie der Restelektronendichte und niedrigen Korrelationen zwischen den unabhängigen Parametern.

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad \text{Gleichung 4.13}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} (wF_o^2)^2}} \quad \text{Gleichung 4.14}$$

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (a + P)^2 + b \cdot P} \quad \text{Gleichung 4.15}$$

$$\text{wobei } P = \frac{1}{3}(F_o^2 + 2F_c^2)$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}} \quad \text{Gleichung 4.16}$$

$R_1, wR_2$        $R$ -Wert, gewichteter  $R$ -Wert

$w$               Wichtungsfaktor

$F_o, F_c$         gemessener Strukturfaktor, berechneter Strukturfaktor

$\sigma$               Standardabweichung

$a, b$             Parameter des Wichtungsschemas

$Goof$           „Gütefaktor“ oder „*Goodnes of fit*“

$m, n$           Anzahl der Reflexe, Anzahl der verfeinerten Parameter

### 4.3 Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse

Die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (engl. *Energy Dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) ist ein Verfahren zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einzelner Kristalle oder Pulver [63]. Die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden an einem Rasterelektronenmikroskop DMS 940 der Firma Zeiss durchgeführt. Als Detektor wurde ein EDX-Detektor PV 9800 der Firma EDAX verwendet.

Neben der qualitativen chemischen Analyse erlaubt das EDX-System auch eine quantitative Analyse für Elemente, die schwerer als Natrium sind. Das Proben- und Fenstermaterial (Beryllium) absorbiert ein Teil der charakteristischen Strahlung leichterer Elemente. Dadurch wird deren quantitative Bestimmung verhindert. Optimierte quantitative Analysen erfordern eine entsprechende Kalibrierung mit Referenzsubstanzen (Verbindungen mit bekannter Zusammensetzung).

Bei der EDX-Analyse wird die Probe mit energiereichen Primärelektronen bestrahlt, wodurch Elektronen aus kernnahen Schalen der Atome herausgeschlagen werden. In die entstandenen Lücken fallen Elektronen aus höheren Schalen. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Niveaus wird als Röntgenstrahlung emittiert und ist für jedes Element charakteristisch. Diese Strahlung wird von einem Silizium-Halbleiterdetektor registriert. Somit wird ein für die in der Probe enthaltenen Elemente charakteristisches Energiespektrum erhalten. Über die Integration der Peaks bzw. der emittierten Strahlungsintensität können zusätzlich quantitative Aussagen über die elementare Zusammensetzung der Probe abgeleitet werden.

## 5 Weitere Untersuchungsmethoden

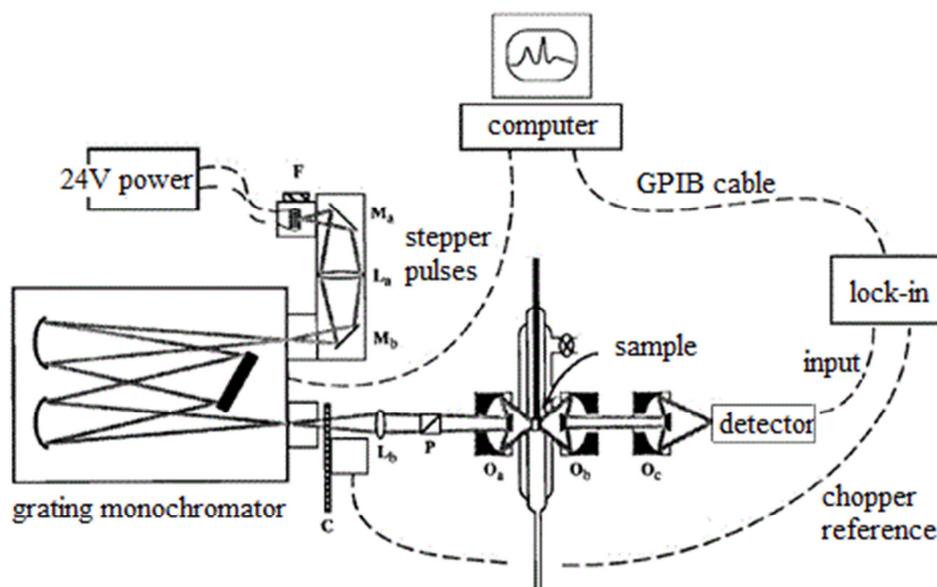
### 5.1 Spektroskopische Untersuchungsmethoden

Das Prinzip aller spektroskopischen Methoden ist die Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen elektromagnetischer Strahlung und den Elektronen der Probe. Diese Daten erlauben Rückschlüsse zu den farbgebenden Zentren (Chromophoren) und deren chemischer Umgebung.

#### 5.1.1 Einkristall-UV/vis/NIR-Spektroskopie

Mit der UV/vis/NIR-Absorptionsspektroskopie werden Elektronenübergänge untersucht, die durch Absorption elektromagnetischer Wellen im Bereich des UV-Lichts (280-400 nm) über das sichtbare Spektrum des sichtbaren Lichts (400-750 nm) bis hin zum Nahen Infrarot (750-1700 nm) angeregt werden können. Die Messungen werden an einem modifizierten Cary 17 Einkristall-Spektrophotometer (Spectra Services, ANU Canberra, Australien [64]) durchgeführt. Als Detektor kommt für den UV/vis-Bereich ( $12000 \leq \tilde{\nu} \leq 36000 \text{ cm}^{-1}$ ) ein Photomultiplier und für den nahen Infrarotbereich ( $6000 \leq \tilde{\nu} \leq 16000 \text{ cm}^{-1}$ ) ein mit flüssigem Stickstoff auf 77 K gekühlter Germanium-Halbleiterdetektor zum Einsatz. Eine spannungsstabilisierte Halogenlampe dient als Lichtquelle. Mit Hilfe eines drehbaren Polarisationsfilters können Messungen bei horizontaler oder vertikaler Polarisation des eingestrahnten Lichts durchgeführt werden (vgl. Abbildung 5.1).

Für Messungen werden möglichst klare und ebene Kristalle verwendet. Diese werden unter dem Polarisationsmikroskop auf einem Probenhalter aus Messing präpariert. Der Probenhalter wird vorher so mit Alufolie beklebt, dass die zwei eingestanzten Löcher im Halter bedeckt sind. Dann werden in die Folie zwei gleich große Blenden für Referenz und Probe mit Hilfe einer Stecknadel gestochen, dabei soll die Blende etwas kleiner als die Größe des zu vermessenden Kristalls sein. Durch den Zusatz vom Schliffett wird der Kristall auf der Blende befestigt. Da das Spektrometer nach dem Einstrahl-Prinzip funktioniert, werden der Kristall und die Referenz (für Basislinie) nacheinander gemessen.



**Abbildung 5.1** Skizze zum Aufbau des Mikroinkristall-UV/vis/NIR-Spektralphotometers [64].

Die für den Kristall und die Referenzblende gemessenen Intensitäten werden für jede Wellenlänge entsprechend Gleichung 5.1 zueinander ins Verhältnis gesetzt. Das *Lambert-Beer'sche Gesetz* (Gleichung 5.2) gibt den Zusammenhang zwischen der Extinktion, der Schichtdicke, der Konzentration der Chromophore und den Extinktionskoeffizienten an. Hierbei lässt sich die Konzentration der Chromophore für einen Kristall über die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle  $Z$  bezogen auf das Volumen der Elementarzelle  $V$  berechnen. Das Verhältnis  $I/I_0$  wird als Transmission bezeichnet. Der negative dekadische Logarithmus der Transmission ist als spektrales Absorptionsmaß (früher Extinktion) definiert. Zur graphischen Darstellung wird die Extinktion gegen die Wellenlänge  $\lambda$  (nm) beziehungsweise Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) aufgetragen.

$$E = \log \frac{I_0}{I} \tag{Gleichung 5.1}$$

$$E = \epsilon \cdot c \cdot d \tag{Gleichung 5.2}$$

$E$  Extinktion

$I_0$  Intensität des eingestrahnten Lichtes (Referenzmessung)

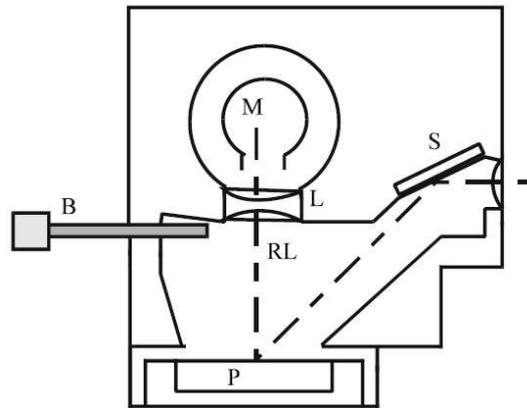
$I$  Intensität des austretenden Lichtes (Probenmessung)

$\varepsilon$	Extinktionskoeffizient ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
$c$	Konzentration ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ); für ein Kristall gilt: $c = \frac{Z}{N_A \cdot V}$
$Z$	Formeleinheiten pro Elementarzelle
$N_A$	Avogadrosche Konstante ( $= 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )
$V$	Volumen der Elementarzelle ( $\text{cm}^3$ )
$d$	Schichtdicke des Kristalls (cm)

### 5.1.2 Remissionsspektroskopie

Mit der Methode der Pulverremissionsspektroskopie werden die Lichtabsorption diffus streuender Substanzen und deren Absorptionsverhalten analysiert. Die Lagen der Absorptionsbanden erlauben eine quantitative Aussage zur Farbe der Pulver.

Die Messungen werden mit dem Spektralphotometer von der Firma OLIS (On-Line-Instrument System Inc., Bogart, USA) modifizierten Spektralphotometer Cary 17 im Bereich  $4000 \leq \tilde{\nu} \leq 40000 \text{ cm}^{-1}$  durchgeführt. Als Lichtquelle dient eine Halogenlampe, als Monochromator ein Gitter. Das aus dem Monochromator austretende Licht wird über ein Spiegelsystem auf die Probe geleitet. Der Detektor registriert das von der Probenoberfläche diffus gestreute Licht. Abhängig vom Wellenlängenbereich werden unterschiedliche Detektoren verwendet. Im UV/vis wird ein Photomultiplier und im IR ein PbS- oder InP-Halbleiterdetektor verwendet. Abbildung 5.2 zeigt den schematischen Aufbau einer Messzelle eines Remissionsspektrometers.



**Abbildung 5.2** Skizze des Aufbaus einer Messzelle eines Remissionsspektrometers (S Spiegel, L Linsensystem, M Detektor, B Blendschieber, RL gestreutes Licht und P Probe) [65].

Die Messungen werden mit etwa 500 mg der reinen Probe durchgeführt. Als Weißstandard wird Bariumsulfatpulver (Merck, Darmstadt, p.A.) verwendet. Bei farbigen Substanzen wird häufig eine starke Absorption beobachtet, so dass eine Verdünnung mit  $\text{BaSO}_4$  notwendig ist. Die Berechnung der *Munk-Kubelka-Funktion* erfolgt aus dem Remissionsgrad gemäß Gleichung 5.3 [66]. Im Spektrum wird der Remissionsgrad gegen die Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) bzw. Wellenlänge  $\lambda$  (nm) aufgetragen.

$$\frac{K}{S} = F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 \cdot R_\infty} \quad \text{wobei } R_\infty = \frac{R_{Pr}}{R_{St}} \quad \text{Gleichung 5.3}$$

$F(R_\infty)$       Remissionsgrad bzw. Reflexionsgrad

$R_{Pr}$           Reflexion der Probe

$R_{St}$           Reflexion des Standards

## 5.2 Magnetische Messungen

### 5.2.1 Grundlagen

Magnetische Messungen liefern Informationen über die Elektronenkonfiguration, den Oxidationszustand und die Bindungsverhältnisse der beteiligten Atome in (Übergangsmetall-) Verbindungen.

Abhängig von der Elektronenkonfiguration eines Atoms und der Wechselwirkung von Spin- und Bahnmoment kommt es zu einem magnetischen Gesamtmoment. Die magnetischen Momente führen zu einer makroskopisch messbaren Magnetisierung der Probe. Diese kann mit Hilfe eines Magnetometers gemessen werden. Abhängig von der Magnetisierung verändert sich die Kraftflußdichte  $B$  bzw. Dichte der Feldlinien im Inneren der Probe. Wenn die Feldlinien verdichtet werden ( $B_{\text{innen}} > B_{\text{außen}}$ ), liegt paramagnetisches Verhalten vor, werden sie verdünnt ( $B_{\text{innen}} < B_{\text{außen}}$ ), ist die Probe diamagnetisch. Die Differenz zwischen  $B_{\text{innen}}$  und  $B_{\text{außen}}$  wird mit der Größe  $B'$  angegeben. Mit der Konstante  $\mu_r$  wird der Faktor definiert, mit dem die ursprüngliche Flußdichte  $B_{\text{außen}}$  multipliziert wird, um die neu erhaltene Flußdichte  $B_{\text{innen}}$  zu ermitteln (vgl. Gleichung 5.4 und Gleichung 5.5) [67].

$$B_{\text{innen}} = B_{\text{außen}} + B' \quad \text{Gleichung 5.4}$$

$$B_{\text{innen}} = \mu_r \cdot B_{\text{außen}} \quad \text{Gleichung 5.5}$$

$B_{\text{innen}}$  magnetische Kraftflußdichte im Magnetfeld mit einer Probe

$B_{\text{außen}}$  magnetische Kraftflußdichte im Magnetfeld ohne Probe

$B'$  magnetische Polarisierung, Differenz zwischen  $B_{\text{innen}}$  und  $B_{\text{außen}}$

$\mu_r$  relative magnetische Permeabilität (Durchlässigkeit)

Paramagnetische Stoffe zeigen positive Werte für  $B'$  und Werte für  $\mu_r$ , die größer als eins sind. Bei diamagnetischen Substanzen sind die Werte für  $B'$  negativ und  $\mu_r < 1$ . Die Gleichung kann ebenfalls auf das Volumen der Probe bezogen werden. Hierfür wird die Volumenssuszeptibilität (Aufnahmefähigkeit)  $\chi_v$  angegeben. Diese beschreibt das Verhältnis von  $B'/B_{\text{außen}}$  (vgl. Gleichung 5.6) [67].

$$B' = \chi_V \cdot B_{\text{au\ss}en} \quad \text{Gleichung 5.6}$$

In einem Magnetfeld werden die einzelnen magnetischen Momente der Teilchen ausgerichtet und das Material makroskopisch magnetisiert. Die entsprechende GröÙe heiÙt Magnetisierung  $M$ . Diese definiert das Verhältnis zwischen der magnetischen Polarisation  $B'$  und der magnetischen Feldkonstante (Permeabilität des Vakuums)  $\mu_0$ . Die Volumenssuszeptibilitat  $\chi_V$  lässt sich in Abhängigkeit von der Magnetisierung  $M$  ausdrücken (vgl. Gleichung 5.7) [67].

$$\chi_V = \frac{M}{H_{\text{au\ss}en}} \quad \text{wobei} \quad M = \frac{B'}{\mu_0} \quad \text{und} \quad H_{\text{au\ss}en} = \frac{B_{\text{au\ss}en}}{\mu_0} \quad \text{Gleichung 5.7}$$

$\chi_V$             Volumenssuszeptibilitat

$M$               Magnetisierung

$H_{\text{au\ss}en}$        magnetische Feldstärke

$\mu_0$             magnetische Feldkonstante ( $= 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ VA}^{-1} \text{ sm}^{-1}$ )

Mit der Volumenssuszeptibilitat  $\chi_V$  und dem molaren Volumen  $V_m$  wird die Molsuszeptibilität  $\chi_m$  ermittelt (vgl. Gleichung 5.8).

$$\chi_m = \chi_V \cdot V_m \quad (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \quad \text{Gleichung 5.8}$$

Die Suszeptibilität kann auch mit einer *Faraday'schen Magnetwaage* gemessen werden. In einem inhomogenen Magnetfeld wird eine Verbindung entweder scheinbar schwerer (paramagnetische Probe) oder leichter (diamagnetische Probe). Mit dieser scheinbaren Gewichtsveränderung auf einer analytischen Waage wird die anziehende bzw. abstoÙende Kraft  $F$  bestimmt, welche durch ein inhomogenes Magnetfeld auf die Probe ausgeÙbt wird. Die Kraft verändert sich mit der Suszeptibilität  $\chi_V$  und dem Volumen  $V$  der Probe wie auch mit der Stärke und dem Gradienten des verwendeten Magnetfelds. Dieser Zusammenhang ist in Gleichung 5.9 formuliert [67].

$$F = \mu_0 \cdot \chi_V \cdot V \cdot H_0 \cdot \frac{dH}{dx} \quad \text{Gleichung 5.9}$$

$F$             resultierende Kraft (N)

$V$             Volumen der Probe ( $\text{cm}^{-3}$ )

$H_0$  magnetische Feldstärke ( $A \cdot m^{-1}$ )

$\frac{dH}{dx}$  Feldgradient

Die Molsuszeptibilität  $\chi_m$  eines Stoffes setzt sich aus einem dia- und einem paramagnetischen Anteil zusammen (vgl. Gleichung 5.10). Den diamagnetischen Anteil besitzen alle Stoffe, der paramagnetische Anteil ist nur bei Atomen oder Ionen eines Stoffes vorhanden, die ungepaarte Elektronen aufweisen [67].

$$\chi_m = \chi_{dia} + \chi_{para} \quad \text{Gleichung 5.10}$$

$\chi_{dia}$  diamagnetischer Anteil der Molsuszeptibilität

$\chi_{para}$  paramagnetischer Anteil der Molsuszeptibilität

Der Betrag des paramagnetischen Anteils ist häufig viel größer (10 bis  $10^3$ mal) als der des diamagnetischen Anteils. Die paramagnetische Suszeptibilität  $\chi_{para}$  ist temperaturabhängig. Gemäß dem *Curie-Gesetz* verhält sich die paramagnetische Suszeptibilität umgekehrt proportional der absoluten Temperatur (vgl. Gleichung 5.11). Bei der Auftragung von  $\frac{1}{\chi_{para}}$  gegen  $T$  wird eine Gerade erhalten, welche jedoch nicht in jedem Fall bei  $T = 0$  K die Temperaturachse schneidet. Die Ursache liegt in der Kopplung der Elementarmagnete (paramagnetischen Ionen) untereinander, zusätzlich zu deren Wechselwirkung mit dem von außen anliegenden Magnetfeld. Die *Curie-Weiss-Konstante*  $\theta_p$  beschreibt die Verschiebung der Geraden und gibt die Abweichung vom rein paramagnetischen Verhalten an (vgl. Gleichung 5.12). Negative Werte für  $\theta_p$  deuten eine antiferromagnetische Wechselwirkung an. Die *Curie-Konstante*  $C$  ist abhängig vom magnetischen Moment  $\mu_{exp}$  der Elementarmagnete und lässt sich gemäß Gleichung 5.13 beschreiben [67]. Nach Auftragen von  $\frac{1}{\chi}$  gegen  $T$  werden nach dem *Curie-Weiss'schen Gesetz* aus der Steigung der Geraden das magnetische Moment  $\mu_{exp}$  der Elementarmagnete (paramagnetischen Ionen) und aus dem  $x$ -Achsenabschnitt die paramagnetische *Curie-Weiss'sche Temperatur*  $\theta_p$  erhalten (vgl. Gleichung 5.14 und Gleichung 5.15).

Zur experimentellen Bestimmung des magnetischen Moments, wird zunächst die Volumensuszeptibilität  $\chi_v$  einer Verbindung gemessen. Daraus wird die Molsuszeptibilität  $\chi_m$  nach Gleichung 5.8 und danach die paramagnetische Molsuszeptibilität  $\chi_{para}$  gemäß

Gleichung 5.10 berechnet. Mit der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von  $\chi_{para}$  kann ein Durchschnittswert für das magnetische Moment  $\mu_{exp}$  eines Stoffes in Einheiten des Bohr'schen Magnetons  $\mu_B$  ermittelt werden, bei dem mehrere Kerne enthalten sind [67]. Die Berechnung des theoretischen Wertes des magnetischen Moments  $\mu_{th}$  erfolgt nach Gleichung 5.17. Dabei wird nur der Spin der Elektronen („spin-only“) berücksichtigt. Diese Näherung ist ausschließlich bei komplexgebundenen Ionen der ersten Übergangsmetallreihe möglich, bei denen der Bahndrehimpuls der Elektronen vernachlässigt werden kann. Zur Ermittlung des magnetischen Moments einer Verbindung mit mehreren paramagnetischen Ionen (z. B.  $\text{Li}_5\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Cr}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_4$ ) werden die einzelnen  $\mu_{th}$ -Werte der beteiligten paramagnetischen Ionen  $i$  nach Gleichung 5.17 zusammen addiert.

$$\chi_{para} = \frac{C}{T} \quad \text{Gleichung 5.11}$$

$$\chi_{para} = \frac{C}{(T - \theta_p)} \quad \text{Gleichung 5.12}$$

$$C = \frac{\mu_0 \cdot N_A}{3k_B} \cdot \mu_{exp}^2 = \frac{\mu_0 N_A^2}{3R} \cdot \mu_{exp}^2 \quad \text{Gleichung 5.13}$$

$$\frac{1}{\chi_m^{para}} = \frac{(T - \theta_p)}{C} = \frac{1}{C} \cdot T - \frac{1}{C} \cdot \theta_p = m \cdot T + b \quad \text{Gleichung 5.14}$$

$$\mu_{exp} = \sqrt{\frac{3R \cdot T \cdot \chi_m^{para}}{N_A^2}} \cdot \mu_B = \sqrt{\frac{3R}{n \cdot m \cdot N_A^2}} \cdot \mu_B \quad \text{Gleichung 5.15}$$

$$\mu_{th} = \mu_{s.o} = \sqrt{4S(S+1)} \cdot \mu_B \quad \text{Gleichung 5.16}$$

$$\mu(i)_{s.o} = \sqrt{\sum_i n_i (\mu_{th}(i))^2} \cdot \mu_B \quad \text{Gleichung 5.17}$$

$\chi_{para}$  paramagnetische Molsuszeptibilität ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$C$  Curie-Konstante ( $\text{K} \cdot \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ )

$T$  absolute Temperatur (K)

$\theta_p$  Curie-Weiss-Konstante (K)

$\mu_0$  magnetische Feldkonstante

$N_A$  Avogadro-Konstante ( $= 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

$k_B$	Boltzmann-Konstante ( $= R/N_A = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ )
$m$	Steigung der Ausgleichgerade
$b$	y-Achsenabschnitt der Ausgleichgerade
$\mu_{exp}$	experimentell bestimmtes magnetisches Moment ( $\text{erg} \cdot \text{Oe}^{-1}$ )
$\mu_B$	Bohr'sches Magneton ( $= 9,27 \cdot 10^7 \text{ erg} \cdot \text{Oe}^{-1}$ )
$\mu_{th}$	( $= \mu_{s,o}$ ) theoretischer Wert des mag. Moments bei „spin-only“-Näherung ( $\text{erg} \cdot \text{Oe}^{-1}$ )
$R$	allgemeine Gaskonstante ( $= 8,31441 \cdot 10^7 \text{ erg} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$n$	Anzahl der vorhandenen paramagnetischen Ionen pro Formeleinheit
$i$	paramagnetisches Ion
$S$	Gesamtspin-Quantenzahl

### 5.2.2 Messung am VSM-Magnetometer

Im Rahmen dieser Arbeit wurden magnetische Messungen an einem VSM-Magnetometer (Vibrating Sample Magnetometer) durchgeführt. Das Messinstrument verfügt über ein PPMS (Physical Property Measurement System) der Firma Quantum Design (San Diego, USA) mit einem 9-Tesla-Magneten. Der Probenträger besteht aus vergoldetem Messing und die Probenkapsel ist aus Polypropylen. Die zu untersuchende Probe wird bei der Messung in einem homogenen, statistischen Magnetfeld in Schwingung gebracht. Dadurch kommt es zu einer zeitlichen Änderung der magnetischen Flussdichte, was eine Spannung proportional zum magnetischen Moment der Probe induziert. Mit der Kalibrierung mittels einer Eichprobe lässt sich das magnetische Moment der Probe bestimmen.

Für die Messungen wurden unter dem Mikroskop etwa 20 mg einer kristallinen Probe ausgesucht, welche in einem Messbereich zwischen 1,9 und 299,9 K und bei einer Feldstärke von 10 kOe und einer Schwingungsfrequenz von 40 Hz vermessen wurden. Dabei wurde über 5 Sekunden je Messpunkt integriert. Aus den erhaltenen Messdaten wurden die Werte der reziproken Suszeptibilität gegen die Temperatur aufgetragen und im Temperaturbereich von  $150 \leq T \leq 300 \text{ K}$  nach dem *Curie-Weis-Gesetz* ausgewertet.

## SPEZIELLER TEIL

## 6 Ausgangsverbindungen

## 6.1 Kommerzielle Ausgangschemikalien

Die im Rahmen dieser Arbeit kommerziell bezogenen und verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.

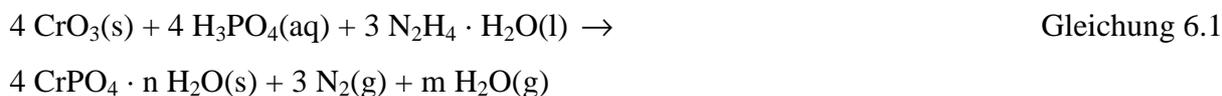
**Tabelle 6.1** Kommerziell erhältliche Ausgangsverbindungen.

Substanz	Hersteller	Reinheit
Aceton ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ )	Riedel de Haën, Seelze	99%
Argon (Ar) N46	AIR LIQUIDE	99,996% ( $\text{O}_2 \leq 30$ ppm)
Chrom (Cr)	Roth, Karlsruhe	98-99%, Pulver ( $\text{C} \leq 0,02\%$ , $\text{S} \leq 0,025\%$ )
Chrom(III)-nitrat-nonahydrat ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ )	Riedel-de Haën, Seelze	p.A., 98% (Fe 0,02%)
Chrom(III)-oxid ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )	Riedel-de Haën	$\geq 99\%$ (Pb $\leq 0,002\%$ )
Chrom(VI)-oxid ( $\text{CrO}_3$ )	Acros	$\geq 99\%$ (N $\leq 0,005\%$ )
Di-ammoniumhydrogenphosphat ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ )	Riedel-de Haën, Seelze	p.A., 99%
Flusssäure (HF)	Merck, Darmstadt	38-40%, reinst
Hydrazin-monohydrat ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )	Merck, Darmstadt	p.A., 80%
Iod ( $\text{I}_2$ )	Fluka	$> 99,5\%$ , reinst
Kieselglasrohr ( $\text{SiO}_2$ )	GVB, Herzogenrath	-
Lithiumcarbonat ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )	Aldrich, Steinheim	$> 99\%$
Lithiumfluorid (LiF)	Merck, Darmstadt	99%
Mangan (Mn)	Acros	$> 99\%$ , Pulver
Mangan(II)-carbonat-hydrat ( $\text{MnCO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ )	Acros	p.A., Mn 40%
Mangan(II)-oxalat-dihydrat ( $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ )	Acros	99%
Mangan(II)-oxid (MnO)	Riedel-de Haën	p.A.
Natriumoxalat ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )	Sigma-Adrich	p.A., 99,5%
ortho-Phosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )	Merck, Darmstadt	85-88%
roter Phosphor ( $\text{P}_{\text{rot}}$ )	Merck, Darmstadt	zur Synthese (stabilisiert)
Phosphor(V)-oxid ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )	Roth	99%
Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ )	Riedel-de Haën, Seelze	65%, $\rho = 1,35 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$
Silbernitrat ( $\text{AgNO}_3$ )	Grüssing Filsum	99,5%
Tiefquarz ( $\text{SiO}_2$ )	Merck, Darmstadt	p.A., gewaschen, gegläht
Wasserstoff ( $\text{H}_2$ )	AIR LIQUIDE	99,999%

## 6.2 Darstellung weiterer Edukte

### 6.2.1 CrPO<sub>4</sub>

Die Darstellung von Chrom(III)-orthophosphat erfolgte nach der bei *Brauer* beschriebenen Methode [68]. Hierfür wurden 12,5 g (125 mmol) Chrom(VI)-oxid in 200 mL demineralisiertem Wasser gelöst und mit 6,8 mL (118 mmol) 85%iger Phosphorsäure versetzt. Weiterhin wurde 80%ige Hydrazinlösung unter ständigem Rühren so lange zu getropft bis die anfängliche Gelbfärbung der Reaktionsmischung verschwunden und die Reduktion von Chrom(VI) zu Chrom(III) vollständig war (vgl. Gleichung 6.1). Bei gleichzeitiger heftiger Stickstoffentwicklung fiel ein grüner Niederschlag von Chrom(III)-phosphat-hydrat aus, der 24 Stunden bei 50 °C nachgerührt wurde. Nach weiteren 48 Stunden wurde der Niederschlag durch eine Glasfritte (G4) abfiltriert und mit demineralisiertem Wasser und Aceton gewaschen. Der Rückstand wurde 24 Stunden lang bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet und anschließend 48 Stunden bei 900 °C in einem Laborkammerofen an Luft geglüht (vgl. Gleichung 6.2). Als Produkt dieser Umsetzung entstand ein grünes Gemenge aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -CrPO<sub>4</sub> [75, 77] mit einer Ausbeute von 88% (vgl. Abbildung 19.1 in Anhang C).



### 6.2.2 CrP

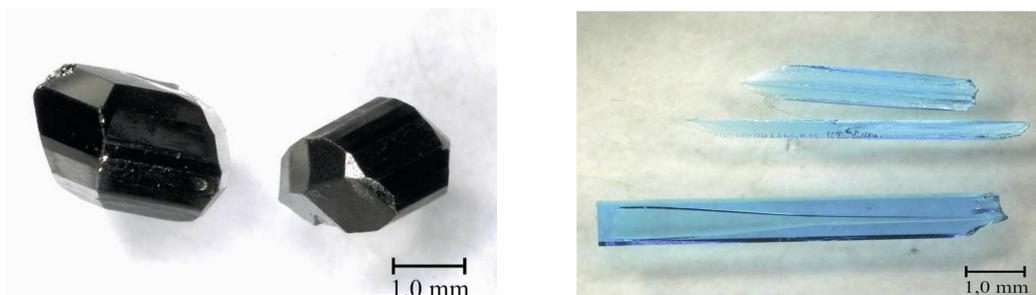
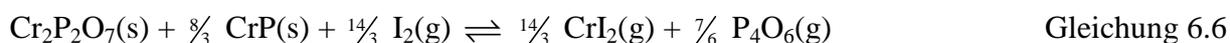
Zur Synthese von Chromphosphid wurden elementares Chrom und roter Phosphor im Molverhältnis 1:1 eingesetzt und mit Iod als Transportmittel in einer evakuierten Kieselglasampulle eingeschmolzen. Die Menge des Bodenkörpers betrug 1000 mg, die Menge an Iod lag bei etwa 125 mg. Eine Vorreaktion durch Erhitzen der Ampulle mit dem Bunsenbrenner diente zur Vermeidung eines zu hohen Innendrucks. Der chemische Transport über die Gasphase erfolgte endotherm in einem Temperaturgradienten von 1050 nach 950 °C für sieben Tage (vgl. Gleichung 6.3 und Gleichung 6.4) [69]. Vor Beginn des eigentlichen chemischen Transports wurde die Ampulle für einen Tag im umgekehrten Transportgradienten einem Klartransport unterzogen, um die Senkenseite von kleinen

Kristallisationskeimen zu befreien [39]. Auf der Senkenseite wurden metallisch glänzende Kristalle von CrP abgeschieden (vgl. Abbildung 6.1 (links) und Abbildung 19.2 in Anhang C). Der Transport war nicht vollständig. Die Transportrate lag dabei bei  $\dot{m} \geq 5 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ .



### 6.2.3 $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Chrom(II)-pyrophosphat wurde ausgehend von 0,93 g (6,3 mmol) Chrom(III)-phosphat und 0,07 g (0,9 mmol) Chromphosphid im Verhältnis 7:1 gemäß Gleichung 6.5 dargestellt [109]. Die Umsetzung erfolgte in einer geschlossenen und evakuierten Kieselglasampulle. Als Transportmittel wurde Iod (etwa 150 mg) eingesetzt. Um reduzierende Bedingungen zu gewährleisten, wurden als Überschuss 10 mg Chromphosphid zugegeben. Zur Vorreaktion wurde die Ampulle für ein Tag bei 500 °C getempert und danach für einen weiteren Tag einem Klartransport von 950 nach 1050 °C unterzogen. Anschließend erfolgte der Transport durch Umkehr des Temperaturgradienten (1050 → 950 °C) für sieben Tage (vgl. Gleichung 6.6). Auf der Senkenseite schieden sich himmelblaue Kristalle von  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ab (vgl. Abbildung 6.1 (rechts) und Abbildung 19.3 in Anhang C). Der Transport war nicht vollständig. Die Transportrate betrug  $\dot{m} \geq 2,4 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ .



**Abbildung 6.1** Kristalle von Chrommonophosphid (links) und  $\alpha$ -Chrom(II)-pyrophosphat (rechts) aus den Transportexperimenten.

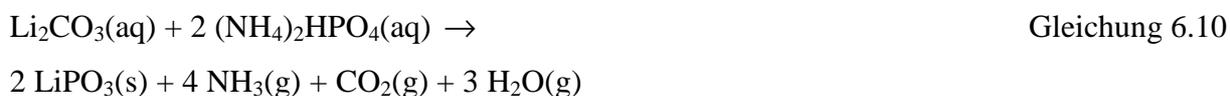
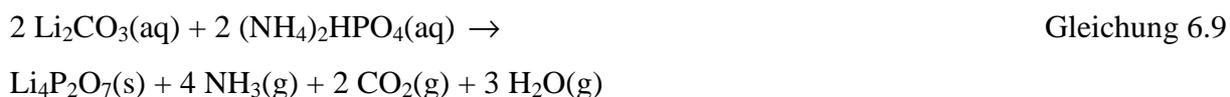
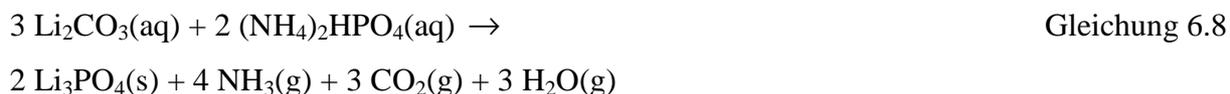
### 6.2.4 $\alpha$ -Cr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Die Synthese von Chrom(II)-orthophosphat erfolgte durch isothermes Tempern eines Gemenges aus 0,85 g (5,8 mmol) Chrom(III)-phosphat und 0,15 g (2,9 mmol) Chrom als Reduktionsmittel bei 1160 °C für fünf Tage [107]. Hierbei wurde Chrom im Überschuss (ca. 5%) eingesetzt, um reduzierende Bedingungen zu gewährleisten. Zusätzlich wurde Iod (ca. 15 mg) als Mineralisator verwendet. Die Reaktion erfolgte in einer geschlossenen und evakuierten Kieselglasampulle gemäß Gleichung 6.7. Die Umsetzung führte zur Bildung dunkelblauer Kristalle von  $\alpha$ -Cr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [107]. Als Nebenphase wurde in geringer Menge Chrom(III)-oxid beobachtet (vgl. Abbildung 19.12).



### 6.2.5 Synthese der Lithium-phosphate Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und LiPO<sub>3</sub>

Zur Darstellung der verschiedenen Lithium-phosphate wurden jeweils stöchiometrische Mengen von Lithiumcarbonat und *Di*-ammoniumhydrogenphosphat mit etwa 50 mL demineralisiertem Wasser in ein Becherglas gegeben (vgl. Tabelle 6.2). Die Reaktionsmischung wurde in konzentrierter Salpetersäure aufgelöst und dann bis zur Trockene eingedampft. Zur Entfernung des restlichen Kristallwassers und entstandener Nebenprodukte (NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) wurde der Rückstand an Luft in einem Laborkammerofen bei 400 °C für 24 h getempert. Danach wurde Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bei 800 °C, Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> bei 700 °C und LiPO<sub>3</sub> bei 600 °C für eine Woche an Luft geglüht. Als Produkte entstanden weiße Feststoffe gemäß Gleichungen 6.8 bis 6.10. Nach Ausweis der Guinier-Aufnahmen handelt es sich um die phasenreinen Zielverbindungen  $\gamma$ -Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [97], LT-Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [98] und LiPO<sub>3</sub> [99] (vgl. Abbildung 19.4 bis Abbildung 19.6 in Anhang C).

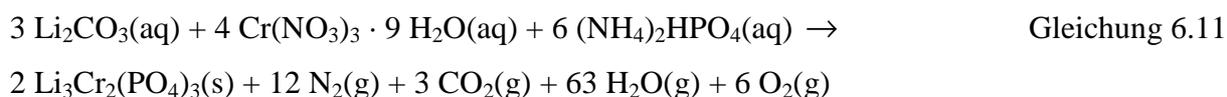


**Tabelle 6.2** Einwaagen und Temperbedingungen der Experimente zur Darstellung wasserfreier Lithium-phosphate ( $\vartheta$  Temperatur,  $t$  Dauer).

Phosphat	Einwaage		$\vartheta$ (°C)	$t$ (d)
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> g (mmol)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> g (mmol)		
Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,914 (25,9)	2,281 (17,3)	800	7
Li <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1,465 (19,8)	2,619 (19,8)	700	7
LiPO <sub>3</sub>	0,860 (11,6)	3,074 (23,3)	600	7

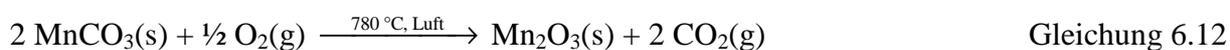
### 6.2.6 Li<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Die Synthese von Lithium-chrom(III)-orthophosphat erfolgte durch Auflösen von 0,5 g (6,7 mmol) Lithiumcarbonat, 3,6 g (9,02 mmol) Chrom(III)-nitrat-nonahydrat und 1,78 g (13,5 mmol) *Di*-ammoniumhydrogenphosphat in verd. Salpetersäure (vgl. Gleichung 6.11) [86]. Die Reaktionsmischung wurde unter ständigem Rühren bis zur Trockene eingedampft und anschließend der Trockenrückstand bei 800 °C in einer offenen Halbampulle 14 Tage lang getempert. Es bildete sich ein gras-grünes Produkt. Die Reflexpositionen und Intensitäten im beobachteten Pulverdiffraktogramm stimmen nicht mit den Angaben aus der Literatur [70] überein. Anhand der Daten aus der Einkristallstrukturanalyse in dieser Arbeit wurde das Produkt als phasenreines Lithium-chrom(III)-orthophosphat [130] identifiziert (vgl. Kapitel 8, Abbildung 8.1).



### 6.2.7 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Mangan(III)-oxid wurde durch thermische Zersetzung von Mangan(II)-carbonat-hydrat dargestellt (vgl. Gleichung 6.12). Hierfür wurde dieses an Luft bei 780 °C für zwei Tage in einer offenen Kieselglasampulle getempert. Als schwarzer Feststoff war phasenreines Mangan(III)-oxid entstanden (vgl. Abbildung 19.7 im Anhang C).



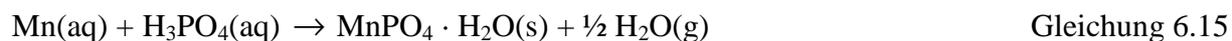
### 6.2.8 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Zur Darstellung von Mangan(II)-pyrophosphat wurde zunächst Mangan-ammoniumphosphat-hexahydrat gemäß Gleichung 6.13 gefällt [109]. Dazu wurden 2,00 g (11,8 mmol) Mangan(II)-sulfat-monohydrat in 20 mL demineralisiertem Wasser gelöst und mit 1,56 g (11,8 mmol) *Di*-ammoniumhydrogenphosphat versetzt. Durch Zutropfen 25%iger Ammoniaklösung wurde die Reaktionsmischung auf pH = 9 eingestellt. Dabei trat die Fällung ein. Der Niederschlag wurde zwei Tage lang in der Mutterlauge stehen gelassen und erst dann abfiltriert. Nach dem Trocknen bei 100 °C im Trockenschrank wurde der Rückstand bei 1000 °C in einem Laborkammerofen an Luft geglüht (vgl. Gleichung 6.14). Das erhaltene rosa-farbene Pulver wurde durch *IP*-Guinieraufnahme als phasenreines  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [180] identifiziert (vgl. Abbildung 19.8 in Anhang C).



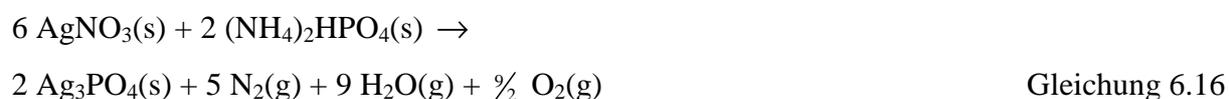
### 6.2.9 $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Die Synthese von Mangan(III)-orthophosphat-monohydrat erfolgte ausgehend von 0,654 g (11,91 mmol) elementarem Mangan und etwa 12 mL 1M Phosphorsäure. Die Edukte wurden mit etwa 50 mL demineralisiertem Wasser in ein Becherglas gegeben und solange mit konzentrierter Salpetersäure versetzt, bis alles gelöst war. Anschließend wurde die Reaktionsmischung unter ständigem Rühren bis zu Trockene eingedampft und bei 250 °C in einer offenen Halbampulle zwei Tage lang getempert. Gemäß Gleichung 6.15 wurde ein grau-grünes, phasenreines Produkt  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [205] erhalten (vgl. Abbildung 19.9 im Anhang C).



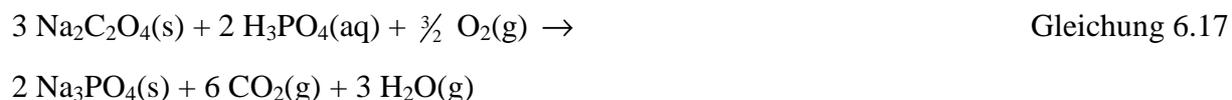
### 6.2.10 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Zur Darstellung von Silber-orthophosphat wurden 2,435 g (14,33 mmol) Silbernitrat und 0,631 g (4,78 mmol) *Di*-ammoniumhydrogenphosphat eingesetzt, welche mit etwa 50 mL demineralisiertem Wasser in ein Becherglas gegeben wurden. Die Reaktionsmischung wurde in konzentrierter Salpetersäure aufgelöst und anschließend unter ständigem Rühren bis zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde an Luft in einem Laborkammerofen bei 300 °C für 3 Tage getempert. Die Bildung von gelbem Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> erfolgte gemäß Gleichung 6.16. Die *IP*-Guinieraufnahme (vgl. Abbildung 19.10 in Anhang C) bestätigt die Reinheit des Produkts [237].



### 6.2.11 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

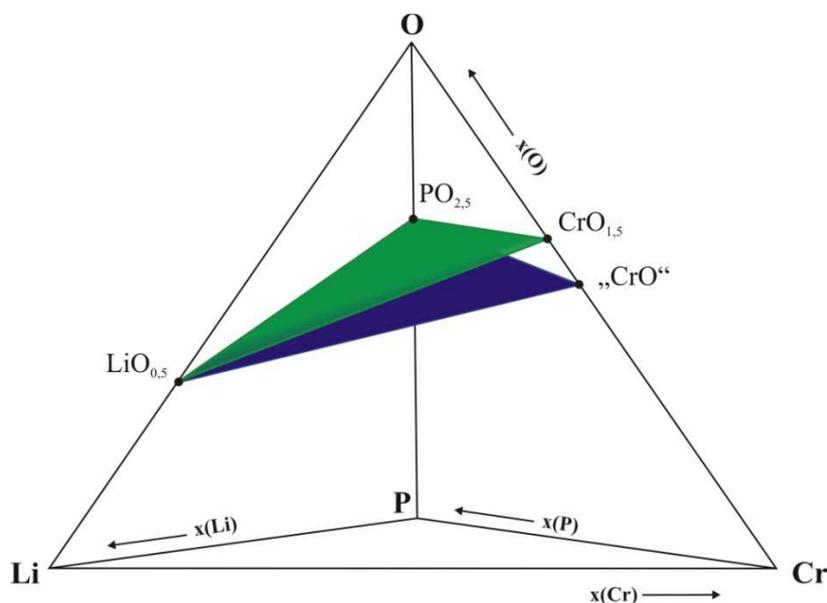
Zur Darstellung von Natrium-orthophosphat wurden 2,452 g (18,3 mmol) Natriumoxalat in etwa 15 mL demineralisiertem Wasser gelöst und mit 12,2 mL 1M Phosphorsäure versetzt. Die Reaktionsmischung wurde unter ständigem Rühren bis zur Trockene eingedampft und anschließend bei 800 °C in einer offenen Halbpulle eine Woche lang getempert. Es bildete sich ein weißes Produkt (vgl. Gleichung 6.17). Das erhaltene Pulver wurde als phasenreines Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [238] identifiziert (vgl. Abbildung 19.11 in Anhang C).



## 7 Das System Li / Cr / P / O

### 7.1 Einleitung

Das Vierstoffsystem Li / Cr / P / O ist in Abbildung 7.1 als Phasentetraeder mit dem Dreistoffsystemen Lithium / Phosphor / Chrom als Grundfläche und Sauerstoff als Spitze dargestellt. Diese Art der graphischen Darstellung erlaubt, die komplexen Phasenverhältnisse in quaternären Systemen wie Li / Cr / P / O besser zu verstehen. Die übersichtlichere Form ist jedoch die zweidimensionale Darstellung. Diese kann durch einen quasi-ternären Schnitt durch den Phasentetraeder erzielt werden. Bei der Reduzierung des Vierstoffsystems Li / Cr / P / O auf ein Dreikomponentensystem (quasi-ternäres System) werden die einzelnen Komponenten in ihren Oxidationszahlen festgelegt. Es wird ein Phasendreieck erhalten, bei dem binäre Oxide die Eckpunkte repräsentieren. In Abbildung 7.1 sind die zwei quasi-ternären Schnitte  $\text{LiO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$  (grün) und  $\text{LiO}_{0,5} / \text{„CrO“} / \text{PO}_{2,5}$  (blau) gezeigt. Diese liegen nicht parallel zueinander, haben jedoch eine gemeinsame Kante durch die Eckpunkte  $\text{PO}_{2,5}$  und  $\text{LiO}_{0,5}$ .



**Abbildung 7.1** Vierstoffsystem Li / Cr / P / O. Die grüne Ebene entspricht dem quasi-ternären Schnitt  $\text{LiO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$ . Die blaue Ebene kennzeichnet den quasi-ternären Schnitt  $\text{LiO}_{0,5} / \text{„CrO“} / \text{PO}_{2,5}$ . Darstellung mit den Programmen *CSpace* [71, 123] und *CorelDRAW 12* [37].

In der Literatur sind außer Arbeiten zur Aufklärung der Gleichgewichtsbeziehungen im reduzierten Bereich des Dreistoffsystems Cr / P / O (Chrom(II)-phosphate) bei 1000 °C [111]

keine weiteren Untersuchungen im Phasentetraeder Li / Cr / P / O bekannt. Bekannt sind auch Lithiumchromoxide mit Chrom in den Oxidationsstufen +3, +5 und +6 ( $\text{LiCrO}_2$ ,  $\text{LiCr}_3\text{O}_8$  und  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ ), welche auf der Dreiecksfläche Li / Cr / O liegen [72, 73, 74].

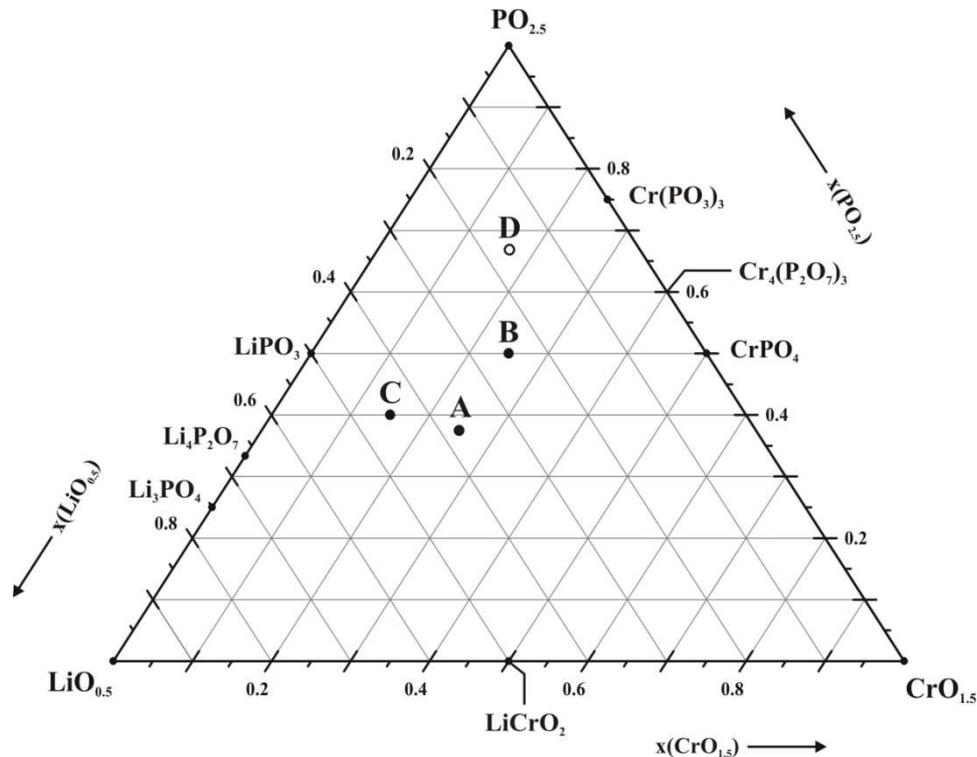
Das Ziel der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen bestand darin, die bislang unbekannt Phasen wie auch die Phasenbeziehungen im System Li / Cr / P / O zu ermitteln. Weiterhin sollten Dreistoffsysteme  $\text{LiO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$  und  $\text{LiO}_{0,5} / \text{„CrO“} / \text{PO}_{2,5}$  eingehend untersucht werden.

## 7.2 Das System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$

### 7.2.1 Einleitung

In der Literatur sind deutlich mehr Verbindungen mit dreiwertigem als mit zweiwertigem Chrom zu finden. Als wasserfreie Phosphate sind  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{CrPO}_4$  [75, 76, 77],  $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  [78],  $\text{Cr}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$  [79] und das Metaphosphat  $\text{CrP}_3\text{O}_9$  bekannt. Letzteres tritt in den sechs polymorphen Formen A-F auf [80]. Von diesen wurden bislang die Strukturen von  $\text{Cr}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$  (B-Typ) [81] und  $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$  (C-Typ) [82] anhand von Einkristalldaten verfeinert. Im quasi-ternären System  $\text{LiO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$  waren zu Beginn der Untersuchung die vier Phosphate  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  [70],  $\text{LiCrP}_2\text{O}_7$  [83],  $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$  [84] und  $\text{LiCr}(\text{PO}_3)_4$  [85] bekannt.  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  kristallisiert im LiSICON-Strukturtyp (*Lithium Super Ionic CONductor*). Die Vertreter dieser Strukturfamilie zeichnen sich durch hohe Lithiumionenleitfähigkeit aus und sind im Hinblick auf den Einsatz als neue Kathodenmaterialien für Lithiumionen-Batterie von großem Interesse [86].  $\text{LiCrP}_2\text{O}_7$  gehört zur Strukturfamilie der Pyrophosphate  $\text{LiMP}_2\text{O}_7$  ( $M$ : Mn [87], Fe [88], V [89], Mo [90], Sc [91], In [92]) und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$ . Kürzlich wurde auch über die Darstellung und kristallchemische Charakterisierung der Mischkristallreihe  $\text{LiCr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 0,8$ ) berichtet [93]. Im dreidimensionalen Netzwerk aus Oktaedern  $[\text{MO}_6]$  und Pyrophosphat-Gruppen sind Kanäle enthalten, die mit  $\text{Li}^+$ -Ionen gefüllt sind.  $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$  ist isotyp zu den quaternären Phosphaten der allgemeinen Formel  $\text{Li}_9\text{M}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$  ( $M$ : Al, Ga, Fe [94]). Diese bilden  $[(\text{MP}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2]$ -Schichten, welche durch Lithiumionen zusammengehalten werden. Für das Metaphosphat  $\text{LiCr}(\text{PO}_3)_4$  liegt nur ein Pulverdiffraktogramm vor. Die Struktur soll isotyp zu weiteren Metaphosphaten  $\text{ACr}(\text{PO}_3)_4$  ( $A$ :  $\text{NH}_4$ , K, Rb, Cs [85]) und  $\text{LiAl}(\text{PO}_3)_4$  [95] sein. Zu den Chrom-Verbindungen

liegen nur indizierte Pulverdiffraktogramme vor. Zusammenfassend ist der Phasenbestand im System  $\text{LiO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$  zu Beginn der Untersuchungen in Abbildung 7.2 veranschaulicht.



**Abbildung 7.2** Phasenbestand im System  $\text{LiO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$  zu Beginn der vorliegenden Arbeit. A  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ , B  $\text{LiCrP}_2\text{O}_7$ , C  $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$  und D „ $\text{LiCr}(\text{PO}_3)_4$ “.

## 7.2.2 Gleichgewichtsexperimente

Experimente zum Phasenbestand und zur Aufklärung der Gleichgewichtsbeziehungen im System  $\text{LiO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$  erfolgten über die „nasschemische“ Route. Hierzu wurden  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  im entsprechenden Verhältnis unter Zugabe konzentrierter Salpetersäure, in demineralisiertem Wasser gelöst. Die Lösungen wurden unter ständigem Rühren bis zur Trockene eingedampft. Die Rückstände wurden anschließend 4 bis 21 Tage bei  $\vartheta = 800 \text{ }^\circ\text{C}$  in offenen Kieselglasampullen an Luft geätzt. In den Experimenten im Bereich um  $\text{LiPO}_3$  und zur Synthese von „ $\text{LiCr}(\text{PO}_3)_4$ “ betrug die Glühtemperatur nur  $600$ ,  $550$  bzw.  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Durch Tempern wurden die als Zwischenprodukte entstandenen Nitrate und Ammoniumverbindungen zersetzt und die Rückstände vollständig entwässert. Die Versuche wurden unter Atmosphärenbedingungen durchgeführt, da Lithium-chrom(III)-phosphate stabil gegen Oxidation durch Luftsauerstoff und thermische Reduktion sind. Die

Identifizierung und Überprüfung der Reinheit der entstandenen Pulver erfolgte mittels *IP*-Guinieraufnahmen (vgl. Abschnitt 4.1).

Die Einwaagen repräsentativer Experimente zur Aufklärung der Gleichgewichtsverhältnisse im System  $\text{LiO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$  und zur Synthese der literaturbekannten Verbindungen ( $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{LiCrP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ , „ $\text{LiCr}(\text{PO}_3)_4$ “,  $\text{LiCrO}_2$ ) sind in Abbildung 7.3 veranschaulicht. In Tabelle 7.1 sind die Experimente mit deren Ergebnissen zusammengefasst.

**Tabelle 7.1** Experimente im System  $\text{LiO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$  ( $\vartheta$  Temperatur,  $t$  Dauer).

Exp. <sup>a)</sup>	Einwaage			$\vartheta, t$ (°C, d)	Ergebnis nach <i>IP</i> -Guinieraufnahmen
	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ g (mmol)	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ g (mmol)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ g (mmol)		
7.01	1,32 (17,83)	4,74 (11,88)	1,04 (7,92)	800, 4	$\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ , $\text{LiCrO}_2$
7.02	0,84 (11,39)	3,04 (7,61)	2,01 (15,19)	800, 4	$\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ , $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$
7.03	0,54 (7,32)	3,89 (9,76)	1,93 (14,64)	800, 7	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$
7.04	0,39 (5,38)	4,29 (10,76)	1,88 (14,29)	800, 4	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ , $\text{LiCrP}_2\text{O}_7$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$
7.05	0,26 (3,53)	4,69 (11,66)	1,86 (14,11)	800, 4	$\text{LiCrP}_2\text{O}_7$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$
7.06	0,15 (2,08)	4,99 (12,52)	1,84 (13,91)	800, 4	$\text{LiCrP}_2\text{O}_7$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\beta\text{-CrPO}_4$
7.07	0,67 (9,05)	6,19 (15,52)	1,02 (7,76)	800, 4	$\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ , $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$
7.08	0,74 (9,99)	7,46 (18,65)	0,53 (3,99)	800, 4	$\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ , $\text{LiCrO}_2$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$
7.09	1,63 (21,99)	8,80 (21,99)	-	800, 4	$\text{LiCrO}_2$
7.10	0,36 (4,94)	7,89 (19,76)	0,65 (4,94)	800, 4	$\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ , $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$
7.11	1,07 (14,52)	1,45 (3,63)	2,39 (18,15)	800, 4	$\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ , LT- $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$
7.12	0,84 (11,46)	2,28 (5,73)	2,26 (17,19)	800, 4	$\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ , $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$
7.13	0,59 (8,06)	3,22 (8,06)	2,13 (16,12)	800, 4	$\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ , $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ , $\text{LiCrP}_2\text{O}_7$
7.14	0,46 (6,22)	3,72 (9,33)	2,05 (15,55)	800, 4	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ , $\text{LiCrP}_2\text{O}_7$
7.15	0,72 (9,67)	2,57 (6,45)	2,26 (17,19)	800, 7	$\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$
7.16	0,77 (10,50)	1,48 (3,71)	2,61 (19,77)	550, 4	$\text{LiPO}_3$ , $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$

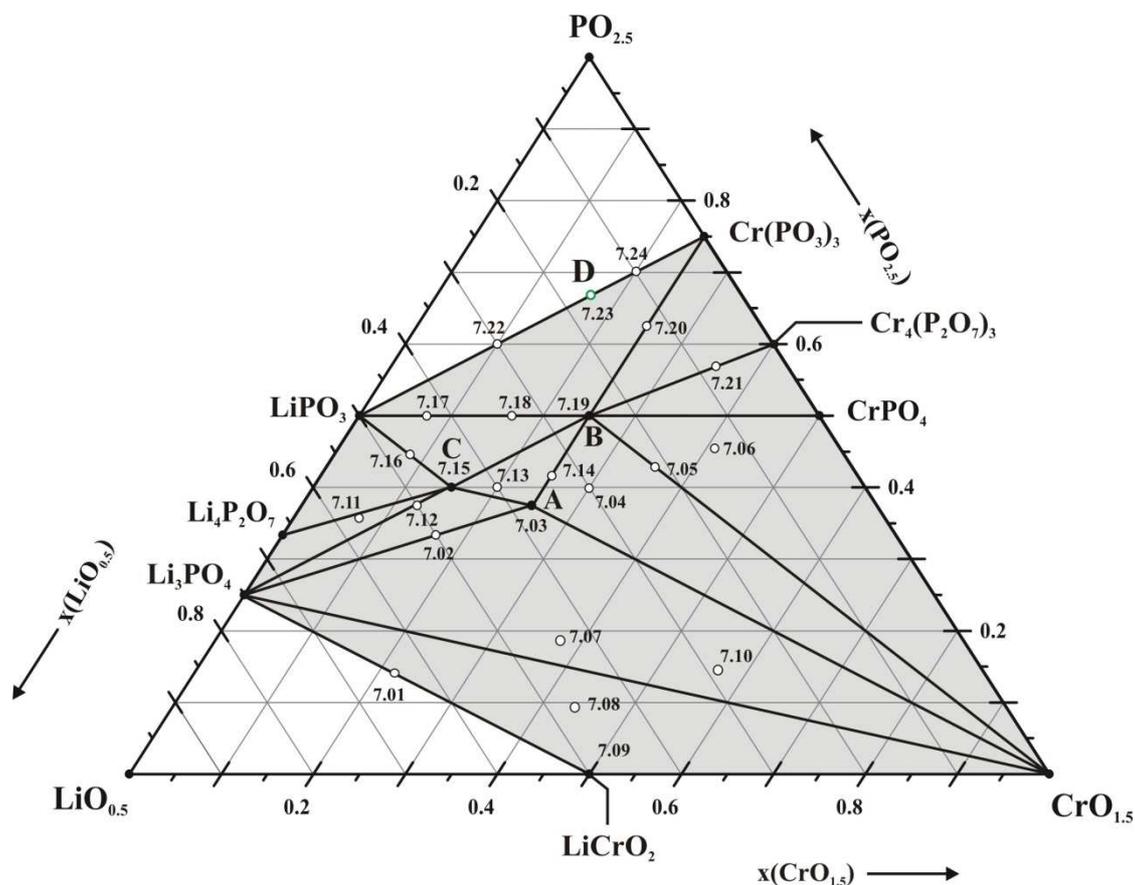
## Fortsetzung von Tabelle 7.1

7.17	0,69 (9,35)	1,06 (2,67)	2,82 (21,36)	600, 4	LiPO <sub>3</sub> , LiCrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
7.18	0,46 (6,27)	2,51 (6,27)	2,48 (18,81)	800, 11	LiPO <sub>3</sub> , LiCrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
7.19	0,32 (4,29)	3,43 (8,59)	2,26 (17,18)	800, 7	LiCrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
7.20	0,14 (1,92)	3,06 (7,66)	2,53 (19,15)	800, 4	LiCrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Cr(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (C-Typ)
7.21	0,08 (1,04)	4,16 (10,38)	2,19 (16,61)	800, 4	LiCrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Cr <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> , unbekannte Phase I <sup>b)</sup>
7.22	0,40 (5,48)	1,46 (3,65)	2,89 (21,95)	550, 4	LiPO <sub>3</sub> , Cr(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (C-Typ)
7.23(1)	0,19 (2,67)	2,13 (5,34)	2,82 (21,3)	800, 4	LiPO <sub>3</sub> , Cr(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
7.23(2)	0,19 (2,67)	2,13 (5,34)	2,82 (21,3)	200, 21	röntgenamorph
7.24	0,11 (1,15)	2,41 (6,03)	2,78 (21,09)	600, 8	LiPO <sub>3</sub> , Cr(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (C-Typ)

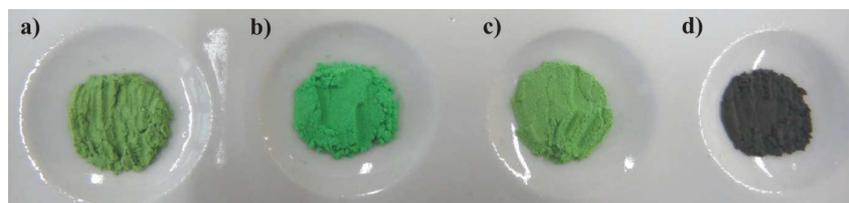
<sup>a)</sup> vgl. Abbildung 7.3.

<sup>b)</sup> vgl. Guinieraufnahme in Abbildung 7.5.

In den Experimenten wurden Li<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (A), LiCrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (B), Li<sub>9</sub>Cr<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (C) und LiCrO<sub>2</sub> phasenrein erhalten. Die Verbindungen wiesen die für dreiwertiges Chrom charakteristische grüne Farbe auf (vgl. Abbildung 7.4). Das nach Einkristallstrukturdaten aus der Literatur [70] berechnete Strichdiagramm von Li<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> zeigte keine eindeutige Übereinstimmung mit der *IP*-Guinieraufnahme. Die Reflexpositionen sowie Reflexintensitäten waren verändert. Nach einer eigenen Einkristallstrukturanalyse mit Verfeinerung der Gitterkonstanten aus der Guinieraufnahme wurde monoklines Li<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> als phasenreines Produkt identifiziert (vgl. Kapitel 8). LiCr(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> wurde unter den Reaktionsbedingungen ( $\vartheta = 800$  °C, 4 d, Exp. 7.23(1)) nicht erhalten. Stattdessen wurden die beiden Randphasen LiPO<sub>3</sub> und Cr(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (C-Typ) [82] beobachtet. Ein Experiment bei Literaturbedingungen ( $\vartheta = 200$  °C, 21 d [85], Exp. 7.23(2)) lieferte nur ein röntgenamorphes Pulver. Die Existenz der quaternären Phosphate Li<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, LiCrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Li<sub>9</sub>Cr<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und von Lithium-chrom(III)-oxid LiCrO<sub>2</sub> wurde somit bestätigt.



**Abbildung 7.3** Gleichgewichtsbeziehungen bei 800 °C im System  $\text{LiO}_{0.5} / \text{CrO}_{1.5} / \text{PO}_{2.5}$ . Der grau unterlegte Bereich wurde experimentell untersucht. Durchgezogene schwarze Linien stellen Koexistenzen dar. Punkte entsprechen den existierenden Phasen. Einwaagepunkte sind durch Kreise dargestellt. A  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ , B  $\text{LiCrP}_2\text{O}_7$ , C  $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ , D „ $\text{LiCr}(\text{PO}_3)_4$ “.



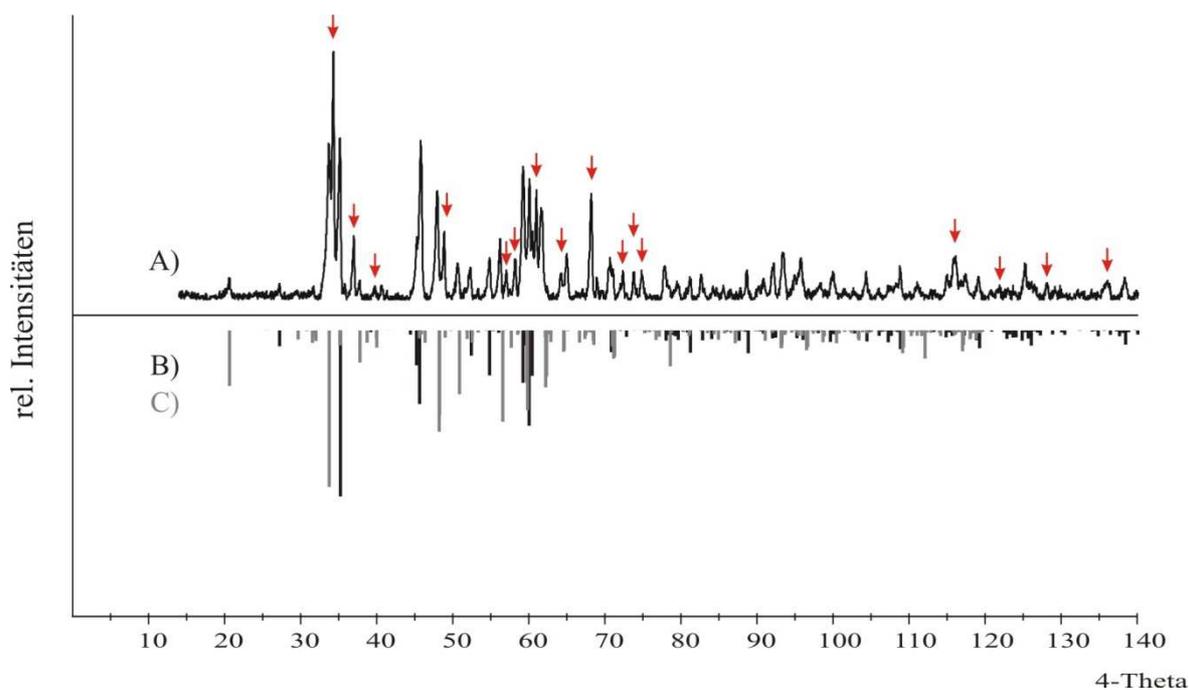
**Abbildung 7.4** Mikrokristalline Pulver der Lithium-chrom(III)-phosphate  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  (a),  $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$  (b),  $\text{LiCrP}_2\text{O}_7$  (c) und des Oxids  $\text{LiCrO}_2$  (d).

Die Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchungen sind in Abbildung 7.3 graphisch dargestellt. Die Untersuchungen bei  $\vartheta = 800 \text{ °C}$  lieferten keine Hinweise auf neue quaternäre Phosphate im System  $\text{LiO}_{0.5} / \text{CrO}_{1.5} / \text{PO}_{2.5}$ . Bei Experimenten traten folgende lithiumreiche

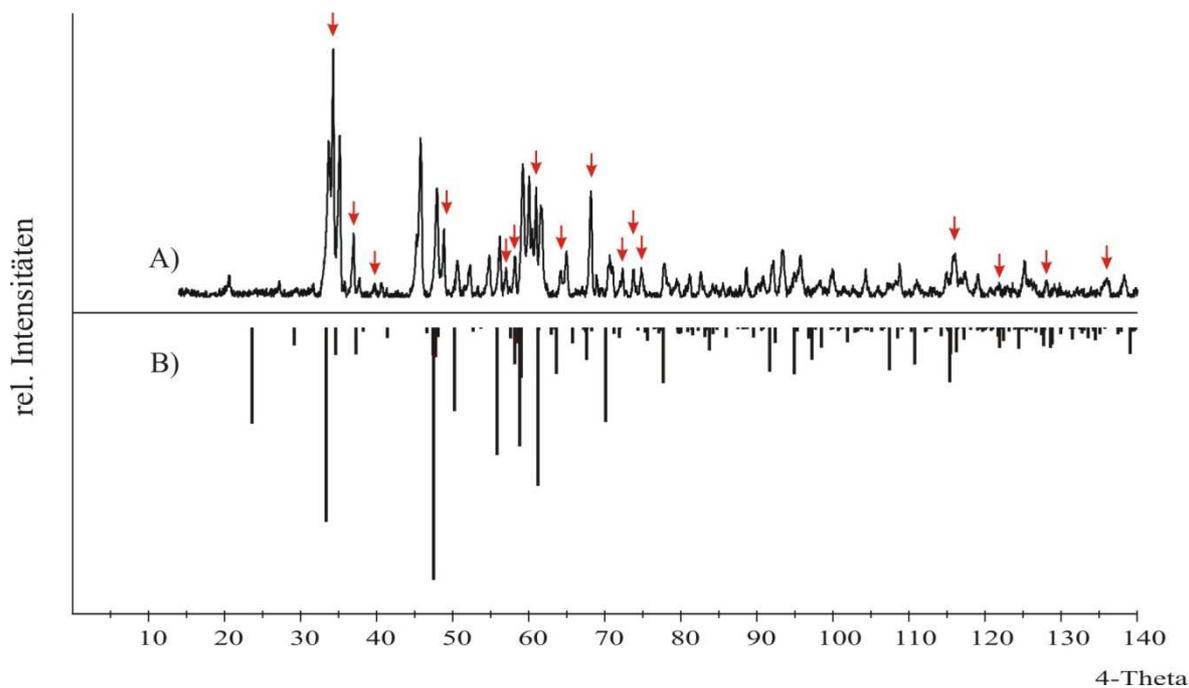
Randphasen  $\gamma$ -(HT-) $\text{Li}_3\text{PO}_4$  [96, 97], LT- $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  [98] und  $\text{LiPO}_3$  [99] auf. Aufgrund der Bildung niedrigschmelzender Gläser wurden keine Experimente im Bereich um Lithium- und Phosphor(V)-oxid (in den Dreiecken  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  -  $\text{LiCrO}_2$  -  $\text{LiO}_{0,5}$  und  $\text{LiPO}_3$  -  $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$  -  $\text{PO}_{2,5}$ ) durchgeführt.

Bei den Experimenten 7.16, 7.17 und 7.22 waren die Ansätze bei der Temperatur  $\vartheta = 800\text{ }^\circ\text{C}$  aufgeschmolzen, was die Ampullenwand stark angriff (vgl. Abbildung 7.3). Die Zusammensetzung der Schmelzen konnte nicht charakterisiert werden. Daraufhin wurde die Reaktionstemperatur für diese Einwaagepunkte so weit abgesenkt, bis die Reaktionsmischung nicht mehr aufgeschmolzen war. Bei Versuch 7.17 war dieser Zustand bei  $\vartheta = 600\text{ }^\circ\text{C}$  und bei den Ansätzen 7.16 und 7.22 bei  $\vartheta = 550\text{ }^\circ\text{C}$  erreicht. Alle drei Einwaagen lagen in der Nähe der Randphase  $\text{LiPO}_3$  (vgl. Abbildung 7.3). Der Schmelzpunkt von  $\text{LiPO}_3$  liegt bei  $T_m = 665\text{ }^\circ\text{C}$  [100] und ist somit höher als die Reaktionstemperatur bei Versuchen 7.16, 7.17 und 7.22 ( $\vartheta = 500\text{ }^\circ\text{C}$  und  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ). Möglicherweise kam es bei den Reaktionen zur Bildung eines eutektischen Gemenges, was die Erniedrigung der Solidustemperatur zur Folge hatte. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 7.1 erfasst und ergeben in Kombination mit den weiteren Versuchen zu den Phasenbeziehungen im System  $\text{LiO}_{0,5}$  /  $\text{CrO}_{1,5}$  /  $\text{PO}_{2,5}$  ein konsistentes Bild (vgl. Abbildung 7.3).

Mit Versuch 7.21 sollte überprüft werden, ob  $\text{LiCrP}_2\text{O}_7$  mit  $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)$  im Gleichgewicht vorliegt. Aus der Guinieraufnahme wurden eindeutig  $\text{LiCrP}_2\text{O}_7$  und  $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  [101, 102] nachgewiesen. Jedoch wurde eine Vielzahl weiterer Reflexe beobachtet, die weder der einen noch der anderen Randphase zugeordnet werden konnten (vgl. Abbildung 7.5). Die unbekannte Phase I lieferte ein Reflexmuster, welches jenem von  $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  ähnelte. Eine bessere Übereinstimmung des Beugungsmusters ergab der Vergleich mit dem berechneten Strichdiagramm von  $\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  [103] (vgl. Abbildung 7.6). Trotz der gleichen Zusammensetzung sind Indium- und Chrom-pyrophosphat nicht isostrukturell.  $\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  kristallisiert in einer monoklinen Raumgruppe  $P2_1/a$  [103], für  $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  wird ein orthorhombisches Strukturmodell ( $Pmnb$ ) [102] beschrieben. Die Vermutung liegt nahe, dass sich in Versuch 7.21 eine neue monokline Modifikation von  $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  gebildet hat, die möglicherweise durch Gegenwart von Lithium stabilisiert wird. Im vorliegenden Gemenge waren die Zuordnung der Reflexe der unbekannt Phase I und die Bestimmung von deren Gitterparametern nicht möglich. Erst in einer Festkörperreaktion unter Einsatz von Iod als Mineralisator lagen nur die beiden Randphasen  $\text{LiCrP}_2\text{O}_7$  und  $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  (Stoffmengenverhältnis 1:1) bei  $\vartheta = 1000\text{ }^\circ\text{C}$  nach 14 Tagen als Gleichgewichtsphasen vor.



**Abbildung 7.5** IP-Guinieraufnahme (A) des Produkts aus Experiment 7.21 und Simulationen von  $\text{LiCrP}_2\text{O}_7$  [83] (B schwarz) und von  $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  [101, 102] (C grau). Rote Pfeile kennzeichnen Reflexe einer bislang unbekannten Phase I; vgl. Abbildung 7.6.

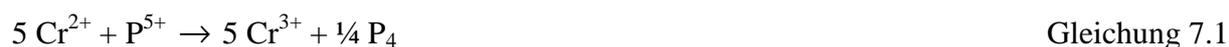


**Abbildung 7.6** IP-Guinieraufnahme (A) des Produkts aus Experiment 7.21 (A) und Simulation (B) von  $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  mit den Lagerparametern von  $\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  [103] und Cr statt In.

## 7.3 Das System $\text{LiO}_{0,5}$ / „CrO“ / $\text{PO}_{2,5}$

### 7.3.1 Einleitung

Von zweiwertigem Chrom ist bislang nur eine überschaubare Zahl an Oxo-Verbindungen bekannt. Dies ist damit zu erklären, dass  $\text{Cr}^{2+}$  zur Disproportionierung in  $\text{Cr}^0$  und  $\text{Cr}^{3+}$  neigt. In der Literatur finden sich sowohl Silicate ( $\text{Cr}_2\text{SiO}_4$  [104],  $\text{ACrSi}_4\text{O}_{10}$  (A: Ca [114], Sr [105], Ba [105]),  $\text{Cr}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{Br}_2$  [106],  $\text{Cr}_3(\text{Si}_2\text{O}_7) \cdot \frac{1}{4} \text{AX}$  (AX: NaCl, KCl, KBr) [114]) wie auch wasserfreie Phosphate ( $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$  [107, 108],  $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [109, 110]). Die wasserfreien Chrom(II)-phosphate lassen sich durch Reduktion von  $\text{CrPO}_4$  mit Chrom, CrP oder Phosphor bei Temperatur von 1050 °C darstellen [111].  $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$  zerfällt unterhalb von 1050 °C in CrP,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , lässt sich aber durch Abschrecken auf Raumtemperatur stabilisieren [107]. In Phosphaten ist zweiwertiges Chrom nur bis zum Diphosphat stabil. Ein höherer Gehalt an  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  führt zur Oxidation von  $\text{Cr}^{2+}$  durch  $\text{P}^{5+}$  nach Gleichung 7.1 [111].



Auch gemischtvalente Chrom(II,III)-phosphate wie  $\text{Cr}^{\text{II}}_3\text{Cr}^{\text{III}}_4(\text{PO}_4)_6$  [112],  $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Cr}^{\text{III}}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  [113] und  $\text{Cr}^{\text{II}}_5\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  (vgl. Kapitel 11) sind bekannt. Daneben existieren von zweiwertigem Chrom noch die Phosphathalogenide  $\text{Cr}_2(\text{PO}_4)\text{X}$  (X: Cl, Br, I) [114, 115] und  $\text{Cr}_6\text{I}_2\text{F}(\text{PO}_4)_3$  [116] sowie eine Reihe quaternärer Phosphate in den Systemen  $\text{AO} / \text{„Cr}^{\text{II}}\text{O}“ / \text{PO}_{2,5}$  (A: Mg, Ca, Sr, Ba) [117, 116].

Im Folgenden werden repräsentative Experimente im System  $\text{LiO}_{0,5} / \text{„CrO}“ / \text{PO}_{2,5}$  vorgestellt und deren Ergebnisse diskutiert. Zu Beginn der Untersuchung war in der Literatur weder über polynäre Lithium-chrom(II)-phosphate noch über deren Gleichgewichtsbeziehungen berichtet worden. Als Anhaltspunkte für die Experimente wurden der Phasenbestand und die Gleichgewichtsuntersuchungen in den benachbarten Systemen  $\text{LiO}_{0,5} / \text{MO} / \text{PO}_{2,5}$  (M: Fe [118], Co [119]) sowie die auf DFT-Rechnungen basierenden Arbeiten von *Hautier* [120, 121] herangezogen. Daraus ergaben sich zunächst die folgenden Zielverbindungen „ $\text{LiCrPO}_4$ “, „ $\text{Li}_2\text{CrP}_2\text{O}_7$ “, „ $\text{LiCr}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{P}_3\text{O}_{10})$ “ sowie  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$ . Zu dem Letzteren fanden sich Hinweise bereits aus Arbeiten von A. Schmidt [114] und K. Maaß [117].

### 7.3.2 Gleichgewichtsexperimente

Alle Experimente im Phasendreieck  $\text{LiO}_{0,5} / \text{„CrO“} / \text{PO}_{2,5}$  wurden als Festkörperreaktionen in geschlossenen, evakuierten Kieselglasampullen durchgeführt, um die Oxidation von  $\text{Cr}^{2+}$  zu  $\text{Cr}^{3+}$  durch Luftsauerstoff zu vermeiden. Die Gemenge der Ausgangssubstanzen wurden in Form von Presslingen bei  $800\text{ °C}$  für sieben Tage isotherm getempert (vgl. Abschnitt 3.4). Zur Verbesserung der Kristallinität der Produkte und zur Gewährleistung einer schnellen Gleichgewichtseinstellung wurden 10 bis 20 mg Iod als Mineralisator zugesetzt. Durch Zugabe eines leichten Überschusses an elementarem Chrom (ca. 5%) wurde die oxidierende Wirkung von Iod kompensiert. Zur Beendigung der Temperexperimente wurden die Ampullen aus dem Ofen genommen, mit Wasser abgeschreckt und geöffnet. Die Bodenkörper wurden mit demineralisiertem Wasser und Aceton gewaschen und getrocknet (vgl. Abschnitt 3.7). Zur Identifizierung der festen, kristallinen Phasen wurde von jedem Bodenkörper eine *IP*-Guinieraufnahme angefertigt (vgl. Abschnitt 4.1).

In Tabelle 7.2 sind die Experimente zur Synthese der Zielverbindungen „ $\text{LiCrPO}_4$ “, „ $\text{Li}_2\text{CrP}_2\text{O}_7$ “, „ $\text{LiCr}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{P}_3\text{O}_{10})$ “ und  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  sowie die Gleichgewichtsexperimente entlang der quasi-binären Schnitte  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$  dargestellt. Zusätzlich wurden im Hinblick auf die oxidierende Wirkung von Iod drei Ansätze ohne Zusatz des Mineralisators durchgeführt. Dabei wurde die Reaktionsdauer für diese Experimente auf 14 Tage verlängert, um die langsamere Gleichgewichtseinstellung auszugleichen.

**Tabelle 7.2** Experimente zur Darstellung von neuen Phosphaten und zur Klärung der Gleichgewichtsbeziehungen im System  $\text{LiO}_{0,5} / \text{„CrO“} / \text{PO}_{2,5}$  ( $\vartheta$  Temperatur,  $t$  Dauer).

Exp. <sup>a)</sup>	Zusammensetzung	Einwaage <sup>b)</sup> mg (mmol)	$\vartheta, t$ (°C, d)	Ergebnis nach <i>IP</i> -Guinieraufnahmen
7.25	„ $\text{Li}_6\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ “	$\text{Li}_3\text{PO}_4$ 46,32 (0,40) $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ 163,89 (0,40) Cr <sup>c)</sup> 20,80 (0,40)	800, 7	$\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ , $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$
7.26(1)	„ $\text{LiCrPO}_4$ “	$\text{Li}_3\text{PO}_4$ 62,7 (0,54) $\text{CrPO}_4$ 159,2 (1,08) Cr <sup>c)</sup> 29,6 (0,57)	800, 7	$\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$ , $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , CrP
7.26(2) <sup>g)</sup>	„ $\text{LiCrPO}_4$ “	$\text{Li}_3\text{PO}_4$ 57,8 (0,50) $\text{CrPO}_4$ 146,9 (1,00) Cr <sup>c)</sup> 27,3 (0,52)	800, 14	$\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$ , $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ , $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ <sup>d)</sup>
7.26(3)	„ $\text{LiCrPO}_4$ “	$\text{Li}_3\text{PO}_4$ 62,7 (0,54) $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 41,2 (0,27) $\text{CrPO}_4$ 129,3 (0,88) CrP 17,9 (0,22)	800, 7	$\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$ , $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ , $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$
7.26(4) <sup>g)</sup>	„ $\text{LiCrPO}_4$ “	$\text{Li}_3\text{PO}_4$ 57,9 (0,50) $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 38,1 (0,25) $\text{CrPO}_4$ 92,0 (0,63) CrP 31,4 (0,38)	800, 14	$\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$ , $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , CrP <sup>d)</sup>
7.26(5)	„ $\text{LiCrPO}_4$ “	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ 200,3 (0,49) Cr <sup>c)</sup> 26,7 (0,51)	800, 7	$\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$ , $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ , $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$
7.27	„ $\text{Li}_8\text{Cr}_{14}(\text{PO}_4)_{12}$ “	$\text{Li}_3\text{PO}_4$ 33,8 (0,29) $\text{CrPO}_4$ 150 (1,02) Cr <sup>c)</sup> 27,4 (0,52)	800, 7	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , CrP <sup>f)</sup>
7.28	$\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$	$\text{Li}_3\text{PO}_4$ 14,80 (0,12) $\text{CrPO}_4$ 150,0 (1,02) Cr <sup>c)</sup> 27,34 (0,50)	800, 7	$\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$
7.29	„ $\text{Li}_2\text{Cr}_{17}(\text{PO}_4)_{12}$ “	$\text{Li}_3\text{PO}_4$ 8,40 (0,07) $\text{CrPO}_4$ 180 (1,20) Cr <sup>c)</sup> 32,8 (0,60)	800, 7	$\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$ , $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , CrP
7.30	„ $\text{Li}_8\text{Cr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ “	$\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 118,51 (0,58) $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 81,49 (0,29)	800, 7	$\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ , CrP <sup>d) und f)</sup>
7.31(1)	„ $\text{Li}_2\text{CrP}_2\text{O}_7$ “	$\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 124,6 (0,62) $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 171,6 (0,62)	800, 7	$\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ , $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$
7.31(2)	„ $\text{Li}_2\text{CrP}_2\text{O}_7$ “	$\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 214,5 (1,06) $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 295,0 (1,06) CrP <sup>e)</sup> 62,84 (0,76)	800, 7	$\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ , $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ , $\text{LiCrP}_2\text{O}_7$ , CrP <sup>e)</sup>
7.31(3)	„ $\text{Li}_2\text{CrP}_2\text{O}_7$ “	$\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 105,2 (0,52) $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 144,7 (0,52)	500, 7	$\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ , $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ , $\text{LiCrP}_2\text{O}_7$

## Fortsetzung von Tabelle 7.2

7.31(4)	„Li <sub>2</sub> CrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> “	LiCrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Li <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Cr <sup>e)</sup>	161,8 (0,69) 70,2 (0,35) 20,0 (0,38)	500, 7	Li <sub>9</sub> Cr <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Li <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , LiCrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
7.31(5)	„Li <sub>2</sub> CrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> “	Li <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Cr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	105,3 (0,52) 144,8 (0,52)	600, 7	Li <sub>9</sub> Cr <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Li <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , LiCrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
7.31(6)	„Li <sub>2</sub> CrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> “	Li <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Cr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> CrP <sup>e)</sup>	210,2 (1,04) 289,8 (1,04) 61,00 (0,74)	600, 7	Li <sub>9</sub> Cr <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Li <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , LiCrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , CrP <sup>e)</sup>
7.31(7)	„Li <sub>2</sub> CrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> “	LiCrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Li <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Cr <sup>e)</sup>	161,8 (0,69) 70,2 (0,35) 22,0 (0,42)	600, 7	Li <sub>9</sub> Cr <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Li <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
7.32	„Li <sub>4</sub> Cr <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> “	Li <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Cr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	53,32 (0,26) 146,67 (0,53)	800, 7	Li <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , LiCrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Li <sub>9</sub> Cr <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , CrP
7.33(1)	“Li <sub>4</sub> Cr <sub>16</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>9</sub> ”	Li <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Cr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	16,66 (0,08) 183,34 (0,66)	800, 7	Li <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , LiCrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Cr <sup>II</sup> <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Cr <sub>7</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub>
7.33(2)	“Li <sub>4</sub> Cr <sub>16</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>9</sub> ”	Li <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Cr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> CrP <sup>e)</sup>	16,66 (0,08) 183,34 (0,66) 8,3 (0,10)	800, 7	Li <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , LiCrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Cr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , CrP
7.34(1)	„LiCr <sub>6</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> (P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )“	LiPO <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	23,4 (0,27) 226,7 (0,82)	800, 7	Cr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , LiCrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
7.34(2) <sup>g)</sup>	„LiCr <sub>6</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> (P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )“	LiPO <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	19,5 (0,23) 190,4 (0,68)	800, 14	Cr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , LiCrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>

a) vgl. Abbildung 7.7.

b) Zusatz von 10 - 15 mg I<sub>2</sub> als Mineralisator.

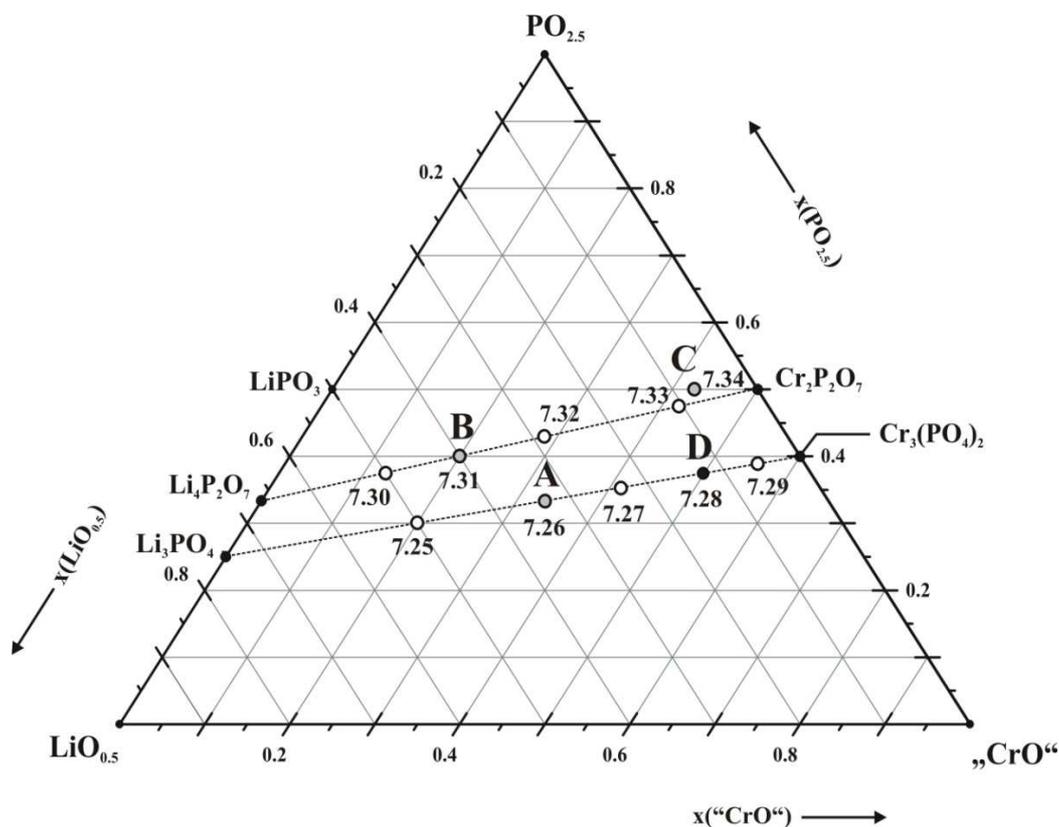
c) Überschuss (ca. 5%)

d) Ampullenangriff

e) in offenem, separatem Quarz-Röhrchen.

f) wurde visuell unter dem Mikroskop identifiziert.

g) Experimente ohne Zusatz von Iod.



**Abbildung 7.7** Gleichgewichtsuntersuchungen im System  $\text{LiO}_{0,5}$  / „CrO“ /  $\text{PO}_{2,5}$  entlang der quasi-binären Schnitte  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  -  $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  -  $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$  bei  $800\text{ °C}$ .  $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_3$  ist bei dieser Temperatur nicht stabil und zersetzt sich zu  $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{CrP}$ . Kreise stellen die Einwaagen und Punkte die existierenden Phasen dar. A „ $\text{LiCrPO}_4$ “, B „ $\text{Li}_2\text{CrP}_2\text{O}_7$ “, C „ $\text{LiCr}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{P}_3\text{O}_{10})$ “ und D  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$ .

Lithium-chrom(II)-orthophosphat (A), -pyrophosphat (B) und -pyrophosphat-triphosphat (C) wurden unter den in Tabelle 7.2 angegebenen Reaktionsbedingungen nicht erhalten. Statt „ $\text{LiCrPO}_4$ “ (A) wurden vier koexistierende Phasen beobachtet: eine blaue, eine meergrüne, eine grüne und eine metallisch glänzende (Exp. 7.26(1)). Bei der blauen und meergrünen Phase handelte es sich um  $\text{LiCr}^{\text{II}}_4(\text{PO}_4)_3$  und  $\text{Li}_5\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Cr}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_4$ , welche in der vorangegangenen Diplomarbeit [122] mittels Einkristallstrukturanalysen bereits vorläufig charakterisiert worden waren (vgl. Kapitel 9). Die grüne Phase wurde als  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und die metallisch glänzende als  $\text{CrP}$  identifiziert. In den weiteren Experimenten zur Synthese von „ $\text{LiCrPO}_4$ “ (Exp. 7.26(2-3)) wurden die Phosphate  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  und  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  ebenfalls beobachtet. Zusätzlich traten die Verbindungen  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  auf (vgl. Tabelle 7.2). Die Experimente ohne Zusatz von Iod als Mineralisator führten zu den ähnlichen Ergebnissen

wie die entsprechenden Versuche mit Iod. Nach längerem Tempern kam es bei diesen Experimenten zum Ampullenangriff.

In Anlehnung an die Versuche zur Darstellung von „LiCrPO<sub>4</sub>“ (Exp. 7.26(1-5)) wurde versucht, „Li<sub>2</sub>CrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>“ aus unterschiedlichen Edukten darzustellen (Exp. 7.31(1-7)). Sogar unter reduzierenden Bedingungen (Zusatz von CrP, (Exp. 7.31(2))) führten die Experimente zu Bildung von Li<sub>9</sub>Cr<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und Li<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (vgl. Tabelle 7.2). Auch bei den Temperaturen von  $\vartheta = 500$  und  $600$  °C wurden wiederholt die Chrom(III)-enthaltenden Phosphate Li<sub>9</sub>Cr<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Li<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> und LiCrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> als Gleichgewichtsbodenkörper nachgewiesen (Exp. 7.31(3-6) in Tabelle 7.2).

„LiCr<sub>6</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)“ wurde von *Hautier* mittels *data-mining* vorhergesagt [120, 121]. Bei den Experimenten zur Synthese dieser Verbindung wurden mit wie auch ohne Mineralisator LiCrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und Cr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> als Gleichgewichtsphasen identifiziert (7.34(1-2) vgl. Tabelle 7.2).

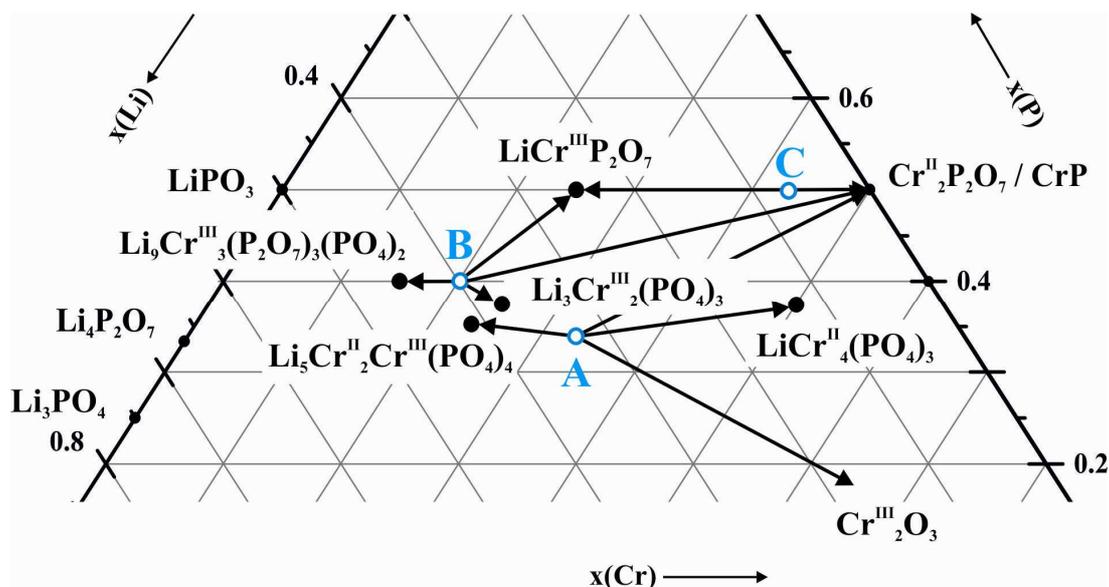
Neben den Experimenten zur Darstellung von „LiCrPO<sub>4</sub>“ wurden weitere Untersuchungen auf dem quasi-binären Schnitt Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - Cr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (7.25-7.29) durchgeführt. Dabei wurde speziell mit Experiment 7.28 die Existenz des neuen Lithium-chrom(II)-phosphats LiCr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (vgl. Kapitel 9) bestätigt. LiCr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> war erstmalig bei den Versuchen zur Darstellung von „LiCrPO<sub>4</sub>“ (7.26) beobachtet worden. Die Experimente entlang des Schnitts Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - LiCr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ergaben bei der Einwaage mit höherem Gehalt an Lithium-orthophosphat (Exp. 7.25) Li<sub>5</sub>Cr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> und Li<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Mit niedrigerem Gehalt an Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Exp. 7.27) wurden nur die Verbindungen Li<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Gleichgewichtsphasen erhalten, wobei zusätzlich einige Kristalle von CrP unter dem Mikroskop zu erkennen waren. Das gemischtvalente Phosphat Li<sub>5</sub>Cr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> wurde ebenfalls bei Experimenten zur Synthese von „LiCrPO<sub>4</sub>“ (Exp. 7.26) beobachtet und röntgenographisch charakterisiert (vgl. Kapitel 9). Bei der Untersuchung des quasi-binären Schnitts LiCr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> - Cr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Exp. 7.29) lagen LiCr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CrP als Gleichgewichtsphasen vor.

Die Syntheseexperimente von „Li<sub>2</sub>CrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>“ sowie weitere Gleichgewichtsexperimente auf dem quasi-binären Schnitt Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> - Cr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (7.30-7.34) lieferten keine Hinweise auf die Existenz neuer Phosphate (vgl. Abbildung 7.7). Es wurden überwiegend Verbindungen des dreiwertigen Chroms als Gleichgewichtsphasen beobachtet. Bei der Einwaage mit höherem Gehalt an Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Exp. 7.30) wurden Li<sub>9</sub>Cr<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und CrP als Bodenkörper beobachtet, wobei CrP nur visuell unter dem Mikroskop identifiziert wurde. Des Weiteren

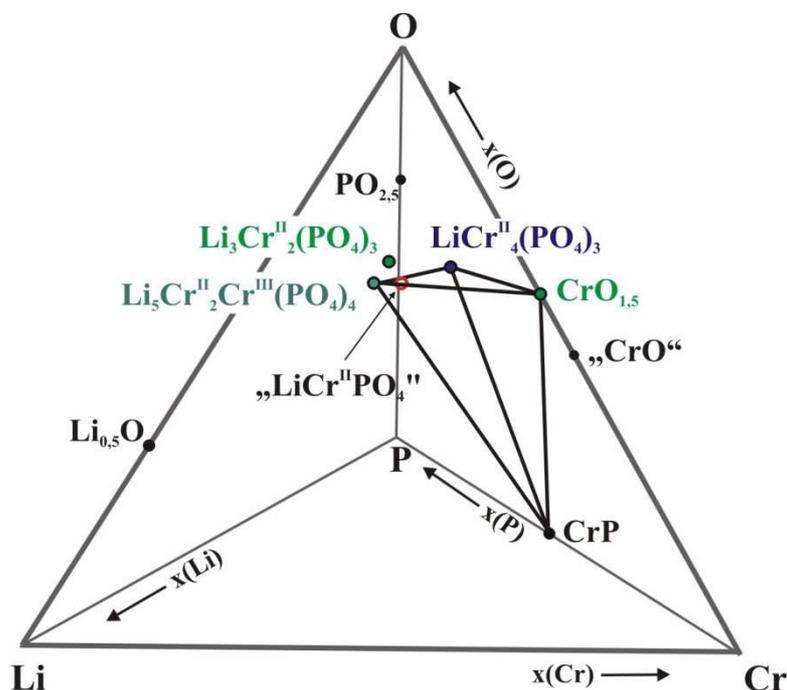
wurde hierbei ein starker Ampullenangriff beobachtet. In Experiment 7.32 wurden fünf Phasen  $\text{LiCrP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{CrP}$  im Bodenkörper nachgewiesen. Für die Einwaage mit niedrigerem Gehalt an  $\text{Li}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (Exp. 7.32, 7.33) lagen die Phosphate  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{LiCrP}_2\text{O}_7$  und  $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  vor. Zusätzlich wurde bei einem der Experimente das gemischtvalente Phosphat  $\text{Cr}_7(\text{PO}_4)_6$  gefunden (Exp. 7.33(1)). Der Zusatz von  $\text{CrP}$  in einem offenen, separaten Innenröhrchen ergab  $\text{CrP}$  als Gleichgewichtsphase (Exp. 7.33(2) vgl. Tabelle 7.2).

Zusammenfassend ergeben sich bei den Experimenten zur Darstellung von „ $\text{LiCrPO}_4$ “, „ $\text{Li}_2\text{CrP}_2\text{O}_7$ “ und „ $\text{LiCr}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{P}_3\text{O}_{10})$ “ die folgenden Koexistenzgebiete:  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  /  $\text{Li}_5\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Cr}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_4$  /  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  /  $\text{CrP}$ ,  $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$  /  $\text{LiCrP}_2\text{O}_7$  /  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  /  $\text{CrP}$  und  $\text{LiCrP}_2\text{O}_7$  /  $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  /  $\text{CrP}$ . Die Vorhersagen von *Hautier* [120, 121] zu „ $\text{Li}_2\text{CrP}_2\text{O}_7$ “ und „ $\text{LiCr}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{P}_3\text{O}_{10})$ “ konnten experimentell nicht bestätigt werden. Die beobachteten Gleichgewichtsverhältnisse werden in Abbildung 7.8 veranschaulicht und mit den Gleichungen 7.2 bis 7.4 beschrieben. Für die Einwaage „ $\text{LiCrPO}_4$ “ sind die Gleichgewichtsbeziehungen zusätzlich in einer räumlichen Darstellung gezeigt (vgl. Abbildung 7.9).



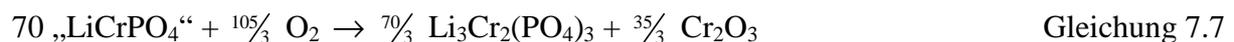
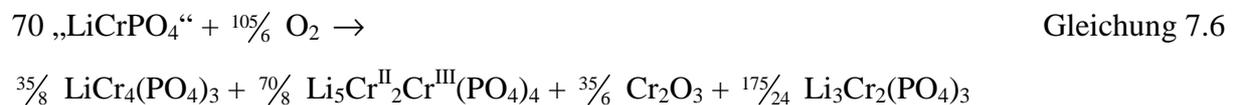
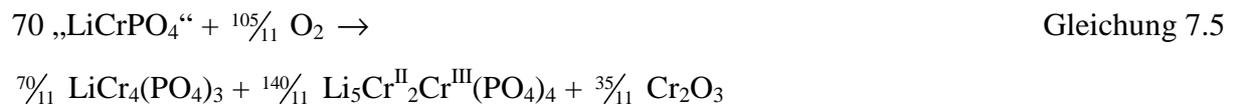


**Abbildung 7.8** Veranschaulichung der experimentell beobachteten Gleichgewichtsphasen,  $\vartheta = 800\text{ °C}$  für die Einwaagen „LiCrPO<sub>4</sub>“ (A), „Li<sub>2</sub>CrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>“ (B) und „LiCr<sub>6</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)“ (C).

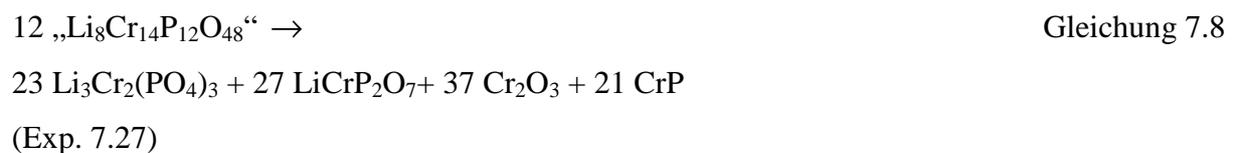


**Abbildung 7.9** Graphische Darstellung der experimentell beobachteten Gleichgewichtsphasen für die Einwaage „LiCrPO<sub>4</sub>“ (roter Kreis) im Vierstoffsystem Li / Cr / P / O. Die grün markierten Verbindungen enthalten Cr<sup>3+</sup>, blaue Cr<sup>2+</sup> und die türkisfarbenen Cr<sup>2+,3+</sup>. Punkte zeigen die stabilen Phasen. Darstellung mit den Programmen *CSPACE* [71, 123] und *CorelDRAW 12* [37].

Bereits kleine Mengen an oxidierend wirkendem Mineralisator ( $I_2$ ) oder oxidierenden Verunreinigungen ( $O_2$ ,  $H_2O$ ) reichen aus, um die Einwaage „ $LiCrPO_4$ “ in benachbarte Gleichgewichtsräume zu verschieben. Das zeigen die weiteren Experimente (7.26(2-3), 7.26(5)). Die Verhältnisse lassen sich durch Gleichungen 7.5 bis 7.7 beschreiben. Zunächst entsteht statt des vierphasigen Gleichgewichtsbodenkörpers nur noch ein dreiphasiges Gemenge. Mehr Sauerstoff führt zur Bildung von  $Li_3Cr_2(PO_4)_3$  neben  $Li_5Cr_3(PO_4)_4$ ,  $LiCr_4(PO_4)_3$  und  $Cr_2O_3$ . Quantitative Oxidation von „ $LiCrPO_4$ “ ergibt schließlich  $Li_3Cr_2(PO_4)_3$  und  $Cr_2O_3$ .



Mit den Gleichgewichtsuntersuchungen im System  $LiO_{0,5} / \text{„CrO“} / PO_{2,5}$  wurde eine Vielzahl verschiedener Koexistenzgebiete aufgeklärt. Die erhaltenen Phasenverhältnisse ergeben ein äußerst komplexes Gesamtbild. Zusammenfassend ergeben die Untersuchungen entlang des quasi-binären Schnitts  $Li_3PO_4 - Cr_3(PO_4)_2$  (Exp. 7.25-7.29) unter Berücksichtigung der Gleichgewichtsverhältnisse im System  $LiO_{0,5} / CrO_{1,5} / PO_{2,5}$  (vgl. Abschnitt 7.2) und der Experimente zur Darstellung von „ $LiCrPO_4$ “ folgende Koexistenzbereiche:  $Li_5Cr_3(PO_4)_4 / Li_3Cr_2(PO_4)_3$ ,  $LiCr_4(PO_4)_3 / Li_5Cr_3(PO_4)_4 / Cr_2O_3 / CrP$ ,  $Li_3Cr_2(PO_4)_3 / LiCrP_2O_7 / Cr_2O_3 / CrP$ ,  $LiCr_4(PO_4)_3 / Cr_2P_2O_7 / Cr_2O_3 / CrP$ . Die Existenz des aus der vorangegangenen Diplomarbeit bekannten Lithium-chrom(II)-phosphats  $LiCr_4(PO_4)_3$  wurde experimentell bestätigt. Abbildung 7.10 stellt die erhaltenen Gleichgewichtsbeziehungen graphisch dar und Gleichungen 7.2, 7.8 und 7.9 beschreiben diese.

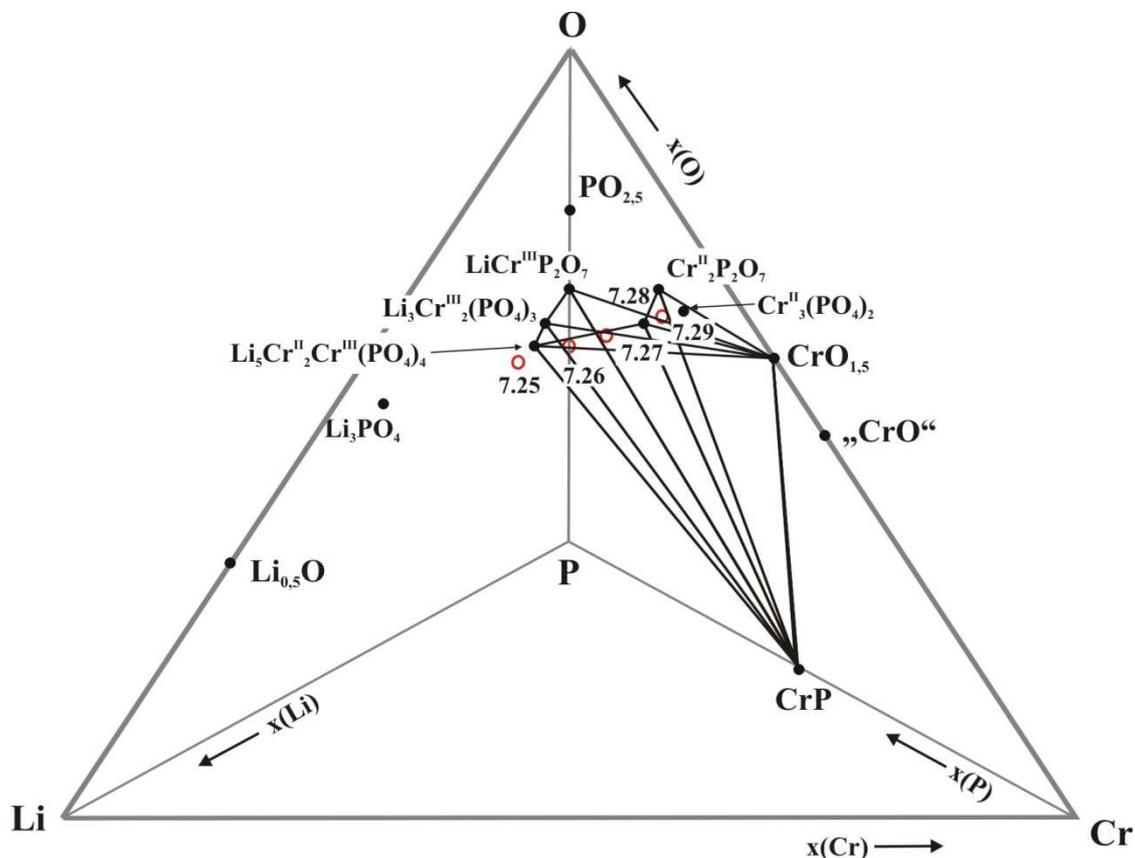


14 „Li<sub>2</sub>Cr<sub>17</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>12</sub>“ →

Gleichung 7.9

28 LiCr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 39 Cr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + 21 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 14 CrP

(Exp. 7.29)

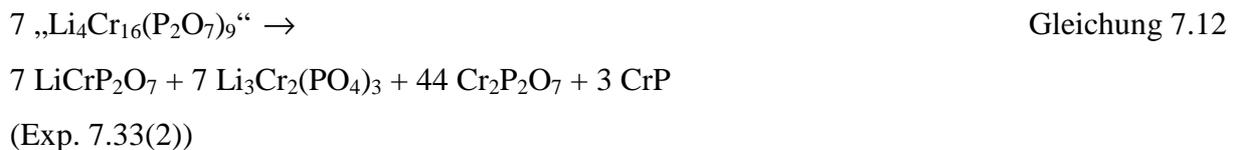
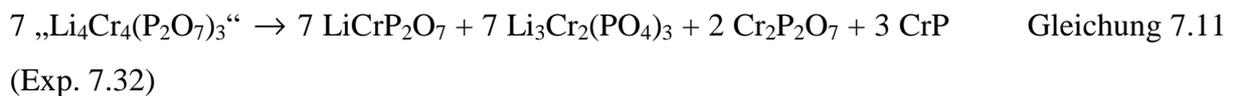
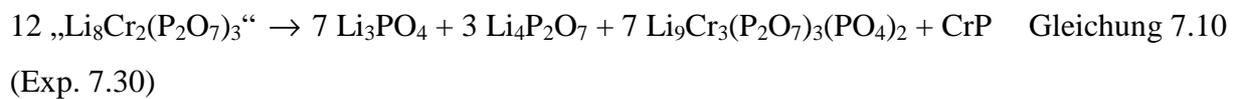


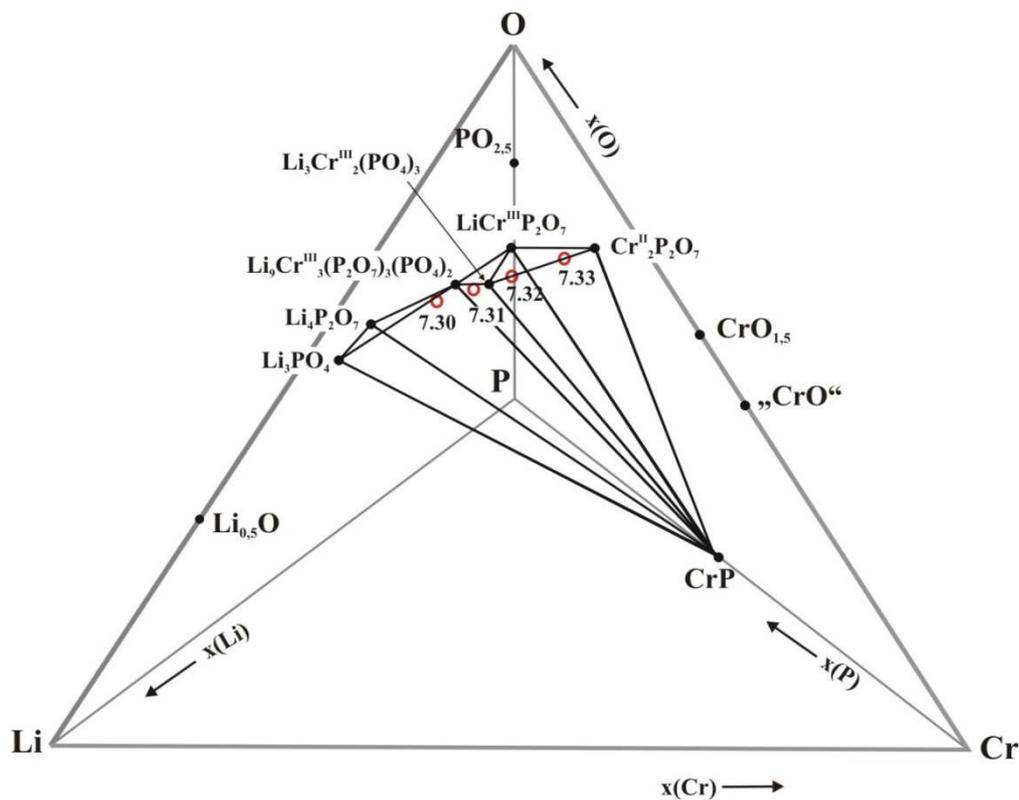
**Abbildung 7.10** Graphische Darstellung der experimentell beobachteten Gleichgewichtsphasen bei  $\vartheta = 800\text{ °C}$  für die Einwaagen entlang des quasi-binären Schnitts Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - Cr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (rote Kreise) im Vierstoffsystem Li / Cr / P / O. Punkte zeigen die stabilen Phasen. Darstellung mit den Programmen *CSpace* [71, 123] und *CorelDRAW 12* [37].

Bei der Einwaage „Li<sub>6</sub>Cr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>“ (Exp. 7.25) wurde das Gleichgewicht zwischen den Phosphaten Li<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> und Li<sub>5</sub>Cr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> nachgewiesen. In Anlehnung an die Gleichgewichtsuntersuchungen im System LiO<sub>0,5</sub> / CrO<sub>1,5</sub> / PO<sub>2,5</sub> (vgl. Abschnitt 7.2) kann für die Einwaage „Li<sub>8</sub>Cr<sub>14</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>12</sub>“ (Exp. 7.27) die Koexistenz von Li<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, LiCrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CrP formuliert werden. Bei Experiment 7.29 („Li<sub>2</sub>Cr<sub>17</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>12</sub>“) wurde eine mögliche Phasenbreite zwischen LiCr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> und Cr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> untersucht. Das Beugungsdiagramm des Bodenkörpers gab keine Hinweise auf ein Homogenitätsgebiet zwischen den beiden Phosphaten. Neben LiCr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> lagen Cr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CrP als

Gleichgewichtsbodenkörper vor, welche den Zerfallsprodukten von  $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$  unterhalb von  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  entsprechen [107, 108].

Gleichgewichtsexperimente entlang des quasi-binären Schnitts  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (7.30-7.33) ergaben unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus Untersuchungen im Dreistoffsystem  $\text{LiO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$  (vgl. Abschnitt 7.2) sowie Synthese von „ $\text{Li}_2\text{CrP}_2\text{O}_7$ “ folgende Phasenverhältnisse:  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7 / \text{Li}_3\text{PO}_4 / \text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2 / \text{CrP}$ ,  $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2 / \text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3 / \text{LiCrP}_2\text{O}_7 / \text{CrP}$ ,  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3 / \text{LiCrP}_2\text{O}_7 / \text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7 / \text{CrP}$ . Diese sind in Abbildung 7.11 graphisch dargestellt. Gleichungen 7.3, 7.11 bis 7.13 beschreiben diese Phasenverhältnisse.

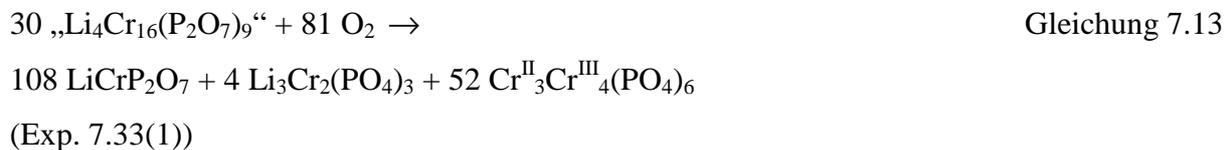




**Abbildung 7.11** Graphische Darstellung der experimentell beobachteten Gleichgewichtsphasen bei  $\vartheta = 800\text{ °C}$  für die Einwaagen entlang des quasi-binären Schnitts  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (rote Kreise) im Vierstoffsystem Li / Cr / P / O. Punkte zeigen die stabilen Phasen. Darstellung mit den Programmen *CSpace* [71, 123] und *CorelDRAW 12* [37].

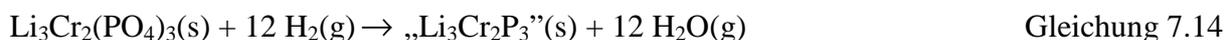
Bei der lithiumreichen Einwaage „ $\text{Li}_8\text{Cr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ “ (Exp. 7.30) wurden die zwei Gleichgewichtsphasen  $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$  und CrP gefunden, welche unter Berücksichtigung der Gleichgewichtsbeziehungen im System  $\text{LiO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$  (vgl. Abschnitt 7.2) sowie des starken Ampullenangriffs auf die Koexistenz  $\text{Li}_3\text{PO}_4 / \text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7 / \text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2 / \text{CrP}$  hindeuten. Bei Experiment 7.32 („ $\text{Li}_4\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ “) wurden fünf Gleichgewichtsphasen  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{LiCrP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und CrP beobachtet. Dies widerspricht der Gibbs’schen Phasenregel, nach der maximal vier kondensierte Phasen in einem Vierkomponentensystem koexistieren können (vgl. Abschnitt 2.2). Die Beobachtung ist ein Hinweis dafür, dass die Gleichgewichtseinstellung bei diesem Versuch nicht vollständig war. Das Experiment 7.32 mit der Bruttoeinwaage „ $\text{Li}_4\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ “ spricht für das Vorliegen des Koexistenzgebiets  $\text{LiCrP}_2\text{O}_7 / \text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3 / \text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7 / \text{CrP}$ . Dieses wird auch durch die Einwaage „ $\text{Li}_4\text{Cr}_{16}(\text{P}_2\text{O}_7)_9$ “ (7.33(2)) bestätigt. Ohne Zusatz von CrP wird diese Einwaage durch Wirkung oxidierender Verunreinigungen

(O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O aus Ampullenwand) in den benachbarten Gleichgewichtsraum verschoben. Es bildet sich neben LiCrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und Li<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> das gemischtvalente Phosphat Cr<sub>7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> gemäß Gleichung 7.13.



#### 7.4 Weitere Gleichgewichtsuntersuchungen im System Li / Cr / P / O

Zum besseren Verständnis der aus den Gleichgewichtsuntersuchungen im System LiO<sub>0,5</sub> / „CrO“ / PO<sub>2,5</sub> gewonnenen Ergebnisse und zur genaueren Aufklärung der Redox-Verhältnisse wurden weitere Versuche durchgeführt. Hierbei wurde der Bereich unterhalb der beiden Dreistoffsystemen LiO<sub>0,5</sub> / „CrO“ / PO<sub>2,5</sub> und LiO<sub>0,5</sub> / CrO<sub>1,5</sub> / PO<sub>2,5</sub> im Vierstoffsystem Li / Cr / P / O untersucht. In diesem Zusammenhang stellte sich die Frage nach der Existenz einer reduzierten Phase mit einer formalen Zusammensetzung „Li<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>P<sub>3</sub>“, die bei der Reduktion von Li<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> gemäß Gleichung 7.14 zu erwarten wäre.



Eine Reihe der Experimente wurde als Festkörperreaktionen in geschlossenen und evakuierten Kieselglasampullen durchgeführt. Als Ausgangsstoffe wurden Lithiumphosphate bzw. Lithium-chrom(III)-oxid mit Chromphosphid bzw. Chrom umgesetzt. Die verriebenen Edukte wurden in Form von Presslingen zwei Wochen lang bei 800 °C in einem Einzonenofen isotherm getempert (vgl. Abschnitt 3.4 und 3.5). Als Mineralisator wurden 10 bis 20 mg Iod zugesetzt. Nach Beendigung der Temperexperimente wurden die Bodenkörper mit demineralisiertem Wasser und mit Aceton gewaschen und getrocknet (vgl. Abschnitt 3.7). Eine weitere Versuchsreihe wurde in einem Reaktionsrohr durchgeführt. Hierbei wurden 250 mg Li<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> als Edukt in einem Quarzglasschiffchen unter strömendem Wasserstoff bei Temperaturen von 600 bis 900 °C getempert. Die Dauer betrug 4 bis 24 Stunden. Das Aufheizen erfolgte mit einer Geschwindigkeit von 100 °C pro Stunde. Die Proben wurden unter strömendem Argon auf Raumtemperatur abgekühlt. Alle erhaltenen Produkte wurden mittels Guinieraufnahmen analysiert (vgl. Abschnitt 4.1).

Experimente zu den beiden Versuchsreihen sind mit den entsprechenden Ergebnissen in Tabelle 7.3 zusammengefasst und zum Teil in Abbildung 7.12 veranschaulicht.

**Tabelle 7.3** Gleichgewichtsexperimente im System Li / Cr / P / O ( $\vartheta$  Temperatur,  $t$  Dauer).

Exp. <sup>a)</sup>	Einwaage mg (mmol)	$\vartheta, t$ (°C, d)	Ergebnis nach <i>IP</i> -Guinieraufnahmen	
7.35	$\gamma$ -Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> CrP <sup>b)</sup>	120,0 (1,03) 85,8 (1,03)	800, 14	Li <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , $\gamma$ -Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , CrP <sup>d)</sup>
7.36	LT-Li <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> CrP <sup>b)</sup>	140,0 (0,69) 57,5 (0,69)	800, 14	CrP, zwei neue Polymorphe von Li <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [125] <sup>d), e)</sup> (vgl. Abbildung 7.13)
7.37	LiPO <sub>3</sub> CrP <sup>b)</sup>	100,0 (1,16) 96,4 (1,16)	800, 14	Li <sub>9</sub> Cr <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , CrP <sup>d), e)</sup>
7.38	LiPO <sub>3</sub> Cr <sup>b) und c)</sup>	160,0 (1,86) 32,2 (0,62)	800, 14	Li <sub>9</sub> Cr <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , CrP <sup>c) und d)</sup>
7.39	LiCrO <sub>2</sub> CrP <sup>b)</sup>	100,0 (1,09) 91,2 (1,09)	800, 14	LiCrO <sub>2</sub> , Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>12</sub> P <sub>7</sub> , LiCr(Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ) [124] <sup>d)</sup>
7.40	Li <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	250 (0,61)	600, 24	Li <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
7.41	Li <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	250 (0,61)	700, 24	Li <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
7.42	Li <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	250 (0,61)	800, 4	Li <sub>5</sub> Cr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> , Li <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>d)</sup>
7.43	Li <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	250 (0,61)	800, 24	$\gamma$ -Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CrP <sup>e)</sup>
7.44	Li <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	250 (0,61)	900, 4	$\gamma$ -Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CrP <sup>e)</sup>

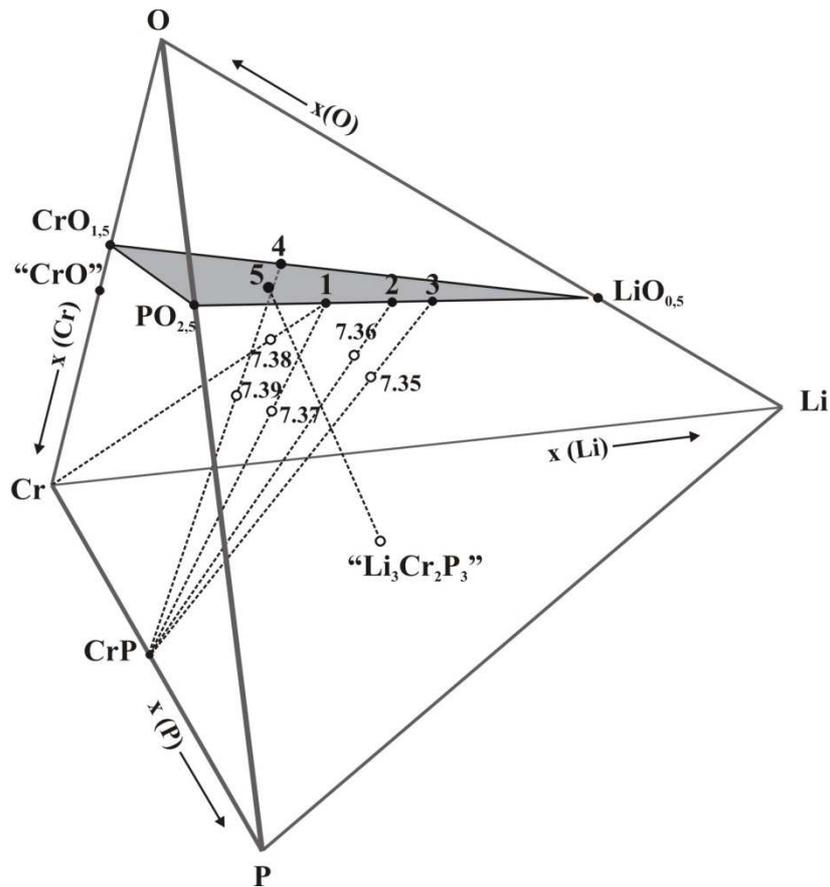
<sup>a)</sup> vgl. Abbildung 7.12.

<sup>b)</sup> Zusatz von 10 - 15 mg I<sub>2</sub> als Mineralisator.

<sup>c)</sup> Überschuss (ca. 5%).

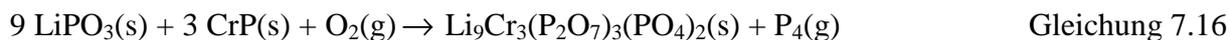
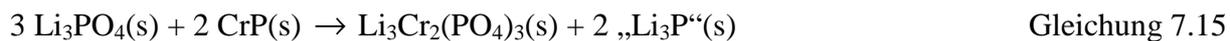
<sup>d)</sup> Ampullenangriff.

<sup>e)</sup> gelb-oranger Belag an der Ampullenwand.



**Abbildung 7.12** Gleichgewichtsexperimente im System Li / Cr / P / O. Die graue Ebene entspricht dem quasi-ternären Schnitt  $\text{LiO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$ . Die Kreise geben Einwaagen und die Punkte stabile Phasen wieder. 1  $\text{LiPO}_3$ , 2  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , 3  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , 4  $\text{LiCrO}_2$ , 5  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ . Darstellung mit den Programmen *CSpace* [71, 123] und *CorelDRAW 12* [37].

Mit den Experimenten 7.35 bis 7.39 wurden die Koexistenzen der Lithiumphosphate mit CrP, von  $\text{LiPO}_3$  mit Cr sowie  $\text{LiCrO}_2$  mit CrP überprüft. Erste Hinweise hierzu gab es bereits bei Gleichgewichtsuntersuchungen im System  $\text{LiO}_{0,5} / \text{„CrO“} / \text{PO}_{2,5}$  (vgl. Abschnitt 7.3), wobei  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  und  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  mit CrP und  $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$  als Gleichgewichtsphasen vorlagen. Bei allen Experimenten kam es zu einem starken Ampullenangriff. Zusätzlich wurde bei den Experimenten 7.36 bis 7.38 ein amorpher, gelb-oranger Belag an der Ampullenwand gefunden, was ein Hinweis auf Bildung eines Phosphoriodids ist. Zwischen  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  und CrP (Exp. 7.35) sowie  $\text{LiPO}_3$  und CrP bzw. Cr (7.37-7.38) wurde eine Redoxreaktion gemäß Gleichungen 7.15 und 7.16. beobachtet, wobei  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  bzw.  $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$  als Bodenkörper nachgewiesen wurden.



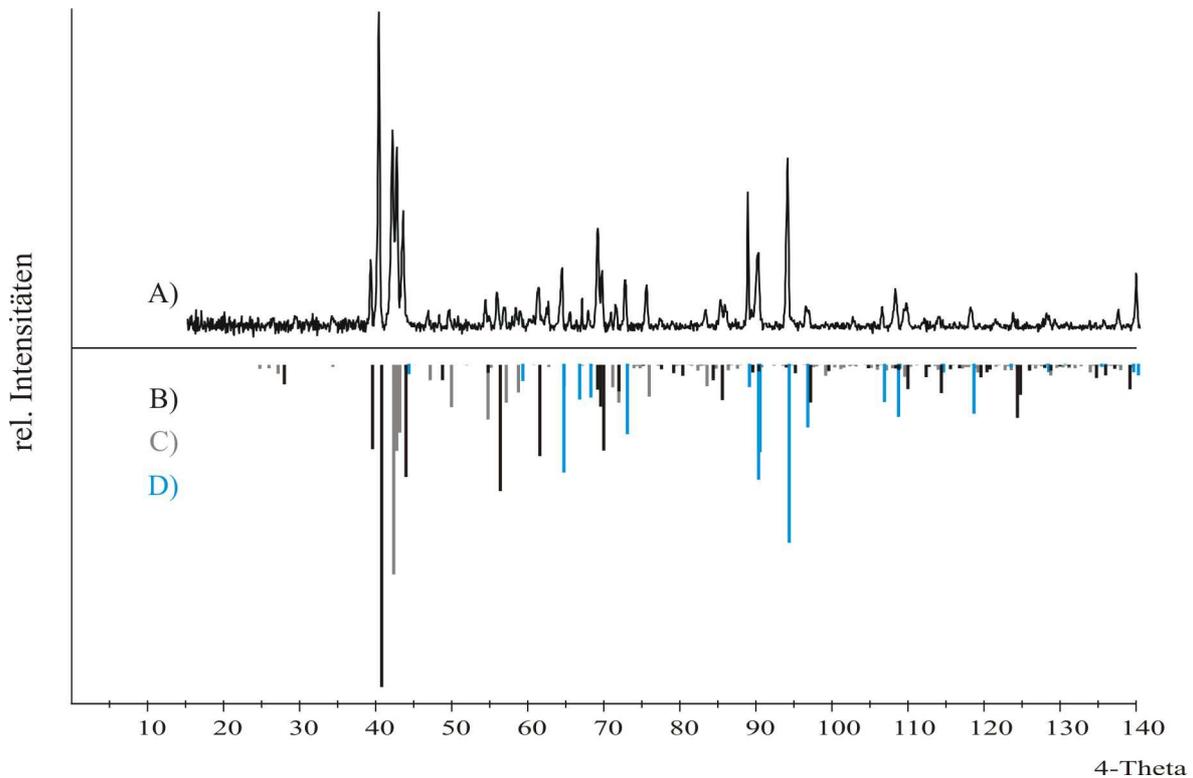
Bei der Umsetzung von  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  mit CrP (Exp.7.36) wurden neben CrP zwei neue, metastabile Polymorphen von  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  beobachtet: eine trigonale Form in der Raumgruppe  $P3_212$  und eine monokline Form [125] (vgl. Abbildung 7.13). Das Produktgemenge war zum Teil aufgeschmolzen und wies eine hellgrüne Farbe auf. Die Reaktion von  $\text{LiCrO}_2$  mit CrP (Exp. 7.39) führte neben  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_{12}\text{P}_7$  auch zur Bildung eines Silikats  $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$  [124]. Die Koexistenz der Gleichgewichtsphasen  $\text{LiCrO}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  wurde bereits bei den Untersuchungen im  $\text{LiO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$  (vgl. Abschnitt 7.2) ermittelt.

Die zweite Versuchsreihe (7.40-7.44) hat gezeigt, dass die Reduktion von  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  im Wasserstoffstrom erst bei  $800^\circ\text{C}$  einsetzte und unter anderen CrP als reduzierte Phase vorlag. Bei den niedrigeren Temperaturen  $600^\circ\text{C}$  (Exp. 7.40) und  $700^\circ\text{C}$  (Exp. 7.41) fand keine Reaktion statt. Die Reduktion bei  $800^\circ\text{C}$  lieferte nach mehrstündiger Reaktionszeit neben dem Edukt das gemischtvalente Lithium-chrom(II,III)-phosphat  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  (Exp. 7.42). Das Erhöhen der Temperzeit auf einen Tag bzw. der Temperatur auf  $900^\circ\text{C}$  (Exp. 7.43, 7.44) ergab ein anthrazitfarbenes Pulver, welches anhand der Guinieraufnahme als ein Gemenge aus den Phasen Lithium-orthophosphat, Chrom(III)-oxid und Chromphosphid identifiziert wurde. In beiden Fällen wurde am Ende des Reaktionsrohrs ein dort abgeschiedener, gelber Belag beobachtet, der als elementarer Phosphor identifiziert wurde. Beim Öffnen des Reaktionsrohrs entfärbte und verflüssigte sich der Belag. Hierbei wurde Phosphor an der Luft zu Phosphor(V)-oxid und dann weiter zur Phosphorsäure umgesetzt. Den qualitativen Nachweis lieferte die Fällungsreaktion mit Zirkonyl(IV)-chlorid unter Bildung eines weißen Niederschlags aus Zirkonium-bis(hydrogenphosphat)-monohydrat gemäß Gleichung 7.17.



Die hellgrüne Farbe des Produktgemenges aus Experiment 7.36 ist ein Hinweis auf die Anwesenheit von Chrom in der Oxidationsstufe +3. Dennoch kann eine gemischtvalente Verbindung nicht ausgeschlossen werden. Da neben CrP und den beiden neuen, metastabilen Polymorphen von  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  [125] keine weiteren Verbindungen gefunden worden sind, ist die Vermutung nahe, dass geringe Mengen an Chrom in die Struktur eines der beiden Polymorphen von  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  [125] eingelagert wurden (vgl. Abbildung 7.13). Aufgrund der schlechten Kristallqualität konnte das Gemenge mittels Röntgenstrukturanalyse nicht näher

charakterisiert werden. Die strukturelle Charakterisierung der beiden Polymorphen von  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  wird in Arbeiten von B. Raguz vorgestellt [125].



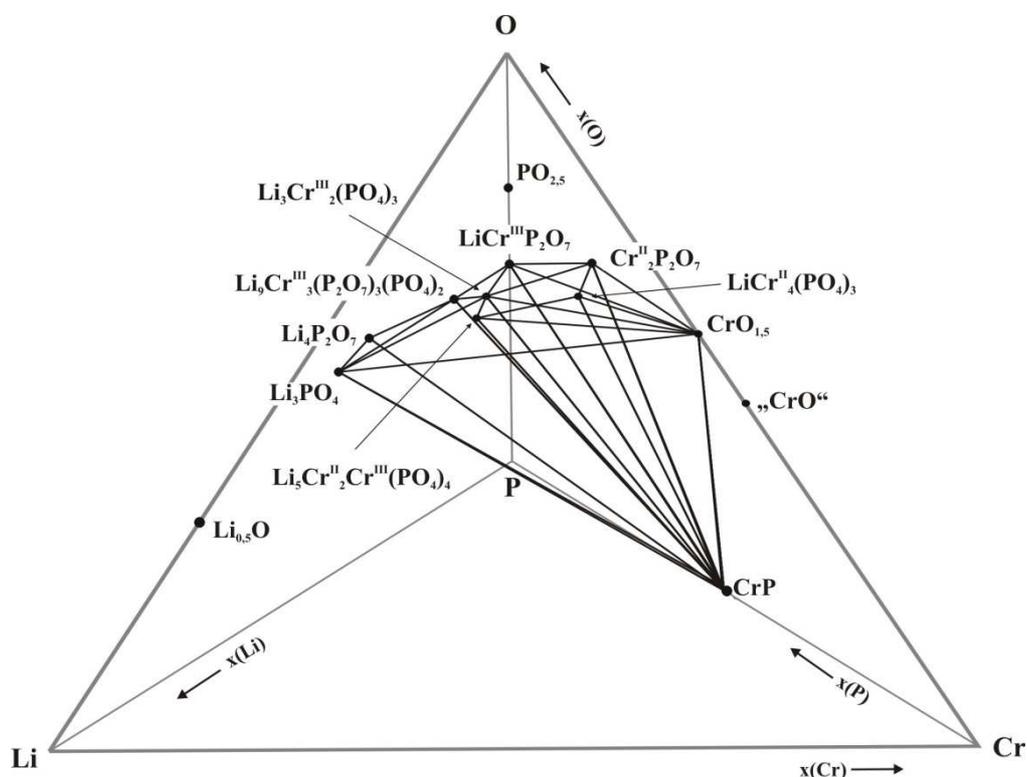
**Abbildung 7.13** IP-Guinieraufnahme (A) des hellgrünen Gemenges aus Experiment 7.36 und Simulation von trigonalem  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  [125] (B schwarz), Simulation von monoklinem  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  [125] (C grau) und Simulation von CrP nach [235] (D blau).

Zusammenfassend ergaben die Experimente, dass es bei der Umsetzung von Lithiumphosphaten  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{LiPO}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  mit CrP hauptsächlich zu einer Redoxreaktion unter Bildung eines dreiwertigen (oder gemischtvalenten) Phosphats und dem Phosphor bzw. Lithiumphosphid kommt. Das Aufschmelzen des Presslings und Abschrecken danach führte bei Experiment mit thermodynamisch stabilen  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  [98] zu einer Umwandlung in die neuen, metastabilen Polymorphen [125]. Die Reduktion von  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  mit  $\text{H}_2$  fand bei  $\vartheta \geq 800$  °C statt, wobei Phosphor als gasförmiges  $\text{P}_4$  oder  $\text{P}_4\text{O}_6$  ausgetragen wurde. Die Reduktion führte über  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  zu den Phasen  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und CrP. Diese Beobachtung korreliert mit den Ergebnissen der Untersuchungen im System  $\text{LiO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$  sowie  $\text{LiO}_{0,5} / \text{„CrO“} / \text{PO}_{2,5}$  (vgl. Abschnitte 7.2 und 7.3). Die Koexistenz dieser Phasen lässt sich in folgenden schon ermittelten Gleichgewichtsbeziehungen wiederfinden:

$\text{Li}_3\text{PO}_4 / \text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4 / \text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{CrP} / \text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3 / \text{LiCrP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{CrP} / \text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4 / \text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  sowie  $\text{Li}_3\text{PO}_4 / \text{CrP} / \text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7 / \text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ .

## 7.5 Zusammenfassende Betrachtungen zum System Li / Cr / P / O

Die Gleichgewichtsuntersuchungen bei  $\vartheta = 800\text{ °C}$  im Vierstoffsystem Li / Cr / P / O haben zur Aufklärung zahlreicher Phasenverhältnissen geführt. Im Weiteren wurde die Existenz der in der vorangegangenen Diplomarbeit [122] gefundenen Phosphate  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  und  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  bestätigt. Diese werden in Kapitel 9 weiter charakterisiert. Die Ergebnisse der Untersuchungen im System  $\text{LiO}_{0,5} / \text{„CrO“} / \text{PO}_{2,5}$  geben Hinweise, dass Lithium-chrom(II)-phosphate erst bei  $\vartheta > 800\text{ °C}$  erhalten werden können. Dies korreliert mit dem Koexistenzbereich einiger Chrom(II)-phosphate wie z. B.  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_3$  [107, 108] oder  $\text{Sr}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$  [116]. In Abbildung 7.14 sind die beobachteten Koexistenzgebiete zusammengefasst. Zur besseren Übersicht sind nur ausgewählte Gleichgewichtsbeziehungen aus dem System  $\text{LiO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$  dargestellt.



**Abbildung 7.14** Graphische Darstellung ausgesuchter Gleichgewichtsbeziehungen im Vierstoffsystem Li / Cr / P / O.

## 8 Lithium-chrom(III)-orthophosphat

### 8.1 Einleitung

Lithium-chrom(III)-phosphat zählt zur sogenannten LiSICON-Familie (*Lithium Super Ionic CONductor*) mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $M$ : Sc, V, Cr, Fe) [70, 86, 126, 129]. Diese Substanzklasse zeichnet sich durch hohe Ionenleitfähigkeit aus und ist im Hinblick auf ihren Einsatz als Kathodenmaterial von großem Interesse. In der Literatur wird über drei Modifikationen für  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  (rhomboedrisch, monoklin und orthorhombisch) berichtet, deren Bildung von der Syntheseroute abhängig sein soll [70]. Die rhomboedrische Modifikation mit der Raumgruppe  $R\bar{3}c$  basiert ebenso auf dem NaSICON-Strukturtyp [127] (Form I in [86]) wie die monokline mit der Raumgruppe  $P2_1/n$  ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Strukturtyp [128], Form II in [86]). Im Unterschied zu diesen beiden Modifikationen wurde die Struktur der orthorhombischen Form (Raumgruppe:  $Pcan$ ) mittels Einkristallstrukturanalyse bestimmt und in einem Temperaturbereich von  $20 \leq \vartheta \leq 300 \text{ °C}$  röntgenographisch untersucht [70]. Die monokline und rhomboedrische Phase wurden anhand von Pulverdaten identifiziert, jedoch ohne detaillierte Bestimmung der Strukturdaten. Für die monokline Modifikation gab es bislang nur Untersuchungen zu den temperaturabhängigen Phasenumwandlungen im Bereich von  $22 \leq \vartheta \leq 800 \text{ °C}$ , wobei drei Übergänge beobachtet wurden  $\alpha \xrightleftharpoons{72 \text{ °C}} \alpha' \xrightleftharpoons{262 \text{ °C}} \beta \xrightleftharpoons{312 \text{ °C}} \gamma$ . Entsprechend der strukturellen Untersuchungen an den isotypen Verbindungen  $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $M$ : Sc, Fe) wurde angenommen, dass diese Phasenumwandlungen mit der Umverteilung der Lithiumionen im Gerüst  $[\text{M}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}$  und mit der Symmetrieänderung von der monoklinen ( $\alpha$ ) über die orthorhombische ( $\gamma$ ) zu der rhomboedrischen Form (bei  $\sim 1420 \text{ °C}$ ) verbunden sind [70, 129]. Kürzlich erschien eine Veröffentlichung zur strukturellen Charakterisierung der monoklinen Phase von  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ , in der das Strukturmodell dem in dieser Arbeit vorgestellten Modell entspricht [130]. Die im Weiteren vorgestellte ausführliche Strukturdiskussion unter besonderer Berücksichtigung der Mobilität der Lithiumionen war nicht Gegenstand der bisherigen Publikationen.

Im Rahmen der Gleichgewichtsuntersuchungen im Vierkomponentensystem Li / Cr / P / O wurde eine monokline Phase von  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  beobachtet, welche sowohl als phasenreines Pulver (vgl. Abschnitt 6.2.6) wie auch als Einkristall bei Versuchen zur Darstellung von „ $\text{LiCrPO}_4$ “ (vgl. Abschnitt 7.3) erhalten wurde. Zur Charakterisierung dieser bislang noch nicht verfeinerten Struktur wurde eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt. Die Gitterparameter wurden anhand der Pulverdaten verfeinert. Schließlich wurden Proben von monoklinem  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ , die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt worden waren, auch

elektrochemisch bezüglich ihres Verhaltens bei der De-interkalation von Lithium untersucht [141]. Einzelheiten zu den entsprechenden Untersuchungen sind in den folgenden Abschnitten beschrieben.

## 8.2 Einkristallstrukturanalyse von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$

Ein Einkristall von  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  wurde an einem  $\kappa$ -CCD der Firma Enraf-Nonius vermessen. Die Datensammlung erfolgte in einem Winkelbereich  $2,94^\circ \leq \theta \leq 30,04^\circ$  (29897 Reflexe, davon 2506 symmetrieunabhängige). Anhand der systematischen Auslöschungen und der Intensitätsverteilung sowie unter Berücksichtigung der hohen statistischen Wahrscheinlichkeit für die zentrosymmetrische Raumgruppe wurde die monokline Raumgruppe  $P2_1/n$  bestimmt. An dem Datensatz wurde eine empirische Absorptionskorrektur über *multi-scans* [56] vorgenommen. Durch die Strukturlösung mittels *Direkter Methoden* mit dem Programm SHELXS-97 [51] im Programmpaket WinGX [54] konnten die Startpunktlagen für Chrom und Phosphor ermittelt werden. Nach Lokalisierung der Sauerstoff- und von drei Lithiumlagen aus sukzessiven Differenz-Fouriersynthesen wurde die Struktur unter Berücksichtigung anisotroper Auslenkungsparameter mit SHELXL-97 [52] verfeinert. In diesem Stadium der Strukturverfeinerung zeigte sich, dass die zweite Lithiumlage (Li2, Wyckoff 4e) physikalisch sinnlos hohe Werte für die anisotropen Auslenkungsparameter aufwies. Die Berücksichtigung einer Splitposition für die Lage Li2 führte zu besseren Gütefaktoren bei der Verfeinerung. Hierbei wurden die beiden Splitlagen Li2A und Li2B unabhängig voneinander mit identischen isotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Zusätzlich wurde die Summe der Besetzungsfaktoren der beiden Lagen auf eins festgesetzt. Diese Verfeinerung konvergierte bei  $R_1 = 0,032$ . Die maximale Restelektronendichte betrug  $1,85 \text{ (e}^- \cdot \text{\AA}^{-3})$ , welche in der Nähe der Lage Li1 lag. Unter Berücksichtigung von zwei weiteren Lithiumlagen aus sukzessiven Differenz-Fouriersynthesen und den Besetzungsparametern für die Splitlagen Li2A und Li2B wurden die Gütefaktoren der Verfeinerung weiter verbessert. Dabei wurden die sechs Lithiumlagen isotrop und mit dem gleichen Auslenkungsparameter verfeinert. Der Ladungsausgleich wurde über den SUMP-Befehl (in SHELX-97) erhalten. Verfeinerung ohne SUMP-Befehl lieferte für die einzelnen Lagen kaum veränderte Besetzungsfaktoren. Hierbei wurde  $R_1 = 0,028$  bei einer maximalen Restelektronendichte von  $0,74 \text{ (e}^- \cdot \text{\AA}^{-3})$  in der Nähe der Lage Li2 erreicht. Weitere Angaben zu den kristallographischen Daten, der Messung und der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 8.1 zusammengestellt. In Tabelle 8.2 sind die Lageparameter sowie die isotropen Auslenkungsparameter und in

Tabelle 8.3 ausgesuchte interatomare Abstände für  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  angegeben. Die Auflistung der anisotropen Auslenkungsparameter findet sich in Tabelle 17.1 (Anhang A).

**Tabelle 8.1** Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von monoklinem  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

<b>I. Kristallographische Daten</b>		
Formel	<b><math>\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3</math></b>	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P 2_1/n$ (Nr.14)	
Gitterparameter	aus <i>IP-GA</i> <sup>e)</sup>	aus <i>EK</i> <sup>f)</sup>
$a$ (Å)	8,450(1)	8,452(2)
$b$ (Å)	8,5429(7)	8,547(2)
$c$ (Å)	11,866(1)	11,872(2)
$\beta$ (°)	90,415(8)	90,42(3)
Formeleinheiten, $Z$	4	
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	3,169	
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	856,5(1)	
$\rho_{\text{rö}}$ (g·cm <sup>-3</sup> )	3,177	
Farbe	grün	
Kristallform	Plättchen	
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0,03 · 0,04 · 0,032	
Formelmasse (g·mol <sup>-1</sup> )	409,729	
<b>II. Datensammlung</b>		
F(000)	792	
Temperatur (K)	293(2)	
Wellenlänge (Mo-K $\alpha$ ) (Å)	0,71073	
Winkelbereich (°)	$2,94 \leq \theta \leq 30,04$	
Absorptionskorrektur	<i>multi-scans</i> [56] in WinGX [54]	
Gemessene Reflexe	29897	
Unabhängige Reflexe	2506	
Messbereich	$-11 \leq h \leq 11, -12 \leq k \leq 12, -16 \leq l \leq 16$	
<b>III. Verfeinerung</b>		
Benutzte Programme	SHELXL-97 [52], WinGX [54]	
Parameter	184	
Gütefaktoren $R_1$ <sup>a)</sup> , $wR_2$ <sup>b)</sup>	0,028; 0,072	
Goodness of fit <sup>c)</sup>	1,085	
Wichtungsschema A; B <sup>d)</sup>	0,0307; 2,1036	
Restelektronendichte (e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup> )		
$\Delta$ max. ; $\Delta$ min.	+0,74 (Li2); -0,70 (Cr2)	

<sup>a)</sup> - <sup>d)</sup> Definitionen siehe Abschnitt 4.2.3.

<sup>e)</sup> Daten aus der *IP*-Guinieraufnahme.

<sup>f)</sup> Daten aus der Einkristallstrukturanalyse.

**Tabelle 8.2** Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für monoklines  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}}^{\text{a)}$	s.o.f.
Li1	4e	0,3001(8)	0,2124(9)	0,8253(6)	0,0266(9) <sup>b)</sup>	0,752(4) <sup>c)</sup>
Li2	4e	0,930(1)	0,192(1)	0,7369(8)	0,0266(9)	0,60(1)
Li3	4e	0,5756(9)	0,0887(9)	0,6920(6)	0,0266(9)	0,72(1)
Li4	4e	0,768(2)	0,208(2)	0,662(1)	0,0266(9)	0,33(1)
Li5	4e	0,417(2)	0,225(2)	0,741(1)	0,0266(9)	0,31(1)
Li6	4e	0,091(2)	0,055(2)	0,815(2)	0,0266(9)	0,31(1)
Cr1	4e	0,75190(4)	0,03223(4)	0,88798(3)	0,0087(1)	1
Cr2	4e	0,24838(4)	0,03346(4)	0,61140(3)	0,0071(1)	1
P1	4e	0,03594(7)	0,25058(7)	0,99490(5)	0,0081(1)	1
P2	4e	0,60539(7)	0,38724(7)	0,85284(5)	0,0077(1)	1
P3	4e	0,10697(7)	0,39072(7)	0,64623(5)	0,0078(1)	1
O1	4e	0,9353(2)	0,1755(2)	0,9015(1)	0,0136(3)	1
O2	4e	0,1437(2)	0,5117(2)	0,7393(2)	0,0188(4)	1
O3	4e	-0,0740(2)	0,3807(2)	0,6351(2)	0,0144(3)	1
O4	4e	0,4298(2)	0,4160(2)	0,82430(1)	0,0133(3)	1
O5	4e	0,4427(3)	0,1322(3)	0,5660(3)	0,0151(6)	1
O6	4e	0,7022(2)	0,5016(2)	0,7790(1)	0,0134(3)	1
O7	4e	0,1640(2)	0,2283(2)	0,6856(1)	0,0117(3)	1
O8	4e	0,6354(2)	0,2153(2)	0,8211(1)	0,0148(4)	1
O9	4e	0,1422(2)	0,0832(2)	0,4744(1)	0,0141(3)	1
O10	4e	0,1028(2)	0,1350(2)	0,0810(2)	0,0163(4)	1
O11	4e	0,1758(2)	0,3296(2)	0,9370(2)	0,0168(4)	1
O12	4e	0,1908(2)	0,4444(2)	0,5422(2)	0,0203(4)	1

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

<sup>b)</sup>  $U_{\text{eq}}$  für alle Lithiumlagen gekoppelt.

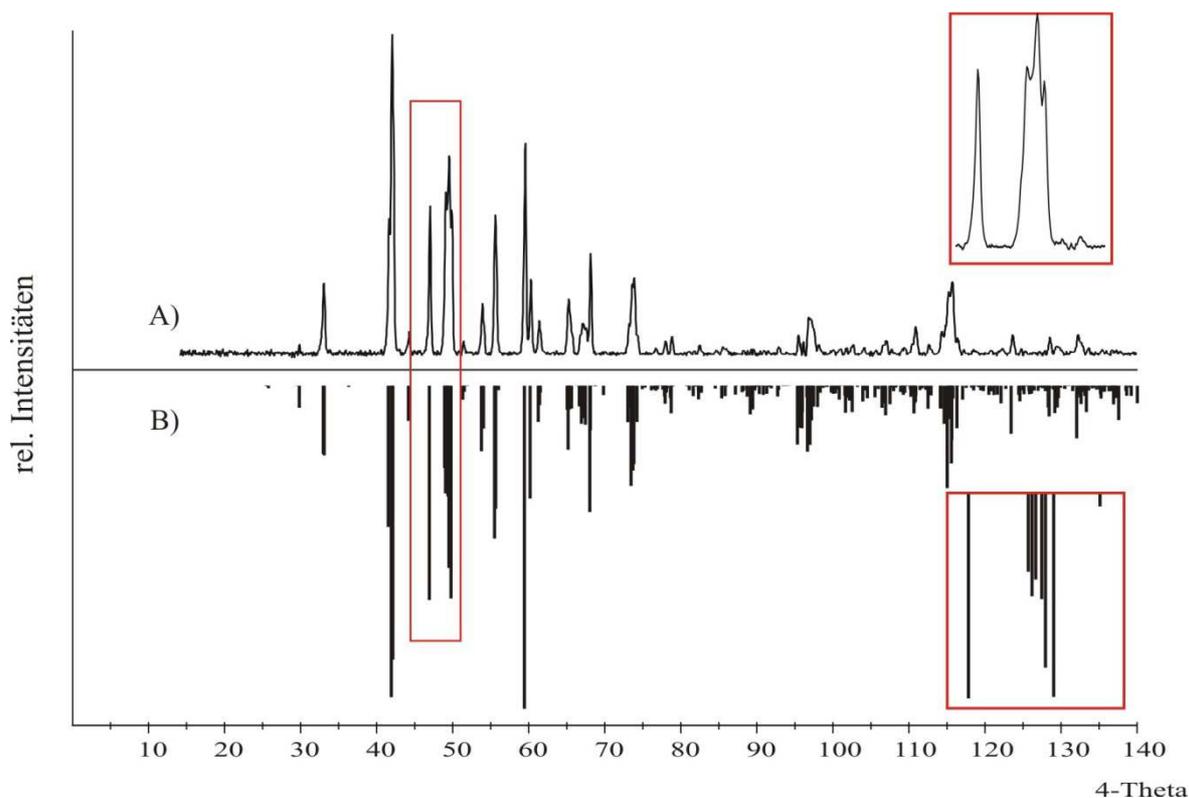
<sup>c)</sup> s.o.f. für alle Lithiumlagen über SUMP-Befehl (SHELX-97) eingeschränkt zur Erhaltung der Ladungsneutralität.

**Tabelle 8.3** Interatomare Abstände in monoklinem  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  (Å).

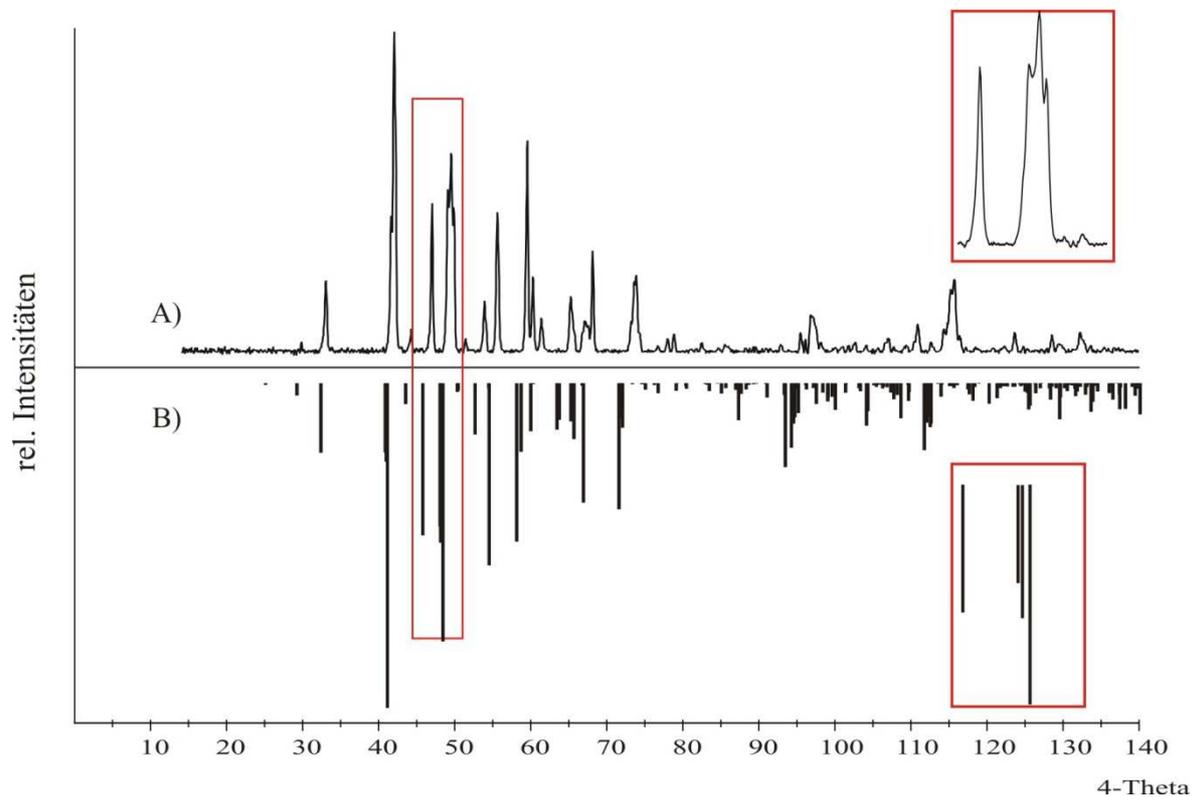
<b>[Cr1-O<sub>6</sub>]</b>		<b>[Cr2-O<sub>6</sub>]</b>			
Cr1-O12	1,916(2)	Cr2-O9	1,900(2)		
Cr1-O10	1,917(2)	Cr2-O5	1,926(2)		
Cr1-O1	1,981(2)	Cr2-O11	1,944(2)		
Cr1-O3	2,001(2)	Cr2-O4	1,968(2)		
Cr1-O8	2,008(2)	Cr2-O2	1,995(2)		
Cr1-O6	2,039(2)	Cr2-O7	2,016(2)		
<b>[Li1-O<sub>4</sub>]</b>		<b>[Li2-O<sub>4</sub>]</b>		<b>[Li3-O<sub>4</sub>]</b>	
Li1-O2	1,938(8)	Li2-O1	1,957(9)	Li3-O5	1,901(8)
Li1-O11	1,971(7)	Li2-O6	1,980(9)	Li3-O8	1,938(8)
Li1-O7	2,015(7)	Li2-O3	2,017(9)	Li3-O6	2,047(8)
Li1-O4	2,056(8)	Li2-O7	2,096(9)	Li3-O2	2,133(8)
<b>[Li4-O<sub>5</sub>]</b>		<b>[Li5-O<sub>4</sub>]</b>		<b>[Li6-O<sub>4</sub>]</b>	
Li4-O2	1,90(2)	Li5-O1	1,96(2)	Li6-O6	1,91(2)
Li4-O4	1,91(2)	Li5-O4	2,05(2)	Li6-O3	2,01(2)
Li4-O8	2,07(2)	Li5-O7	2,22(2)	Li6-O10	2,16(2)
Li4-O7	2,23(2)	Li5-O2	2,37(2)	Li6-O8	2,20(2)
Li4-O5	2,24(2)				
<b>[P1-O<sub>4</sub>]</b>		<b>[P2-O<sub>4</sub>]</b>		<b>[P3-O<sub>4</sub>]</b>	
P1-O10	1,526(2)	P2-O9	1,494(2)	P3-O12	1,499(2)
P1-O11	1,529(2)	P2-O8	1,538(2)	P3-O3	1,536(2)
P1-O5	1,531(2)	P2-O4	1,539(2)	P3-O7	1,540(2)
P1-O1	1,533(2)	P2-O6	1,549(2)	P3-O2	1,543(2)

### 8.3 Indizierung des Pulverdiagramms von monoklinem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$

Die Gitterkonstanten von  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  wurden anhand des Pulverdiffraktogramms, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, bestimmt. Die Reflexpositionen der Verbindung wurden dann anhand der genau bekannten Reflexlagen von  $\alpha\text{-SiO}_2$  als internem Standard mit Hilfe des Programms *SOS1* [47] korrigiert. Zur Indizierung wurden den zweifelsfrei zugeordneten Reflexen ( $hkl$ )-Werte zugewiesen. Mit dieser Zuordnung wurden vorläufige Gitterkonstanten bestimmt, die durch weitere zugeordnete Reflexe mit dem Programm *SOS2* [47] verfeinert wurden. Insgesamt wurden für  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  44 Reflexe im Bereich  $29,93^\circ \leq 4\theta \leq 116,33^\circ$  indiziert. Daraus ergaben sich die Gitterkonstanten  $a = 8,450(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,5429(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,866(1) \text{ \AA}$  und  $\beta = 90,415(8)^\circ$ . Diese verfeinerten Gitterkonstanten wurden für die Abstandsrechnung und die Simulationsrechnung mit dem Programm *LAZY PULVERIX* [45] genutzt. Eine Zusammenstellung der ausgemessenen und indizierten Reflexe sowie deren beobachtete und berechnete Intensität ist in Tabelle 18.1 (Anhang B) aufgeführt. Hinweise auf die monokline Verzerrung lassen in der *IP*-Guinieraufnahme finden. Hierbei treten für das monokline  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  bei  $50^\circ 4\theta$  (4-Theta) mehr Reflexe auf, als es für das orthorhombische  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  [70] der Fall ist (vgl. Abbildung 8.1 und Abbildung 8.2).



**Abbildung 8.1** *IP*-Guinieraufnahme (A) von monoklinem  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  und Simulation (B) mit den Daten der Einkristallstrukturanalyse (vgl. Tabelle 8.1 und Tabelle 8.2).

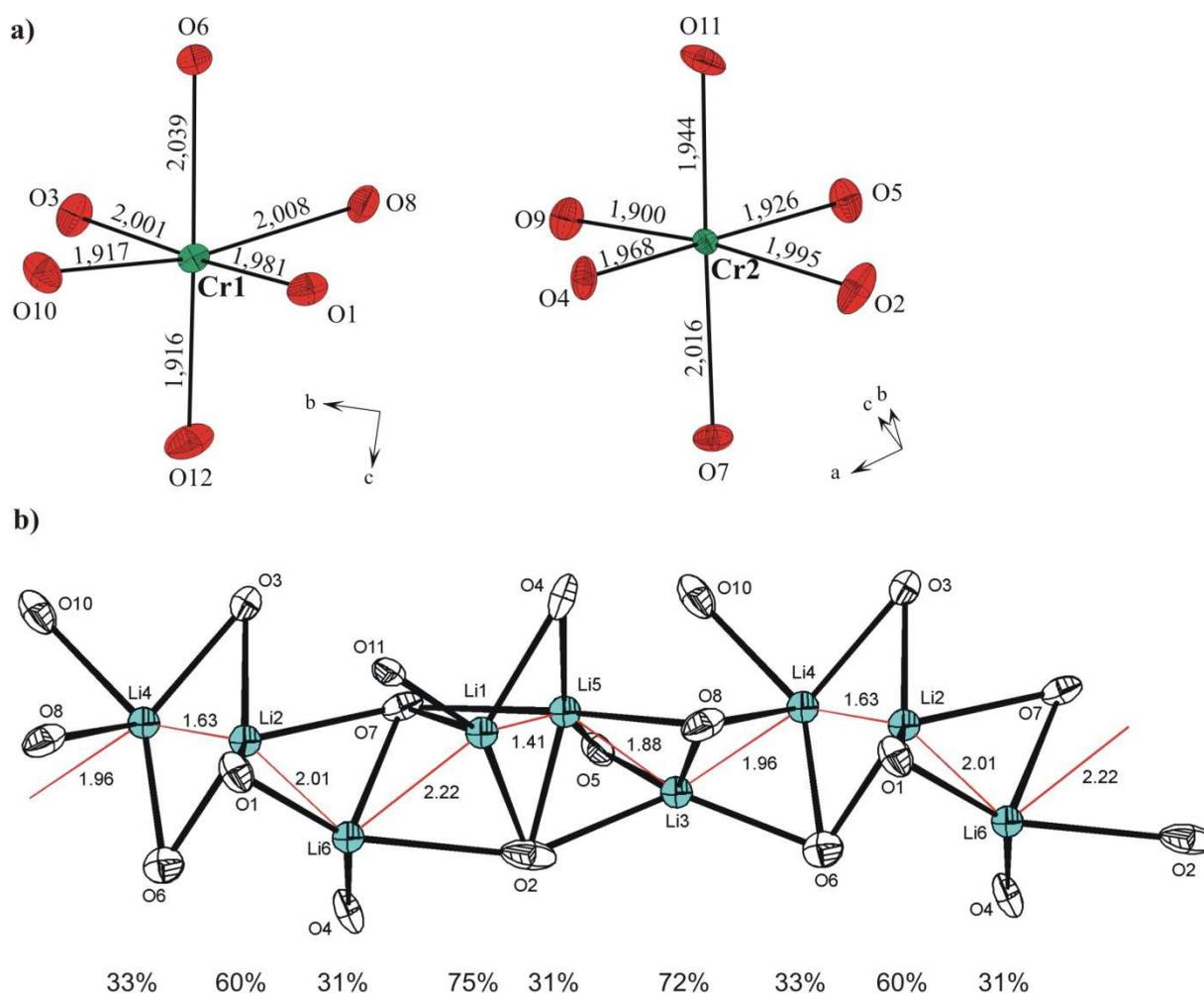


**Abbildung 8.2** *IP*-Guinieraufnahme (A) von monoklinem  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  und Simulation (B) von orthorhombischem  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  nach [70].

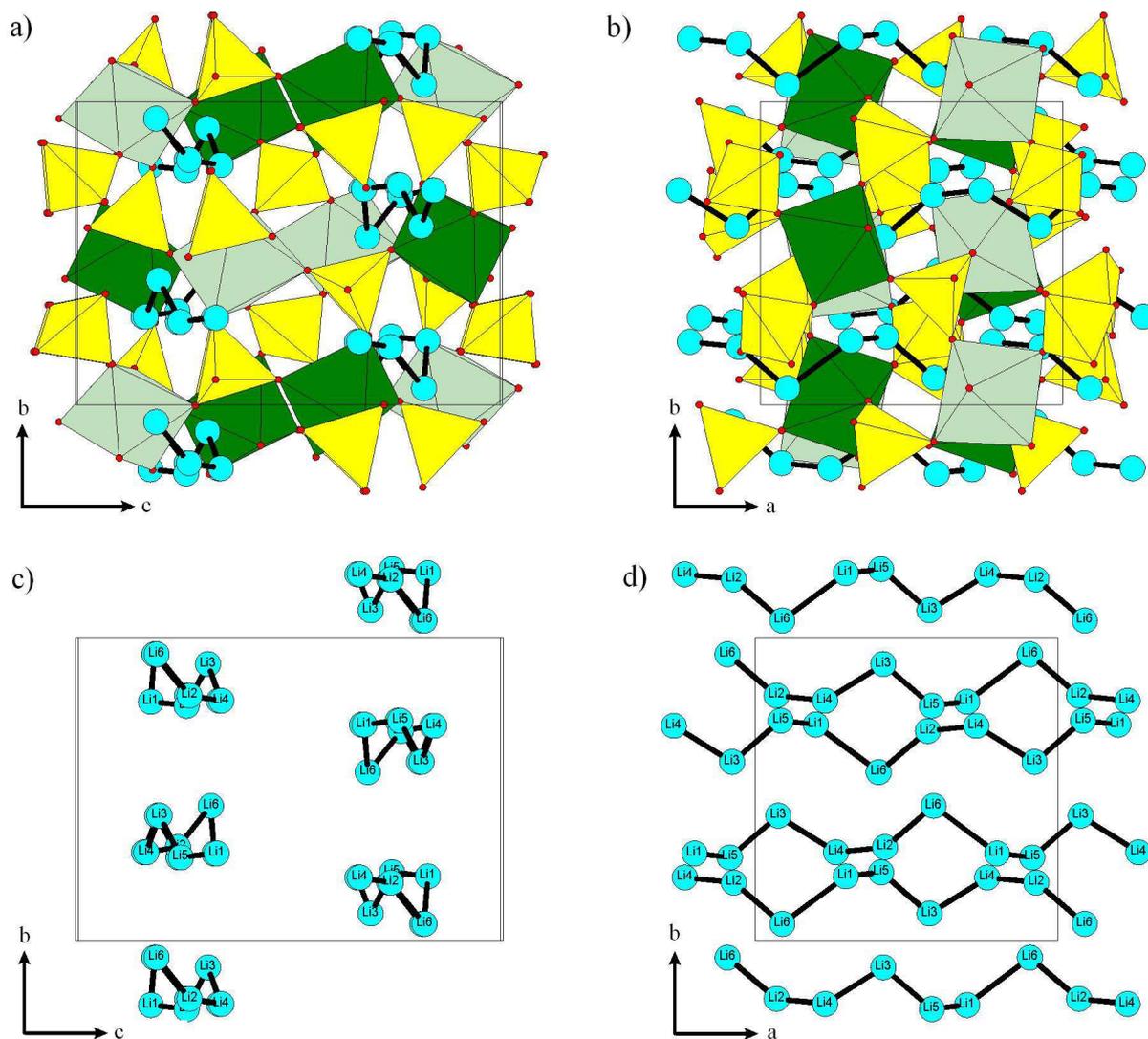
#### 8.4 Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$

$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe  $P2_1/n$ , in einer komplexen aus  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$ -Oktaedern und Phosphat-Tetraedern aufgebauten Netzwerkstruktur (vgl. Abbildung 8.4). Die Verbindung ist isotyp zu  $\alpha\text{-Li}_3M_2(\text{PO}_4)_3$  ( $M$ : Sc, V, Fe, [126, 129]). In Tabelle 8.4 werden die Gitterkonstanten der Verbindungen verglichen. Es fällt auf, dass diese sich nur geringfügig unterscheiden. Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten mit zwei bzw. drei kristallographisch unabhängigen Chrom- bzw. Phosphorlagen. Zusätzlich sind in der Struktur sechs Lithiumlagen vorhanden, die nur teilweise besetzt sind (vgl. Tabelle 8.2). Im Unterschied hierzu werden für die entsprechenden isotypen Verbindungen drei vollständig besetzte Lithiumlagen berichtet. Die Abstände innerhalb der  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$ -Oktaeder liegen im Bereich  $1,900(2) \text{ \AA} \leq d(\text{Cr-O}) \leq 2,039(2) \text{ \AA}$  (vgl. Abbildung 8.3 und Tabelle 8.3). Diese sind charakteristisch für  $\text{Cr}^{3+}$  in Sauerstoffumgebung [111]. Die isolierten  $[\text{PO}_4]$ -Einheiten weisen typische Abstände  $d(\text{P-O})$  [111] zwischen  $d_{\text{min}}(\text{P2-O9}) = 1,494(2) \text{ \AA}$  und  $d_{\text{max}}(\text{P2-O6}) = 1,549(2) \text{ \AA}$  auf (vgl. Tabelle 8.3). Die  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$ -Oktaeder sind jeweils über Ecken mit sechs  $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern und diese wiederum mit vier  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$ -Oktaedern verknüpft. Dadurch wird ein dreidimensionales Netzwerk  $\infty^3[\text{Cr}_2^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3]^{3-}$  aufgebaut.

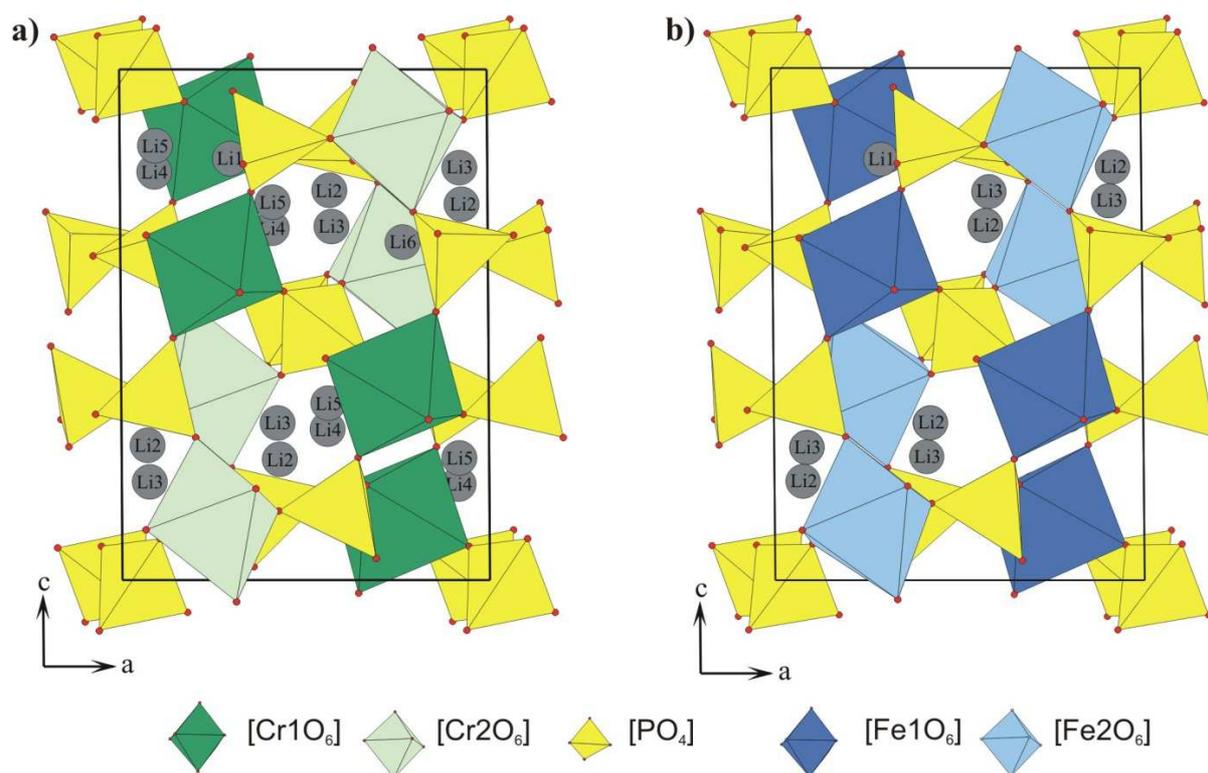
Das Gerüst enthält Hohlräume, in welchen die Lithiumionen lokalisiert sind (vgl. Abbildung 8.4a). Lithiumionen besetzten Hohlräume, die sich Zick-zack förmig entlang der kristallographischen  $a$ -Achse durch die Struktur ziehen (vgl. Abbildung 8.3b und Abbildung 8.4). Dabei liegen die Abstände  $d(\text{Li-Li})$  im Bereich zwischen  $1,41 \text{ \AA} \leq d(\text{Li-Li}) \leq 2,22 \text{ \AA}$ . Die Lagen Li1, Li3, Li5 und Li6 sind von vier Sauerstoffatomen umgeben, wobei jeweils zwei kurze und zwei lange Abstände vorliegen. Die kurzen Abstände  $d(\text{Li-O})$  liegen im Bereich zwischen  $1,901(8) \text{ \AA} \leq d(\text{Li-O})_{\text{kurz}} \leq 2,05(2) \text{ \AA}$ , die langen zwischen  $2,015(7) \text{ \AA} \leq d(\text{Li-O})_{\text{lang}} \leq 2,37(2) \text{ \AA}$ . Die Lage Li4 hat eine fünffache Koordination von Sauerstoffatomen (vgl. Tabelle 8.3).



**Abbildung 8.3**  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ . ORTEP-Darstellung der  $[\text{CrO}_6]$ -Oktaeder (a) und  $[\text{LiO}_n]$ -Polyeder ( $4 \leq n \leq 5$ ) (b) in Kanälen mit den entsprechenden Besetzungsfaktoren. Rote Linien zeigen die kürzesten Abstände  $d(\text{Li-Li})$  (Abstände in  $\text{Å}$ ). Ellipsoide mit 75% Wahrscheinlichkeit.



**Abbildung 8.4** Kristallstruktur von monoklinem  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  mit Polyedern  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$  grün,  $[\text{PO}_4]$  gelb und Lithiumionen hellblau. Projektion entlang der  $a$ -Achse (a) und  $c$ -Achse (b). In c) und d) ist die Anordnung der Lithiumionen mit den kürzesten Abständen  $d(\text{Li-Li})$  gezeigt.



**Abbildung 8.5** Projektionen der Kristallstruktur von monoklinem  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  und  $\alpha\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  [129] jeweils entlang der  $b$ -Achse. Zum besseren Vergleich wurde die Elementarzelle der  $\alpha\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ -Struktur von  $P112_1/n$  nach  $P12_1/n1$  mit  $T = (100\ 00\bar{1}\ 010)$  transformiert und anschließend der Ursprung um  $[0\ 1/2\ 1/2]$  verschoben.

Die erhaltenen Gitterparameter von monoklinem  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  sind aus Einkristalldaten geringfügig größer als die aus Pulverdaten. Verglichen mit den Literaturdaten [130] sind diese (aus Einkristall- und Pulverdaten) allerdings kleiner (vgl. Tabelle 8.4). Diese Unterschiede resultieren aus verschiedenen Syntheserouten. In der vorliegenden Arbeit wurde  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  in einer Festkörperreaktion bei  $\vartheta = 800\text{ °C}$  erhalten. Nach Beenden der Reaktion wurde die Ampulle abgeschreckt. Im Unterschied hierzu wurde  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  in der Literatur [130] aus einer  $\text{LiCl}/\text{CsCl}$ -Hilfsschmelze synthetisiert, welche von  $\vartheta = 850\text{ °C}$  auf Raumtemperatur mit der Geschwindigkeit  $4\ \text{K}\cdot\text{h}^{-1}$  abgekühlt wurde. Beim Vergleich der Gitterkonstanten der monoklinen Modifikation in der Reihe Sc, V, Cr und Fe ist eine Abnahme von Sc nach Cr zu beobachten. Für  $\alpha\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  nehmen diese wieder zu und liegen zwischen jenen von Sc und V (vgl. Tabelle 8.4). Die Abnahme der Gitterparameter in der Reihe  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3 < \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 < \text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3 < \text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  steht im Einklang mit der Abnahme der Ionenradien der beteiligten Kationen. Nach der Zusammenstellung von *Shannon* betragen

diese bei sechsfacher Koordination  $IR(\text{Cr}^{3+}) = 0,62 \text{ \AA}$ ,  $IR(\text{V}^{3+}) = 0,64 \text{ \AA}$ ,  $IR(\text{Fe}^{3+, \text{h.s.}}) = 0,65 \text{ \AA}$  und  $IR(\text{Sc}^{3+}) = 0,75 \text{ \AA}$  [131]. Generell lässt sich erwarten, dass innerhalb einer Periode (Sc, V, Cr, Fe) aufgrund der zunehmender Kernladung eine kontinuierliche Kontraktion der Elektronenhülle und somit eine stetige Abnahme der Ionenradien stattfindet. Für die dreiwertigen 3d-Metalle tritt eine solche stetige Abnahme nur bei Ionen mit symmetrischer Besetzung der fünf 3d-Orbitale auf, wenn alle leer ( $\text{Sc}^{3+} (d^0)$ ,  $t_{2g}^0 e_g^0$ ), einfach ( $\text{Fe}^{3+} \text{ h.s.} (d^5)$ ,  $t_{2g}^3 e_g^2$ ) oder doppelt besetzt sind ( $\text{Ga}^{3+} (d^{10})$ ,  $t_{2g}^6 e_g^4$  [14, 132]. Die Werte der Ionenradien der übrigen 3d-Ionen sind kleiner als es zu erwarten wäre. Es werden relative Minima bei  $d^3$  ( $\text{Cr}^{3+}$ ) und  $d^8$  beobachtet. Der Grund hierfür ist, dass bevorzugt die energetisch niedriger liegenden  $t_{2g}$ -Orbitale besetzt werden, deren Orientierung zu einer Zunahme der Elektronendichte im Bereich zwischen den Liganden führt. Diese unsymmetrische Ladungsverteilung ermöglicht eine zusätzliche Annäherung zwischen den Liganden und dem Metallzentrum und hat somit eine Verkürzung der interatomaren Abstände in der Reihe  $\text{Sc}^{3+} (d^0) > \text{Fe}^{3+} (d^5) > \text{V}^{3+} (d^2) > \text{Cr}^{3+} (d^3)$  zur Folge [133].

**Tabelle 8.4** Gitterkonstanten der monoklinen Modifikation von  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  im Vergleich mit  $\alpha\text{-Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  und  $\alpha\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Phosphat	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$\beta(^{\circ})$	$V(\text{\AA}^3)$	Lit.
$\alpha\text{-Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ <sup>b)</sup>	8,853(2)	8,802(2)	12,273(2)	90,01(2)	956,36	[129]
$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	8,5978(1)	8,5933(3)	12,0327(5)	90,496(8)	888,98	[126]
$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ <sup>a)</sup>	8,452(2)	8,547(2)	11,872(2)	90,42(3)	857,6(3)	
$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ <sup>b)</sup>	8,450(1)	8,5429(7)	11,866(1)	90,415(8)	856,5(1)	
$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ <sup>c)</sup>	8,4625(4)	8,5560(3)	11,8791(5)	90,421(3)	860,08	[130]
$\alpha\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ <sup>c)</sup>	8,562(2)	8,612(2)	12,005(3)	90,51(2)	885,16	[129]

<sup>a)</sup> Die Gitterkonstanten wurden aus den Einkristalldaten bestimmt.

<sup>b)</sup> Die Gitterkonstanten wurden aus *IP*-Guinieraufnahmen ermittelt.

<sup>c)</sup> Zum besseren Vergleich wurden die Gitterkonstanten von  $P112_1/n$  nach  $P12_1/n1$  mit

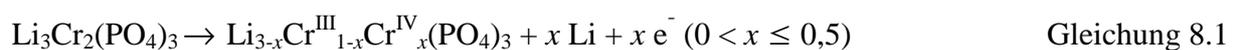
$T = (100 \ 00 \ \bar{1} \ 010)$  transformiert.

## 8.5 Elektrochemische Untersuchung von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ [141-143]

Die Netzwerkstruktur von  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  besteht aus  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$ - und  $[\text{PO}_4]$ -Polyedern mit Kanälen entlang der *a*-Achse, in denen die Lithiumionen lokalisiert sind. Dieses Strukturmerkmal lässt eine gute Lithiumionenleitfähigkeit erwarten. Es liegen Messungen der Ionenleitfähigkeit für  $\text{Li}_3M_2(\text{PO}_4)_3$  (*M*: Sc, Cr, Fe) vor [129, 134]. Als Feststoffionenleiter

zeigen diese Phosphate höhere Werte für die Ionenleitfähigkeit ( $10^{3-} \leq \sigma \leq 10^{2-} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 300 °C [134]) als  $\text{LiFePO}_4$  ( $\sigma = 10^{-10} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 25 °C [135]) und  $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$  ( $\sigma = 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 25 °C [136]). Dagegen liegt die Ionenleitfähigkeit von  $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$  weit unterhalb jener von organischen und anorganischen Flüssigelektrolyte wie 1M  $\text{LiPF}_6$  in EC / DEC (1:1) ( $\sigma = 7^3 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 25 °C [137]) und  $\text{LiAlCl}_4 / \text{SO}_2$  ( $\sigma = 70^{20} \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 25 °C [137]). In der Literatur werden für Phosphate mit Chrom als Übergangsmetall hohe Spannungswerte im Bereich von ca. 4,2 bis 5,7 V für das Redox-Paar  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$  vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  vorhergesagt [120]. Darüber hinaus wird über die elektrochemische Untersuchung von Chrom-Verbindungen als Kathodenmaterial in Lithiumionen-Batterien berichtet. Dazu gehören chromsubstituierte Mangan-Spinelle wie  $\text{LiCr}_x^{\text{III}}\text{Mn}_{1-x}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) [138] und  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$  ( $0,20 \leq y \leq 0,99$ ) [139] sowie das Lithium-chrom(III)-phosphat  $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$  [140]. Damit stellte sich die Frage, ob  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  mit einer theoretischen Kapazität  $C_{\text{theo.}} = 195 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  ebenfalls als potentiell Kathodenmaterial in Lithiumionen-Batterien eingesetzt werden könnte. Eine weitere interessante Frage war, ob mittels elektrochemischer De-interkalation von  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  wasserfreie, thermisch wenig stabile Chromphosphate mit Chrom in einer Oxidationsstufe oberhalb von +3 zugänglich sind. Bislang sind noch keine solchen Verbindungen bekannt. Ein Beispiel für eine topotaktische De-interkalation ist die De-lithiierung von  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2$ , bei der das metastabile, gemischtvalente Orthophosphat  $\square_3\text{V}^{\text{IV}}\text{V}^{\text{V}}(\text{PO}_4)_3$  erhalten wurde [29].

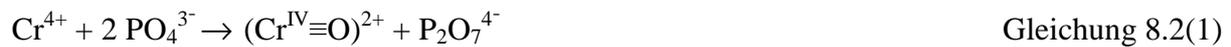
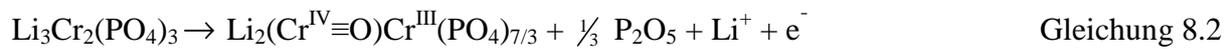
Einzelheiten zur Durchführung sowie Auswertung der Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchung von monoklinem  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  sind in [141, 142, 143] beschrieben. Zusammenfassend ergaben diese Untersuchungen die folgenden Ergebnisse. Bezogen auf die Formel  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  können 0,5  $\text{Li}^+$  reversibel gemäß Gleichung 8.1 ( $U = 4,8 \text{ V}$ ,  $C = 48 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ) und 1  $\text{Li}^+$  irreversibel ( $U = 4,85 \text{ V}$ ,  $C = 96 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ) de-interkaliert werden.



Mittels XPS (engl. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) wurde in de-interkaliertem  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  die Bildung von vierwertigem Chrom und der Ausbau von  $\text{P}_2\text{O}_5$  aus der LISICON-Struktur nachgewiesen (vgl. Gleichung 8.2) [141-143]. Dabei wurden Orthophosphat-Gruppen zu  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{O}^{2-}$  gemäß einer Säure-Base-Reaktion nach Lux-Flood zersetzt (vgl. Gleichung 8.2(1) und Gleichung 8.2(2)). Das  $\text{Cr}^{4+}$ -Ion in der Phosphatumgebung wurde bislang noch nicht beobachtet. Allerdings kann angenommen werden, dass  $\text{Cr}^{4+}$  sich ähnlich wie  $\text{Ti}^{4+}$  und  $\text{V}^{4+}$  in der Phosphatmatrix (in z. B.  $\text{LiTi}^{\text{IV}}\text{O}(\text{PO}_4)$  [144],  $\text{LiV}^{\text{IV}}\text{O}(\text{PO}_4)$

[145]) verhält und eine für diese Verbindungen charakteristische  $MO^{2+}$ -Gruppe ( $M$ : Ti, V, Cr) ausbildet. Die Beobachtung einer verkürzten Chrom-Sauerstoff-Bindung in der Struktur der de-interkalierten Phase gab weitere Hinweise auf das Vorliegen eines Chromyl-Ions in einer  $[(Cr^{IV}\equiv O)O_5]$ -Einheit [141-143]. Denn das Chromyl-Ion ist nicht verträglich mit sechs ähnlichen Abständen  $d(Cr-O)$  im LISICON-Strukturtyp. Auf die Oxo-Chrom-Dreifachbindung in  $CrO^{2+}$  wird in den Arbeiten von J. R. Winkler und H. B. Gray hingewiesen [146].

Es ist noch zu klären, ob durch Partikelgrößenreduktion von  $Li_3Cr_2(PO_4)_3$  die Reversibilität, Zyklen- sowie Materialstabilität verbessert werden können. Hierfür sind weitere Untersuchungen notwendig.



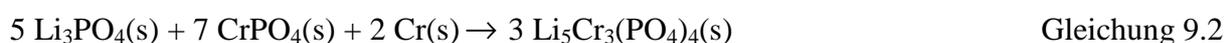
## 9 Die Suche nach „Lithium-chrom(II)-orthophosphat“

### 9.1 Einleitung

Im Rahmen der Gleichgewichtsuntersuchungen im System Li / Cr / P / O wurden bei den Experimenten zur Darstellung von „LiCrPO<sub>4</sub>“ neben Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CrP die zwei bislang unbekannt Phosphate LiCr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> und Li<sub>5</sub>Cr<sup>II</sup><sub>2</sub>Cr<sup>III</sup>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> beobachtet. Die ersten Untersuchungen zur Charakterisierung dieser Verbindungen wurden in der vorangegangenen Diplomarbeit [122] durchgeführt. In dieser Arbeit erfolgten weitere röntgenographische, spektroskopische und magnetische Untersuchungen (vgl. Abschnitte 9.3-9.7). LiCr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ist isotyp zu NaCr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (vgl. Kapitel 10), NaCd<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [147] und strukturell eng verwandt mit dem Mineral Silicocarnotit Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>) [148]. Das in Arbeiten von K. Maaß [117] postulierte Phosphat NaCr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [166] wurde im Rahmen dieser Arbeit bestätigt und anhand seines Pulverdiffraktogramms identifiziert. Li<sub>5</sub>Cr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> kristallisiert in einem bisher unbekanntem Strukturtyp.

### 9.2 Synthese von LiCr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> und Li<sub>5</sub>Cr<sup>II</sup><sub>2</sub>Cr<sup>III</sup>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>

Die Synthese von LiCr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> erfolgte durch isothermes Tempern eines stöchiometrischen Gemenges von 14,8 mg (0,12 mmol) Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 150 mg (0,12 mmol) CrPO<sub>4</sub> und 28,2 mg (0,54 mmol) Chrom bei 800 °C in einer geschlossenen und evakuierten Kieselglasampulle mit Iod (15 mg) als Mineralisator (vgl. Tabelle 7.2, Versuch 7b.06). Hierbei bildeten sich gemäß Gleichung 9.1 dunkelblaue Kristalle, die mittels Guinieraufnahmen als LiCr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> identifiziert wurden (vgl. Abbildung 9.1). Li<sub>5</sub>Cr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> wurde phasenrein nach Gleichung 9.2 über eine gasphasenvermittelte Festkörperreaktion erhalten. Hierbei wurden 84,56 mg (0,73 mmol) Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 150,25 mg (1,02 mmol) CrPO<sub>4</sub> und 15,19 mg (0,29 mmol) Chrom miteinander vermischt und zu einem Pressling gepresst. Dieser wurde in einer geschlossenen und evakuierten Kieselglasampulle mit Iod (15 mg) bei 800 °C eine Woche lang isotherm getempert. Über die *IP*-Guinieraufnahme wurde das erhaltene, meergrüne Pulver als mikrokristallines Li<sub>5</sub>Cr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> identifiziert (vgl. Abbildung 9.2).



### 9.3 Einkristallstrukturanalysen

Kristalle von  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  und  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  wurden bereits im Rahmen der vorangegangenen Diplomarbeit [122] vorläufig röntgenographisch untersucht. Mit den Datensätzen konnte jedoch keine zufriedenstellende Strukturverfeinerung erzielt werden. Durch weitere Syntheseexperimente im Rahmen dieser Dissertation wurden für beide Phosphate Kristalle besserer Qualität erhalten. Daher wurden diese erneut untersucht. Die Datensammlungen für die Einkristallstrukturanalysen von  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  und  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  erfolgten an einem  $\kappa$ -CCD der Firma Enraf-Nonius. Für  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  wurde anhand der systematischen Auslöschungen und der Intensitätsverteilung die zentrosymmetrische Raumgruppe  $Pnam$ , für  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$   $P\bar{1}$  als wahrscheinlich angesehen. Die beiden Raumgruppen wurden im Verlauf der Strukturlösungen und Verfeinerungen bestätigt. Durch die Strukturlösung mittels *Direkter Methoden* mit dem Programm SHELXS-97 [51] im Programmpaket WinGX [54] konnten die Chrom- und Phosphorpositionen sowie einige Sauerstoffatome ermittelt werden. Nach Lokalisierung der fehlenden Sauerstofflagen aus sukzessiven Differenz-Fouriersynthesen wurden beide Strukturen unter Berücksichtigung anisotroper Auslenkungsparameter mit SHELXL-97 [52] verfeinert. Die empirische Absorptionskorrektur wurde nach der Datenreduktion bei  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  über *multi-scans* [56] und bei  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  analytisch [149] jeweils im Programmpaket WinGX durchgeführt.

Bei der Strukturverfeinerung von  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  wurden zunächst keine Lithiumatome berücksichtigt. Hohe Auslenkungsparameter auf zwei Chromlagen (Cr2, Wyckoff  $8d$  und Cr3, Wyckoff  $4c$ ) sowie eine nicht ausgeglichene Ladungsbilanz führten zu der Annahme, dass diese Lagen teilweise mit Lithiumionen besetzt sind. Bei der Verfeinerung wurden für beide Atomsorten zunächst gleiche anisotrope Auslenkungsparameter und gleiche Atomparameter festgesetzt (EADP- und EXYZ-Restraint in SHELXL-97 [52]). Zusätzlich wurde für die Lagen Cr2/Li2 und Cr3/Li3 vollständige Besetzung angenommen. Die Besetzungsparameter der Chrom- und Lithiumatome wurden dabei gemäß der Ladungsneutralität verknüpft (SUMP Befehl in SHELXL-97 [52]). Die Verhältnisse der Besetzungen der beiden Lagen ergaben sich zu Cr2:Li2 = 75:25, Cr3:Li3 = 49:51. Die Berücksichtigung der Fehlordnung führte zu einer deutlichen Verbesserung des R-Werts von  $R_1 = 0,150$  auf  $R_1 = 0,028$ .

Das erste Verfeinerungsmodell von  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  in der vorgegangenen Diplomarbeit [122] wies einige Unstimmigkeiten auf. Dabei wurde eine Besetzungsfehlordnung für Chrom- und Lithiumatome auf allen drei Lagen angenommen. Zusätzlich wurden anhand der Restelektronendichten ein weiteres Chrom- (Cr4) und ein Lithiumatom (Li5) zugeordnet,

wobei eine Unterbesetzung bzw. Existenz der Leerstellen auf diesen Lagen angenommen wurde. Der Besetzungsfaktor wurde für Cr4 auf 29% und für Li5 auf 99% verfeinert. Die Strukturverfeinerung stieß an dieser Stelle an ihre Grenzen, da das Verhältnis Cr/Li in dieser Struktur röntgenographisch nicht eindeutig bestimmt werden konnte. Im zweiten Strukturmodell von  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  wurde zunächst ebenfalls ohne Lithiumatome verfeinert. Die Metalllage  $M3$  (Wyckoff  $2i$ ) wies hierbei ebenfalls einen hohen Auslenkungsparameter auf. In den Differenz-Fouriersynthesen wurden keine signifikanten Restelektronendichten beobachtet. Deshalb wurde eine Besetzungsfehlordnung für Chrom- und Lithiumatome auf dieser Lage angenommen. Für beide Atomsorten wurde ein gemeinsamer Satz von Auslenkungsparametern und Atomparametern verfeinert, wobei die Summe der Besetzungsfaktoren auf eins festgelegt wurde (EADP- und EXYZ-Restraint in SHELXL-97 [52]). Das Verhältnis der Besetzung dieser Metalllage ergab  $\text{Cr}_3:\text{Li}_3 = 50:50$ . In der abschließenden Verfeinerung wurden deshalb die beiden Besetzungsfaktoren mit *s.o.f.* ( $\text{Cr}_3$ ) = *s.o.f.* ( $\text{Li}_3$ ) = 0,5 berücksichtigt. Diese führen zu Ladungsneutralität. Mit dem zweiten Strukturmodell wurde der  $R_1$ -Wert von 0,039 nach 0,022 verbessert und alle Unverträglichkeiten im Strukturmodell beseitigt.

Für die Strukturmodelle wurden schließlich  $R_1$ -Werte von 0,028 für  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  und 0,022 für  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  erreicht. Die maximale Restelektronendichte betrug 0,78 ( $\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ ) für  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  und 0,48 ( $\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ ) für  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ . Diese lag in der Nähe der Lage O5 für  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  und der Lage Li5 für  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ . Weitere Einzelheiten zu den kristallographischen Daten, den Messungen und den Strukturverfeinerungen sind in Tabelle 9.1 zusammengestellt. Die Lageparameter und ausgewählte interatomare Abstände für  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  und  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  sind in Tabelle 9.2 bis Tabelle 9.5 angegeben. Listen der anisotropen Auslenkungsparameter finden sich in Tabelle 17.2 und Tabelle 17.3 (Anhang A).

**Tabelle 9.1** Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  und  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ 

<b>I. Kristallographische Daten</b>				
Formel	<b><math>\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3</math></b>		<b><math>\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4</math></b>	
Kristallsystem	orthorhombisch		triklin	
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr.62)		$P\bar{1}$ (Nr.2)	
Gitterparameter (Å)	aus <i>IP-GA</i> <sup>e)</sup>	aus EK <sup>g)</sup>	aus <i>IP-GA</i> <sup>e)</sup>	aus EK <sup>g)</sup>
<i>a</i> (Å)	6,175(1)	6,1889(2)	4,9379(7)	4,9417(2)
<i>b</i> (Å)	14,316(3)	14,3418(4)	7,917(2)	7,9528(4)
<i>c</i> (Å)	10,277(2)	10,2868(3)	8,426(2)	8,4071(3)
$\alpha$ (°)			109,98(2)	110,600(2)
$\beta$ (°)			90,71(2)	90,310(3)
$\gamma$ (°)			104,91(1)	104,780(2)
Zahl der Formeleinheiten, <i>Z</i>	4		1	
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	5,259		3,334	
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	908,4(3)		297,3(1)	
$\rho_{\text{rö}}$ (g·cm <sup>-3</sup> )	3,655		3,187	
Farbe	dunkelblau		meergrün	
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0,26 · 0,25 · 0,12		0,2 · 0,1 · 0,1	
Formelmasse (g·mol <sup>-1</sup> )	499,84		570,58	
<b>II. Datensammlung</b>				
F(000)	960		275	
Temperatur (K)	293(2)		293(2)	
Wellenlänge (Mo-K $\alpha$ ) (Å)	0,71073		0,71073	
Winkelbereich (°)	2,44 ≤ $\theta$ ≤ 35,04		3,09 ≤ $\theta$ ≤ 29,11	
Absorptionskorrektur	<i>multi-scans</i> [56] in WinGX		analytisch [149] in WinGX	
Gemessene Reflexe	15487		4069	
Unabhängige Reflexe	2060		1594	
Messbereich	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9		-6 ≤ <i>h</i> ≤ 5	
	-23 ≤ <i>k</i> ≤ 23		-10 ≤ <i>k</i> ≤ 10	
	-16 ≤ <i>l</i> ≤ 16		-11 ≤ <i>l</i> ≤ 11	
<b>III. Verfeinerung</b>				
Benutzte Programme	SHELXL-97 [52], WinGX		SHELXL-97 [52], WinGX	
Parameter	100		131	
Gütefaktoren $R_1$ <sup>a)</sup> , $wR_2$ <sup>b)</sup>	0,028; 0,080		0,022; 0,067	
Goodness of fit <sup>c)</sup>	1,078		1,135	
Wichtungsschema <sup>d)</sup> A; B	0,0394; 0,9346		0,0337; 0,2732	
Restelektronendichte (e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup> ) $\Delta$ max.; $\Delta$ min.	+0,78 (O5); -0,81 (Cr1)		+0,48 (Li5); -0,46 (Cr1)	

a) - d) Definitionen siehe Abschnitt 4.2.3.

e) - g) Daten aus der *IP*-Guinieraufnahme und Einkristallstrukturanalyse.

**Tabelle 9.2** Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$ .

Atom	Lage	x	y	z	s.o.f.	$U_{\text{eq}}^{\text{a)}$
Cr1	8d	0,07026(5)	0,63064(2)	0,15293(3)	1	0,0139(1)
Cr2	8d	0,35451(6)	0,08355(3)	0,05384(4)	0,747(2)	0,0138(1)
Li2	8d	0,35451(6)	0,08355(3)	0,05384(4)	0,253(2)	0,0138(1)
Li3	4c	0,0634(1)	¼	0,25294(7)	0,492(2)	0,0112(2)
Cr3	4c	0,0634(1)	¼	0,25294(7)	0,508(2)	0,0112(2)
P1	8d	0,36187(7)	0,07409(3)	0,36920(4)	1	0,0089(1)
P2	4c	0,0054(1)	¼	0,59420(6)	1	0,0102(1)
O1	8d	0,0375(2)	0,1105(1)	0,0353(1)	1	0,0136(2)
O2	8d	0,0876(3)	0,6616(1)	0,3438(1)	1	0,0165(3)
O3	8d	0,1682(2)	0,05002(9)	0,4571(1)	1	0,0132(2)
O4	8d	0,3092(2)	0,15146(9)	0,2707(1)	1	0,0155(3)
O5	8d	0,4421(2)	0,5099(1)	0,2935(1)	1	0,0149(2)
O6	4c	0,2568(3)	¼	0,6099(2)	1	0,0144(3)
O7	4c	0,4438(4)	¼	0,04880(2)	1	0,0279(6)

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

**Tabelle 9.3** Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ .

Atom	Lage	x	y	z	s.o.f.	$U_{\text{eq}}^{\text{a)}$
Cr1	1h	½	½	½	1	0,0075(1)
Cr2	1c	0	½	0	1	0,0136(1)
Cr3	2i	0,4065(1)	0,24558(8)	0,72031(7)	0,5	0,0118(1)
Li3	2i	0,4065(1)	0,24558(8)	0,72031(7)	0,5	0,0118(1)
Li4	2i	0,8274(9)	0,1003(6)	0,1036(5)	1	0,0204(8)
Li5	2i	-0,243(1)	-0,0168(7)	0,7112(6)	1	0,029(1)
P1	2i	0,4120(1)	0,30355(6)	0,09434(6)	1	0,0082(1)
P2	2i	-0,1280(1)	0,20734(7)	0,46882(6)	1	0,0085(1)
O1	2i	0,2581(3)	0,1179(2)	0,1103(2)	1	0,0124(3)
O2	2i	0,4117(3)	0,4703(2)	0,2576(2)	1	0,0116(3)
O3	2i	0,7105(3)	0,2980(2)	0,0493(2)	1	0,0123(3)
O4	2i	-0,2452(3)	0,3468(2)	0,4245(2)	1	0,0121(3)
O5	2i	0,2009(3)	0,2688(2)	0,4919(2)	1	0,0109(3)
O6	2i	-0,2100(3)	0,0246(2)	0,3118(2)	1	0,0154(3)
O7	2i	0,2546(3)	0,3313(2)	-0,0511(2)	1	0,0104(3)
O8	2i	-0,2354(3)	0,1762(2)	0,6283(2)	1	0,0144(3)

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

**Tabelle 9.4** Ausgewählte interatomare Abstände in  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  (Å). Besetzung der Lagen  $M2$ :  $\text{Li}_{0,25}\text{Cr}_{0,75}$  und  $M3$ :  $\text{Li}_{0,49}\text{Cr}_{0,51}$ .

<b>[Cr1O<sub>4+2</sub>]</b>		<b>[M2O<sub>3+3+1</sub>]<sup>a)</sup></b>		<b>[M3O<sub>5+2</sub>]<sup>a)</sup></b>	
Cr1-O5	1,980(2)	M2-O3	1,999(1)	M3-O4	2,080(1)
Cr1-O2	2,014(1)	M2-O1	2,004(1)	M3-O4	2,080(1)
Cr1-O6	2,063(1)	M2-O3	2,160(1)	M3-O4	2,124(1)
Cr1-O1	2,065(1)	M2-O7	2,4464(9)	M3-O4	2,124(1)
Cr1-O3	2,826(1)	M2-O4	2,448(2)	M3-O7	2,167(2)
Cr1-O2	3,013(2)	M2-O2	2,457(2)	M3-O1	3,003(2)
		M2-O5	2,854(1)	M3-O1	3,003(2)
<b>[P1O<sub>4</sub>]</b>		<b>[P2O<sub>4</sub>]</b>			
P1-O5	1,515(1)	P2-O7	1,518(2)		
P1-O4	1,535(1)	P2-O2	1,529(2)		
P1-O3	1,538(1)	P2-O2	1,529(2)		
P1-O1	1,553(1)	P2-O6	1,561(2)		

<sup>a)</sup> Für die Beschreibung der Koordinationssphäre wurden alle Anionen berücksichtigt, die näher am Kation liegen als das nächste Kation.

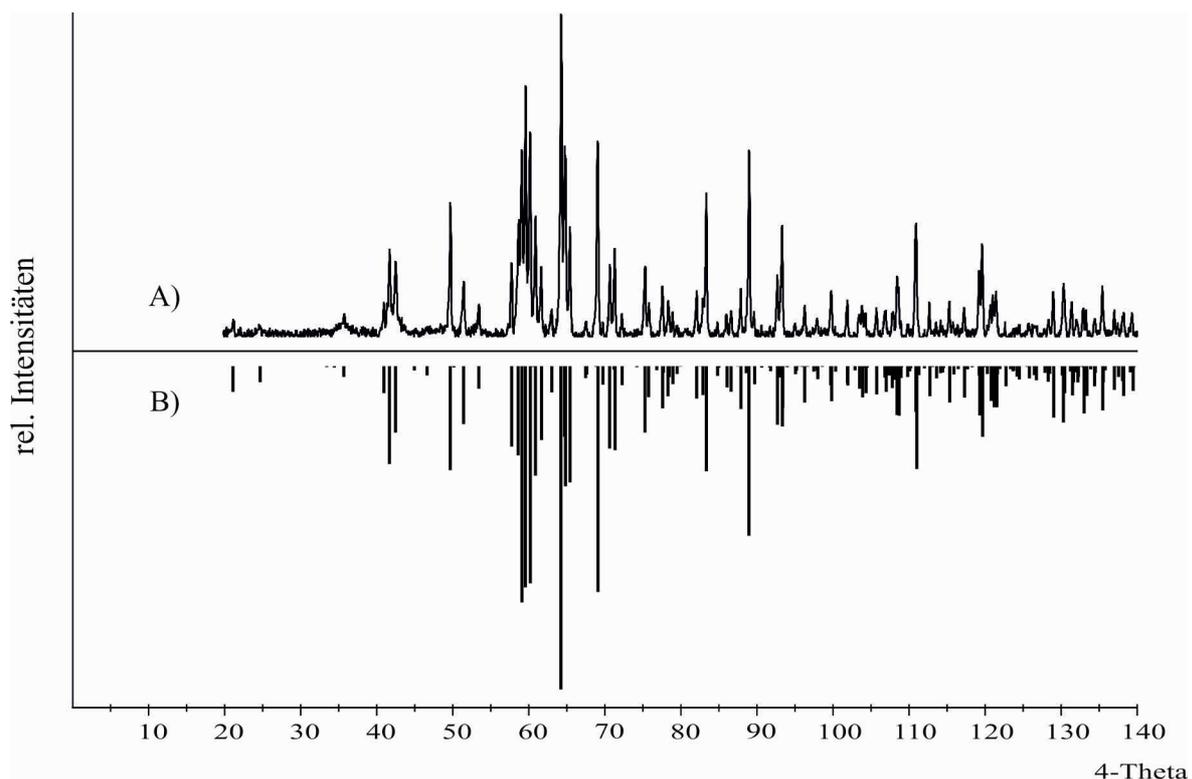
**Tabelle 9.5** Ausgewählte interatomare Abstände in  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  (Å). Besetzung der Lage  $M3$ :  $\text{Li}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}$ .

<b>[Cr<sup>III</sup>1O<sub>6</sub>]</b>		<b>[Cr<sup>II</sup>2O<sub>4+2</sub>]<sup>a)</sup></b>		<b>[M3O<sub>5+1</sub>]<sup>a)</sup></b>	
Cr1-O4	1,933(2)	Cr2-O7	2,009(2)	M3-O6	2,030(2)
Cr1-O4	1,933(2)	Cr2-O7	2,009(2)	M3-O7	2,034(2)
Cr1-O2	2,003(2)	Cr2-O3	2,016(2)	M3-O8	2,067(2)
Cr1-O2	2,003(2)	Cr2-O3	2,016(2)	M3-O2	2,138(2)
Cr1-O5	2,014(1)	Cr2-O2	3,064(2)	M3-O5	2,249(2)
Cr1-O5	2,014(1)	Cr2-O2	3,064(2)	M3-O3	2,983(2)
<b>[Li4O<sub>5</sub>]<sup>a)</sup></b>		<b>[Li5O<sub>5</sub>]<sup>a)</sup></b>			
Li4-O1	1,972(4)	Li5-O8	1,877(7)		
Li4-O3	1,985(6)	Li5-O1	1,925(6)		
Li4-O6	2,035(5)	Li5-O5	2,200(5)		
Li4-O1	2,094(5)	Li5-O6	2,262(6)		
Li4-O4	2,833(4)	Li5-O6	2,689(6)		
<b>[P1O<sub>4</sub>]</b>		<b>[P2O<sub>4</sub>]</b>			
P1-O1	1,523(2)	P2-O4	1,516(2)		
P1-O3	1,535(2)	P2-O8	1,525(2)		
P1-O2	1,548(1)	P2-O6	1,544(1)		
P1-O7	1,550(2)	P2-O5	1,560(2)		

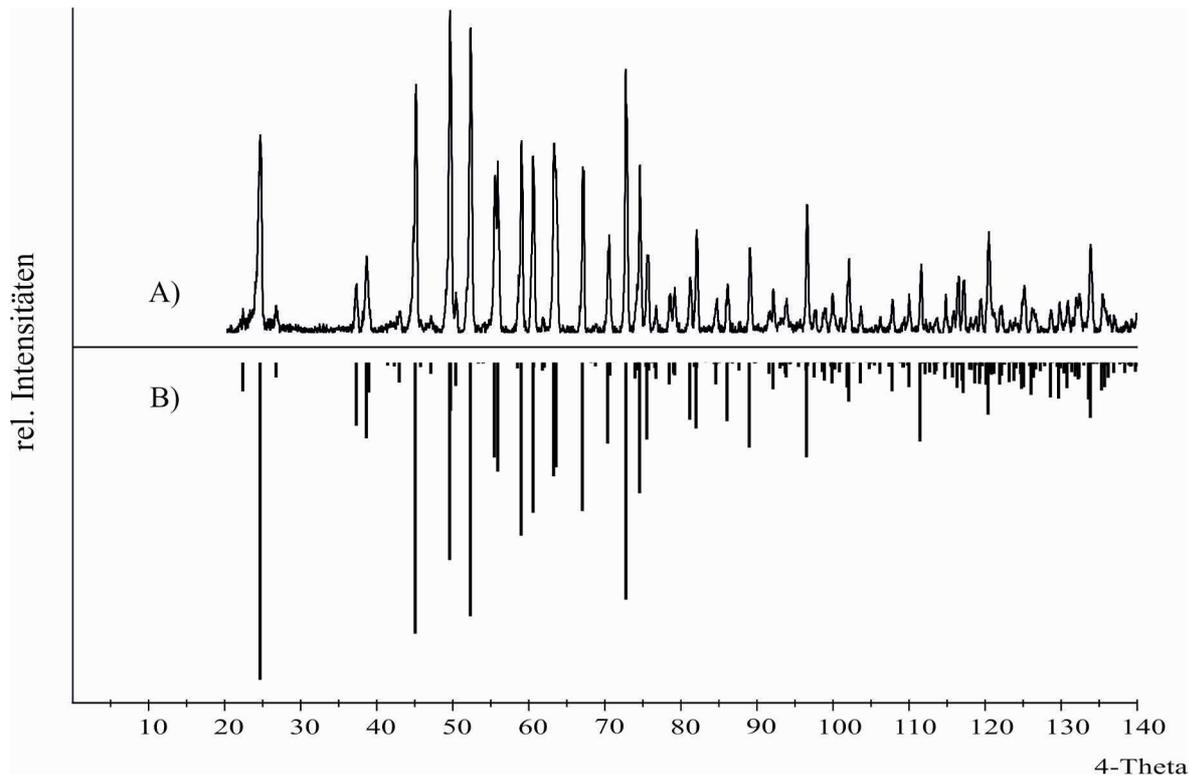
<sup>a)</sup> Für die Beschreibung der Koordinationssphäre wurden alle Anionen berücksichtigt, die näher am Kation liegen als das nächste Kation.

#### 9.4 Indizierung der Pulverdiagramme von $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden die Pulverdiffraktogramme von  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  und  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ , wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, aufgenommen und ausgelesen (vgl. Abbildung 9.1 - Abbildung 9.2). Insgesamt wurden für  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  30 Reflexe im Bereich  $21,293^\circ \leq 4\theta \leq 111,082^\circ$  und für  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  ebenfalls 30 Reflexe im Bereich  $22,346^\circ \leq 4\theta \leq 133,917^\circ$  indiziert. Daraus ergaben sich für  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  die Gitterkonstanten  $a = 6,175(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 14,316(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,277(2) \text{ \AA}$  und für  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  sind  $a = 4,9379(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 7,917(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 8,426(2) \text{ \AA}$ . Die verfeinerten Gitterkonstanten wurden für die Abstandsrechnungen und die anschließende Simulationen der Pulverdiffraktogramme für die beiden Verbindungen mit dem Programm *LAZY PULVERIX* [45] verwendet. In Tabelle 18.2 und Tabelle 18.3 (Anhang B) sind die ausgemessenen und indizierten Reflexe sowie deren beobachtete und berechnete Intensitäten zusammengestellt.



**Abbildung 9.1** IP-Guinieraufnahme (A) von  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  und Simulation (B) anhand der Daten aus der Einkristallstrukturanalyse.



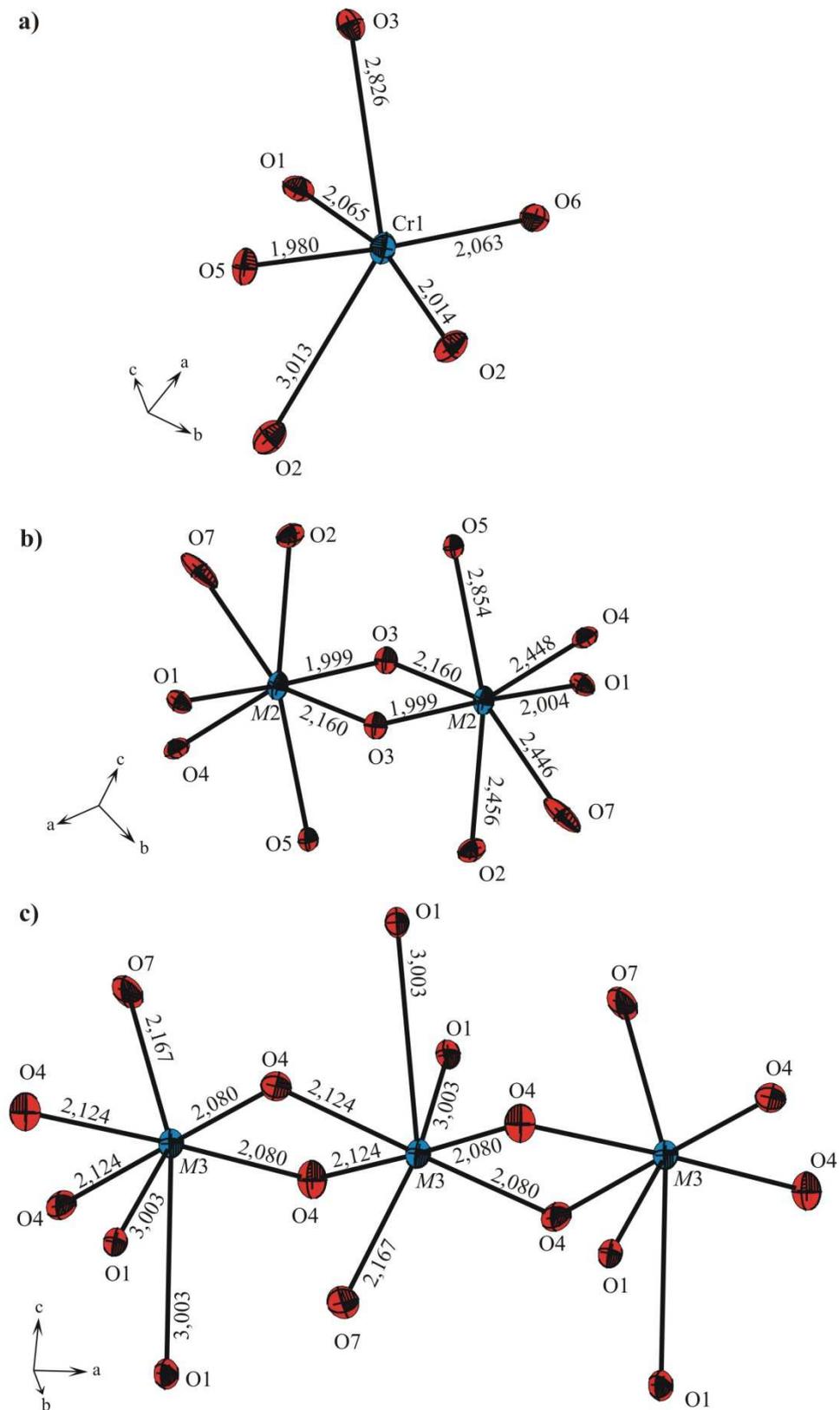
**Abbildung 9.2** *IP*-Guinieraufnahme (A) von  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  und Simulation (B) anhand der Daten aus der Einkristallstrukturanalyse.

### 9.5 Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur von $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$

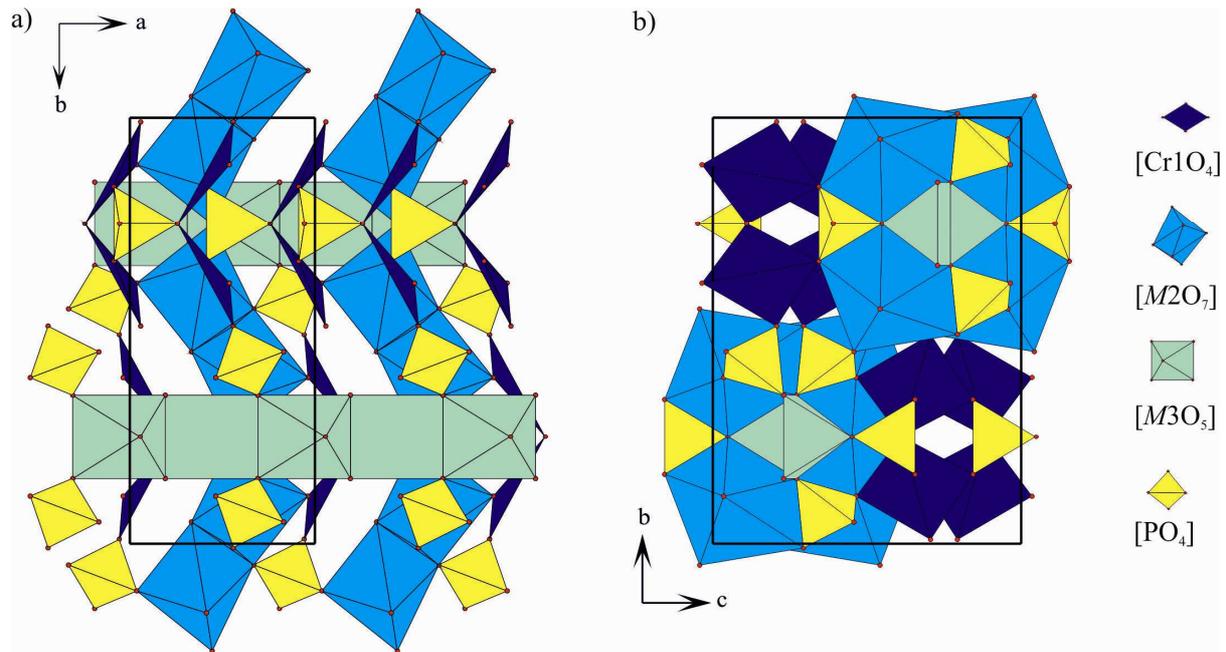
Mit  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  ist die Synthese des ersten Lithium-chrom(II)-phosphats gelungen.  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma*. Die Struktur ist eng verwandt mit jener des Minerals Silicocarnotit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$  [148] und isotyp zu  $\text{NaCd}_4(\text{PO}_4)_3$  [147] sowie  $\text{NaCr}_4(\text{PO}_4)_3$  (vgl. Kapitel 10). Die Struktur von  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  enthält drei kristallographisch unabhängige Metallagen (vgl. Tabelle 9.2, Abbildung 9.3), wobei die Lagen *M2* und *M3* eine Mischbesetzung mit  $\text{Cr}^{2+}$ - und  $\text{Li}^+$ -Ionen aufweisen (*M2*:  $\text{Li}_{0,25}\text{Cr}_{0,75}$ ; *M3*:  $\text{Li}_{0,49}\text{Cr}_{0,51}$ ). Die Lage *M1* ist mit Chrom vollbesetzt. Der Koordinationspolyeder  $[\text{Cr}1\text{O}_6]$  ist durch den auf der  $d^4$ -Elektronenkonfiguration beruhenden Jahn-Teller-Effekt geprägt und zeigt eine typische 4+2-Abstandsverteilung [111]. In der ersten Koordinationssphäre liegen vier Sauerstoffatome mit Abständen im Bereich  $1,980(2) \text{ \AA} \leq d(\text{Cr1-O}) \leq 2,065(1) \text{ \AA}$  in nahezu quadratisch-planarer Anordnung. Die zwei weiter entfernten, axialen Sauerstoffatome weisen Abstände von  $2,826(1) \text{ \AA}$  und  $3,013(2) \text{ \AA}$  auf (vgl. Abbildung 9.3a). Die Lage *M2* zeigt eine siebenfache 3+3+1-Koordination durch Sauerstoffatome mit Abständen, die im Bereich zwischen  $1,999(1) \text{ \AA} \leq d(\text{M2-O}) \leq 2,854 \text{ \AA}$  liegen (vgl. Abbildung 9.3b). Die dritte

Metalllage  $M3$  ist in der ersten Koordinationssphäre von fünf Sauerstoffatomen quadratisch-pyramidal mit Abständen im Bereich  $2,080(1) \text{ \AA} \leq d(M3-O) \leq 2,167(2) \text{ \AA}$  und von zwei weiter entfernt liegenden Sauerstoffatomen bei  $d(M3-O) \leq 3,003(2) \text{ \AA}$  umgeben (vgl. Abbildung 9.3c). Jedes Phosphoratom wird von vier Sauerstoffatomen tetraedrisch koordiniert. Die mittleren Abstände der beiden unabhängigen Phosphatgruppen liegen mit  $\bar{d} (P1-O) = 1,535 \text{ \AA}$  und  $\bar{d} (P2-O) = 1,536 \text{ \AA}$  im typischen Abstandsbereich für Orthophosphate [111]. Innerhalb der Phosphattetraeder kann man einen sehr kurzen, einen sehr langen und zwei mittlere Abstände  $d(P-O)$  unterscheiden (vgl. Tabelle 9.4). Diese Unterschiede ergeben sich aus der weiteren Koordination der jeweiligen Sauerstoffatome durch Lithium und Chrom.

Die Struktur von  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  enthält Dimere aus kantenverknüpften  $[M2O_7]$ -Polyedern. Innerhalb der Dimere liegen vergleichsweise kurze Abstände von  $M2$  zu den verbrückenden Sauerstoffatomen vor ( $2,00 \text{ \AA} \leq d(M2-O3) \leq 2,16 \text{ \AA}$ ; vgl. Abbildung 9.3b). Die Dimere bilden entlang der  $c$ -Achse durch Eckenverknüpfung Zick-zack-Ketten (vgl. Abbildung 9.4a). Die  $[M3O_7]$ -Polyeder sind ebenfalls zu Ketten aus *trans*-kantenverknüpften Polyedern entlang der  $a$ -Achse angeordnet (vgl. Abbildung 9.3c), welche sich abwechselnd oberhalb und unterhalb der  $M2$ -Zick-zack-Ketten befinden, die deren geometrische Struktur festlegen und diese dreidimensional verknüpfen (vgl. Abbildung 9.4b). Je zwei Oktaeder  $[\text{Cr}1\text{O}_6]$  werden durch eine gemeinsame Ecke zu Dimeren verknüpft (vgl. Abbildung 9.3a), die alternierend zu den Ketten aus  $M3$ -Polyedern oberhalb und unterhalb der aus  $M2$ -Polyedern bestehenden Zick-zack-Ketten liegen und diese ebenfalls untereinander über Ecken und Kanten verknüpfen (vgl. Abbildung 9.4a). Die Phosphat-Tetraeder stabilisieren die Anordnung aus den oben beschriebenen  $M2$ -Zick-zack-Ketten und den Dimeren aus  $[\text{CrO}_6]$  Oktaeder in der  $ac$ -Ebene und dienen als ein zusätzliches Verknüpfungselement. In Abbildung 9.4 ist die Verknüpfung der  $\text{Cr}1$ -,  $M2$ - und  $M3$ -Polyeder und der Phosphatgruppen zu einem dreidimensionalen Netzwerk entlang der  $a$ - und  $b$ -Achse veranschaulicht.



**Abbildung 9.3**  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$ . ORTEP-Darstellung der Polyeder um Cr1 (a), M2:  $\text{Li}_{0,25}\text{Cr}_{0,75}$  (b) und M3:  $\text{Li}_{0,49}\text{Cr}_{0,51}$  (c). Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit.



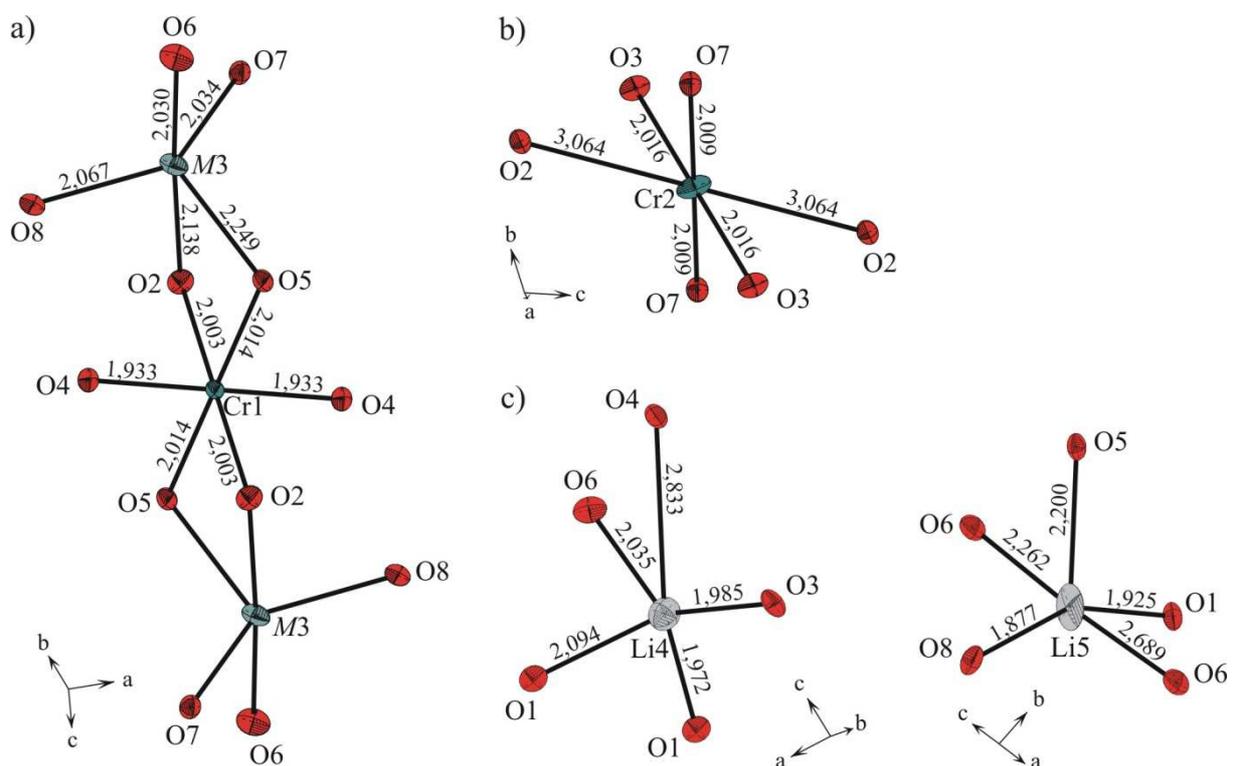
**Abbildung 9.4** Kristallstruktur von  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  mit schematisierten Polyedern. Projektionen entlang der  $c$ - Achse (a) und  $a$ -Achse (b) ( $M2$ :  $\text{Li}_{0,25}\text{Cr}_{0,75}$  und  $M3$ :  $\text{Li}_{0,49}\text{Cr}_{0,51}$ ).

## 9.6 Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur von $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$

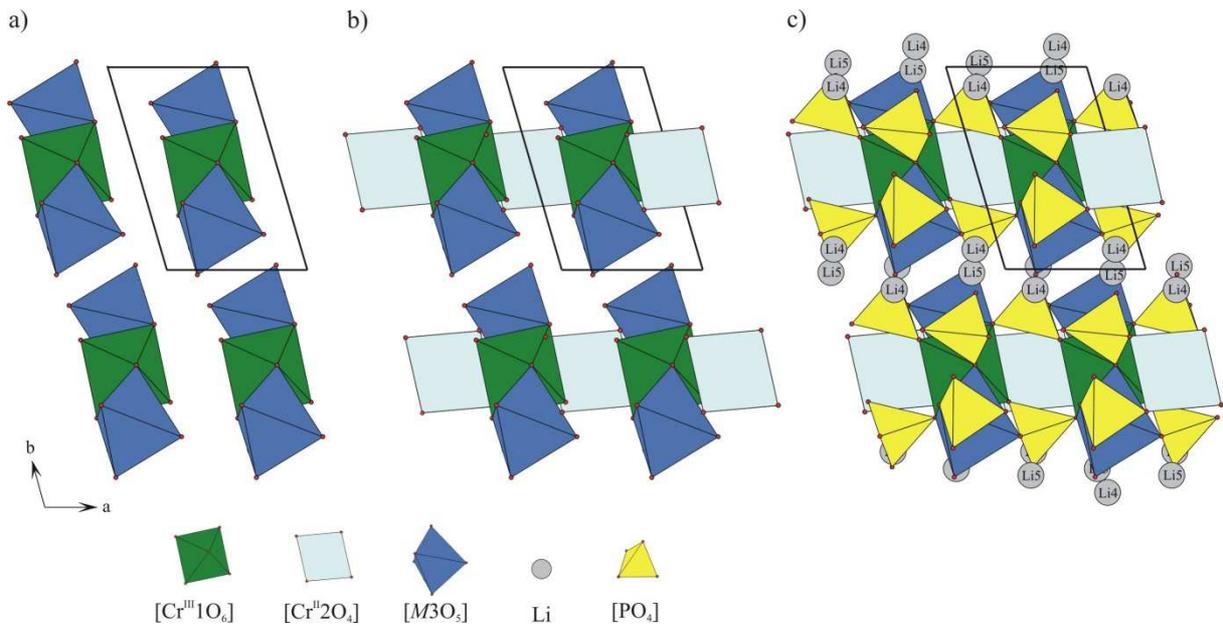
$\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  stellt das erste gemischtvalente Lithium-chrom(II,III)-phosphat dar und kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Elementarzelle enthält eine Formeleinheit mit fünf kristallographisch unabhängigen Metalllagen. Die Lage  $M1$  (Wyckoff  $1h$ ) wird von dreiwertigem Chrom besetzt. Die  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen liegen in kaum verzerrter, oktaedrischer Koordination ( $1,933(2) \text{ \AA} \leq d(\text{Cr1-O}) \leq 2,014(1) \text{ \AA}$ ) vor, wie sie für  $\text{Cr}^{3+}$  in Sauerstoffumgebung häufig beobachtet wird (vgl. Abbildung 9.5a) [150]. Auf der Lage  $M2$  ( $1c$ ) befinden sich  $\text{Cr}^{2+}$ -Ionen. Diese zeigen eine 4+2-Koordination mit vier kurzen Abständen zu Sauerstoffatomen ( $d(\text{Cr2-O}) = 2,009(2) \text{ \AA}$  ( $2x$ ) und  $d(\text{Cr2-O}) = 2,016(2) \text{ \AA}$  ( $4x$ )) und zwei weiter entfernten Sauerstoffatome ( $d(\text{Cr2-O}) = 3,064(2) \text{ \AA}$ ), die sich oberhalb und unterhalb der equatorialen Liganden befinden (vgl. Abbildung 9.5b). Als Grenze für die Koordinationssphäre um das  $\text{Cr}^{2+}$ -Ion wurde der nächste Kation-Kation Abstand gewählt. Auf der Metalllage  $M3$  ( $2i$ ) wird eine Teilbesetzung mit 50%  $\text{Cr}^{2+}$  und 50%  $\text{Li}^+$  beobachtet. Dabei ist die  $M3$ -Lage von fünf Sauerstoffatomen trigonal-bipyramidal umgeben ( $2,030(2) \text{ \AA} \leq d(\text{M3-O}) \leq 2,249(2) \text{ \AA}$ ; vgl. Abbildung 9.5a). Die Lithiumionen besetzen die Lagen  $M4$  und  $M5$ , auf welchen Lithium-Ionen von fünf Sauerstoffatomen in Form einer leicht verzerrten, quadratisch-planaren Pyramide umgeben sind ( $1,877(7) \leq d(\text{Li-O}) \leq 2,833(4) \text{ \AA}$ ; vgl.

Abbildung 9.5c). Jedes Phosphoratom wird von vier Sauerstoffatomen in Form eines Tetraeders koordiniert. Die Abstände der beiden unabhängigen Phosphatgruppen liegen mit  $\bar{d}$  (P1-O) = 1,539 Å und  $\bar{d}$  (P2-O) = 1,536 Å im Rahmen bekannter Orthophosphate [111].

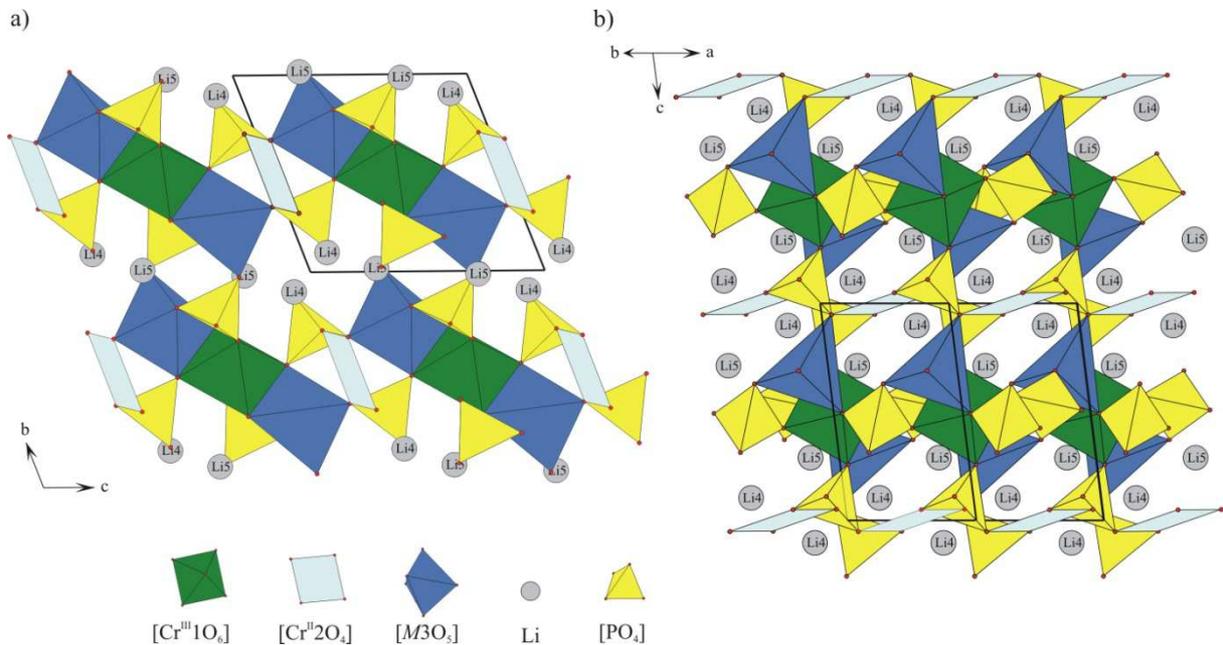
Charakteristisches Strukturmerkmal von  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  sind Trimere aus einem zentralen  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$ -Oktaeder, der mit zwei gegeneinander verkippten  $M3$ -Polyedern kantenverknüpft ist (vgl. Abbildung 9.5a und Abbildung 9.6a). Die Trimere  $M3\text{-Cr1-}M3$  sind untereinander eckenverknüpft. Zusätzlich werden diese durch die in der Lücke liegenden  $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{2O}_4]$ -Polyeder zu parallel verlaufenden Strängen in der  $ab$ -Ebene verbrückt (vgl. Abbildung 9.6b). Entlang  $[001]$  sind die  $M3\text{-Cr1-}M3$ -Trimere parallel zueinander angeordnet und über die  $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{2O}_4]$ -Polyeder zu Zick-zack-Ketten verknüpft (vgl. Abbildung 9.7a). Die Lithiumionen besetzen Zwischenräume und werden entlang  $[100]$  gestapelt (vgl. Abbildung 9.6c). In der Projektion der Kristallstruktur entlang der  $[110]$ -Richtung sind die mit Lithiumionen gefüllten Zwischenräume gut zu erkennen (vgl. Abbildung 9.7).



**Abbildung 9.5**  $\text{Li}_5\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Cr}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_4$ . ORTEP-Darstellung der Polyeder  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$  und  $[M3\text{O}_5]$  ( $M3$ :  $\text{Cr}_{0,5}\text{Li}_{0,5}$ ) (a);  $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{2O}_6]$  (b);  $[\text{Li}_4\text{O}_5]$  und  $[\text{Li}_5\text{O}_5]$  (c). Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit.



**Abbildung 9.6**  $\text{Li}_5\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Cr}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_4$ . Entwicklung der Kristallstruktur aus Trimeren  $M3\text{-Cr1-M3}$  (Polyeder  $[\text{Cr}^{\text{III}}10_6]$  und  $[M3\text{O}_5]$  ( $M3: \text{Li}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}$ ) (a); Verknüpfung der Trimere über  $[\text{Cr}^{\text{II}}2\text{O}_4]$ -Gruppen (b) und zur Gesamtstruktur mit  $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern und  $\text{Li}^+$ -Ionen (c). Projektionen entlang der  $c$ -Achse.

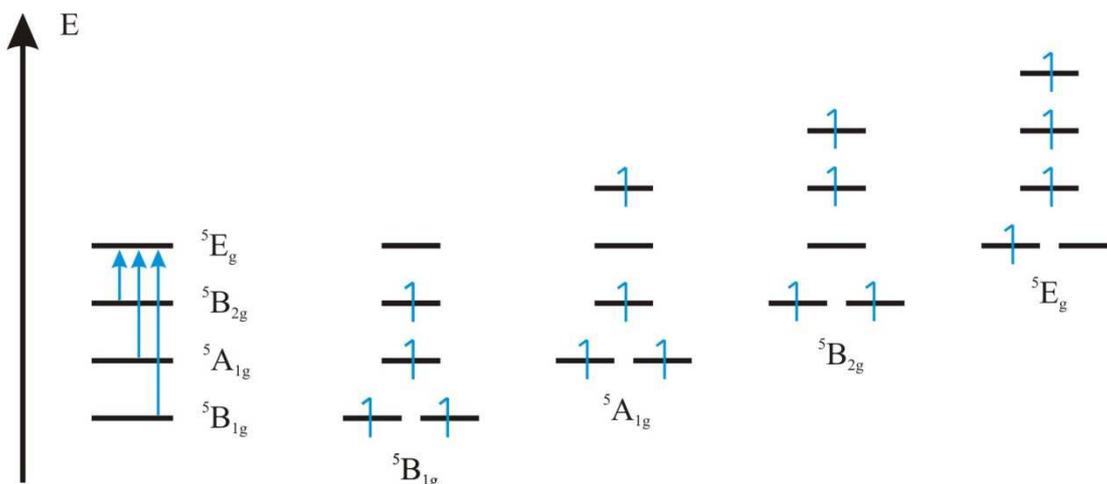


**Abbildung 9.7** Kristallstruktur von  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  in Projektion entlang  $[100]$  und  $[110]$  ( $M3: \text{Li}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}$ ).

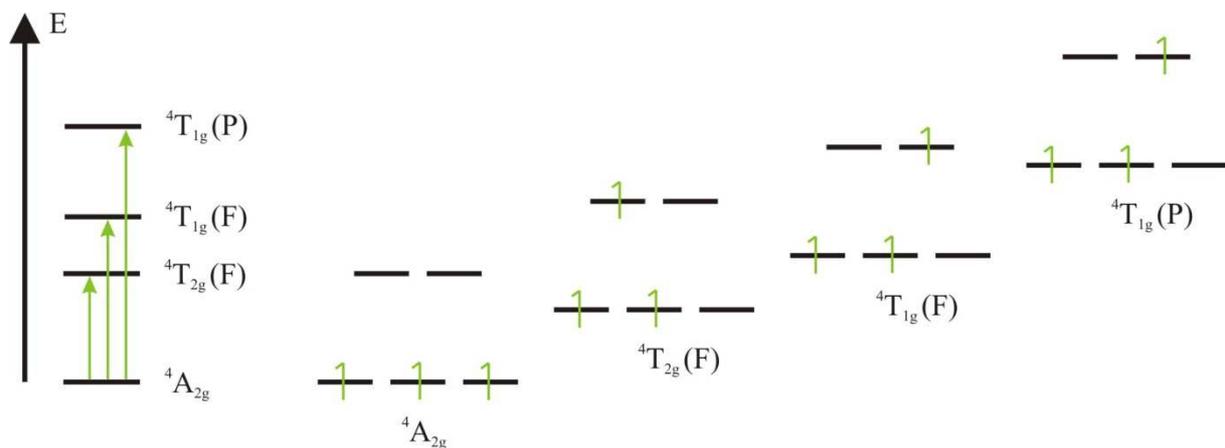
## 9.7 Spektroskopische und magnetische Untersuchungen an $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$

### 9.7.1 Einleitende Überlegungen zu $\text{Cr}^{2+}$ - und $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen

$\text{Cr}^{2+}$ -Ionen zeigen in oktaedrischer Umgebung meist einen ausgeprägten Jahn-Teller-Effekt. Dieser verursacht eine starke Aufspaltung der  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Orbitalsätze. Durch die Aufhebung der Entartung der d-Orbitale im Ligandenfeld treten d-d-Elektronenübergänge auf. Die Breite der Absorptionsbanden ist dabei abhängig von der Stärke der Verzerrung und der Anzahl der Chromophore.  $\text{Cr}^{2+}$ -Ionen besitzen die Elektronenkonfiguration  $[\text{Ar}]3d^4$ . Der Grundzustand des freien Ions ist somit  $^5D$ . Durch die Wechselwirkung mit den Liganden kommt es zu einer Aufspaltung des Grundterms in die zwei Folgeterme  $^5T_{2g}$  und  $^5E_g$ . Die Jahn-Teller-Verzerrung verursacht eine weitere Aufspaltung der  $^5T_{2g}$  und  $^5E_g$ -Zustände in  $^5B_{1g}$ ,  $^5A_{1g}$ ,  $^5B_{2g}$  und  $^5E_g$ . Durch die Symmetrierniedrigung von  $O_h$  nach  $D_{4h}$  sind somit drei spinerlaubte d-d-Elektronenübergänge möglich  $^5B_{1g} \rightarrow ^5A_{1g}$ ,  $^5B_{1g} \rightarrow ^5B_{2g}$  und  $^5B_{1g} \rightarrow ^5E_g$  (vgl. Abbildung 9.8).  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen besitzen die Elektronenkonfiguration  $[\text{Ar}]3d^3$ . In oktaedrischer Koordination spaltet der Grundterm  $^4F$  in die Folgeterme  $^4A_{2g}$ ,  $^4T_{2g}$  und  $^4T_{1g}$  auf. Aus dem ersten angeregten Zustand  $^4P$  des freien Ions resultiert der Folgeterm  $^4T_{1g}(\text{P})$ . Deshalb werden im oktaedrischen Ligandenfeld drei spinerlaubte d-d-Elektronenübergänge beobachtet  $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}(\text{F})$ ,  $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}(\text{F})$  und  $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}(\text{P})$ , wobei nur die ersten beiden im sichtbaren Bereich des Spektrums liegen (vgl. Abbildung 9.9) [154].



**Abbildung 9.8** Elektronenkonfigurationen von Grundzustand und angeregten Zuständen bei  $\text{Cr}^{2+}$ -Ionen in einem gestreckt-oktaedrischen Ligandenfeld [116, 154].



**Abbildung 9.9** Elektronenkonfigurationen von Grundzustand und angeregten Zuständen bei  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen in einem oktaedrischen Ligandenfeld [116, 154].

Die Ligandenfeldaufspaltung wird durch die Art der Liganden sowie von deren geometrischer Anordnung um das Zentralatom beeinflusst. Dabei ist deren Einfluss auf die einzelnen d-Orbitale von der geometrischen Struktur abhängig. Das Aufspaltungsmuster der d-Orbitale ist der entscheidende Faktor bei der Interpretation der UV/vis-Spektren. In der Literatur wird über eine Reihe spektroskopischer Untersuchungen an einigen Phosphaten mit zwei- und dreiwertigem Chrom berichtet. In Tabelle 9.6 sind die aus der Literatur bekannten beobachteten d-d-Übergänge ausgewählter Phosphate von Chrom(II) und Chrom(III) zusammengefasst. Dabei sind die Schwerpunkte der Absorptionsbanden in den einzelnen Spektren angegeben.

**Tabelle 9.6** Übersicht der Energie der beobachteten d-d-Elektronenübergänge für verschiedene Chrom(II)- und Chrom(III)-phosphate.

Verbindungen	Energie der d-d Übergänge (cm <sup>-1</sup> )	Literatur
<b>mit Cr<sup>2+</sup></b>		
Cr <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> Cl	10000, 12800, 14700 <sup>a, c)</sup>	[116]
Cr <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> Br	10600, 13300, 15900 <sup>a, c)</sup>	[114, 115]
Cr <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> I	11300, 13300, 16100 <sup>a, c)</sup>	[114, 115]
SrCr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	11760, 14970, 17100 <sup>a, c)</sup>	[116]
Sr <sub>3</sub> Cr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	10850, 14980, 16950 <sup>a, c)</sup>	[116]
α-Cr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	8000 bis 10500, 12070, 13440 <sup>a, c)</sup>	[116]
β-Cr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	9000, 12680, 13670 <sup>a, b, c)</sup>	[116]
α-Cr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	8500, 13400, 13500 <sup>a, c)</sup>	[116]
<b>mit Cr<sup>3+</sup></b>		
β-CrPO <sub>4</sub>	15100, 20800 <sup>a, b)</sup>	[111]
Cr <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	14000, 21500 <sup>c, d, e)</sup>	[111, 150]
Cr(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	15350, 22850 <sup>c, d, e)</sup>	[111]
Cr <sub>4</sub> P <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>25</sub>	14300, 19500 <sup>c, d, e)</sup>	[111]
Li <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	14860, 21415 <sup>c, d)</sup>	[163]
LiCrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	15106, 21740 <sup>c, d)</sup>	[163]
Li <sub>9</sub> Cr <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	15850, 22730 <sup>c, d)</sup>	[163]

a)  $\tilde{\nu}_1$  bis  $\tilde{\nu}_3$  entsprechen den Übergängen  ${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5A_{1g}$ ,  ${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5B_{2g}$  und  ${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5E_g$  bei  $D_{4h}$ -Symmetrie des Koordinationspolyeders.

b) Stark verbreiterte Absorptionsbande hervorgerufen durch eine große Anzahl stark verzerrter Chromophore.

c) Beobachtete spinverbotene Übergänge wurden nicht berücksichtigt.

d)  $\tilde{\nu}_1$  bis  $\tilde{\nu}_2$  entsprechen den Übergängen  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$  und  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$  bei  $O_h$ -Symmetrie.

e) Die Aufspaltung der Banden auf Grund einer Abweichung der Chromophore von  $O_h$ -Symmetrie wurde nicht berücksichtigt.

### 9.7.2 Das Angular Overlap Model

Im *Angular Overlap Model* (AOM) [151, 152, 153, 154] wird die reale, z. B. aus der Kristallstrukturanalyse abgeleitete, geometrische Struktur des Koordinationspolyeders bei der Berechnung der elektronischen Übergänge berücksichtigt. Dies führt zum besseren Verständnis des Zusammenhangs zwischen den beobachteten Absorptionsbanden und der Verzerrung der Chromophore. Neben der spektroskopischen ist auch die magnetische Charakterisierung der Verbindungen mit der Modellierung im Rahmen des AOM möglich.

Grundlage der AOM-Rechnungen ist die Aufteilung des Ligandenfelds in Wechselwirkungen der d-Orbitale mit den einzelnen Liganden. Für jeden Liganden werden hierbei eine  $\sigma$ - und zwei  $\pi$ -Wechselwirkungen mit jedem der fünf 3d-Orbitale des Metallatoms zugelassen.

Die Wechselwirkungen zwischen den Liganden mit dem Zentralteilchen werden entsprechend ihrer Symmetrie mit den Parametern  $e_\sigma$ ,  $e_{\pi,x}$  und  $e_{\pi,y}$  beschrieben. Zur weiteren Parametrisierung werden die Racah-Parameter  $B$ ,  $C$  und die Spin-Bahn-Kopplungskonstante  $\zeta$  verwendet. Bezogen auf die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  und  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  wurden die Energiezustände in den Chromophoren  $[\text{CrO}_n]$  ( $5 \leq n \leq 7$ ) berechnet und für jedes Bindungspaar  $\text{Cr-O}_i$  ( $1 \leq i \leq n$ ) eine  $\sigma$ -Wechselwirkung (entlang des Vektors  $\vec{v}$  ( $\text{Cr-O}_i$ )) und zwei dazu senkrecht verlaufende  $\pi$ -Wechselwirkungen berücksichtigt.

Für die AOM-Rechnungen wurde im Rahmen dieser Arbeit das Programm CAMMAG [155, 156] in einer von *Riley* modifizierten Version [157] verwendet. Dabei wurden schwache Wechselwirkungen zwischen dem Metall und den Liganden angenommen. Demnach wurden die elektronischen Zustände als äquivalent zu denen im freien Ion betrachtet, allerdings unter Berücksichtigung eines Störpotentials, als Folge der Bindungseigenschaften der Liganden. Experimentelle Untersuchungen zur Druckabhängigkeit von UV/vis-Spektren [158] sowie theoretische Betrachtungen [159, 160] ergaben die Abhängigkeit der Ligandenfeldaufspaltung vom Abstand zwischen Metall und Ligand ( $\Delta \sim d(\text{M-L})^{-n}$  mit  $5 \leq n \leq 7$ ). Dementsprechend wurde in den Modellrechnungen der Zusammenhang  $e_\sigma(\text{M-O}) \sim d(\text{M-O})^{-5,00}$  verwendet. Mit dieser Annahme lassen sich alle  $\sigma$ -Wechselwirkungen über einen einzigen Wert  $e_{\sigma,\text{max}}$  beschreiben. Dieser Wert entspricht den kürzesten Abstand  $d(\text{M-L})_{\text{min}}$ .

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen wurden für die AOM-Parameter der  $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{-O}_i]$  Chromophore in  $\text{LiCr}_4^{\text{II}}(\text{PO}_4)_3$  und  $\text{Li}_5\text{Cr}_2^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_4$  (vgl. Abbildung 9.3 und Abbildung 9.5) Werte verwendet, die für die Chromophore  $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_6]$  in  $\text{CrSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  abgeleitet wurden [161]. Dabei wurde als Bezugswert  $e_\sigma(\text{Cr}^{\text{II}}\text{-O}; 2,030 \text{ \AA}) = 7000 \text{ cm}^{-1}$  festgelegt. Zur Vereinfachung der AOM-Parametrisierung wurden isotrope  $\pi$ -Wechselwirkungen mit  $e_{\pi,x} = e_{\pi,y} = 1/4 e_\sigma$  angenommen. Das so genannte ds-mixing [111] wurde nicht berücksichtigt. Das ds-mixing steht für die Wechselwirkung des  $3d(z^2)$ -Orbitals mit dem  $4s$ -Orbital auf Grund gleicher Symmetrie. Darüberhinaus wurden für die Racah-Parameter  $B$  und  $C$  die Werte aus Literatur [108] übernommen. Diese lagen bei  $B = 716 \text{ cm}^{-1}$  und  $C = 3294 \text{ cm}^{-1}$  ( $C/B = 4,6$ ). Die eingesetzten AOM-Parameter stehen im Einklang mit jenen von den in der Literatur bereits beschriebenen Chrom(II)-phosphaten  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_3$ ,  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{SrCrP}_2\text{O}_7$  und  $\text{Cr}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  [108, 161].

Die AOM-Berechnungen für den Chromophoren  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$  in  $\text{Li}_5\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Cr}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_4$  (vgl. Abbildung 9.5) wurden mit den folgenden Parametern durchgeführt:  $B(\text{Cr}^{3+}) = 773 \text{ cm}^{-1}$ ,  $C(\text{Cr}^{3+}) = 3092 \text{ cm}^{-1}$  ( $C/B = 4,0$ ),  $\zeta(\text{Cr}^{3+}) = 231 \text{ cm}^{-1}$ ,  $e_{\sigma,\text{max}} = 8300 \text{ cm}^{-1}$  (für  $d(\text{Cr}^{\text{III}}-\text{O})_{\text{min}} = 1,933 \text{ \AA}$ ) [163]. In  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  wurden bei der Rechnung sowohl isotrope bei zweifach koordinierenden Sauerstoffatomen, als auch anisotrope  $\pi$ -Wechselwirkungen bei dreifachkoordinierten Sauerstoffatomen berücksichtigt. Somit galt für K.Z. ( $\text{O}^{2-}$ ) = 2:  $e_{\pi,x} = e_{\pi,y} = 1/4 e_{\sigma}$  und für K.Z. ( $\text{O}^{2-}$ ) = 3:  $e_{\pi,y} = 1/4 e_{\sigma}$  und  $e_{\pi,x} = 2/3 e_{\pi,y}$ .

Die Modellierung im Rahmen des AOM lieferte eine sehr gute Anpassung an das beobachteten Absorptionsspektren, wie dies in Abbildung 9.10a und b gezeigt ist.

### 9.7.3 Diskussion der Elektronenspektren von $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$

Die Einkristall-UV/vis-Spektren von  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  und  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  wurden am Mikroekristall-UV/vis/NIR-Spektralphotometer Cary 17 [64] bei 293 K in zwei senkrecht zueinander stehenden Polarisationsrichtungen aufgenommen. Zusätzlich wurden Pulverremissionsspektren der beiden Verbindungen gemessen (vgl. Abbildung 9.10a und b). Die von  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  erhaltenen Kristalle sind dunkelblau (vgl. Abbildung 9.11a) und polarisieren visuell wahrnehmbar vom Dunkelblauen ins Hellblaue. Dieser Effekt wird im Spektrum durch eine Verschiebung der Hauptabsorptionsbande beim Wechsel der Polarisationsrichtung des eingestrahlt Lichts wiedergegeben (vgl. Abbildung 9.10a). Das Absorptionsspektrum zeigt vier starke Absorptionsbanden bei 10200, 12200, 16000 und 17600  $\text{cm}^{-1}$ . Zusätzlich ist eine schwache Absorptionsbande bei 6600  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten.

Die beobachteten Absorptionsbanden spiegeln die niedrige Symmetrie der Ligandenfelder um die Zentralatome in den drei Chromophoren  $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_n]$  ( $6 \leq n \leq 7$ ) in  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  wieder. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der Einkristallstrukturanalyse (vgl. Abschnitt 9.3). Die im Rahmen des AOM berechneten Energien liegen im Bereich der beobachteten Absorptionsbanden, wie Abbildung 9.10a zeigt. In den drei Chromophoren  $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_{4+2}]$ ,  $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_{3+3+1}]$  und  $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_{5+2}]$  im  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  üben die axialen Sauerstoff-Liganden unterschiedlich starke Einflüsse aus und führen somit zu unterschiedlichen Ligandenfeldaufspaltungen. Für den Chromophor  $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_{4+2}]$  können die axialen Liganden ( $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  in Abbildung 9.3a) in erster Näherung ignoriert werden. Dadurch wird die Energie des  $d(z^2)$ -Orbitals abgesenkt und somit die Differenz zwischen dem  $d(z^2)$  und dem  $d(x^2-y^2)$ -Orbital erhöht. Dagegen ist der Wirkung der axialen Sauerstoffatome in

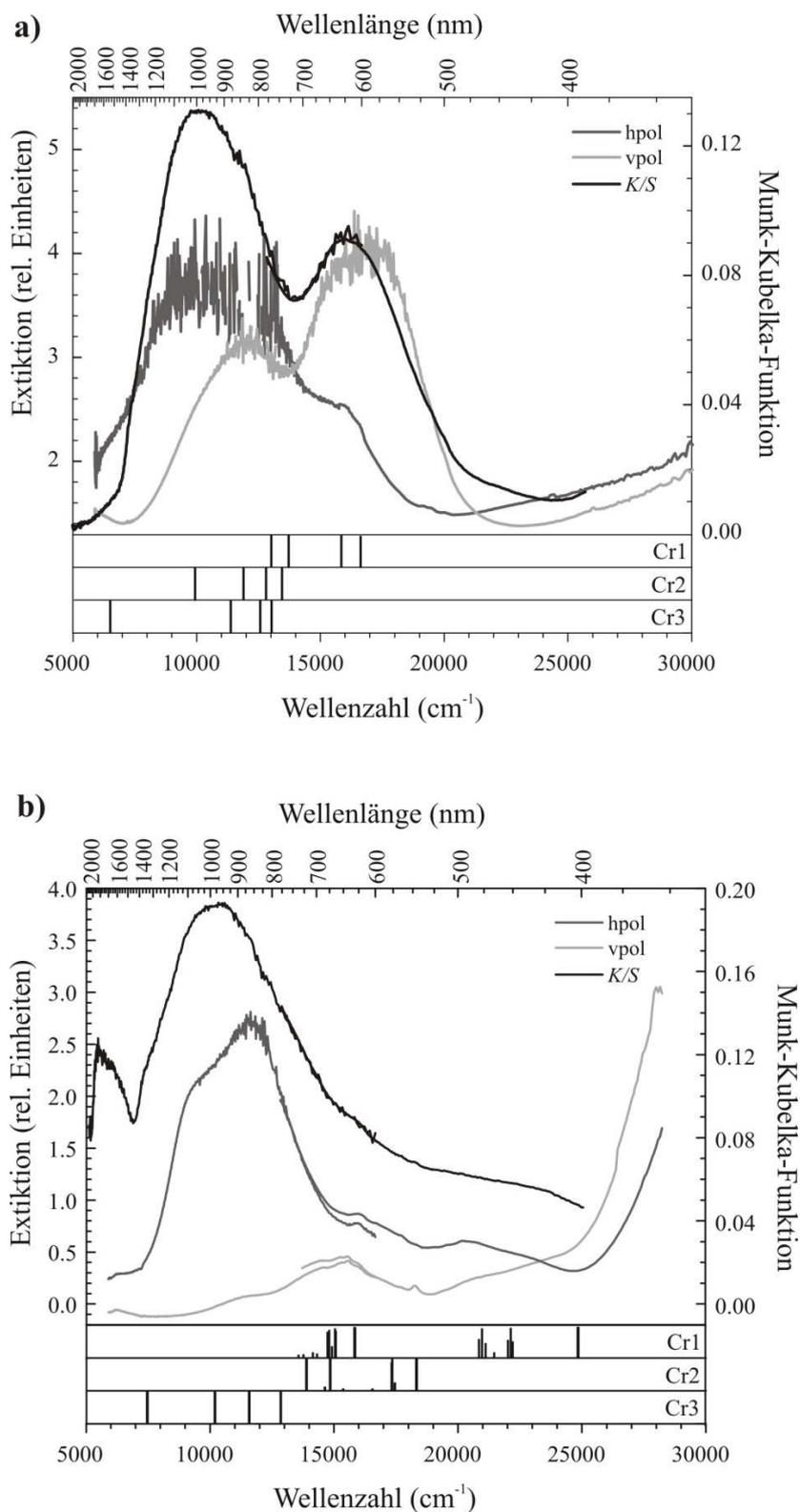
$[\text{Cr}^{\text{II}}3\text{O}_{5+2}]$  (O7, 2 x O1 in Abbildung 9.3c) stärker ausprägt. Dies führt zur höheren Energie des  $d(z^2)$ -Orbitals und entsprechend zur kleineren Differenz zwischen dem  $d(z^2)$  und dem  $d(x^2-y^2)$ -Orbital (etwa  $6000 \text{ cm}^{-1}$ ). Der Einfluss der axialen Liganden im Chromophor  $[\text{Cr}^{\text{II}}2\text{O}_{3+3+1}]$  kann zwischen jenen beiden in den Chromophoren mit Cr1 und Cr3 eingeordnet werden. Alle berechneten Energien der d-Orbitale sind in Abbildung 9.12 zusammengefasst.

Die Kristalle des gemischtvalenten Lithium-chrom(II,III)-phosphats  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  sind meergrün und weisen Dichroismus vom Meergrünen ins Blassgrüne auf (vgl. Abbildung 9.11b). Das Absorptionsspektrum (Abbildung 9.10b) zeigt eine schwache Bande bei etwa  $15400 \text{ cm}^{-1}$  und schwach polarisierte Absorptionen im Bereich zwischen  $20000$  und  $25000 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Beobachtung steht im Einklang mit der geometrischen Struktur des oktaedrischen Chromophoren  $[\text{Cr}^{\text{III}}1\text{O}_6]$  (vgl. Abbildung 9.5a). Weiterhin sind im mit horizontal polarisiertem Licht aufgenommenen Spektrum eine vergleichsweise schmale Absorptionsbande bei etwa  $5600 \text{ cm}^{-1}$  und eine starke und teilpolarisierte Bande bei  $10500 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Schulter bei  $7700 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Diese sind auf die Verzerrung des niedersymmetrischen Chromophoren  $[\text{Cr}^{\text{II}}3\text{O}_{5+1}]$  zurückzuführen (vgl. Abbildung 9.5a). Zusätzlich zu den spin-erlaubten Banden sind im Spektrum mehr oder weniger ausgeprägte spin-verbotene Übergänge im Bereich zwischen  $14500$  und  $21000 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, die zu vergleichsweise schwachen, jedoch sehr scharfen Banden führen. Besonders gut zu erkennen ist ein Signal bei etwa  $18000 \text{ cm}^{-1}$  im mit vertikal polarisiertem Licht aufgenommenen Spektrum. Dabei handelt es sich um einen Übergang aus dem Quintett-Grundzustand in den angeregten Triplett-Zustand ( ${}^5\text{E}_g \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ ) eines  $\text{Cr}^{2+}$ -Ions. Für  $d^3$ -Ionen entspricht der Schwerpunkt der ersten Absorptionsbande  $\tilde{\nu}_1$  der Ligandenfeldaufspaltung. Somit folgt für den Chromophoren  $[\text{Cr}^{\text{III}}1\text{O}_6]$  eine Ligandenfeldaufspaltung  $\Delta_o = 15500 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser Wert liegt im gleichen Bereich wie die Ligandenfeldaufspaltungen für die oktaedrischen Chromophore  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$  in anderen Chrom(III)-phosphaten ( $\Delta_o(\alpha\text{-CrPO}_4) = 15800 \text{ cm}^{-1}$  [111],  $\Delta_o(\beta\text{-CrPO}_4) = 15060 \text{ cm}^{-1}$  [111],  $\Delta_o(\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3) = 14000 \text{ cm}^{-1}$  [111, 162],  $\Delta_o(\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3) = 15057 \text{ cm}^{-1}$  [163] (vgl. Abbildung 20.1 im Anhang D),  $\Delta_o(\text{LiCrP}_2\text{O}_7) = 15088 \text{ cm}^{-1}$  [163] (vgl. Abbildung 20.2 im Anhang D) und  $\Delta_o(\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2) = 16001 \text{ cm}^{-1}$  [163] (vgl. Abbildung 20.3 im Anhang D). Darüberhinaus sind die dem Chromophoren  $[\text{Cr}^{\text{III}}1\text{O}_6]$  zugeordneten Energien der Absorptionsbanden sowie die beobachtete Abhängigkeit der Absorptionsbanden von der Polarisationsrichtung vergleichbar mit jenen von  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{CrPO}_4$  [111]. Die beiden Modifikationen von  $\text{CrPO}_4$  [75, 77] enthalten beide ähnlich gestauchte Oktaeder  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$  wie das in dieser Arbeit untersuchte Phosphat  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ . Die AOM-Modellrechnung für  $[\text{Cr}^{\text{III}}1\text{O}_6]$  zeigt ebenfalls gute Übereinstimmung mit dem beobachteten

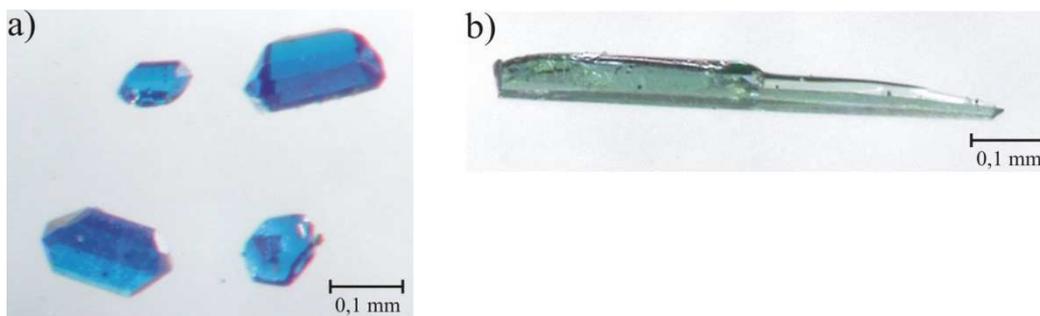
Absorptionsspektrum (Abbildung 9.10b) und ist mit den AOM-Parametern des Modells für  $\alpha$ -CrPO<sub>4</sub> und  $\beta$ -CrPO<sub>4</sub> vergleichbar [111, 164]. Weiterhin wurden mittels der AOM-Rechnungen die Anregungsenergien für die beiden Chromophoren [Cr<sup>II</sup>2O<sub>4+2</sub>] (Abbildung 9.5b) und [Cr<sup>II</sup>3O<sub>5+1</sub>] (Abbildung 9.5a) in Li<sub>5</sub>Cr<sup>II</sup><sub>2</sub>Cr<sup>III</sup>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> erhalten. Diese sind in Abbildung 9.12 wiedergegeben und stimmen für den Chromophoren [Cr<sup>II</sup>3O<sub>5+1</sub>] gut mit dem beobachteten Spektrum überein (vgl. Abbildung 9.10b). Bemerkenswert ist, dass im Absorptionsspektrum von Li<sub>5</sub>Cr<sup>II</sup><sub>2</sub>Cr<sup>III</sup>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> keine Hinweise auf Elektronenübergänge des Chromophors [Cr<sup>II</sup>2O<sub>4+2</sub>] gefunden werden. Möglicherweise weisen diese Übergänge aufgrund der Zentrosymmetrie des Chromophors relativ geringe Absorptionskoeffizienten auf. Dadurch kann das Laporte-Verbot nicht mehr aufgehoben werden und entsprechend sind diese Übergänge nur schwach oder überhaupt nicht zu beobachten [154].

**Tabelle 9.7** Beobachtete und berechnete d-d Übergänge in LiCr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> und Li<sub>5</sub>Cr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>.

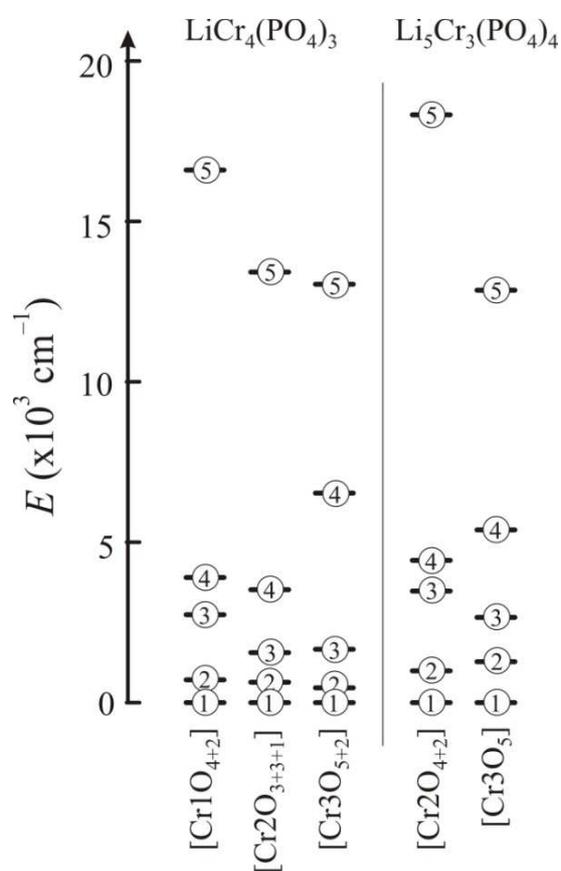
$\tilde{\nu}_{\text{beob}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\tilde{\nu}_{\text{calc}}$ (cm <sup>-1</sup> )	Chromophor	Übergänge
<b>LiCr<sup>II</sup><sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>			
6600	6507-6519	[Cr <sup>II</sup> 3O <sub>5+2</sub> ]	<sup>5</sup> B <sub>1g</sub> → <sup>5</sup> A <sub>1g</sub>
10200	9886-9908	[Cr <sup>II</sup> 2O <sub>3+3+1</sub> ]	<sup>5</sup> B <sub>1g</sub> → <sup>5</sup> A <sub>1g</sub>
12200	11855-11871	[Cr <sup>II</sup> 2O <sub>3+3+1</sub> ]	<sup>5</sup> B <sub>1g</sub> → <sup>5</sup> B <sub>2g</sub>
16000	15835-15855	[Cr <sup>II</sup> 1O <sub>4+2</sub> ]	<sup>5</sup> B <sub>1g</sub> → <sup>5</sup> E <sub>g</sub>
17600	16616-16635	[Cr <sup>II</sup> 1O <sub>4+2</sub> ]	<sup>5</sup> B <sub>1g</sub> → <sup>5</sup> E <sub>g</sub>
<b>Li<sub>5</sub>Cr<sup>II</sup><sub>2</sub>Cr<sup>III</sup>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub></b>			
5600		[Cr <sup>II</sup> 3O <sub>5+1</sub> ]	<sup>5</sup> B <sub>1g</sub> → <sup>5</sup> A <sub>1g</sub>
7700 (Schulter)	7465-7483	[Cr <sup>II</sup> 3O <sub>5+1</sub> ]	<sup>5</sup> B <sub>1g</sub> → <sup>5</sup> A <sub>1g</sub>
10500	10191-10206 11573-11587 12854-12860	[Cr <sup>II</sup> 3O <sub>5+1</sub> ]	<sup>5</sup> B <sub>1g</sub> → <sup>5</sup> B <sub>2g</sub>
15400	14624-14678 15939-15957	[Cr <sup>III</sup> 1O <sub>6</sub> ]	<sup>4</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>4</sup> T <sub>2g</sub> (F)
20000-25000	21940-21976 23075-23084 24828-24841	[Cr <sup>III</sup> 1O <sub>6</sub> ]	<sup>4</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (F)
spinverbotene Übergänge: 14734, 15222, 15420, 15990, 16737, 17747, 18269, 19570, 20187 und 20726 cm <sup>-1</sup> .			



**Abbildung 9.10** UV/vis-Einkristall- und Pulverremissionsspektren von LiCr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (a) und Li<sub>5</sub>Cr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (b). Schwarze Striche entsprechen den nach dem *Angular Overlap Model* mit dem Programm CAMMAG [155-157] berechneten d-d-Elektronenübergänge für die Chromophore [CrO<sub>n</sub>] (5 ≤ n ≤ 7) (vgl. Abbildung 9.3 und Abbildung 9.5).



**Abbildung 9.11** Mikrophotographien von Kristallen von  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  (a) und  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  (b).



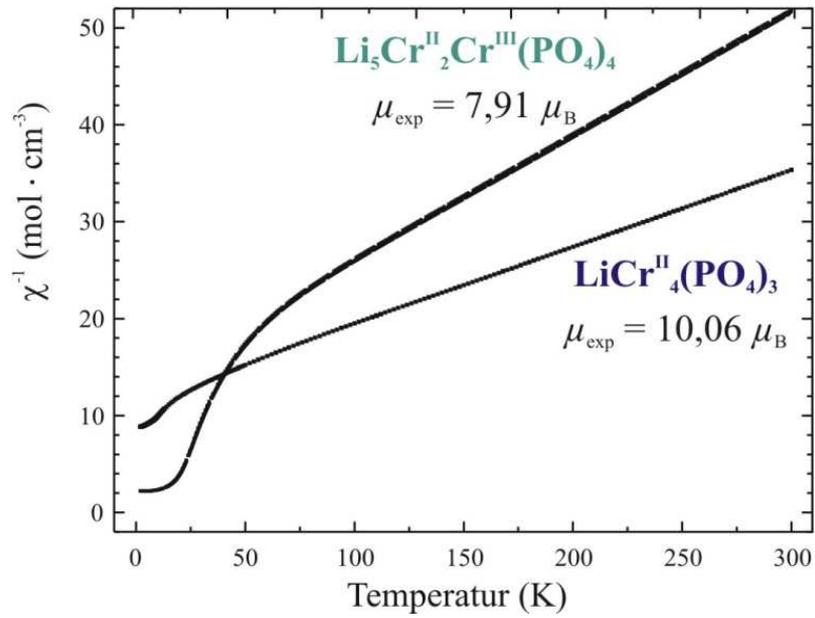
**Abbildung 9.12** Berechnete d-Orbitalenergien für die Chromophore  $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_n]$  in  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  und  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ . 1:  $d(xz)$ , 2:  $d(yz)$ , 3:  $d(xy)$ , 4:  $d(z^2)$ , 5:  $d(x^2-y^2)$ .

### 9.7.4 Magnetische Messungen

Die magnetischen Messungen an  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  und  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  wurden an Pulvern ausgesuchter Kristalle durchgeführt. In Abbildung 9.13 wurde für beide Phosphate die reziproke magnetische Suszeptibilität gegen Temperatur aufgetragen. Im Temperaturbereich

$150 \leq T \leq 300$  K wurden die gemessenen Daten nach dem *Curie-Weiss*-Gesetz ausgewertet. Daraus ergibt sich für  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  ein magnetisches Moment  $\mu_{\text{exp}}/\mu_{\text{B}} = 10,06(1)$  pro Formeleinheit und die paramagnetische *Curie*-Temperatur  $\theta_p = -147(1)$  K. Im Rahmen des *Angular Overlap Model* wurden für jeden der drei Chromophore  $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_{4+2}]$ ,  $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_{3+3+1}]$  und  $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_{5+2}]$  in  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  ein temperaturunabhängiges magnetisches Moment von  $\mu_{\text{calc}} = 4,88 \mu_{\text{B}}$  berechnet. Dieser Wert liegt nahe dem „spin-only“-Moment  $\mu_{\text{s.o.}} = 4,90 \mu_{\text{B}}$ . Experimentell wurde ein Wert von  $\mu_{\text{exp}} = 5,03 \mu_{\text{B}}/\text{Cr}^{2+}$  bestimmt, welcher verglichen mit dem berechneten geringfügig größer ist. Diese Abweichung kann auf die Existenz einer geringen Phasenbreite von  $\text{Li}_{1-2x}\text{Cr}_{4-x}(\text{PO}_4)_3$  mit  $x \leq 0,05$  hindeuten. Röntgenographisch wurden für die Phasenbreite keine Hinweise gefunden. Unterhalb von 100 K werden kooperative magnetische Effekte beobachtet (vgl. Abbildung 9.13). In Übereinstimmung mit der paramagnetischen *Curie*-Temperatur sind diese Wechselwirkungen überwiegend antiferromagnetisch. Für kantenverknüpfte Chromophore  $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_n]$ , wie sie in der Struktur von  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  vorliegen, wird eine starke, niederdimensionale antiferromagnetische Kopplung zwischen  $\text{Cr}^{2+}$ -Ionen beobachtet ( $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [111],  $\text{Cr}_2\text{X}(\text{PO}_4)$  mit  $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$  [114]). Dies führt zu breiten Minima in  $1/\chi$  gegen  $T$ . Im Falle von  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  ist diese Kopplung trotz der strukturellen Gegebenheiten möglicherweise durch die Fehlordnung der Metalllagen  $M2$  ( $\text{Cr}_{0,75}\text{Li}_{0,25}$ ) und  $M3$  ( $\text{Cr}_{0,51}\text{Li}_{0,49}$ ) gestört.

Für  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  wurde ein magnetisches Moment  $\mu_{\text{exp}}/\mu_{\text{B}} = 7,91(1)$  pro Formeleinheit und die paramagnetische *Curie*-Temperatur  $\theta_p = -105,5(1)$  K bestimmt. Der ermittelte Wert stimmt sehr gut mit dem Erwartungswert von  $\mu_{\text{s.o.}} = (2 \cdot 4,90^2 + 3,87^2)^{0,5} = 7,94 \mu_{\text{B}}$  überein, welcher auf dem „spin-only“-Verhalten für  $\text{Cr}^{2+}$  und  $\text{Cr}^{3+}$  basiert und durch die AOM-Rechnungen bestätigt wird [154]. Unterhalb von 100 K wurde eine starke ferrimagnetische Kopplung vermutlich zwischen den  $\text{Cr}^{2+}$  und  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen in den Trimeren (vgl. Abbildung 9.13) beobachtet.



**Abbildung 9.13** Reziproke Molsuszeptibilität gegen Temperatur für  $\text{LiCr}(\text{PO}_4)_3$  (unten) und  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  (oben).

## 10 Natrium-chrom(II)-orthophosphat

### 10.1 Einleitung

Auf der Suche nach isotypen Verbindungen zu  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  wurden Experimente zur Darstellung von  $\text{NaCr}_4(\text{PO}_4)_3$  durchgeführt. Hinweise hierzu gab es bereits aus Arbeiten von A. Schmidt [114] und K. Maaß [117]. Bislang wird in der Literatur nur über ein Natrium-chrom(II)-orthophosphat „ $\text{NaCrPO}_4$ “ [165] berichtet. Außer einem nichtindizierten Pulverdiffraktogramm liegen jedoch keine kristallographischen Untersuchungen zu der Verbindung vor. Nach Angabe der Autoren wurde „ $\text{NaCrPO}_4$ “ durch Zugabe vom Chrom(III)-oxid zu geschmolzenem Natrium-orthophosphat und anschließendem isothermen Tempern bei  $1000\text{ °C}$  für 6-8 Stunden erhalten.

### 10.2 Synthese

Die Synthese von  $\text{NaCr}_4(\text{PO}_4)_3$  war eine Herausforderung. Es wurden mehrere Experimente durchgeführt (vgl. Tabelle 10.1). Die phasenreine Darstellung ist bislang nicht gelungen. Isothermes Tempern eines innig verriebenen Gemenges aus Natriumphosphat, Chrom(III)-orthophosphat und Chrom bei  $800\text{ °C}$  führte zu stark verunreinigtem, schlecht kristallinem  $\text{NaCr}_4(\text{PO}_4)_3$ . Neben  $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  wurde zusätzlich  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  als Verunreinigung anhand der Guinieraufnahme identifiziert (Exp. 10.02). Die gleichen Edukte wurden bei zwei weiteren Experimenten eingesetzt. Dabei wurde unter Zusatz von Iod als Mineralisator (Exp. 10.03), bei niedriger Reaktionstemperatur ( $\vartheta = 600\text{ °C}$ , Exp. 10.01)  $\text{NaCr}_4(\text{PO}_4)_3$  erhalten. Durch Verwendung von  $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$  als Chromquelle und Erhöhung der Reaktionstemperatur auf  $900\text{ °C}$  wurde in Kombination mit  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  eine Syntheseroute gefunden, bei der die Anzahl der Nebenphasen auf nur eine unbekannt Phase II reduziert war (vgl. Abbildung 10.2 und Abbildung 10.3).

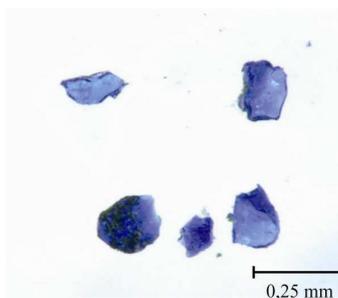
**Tabelle 10.1** Übersicht von Experimenten zur Synthese von  $\text{NaCr}_4(\text{PO}_4)_3$  ( $\vartheta$  Temperatur und  $t$  Dauer).

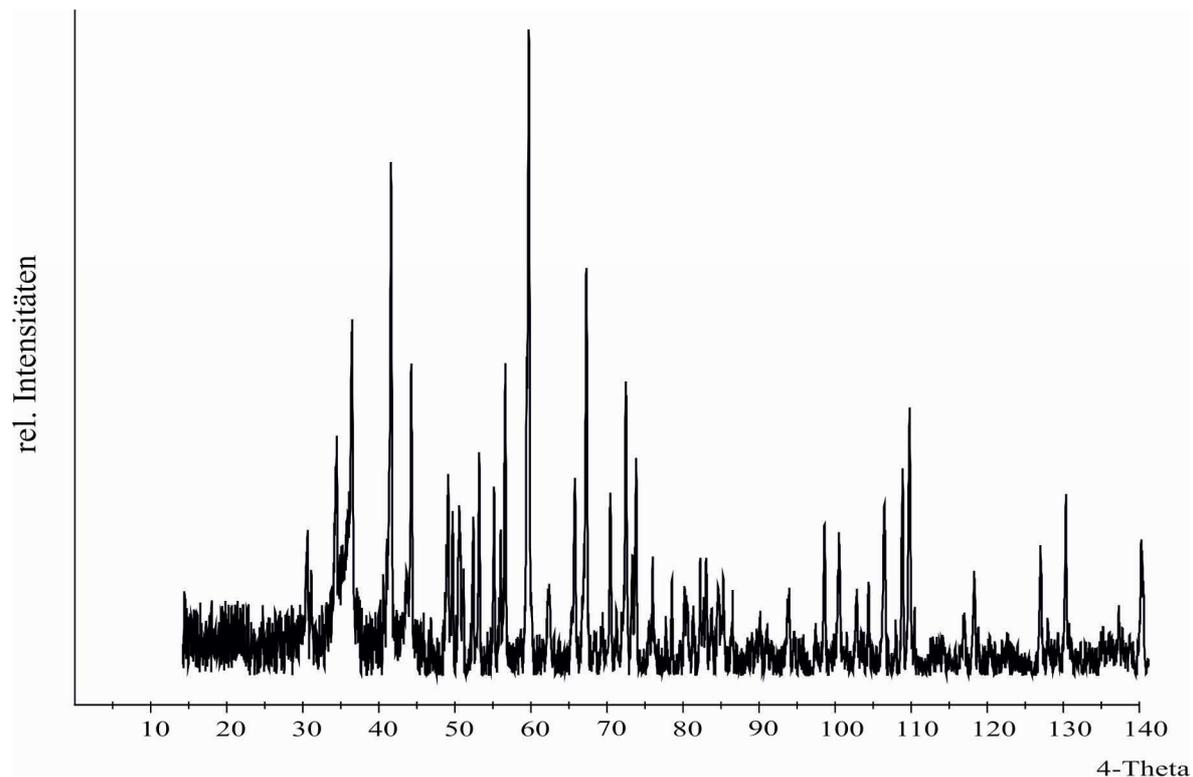
Exp.	Einwaage mg (mmol)	$\vartheta, t$ ( $^{\circ}\text{C}$ , d)	Ergebnis nach <i>IP</i> -Guinieraufnahmen
10.01	$\text{Na}_3\text{PO}_4$ 22,2 (0,13) $\beta\text{-CrPO}_4$ 159,5 (1,08) $\text{Cr}^{\text{a, b}}$ 28,2 (0,54)	600, 7	$\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ , $\beta\text{-CrPO}_4$ , Cr
10.02	$\text{Na}_3\text{PO}_4$ 22,2 (0,13) $\beta\text{-CrPO}_4$ 159,5 (1,08) $\text{Cr}^{\text{b}}$ 28,2 (0,54)	800, 7	$\text{NaCr}_4(\text{PO}_4)_3$ , $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$
10.03	$\text{Na}_3\text{PO}_4$ 26,5 (0,16) $\beta\text{-CrPO}_4$ 189,9 (1,29) $\text{Cr}^{\text{a, b}}$ 33,6 (0,67)	800, 7	$\text{Na}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ , $\text{NaCrP}_2\text{O}_7$ , $\beta\text{-CrPO}_4$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$
10.04	$\text{Na}_3\text{PO}_4$ 21,2 (0,13) $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2^{\text{a}}$ 178,8 (0,52)	900, 7	$\text{NaCr}_4(\text{PO}_4)_3$ , unbekannte dunkelgrüne Phase II (vgl. Abbildung 10.2)

<sup>a)</sup> Zusatz von 10-15 mg  $\text{I}_2$  als Mineralisator.

<sup>b)</sup> Überschuss (ca. 5%).

In Abbildung 10.1 sind ausgesuchte, stark verwachsene Kristalle von  $\text{NaCr}_4(\text{PO}_4)_3$  aus Experiment 10.04 gezeigt. Die bislang unbekannte Phase II ist dunkelgrün und ebenso wie  $\text{NaCr}_4(\text{PO}_4)_3$  schlecht kristallin. Mittels EDX-Analyse wurden die prozentualen Atomverhältnisse in Phase II bestimmt (vgl. Abschnitt 4.3). Hiernach entspricht das Verhältnis  $\text{Na} : \text{Cr} : \text{P} : \text{O} = 1,0 : 1,9 : 1,6 : 4,9$ . Die grüne Farbe ist charakteristisch für Verbindungen mit dreiwertigem Chrom [111]. Es ist unklar, ob es sich bei der Phase II um ein reines Chrom(III)- oder um ein gemischtvalentes Chrom(II,III)-phosphat handelt. Aufgrund der schlechten Qualität der Kristalle wurde weder  $\text{NaCr}_4(\text{PO}_4)_3$  noch Phase II mit Hilfe von Einkristallstrukturanalysen untersucht.

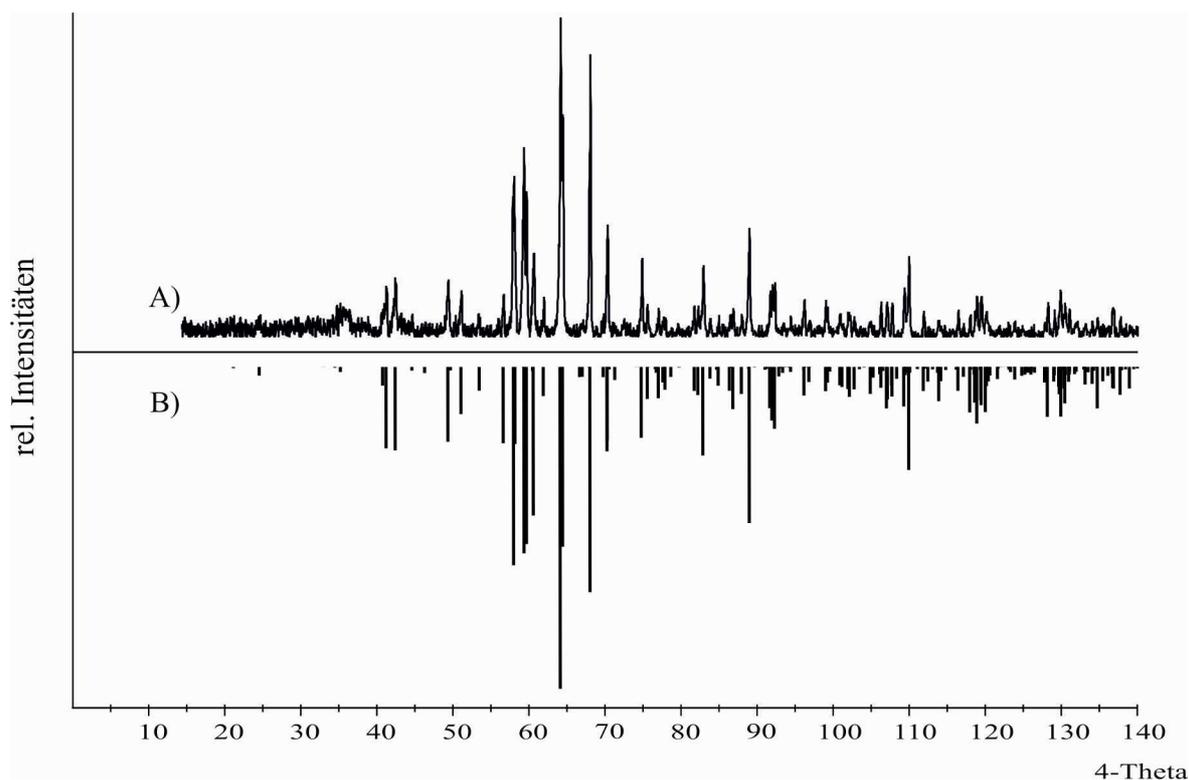
**Abbildung 10.1** Mikrophotographie von Kristallen aus Experiment 10.1 zur Darstellung von  $\text{NaCr}_4(\text{PO}_4)_3$ .



**Abbildung 10.2** IP-Guinieraufnahme der unbekannt Phase II aus Experiment 10.1 in Tabelle 10.1.

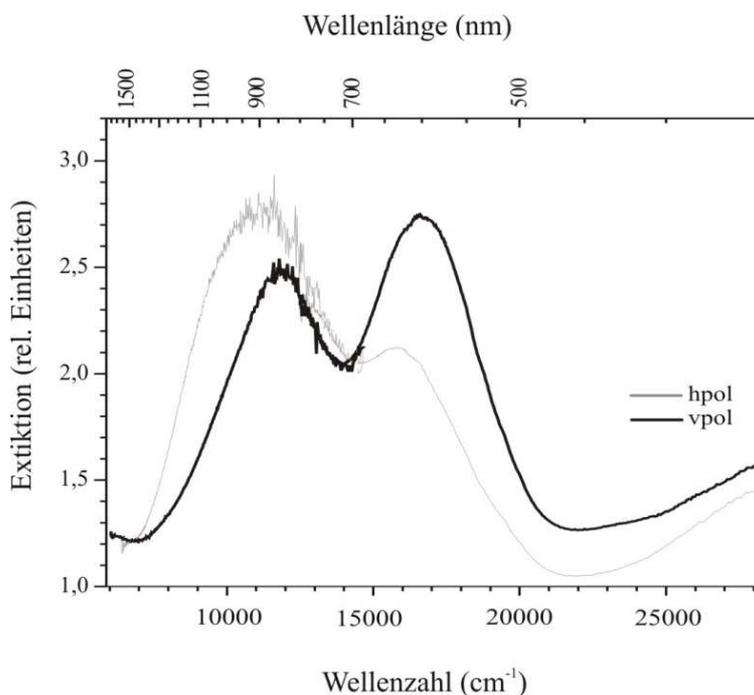
### 10.3 Charakterisierung von $\text{NaCr}_4(\text{PO}_4)_3$

Die Bestimmung der Gitterparameter erfolgte aus einem Pulverdiffraktogramm von ausgesuchten blauen Kristallen von  $\text{NaCr}_4(\text{PO}_4)_3$  (vgl. Abbildung 10.3). Anhand der Gitterparameter von  $\alpha\text{-SiO}_2$  wurden die Reflexpositionen der Substanz korrigiert und verfeinert (Programme *SOS1* und *SOS2* [47]). Insgesamt wurden 32 Reflexe im Bereich  $41,15^\circ \leq 4\theta \leq 130,36^\circ$  bestimmt. Die Indizierung des Pulverdiagramms ergab die Werte  $a = 6,3008(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 10,280(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 14,425(2) \text{ \AA}$ . Mit den verfeinerten Gitterkonstanten wurde ein Strichdiagramm mit dem Programm *LAZY PULVERIX* [45] simuliert (vgl. Abbildung 10.3). In Tabelle 18.4 (Anhang B) sind die Ergebnisse der Indizierung zusammengestellt. Die so erhaltenen Gitterparameter stimmen gut mit denen aus Arbeiten von K. Maaß [166, 117] ( $a = 6,399(5)$ ,  $b = 10,282(6)$ ,  $c = 14,404(8)$ ) überein. Seine Vermutung, dass es sich bei der blauen Substanz um ein Alkalimetall-chrom(II)-phosphat handelt, wurde bestätigt.



**Abbildung 10.3** *IP*-Guinieraufnahme (A) ausgesuchter blauer Kristalle von NaCr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> aus Experiment 10.1 (Tabelle 10.1) und Simulation (B) von NaCr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> mit den Lagerparametern von LiCr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (vgl. Tabelle 9.2); Na statt Li und den für NaCr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> bestimmten Gitterparametern.

Zur weiteren Charakterisierung von NaCr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> wurde die Verbindung spektroskopisch untersucht. Die blauen Kristalle von NaCr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> zeigen Dichroismus von Dunkelblau nach Hellblau. Dieser optische Effekt wurde auch bei der Untersuchung von LiCr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> beobachtet. Im UV/vis-Einkristallspektrum von NaCr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ist dieser Effekt durch die Verschiebung und Intensitätsänderung der Absorptionsbanden beim Wechsel der Polarisationsrichtung erkennbar (vgl. Abbildung 10.4). NaCr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> zeigt ein sehr ähnliches Absorptionsverhalten wie LiCr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Es werden drei breite Absorptionsbanden  $\tilde{\nu}_1$  bis  $\tilde{\nu}_3$  beobachtet, deren Schwerpunkte bei ca. 10000 cm<sup>-1</sup>, 12000 cm<sup>-1</sup> und 17000 cm<sup>-1</sup> liegen. Aufgrund der spektroskopischen Untersuchungen von den bereits bekannten Chrom(II)-phosphaten (vgl. Tabelle 9.6 und Abschnitt 9.7) liegt die Vermutung nahe, dass in der Struktur von NaCr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Jahn-Teller-verzerrte Chromophore [Cr<sup>II</sup>O<sub>n</sub>] vorliegen und die drei Absorptionsbanden den Elektronenübergängen  $^5B_{1g} \rightarrow ^5A_{1g}$ ,  $^5B_{1g} \rightarrow ^5B_{2g}$  und  $^5B_{1g} \rightarrow ^5E_g$  entsprechen.

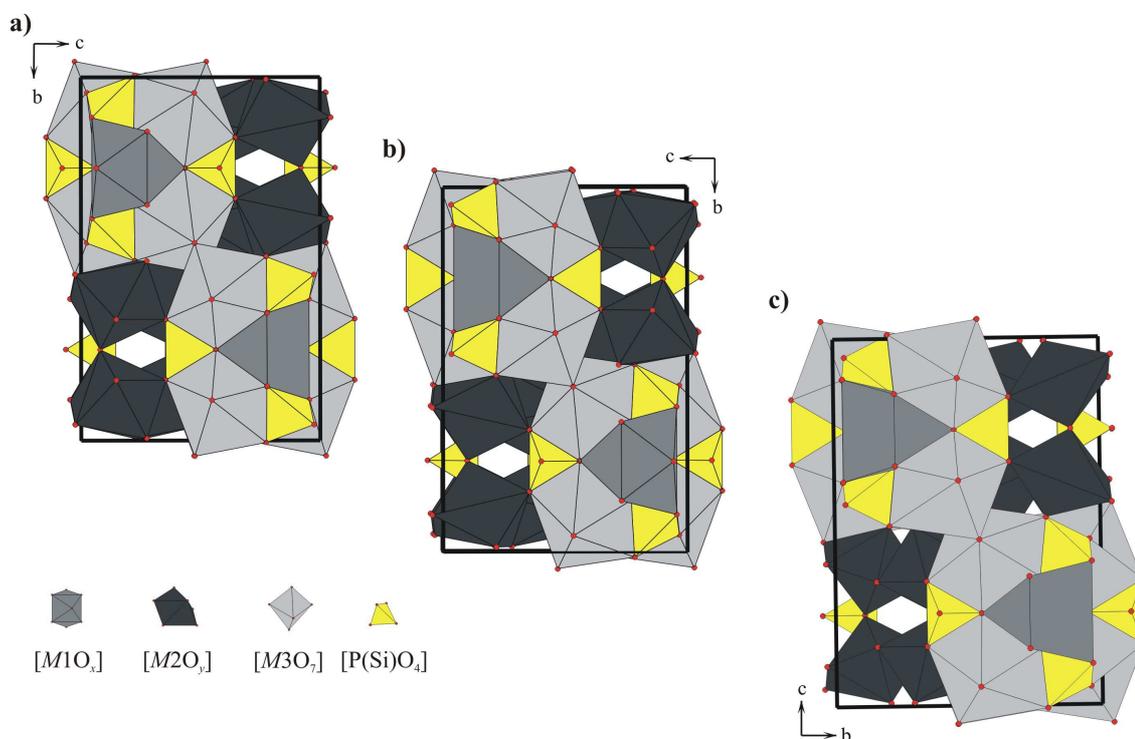


**Abbildung 10.4** UV/vis-Einkristallspektrum von  $\text{NaCr}_4(\text{PO}_4)_3$ .

#### 10.4 Beschreibung der Kristallstruktur und Vergleich mit den Verbindungen der Silicocarnotit-Strukturfamilie

Die Kristallstruktur von  $\text{NaCr}_4(\text{PO}_4)_3$  gehört zur Silicocarnotit-Strukturfamilie ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$  [148]) und ist isotyp zu  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  und  $\text{NaCd}_4(\text{PO}_4)_3$  [147]. Alle Strukturen kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pnma$  (Nr. 62) und enthalten vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Sie werden aus demselben gemeinsamen Basiseinheiten, den Polyedern  $[M1O_n]$  ( $6 \leq n \leq 8$ ),  $[M2O_m]$  ( $6 \leq m \leq 7$ ) und  $[M3O_7]$  aufgebaut. Der Unterschied zwischen diesen Strukturen besteht im Wesentlichen in der unterschiedlichen Koordinationszahl der Metallagen, die sich durch leichte Verschiebung in den Positionen der Sauerstoffatome ergeben (vgl. Tabelle 10.2). Aufgrund der fehlenden Einkristallstrukturanalyse können für  $\text{NaCr}_4(\text{PO}_4)_3$  keine Koordinationspolyeder mit den entsprechenden interatomaren Bindungsabständen angegeben werden. Die  $M1$ -Lage (Wyckoff 4c) ist in  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  siebenfach, in  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$  und  $\text{NaCd}_4(\text{PO}_4)_3$  achtfach koordiniert ( $[\text{Cr}_{0,51}\text{Li}_{0,49}\text{O}_{5+2}]$ ,  $[\text{Ca}_{10}\text{O}_8]$  und  $[\text{NaO}_8]$ ). Die  $M2$ -Lage (Wyckoff 8d) wird in  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  von sechs und in beiden anderen Verbindungen von sieben Sauerstoffatomen umgeben ( $[\text{Cr}_{0,4+2}]$ ,  $[\text{CaO}_7]$ ,  $[\text{CdO}_7]$ ). In allen drei Strukturen weist die  $M3$ -Lage (Wyckoff 8d) eine ähnliche siebenfache Koordination auf ( $[\text{Cr}_{0,75}\text{Li}_{0,25}\text{O}_{3+4}]$ ,  $[\text{CaO}_7]$ ,  $[\text{CdO}_7]$ ). Das unterschiedliche Bindungsverhalten der Kationen ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ) ist für die Variationen

in den Strukturen verantwortlich. So werden für Polyeder um die  $\text{Cr}^{2+}$ -Ionen die typische Jahn-Teller-Verzerrung mit [4+2] bzw. [4+3]-Koordination beobachtet. Die Zunahme der Gitterparameter bzw. der Größe der Elementarzelle in der Reihe:  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3 < \text{NaCr}_4(\text{PO}_4)_3 < \text{NaCd}_4(\text{PO}_4)_3 < \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$  korreliert mit den zunehmenden Ionenradien der beteiligten Kationen ( $IR(\text{Li}^+)_{\text{KZ}=7} = 0,90\text{--}1,06 \text{ \AA}$ ,  $IR(\text{Na}^+)_{\text{KZ}=8} = 1,32 \text{ \AA}$ ,  $IR(\text{Cr}^{2+} \text{ hs})_{\text{KZ}=6} = 0,94 \text{ \AA}$ ,  $IR(\text{Cd}^{2+})_{\text{KZ}=7} \approx 1,00 \text{ \AA}$ ,  $IR(\text{Ca}^{2+})_{\text{KZ}=7} = 1,20 \text{ \AA}$ ,  $IR(\text{Ca}^{2+})_{\text{KZ}=8} = 1,26 \text{ \AA}$  [67]). In Abbildung 10.5 sind die Kristallstrukturen von  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$  und  $\text{NaCd}_4(\text{PO}_4)_3$  gezeigt. Die Strukturen von  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$  und  $\text{NaCd}_4(\text{PO}_4)_3$  sind nach einer  $180^\circ$ -Drehung entlang der  $b$ -Achse deckungsgleich mit der Struktur von  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$ .



**Abbildung 10.5** Kristallstrukturen von  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$  [148] (a),  $\text{NaCd}_4(\text{PO}_4)_3$  [147] (b) und  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  (vgl. Abschnitt 9.5) (c). Projektion entlang der  $a$ -Achse.  $[M1O_n]$ :  $[\text{Ca}1\text{O}_8]$ ,  $[\text{NaO}_8]$ ,  $[\text{Cr}_{30,51}\text{Li}_{30,49}\text{O}_{5+2}]$ ;  $[M2O_m]$ :  $[\text{Ca}2\text{O}_7]$ ,  $[\text{Cd}1\text{O}_7]$ ,  $[\text{Cr}1\text{O}_{4+2}]$  und  $[M3O_7]$ :  $[\text{Ca}3\text{O}_7]$ ,  $[\text{Cd}2\text{O}_7]$ ,  $[\text{Cr}_{20,75}\text{Li}_{20,25}\text{O}_{3+4}]$ .

**Tabelle 10.2** Vergleich der Gitterparameter (Å) und der interatomaren Abstände (Å) für die  $M1$ -  $M2$ - und  $M3$ -Lagen von  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$  [148] mit denen in  $\text{NaCd}_4(\text{PO}_4)_3$  [147],  $\text{NaCr}_4(\text{PO}_4)_3$  und  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  (vgl. Abschnitt 9.5).

	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$	$\text{NaCd}_4(\text{PO}_4)_3$	$\text{NaCr}_4(\text{PO}_4)_3$	$\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
$a$ (Å)	6,737(1)	6,670(2)	6,3008(8)	6,1745(1)
$b$ (Å)	15,508(2)	15,10(3)	14,425(2)	14,316(3)
$c$ (Å)	10,132(1)	10,04	10,280(2)	10,277(2)
$[M1O_n]$	$[\text{Ca}1\text{O}_8]$	$[\text{NaO}_8]$		$[\text{Cr}_{3,51}\text{Li}_{3,49}\text{O}_{5+2}]$
$7 \leq n \leq 8$	Ca1-O6 2,416(2)	Na-O3 2,329(7)		$M1\text{-O}4$ 2,080(1)
(Wyck.: $4c$ )	Ca1-O6 2,416(2)	Na-O3 2,329(7)		$M1\text{-O}4$ 2,080(1)
	Ca1-O6 2,417(2)	Na-O6 2,381(9)		$M1\text{-O}4$ 2,124(1)
	Ca1-O6 2,417(2)	Na-O3 2,413(7)		$M1\text{-O}4$ 2,124(1)
	Ca1-O7 2,570(2)	Na-O3 2,413(7)		$M1\text{-O}7$ 2,167(2)
	Ca1-O7 2,570(2)	Na-O1 2,809(8)		$M1\text{-O}1$ 3,003(2)
	Ca1-O2 2,654(3)	Na-O1 2,809(8)		$M1\text{-O}1$ 3,003(2)
	Ca1-O2 2,907(3)	Na-O6 3,030(9)		
$[M2O_m]$	$[\text{Ca}2\text{O}_7]$	$[\text{Cd}1\text{O}_7]$		$[\text{Cr}1\text{O}_{4+2}]$
$6 \leq m \leq 7$	Ca2-O3 2,284(2)	Cd1-O5 2,185(6)		Cr1-O5 1,980(2)
(Wyck.: $8d$ )	Ca2-O5 2,375(2)	Cd1-O7 2,307(6)		Cr1-O2 2,014(1)
	Ca2-O1 2,423(2)	Cd1-O4 2,321(6)		Cr1-O6 2,063(1)
	Ca2-O4 2,443(2)	Cd1-O2 2,410(5)		Cr1-O1 2,065(1)
	Ca2-O7 2,517(2)	Cd1-O1 2,425(5)		Cr1-O3 2,826(1)
	Ca2-O4 2,518(2)	Cd1-O4 2,462(6)		Cr1-O2 3,013(2)
	Ca2-O3 2,694(3)	Cd1-O5 2,878(9)		
$[M3O_7]$	$[\text{Ca}3\text{O}_7]$	$[\text{Cd}2\text{O}_7]$		$[\text{Cr}_{2,75}\text{Li}_{2,25}\text{O}_{3+4}]$
(Wyck.: $8d$ )	Ca3-O7 2,298(2)	Cd2-O1 2,230(5)		$M3\text{-O}3$ 1,999(1)
	Ca3-O5 2,317(2)	Cd2-O2 2,278(5)		$M3\text{-O}1$ 2,004(1)
	Ca3-O5 2,324(3)	Cd2-O3 2,290(5)		$M3\text{-O}3$ 2,160(1)
	Ca3-O6 2,408(2)	Cd2-O2 2,315(6)		$M3\text{-O}7$ 2,4464(9)
	Ca3-O2 2,485(2)	Cd2-O5 2,386(6)		$M3\text{-O}4$ 2,448(2)
	Ca3-O3 2,492(2)	Cd2-O6 2,421(5)		$M3\text{-O}2$ 2,457(2)
	Ca3-O4 2,624(2)	Cd2-O4 2,791(6)		$M3\text{-O}5$ 2,854(1)

## 11 Ein neues Chrom(II,III)-pyrophosphat

### 11.1 Einleitung

Das gemischtvalente Chrom(II,III)-pyrophosphat  $\text{Cr}^{\text{II}}_5\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  wurde bei einem Experiment zur Kristallisation von  $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  über chemischen Gasphasentransport als Nebenphase erhalten. Im Unterschied zu früheren Arbeiten [111, 167] konnte gezeigt werden, dass neben  $\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  ein weiteres Phosphat existiert, welches zu  $\text{Cr}^{\text{II}}_5\text{V}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  [167] (Raumgruppe  $C2$ ) isotyp ist. Die Struktur von  $\text{Cr}_5\text{V}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  leitet sich aus dem Thortveitit-Strukturtyp [172-174] ab und enthält Schichten, die aus kantenverknüpften  $[\text{MO}_n]$ -Polyedern ( $M: \text{Cr}^{2+}, \text{V}^{3+}$ ) aufgebaut sind [167]. In der Literatur werden weitere quaternäre Phosphate mit gleicher Summenformel genannt:  $\text{Mn}^{\text{II}}_5\text{V}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  [167],  $\text{Fe}^{\text{II}}_5\text{V}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  [167],  $\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  [168, 169],  $\text{Cd}^{\text{II}}_5\text{V}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  [170],  $\text{Cd}^{\text{II}}_3\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  [170] und  $\text{Cd}^{\text{II}}_5\text{Mo}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  [171]. Letztere Verbindung liegt in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ , alle anderen kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe  $C222_1$ . Bislang wurden in der Literatur die gemischtvalenten Chrom(II,III)-phosphate  $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Cr}^{\text{III}}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  [113] und  $\text{Cr}^{\text{II}}_3\text{Cr}^{\text{III}}_4(\text{PO}_4)_6$  [112] beschrieben. Beide Verbindungen kristallisieren in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . In der Struktur von  $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Cr}^{\text{III}}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  liegen zwei Arten von transkantenverknüpften Oktaeder-Tripeln  $[\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_{14}]$  und  $[\text{Cr}^{\text{III}}_3\text{O}_{14}]$  als charakteristisches Strukturmerkmal vor.  $\text{Cr}^{\text{II}}_3\text{Cr}^{\text{III}}_4(\text{PO}_4)_6$  enthält kantenverknüpfte Oktaeder-Dimere  $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{O}_{10}]$ .

### 11.2 Synthese

Die Experimente zur gezielten Darstellung von  $\text{Cr}^{\text{II}}_5\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  zeigten, dass zu dessen Bildung die experimentellen Bedingungen genau eingehalten werden müssen (vgl. Tabelle 10.1). Dabei wurde  $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  mit  $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  bzw.  $\text{CrPO}_4$  mit  $\text{P}_{\text{rot}}$  in isothermen Festkörperreaktionen ( $\vartheta \geq 1000$  °C) sowie bei Transportexperimenten mit den verschiedenen Transportgradienten und Temperaturen umgesetzt (vgl. Tabelle 11.1). Zusätzlich wurde ein Experiment mit „Impfkristallen“ von  $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  durchgeführt.  $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  scheint sich nur bei Transportexperimenten mit dem kleinen Temperaturgradienten und vergleichsweise hoher mittlerer Temperatur zu bilden. Die hellolivgrünen Kristalle von  $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  wurden im Transportexperiment (Einwaage:  $\text{CrPO}_4$  und  $\text{P}_{\text{rot}}$ ) und 150 mg Iod als Transportmittel im Temperaturgradienten  $1095 \rightarrow 1065$  °C gemäß Gleichung 11.1 erhalten (Exp. 10.06, vgl. Abbildung 11.1). Der Transport war nicht vollständig. Nach Beendigung des Experiments

wurden auf der Quellenseite  $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  und  $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  als Bodenkörper identifiziert (vgl. Tabelle 11.1).



**Tabelle 11.1** Übersicht der Experimente zur Darstellung von  $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  ( $\vartheta$  Temperatur,  $t$  Dauer, QBK Quellenbodenkörper und SBK Senkenbodenkörper nach Beendigung eines Transportexperiments).

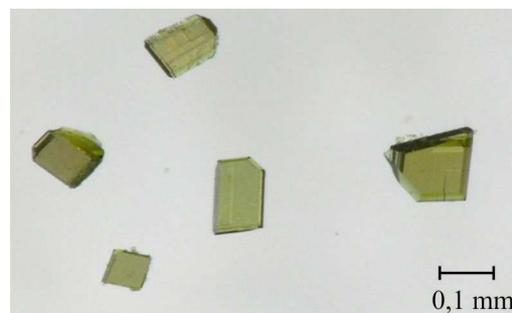
Exp.	Einwaage mg (mmol)	$\vartheta, t$ (°C, d)	Ergebnis nach <i>IP</i> -Guinieraufnahmen
11.01	$\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ <sup>a)</sup>	86,1 (0,12) 163,9 (0,59)	1000, 7 $\text{Cr}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4, \text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$
11.02	$\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ <sup>a, d)</sup>	86,3 (0,12) 164,0 (0,59)	1060, 7 $\text{Cr}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4, \text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$
11.03	$\text{CrPO}_4$ $\text{P}_{\text{rot}}$ <sup>a, b)</sup>	242,7 (1,65) 7,3 (0,24)	1000, 7 $\text{Cr}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4, \text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7,$ $\text{Cr}_7(\text{PO}_4)_6$
11.04	$\text{CrPO}_4$ $\text{P}_{\text{rot}}$ <sup>b, c)</sup>	485,3 (3,30) 17,4 (0,56)	1050 → 950, 7 QBK: $\text{Cr}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4,$ $\text{Cr}_7(\text{PO}_4)_6, \text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ SBK: -
11.05	$\text{CrPO}_4$ $\text{P}_{\text{rot}}$ <sup>b, c)</sup>	485,4 (3,30) 15,6 (0,50)	1095 → 895, 7 QBK: $\text{Cr}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4,$ $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ SBK: -
11.06	$\text{CrPO}_4$ $\text{P}_{\text{rot}}$ <sup>b, c)</sup>	485,4 (3,30) 15,4 (0,50)	1095 → 1065, 7 QBK: $\text{Cr}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4, \text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ SBK: $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$

<sup>a)</sup> Zusatz von 10 - 15 mg Iod als Mineralisator.

<sup>b)</sup> Überschuss (ca. 5%).

<sup>c)</sup> Zusatz von 100 - 150 mg Iod als Transportmittel.

<sup>d)</sup> Zusatz von „Impfkristallen“ von  $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ .



**Abbildung 11.1** Mikrophotographie von  $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ . Kristalle aus Experiment 10.06 (Tabelle 11.1).

### 11.3 Einkristallstrukturanalyse

Für die Datensammlung an einem  $\kappa$ -CCD der Firma Enraf-Nonius wurde unter einem Polarisationsmikroskop ein geeigneter Kristall von  $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  ausgesucht. Die Datensammlung erfolgte im Winkelbereich  $1,65^\circ \leq \theta \leq 34,99^\circ$  (9208 Reflexe, davon 3395 symmetrieunabhängige). Die Strukturlösung erfolgte in der monoklinen Raumgruppe  $C2$  und mit dem Programm SHELXS-97 [51] im Programmpaket WinGX [54]. Über *Direkte Methoden* konnten so die Positionen für die Chrom- und Phosphoratome bestimmt werden. Die Sauerstoffatome wurden aus sukzessiven Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert. Anschließend wurde die Struktur unter Berücksichtigung anisotroper Auslenkungsparameter mit SHELXL-97 [52] verfeinert. Die Absorptionskorrektur wurde nach der Datenreduktion analytisch [149] vorgenommen. Für das Strukturmodell wurde  $R_1 = 0,095$  bei einer maximalen Restelektronendichte von  $7,67 \text{ (e}^- \cdot \text{\AA}^{-3})$  in der Nähe der Lage O13 erreicht. Auch Verfeinerungen unter Berücksichtigung möglicher Verzwilligungen führten zu keinem besseren Resultat. Die hohe Restelektronendichte in der Nähe von O13 konnte so nur geringfügig auf  $7,32 \text{ (e}^- \cdot \text{\AA}^{-3})$  gesenkt und der  $R_1$ -Wert kaum verbessert werden. Die physikalisch sinnlosen Auslenkungsparameter bei drei Sauerstofflagen (O1, O6 und O9) blieben ebenfalls unverändert. Der Einbau von Fremdatomen (besonders Ca und Si) wurde anhand von EDX-Analyse ausgeschlossen.

Weitere Angaben zu den kristallographischen Daten, den Messungen und den Strukturverfeinerungen sind in Tabelle 11.2 zusammengestellt. Die Lageparameter und isotrope Auslenkungsparameter für  $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  sind in Tabelle 11.3 angegeben. Eine Auflistung ausgewählter interatomarer Abstände ist in Tabelle 11.4 zu finden. Die anisotropen Auslenkungsparameter (außer für die Lagen O1, O6 und O9) sind in Tabelle 17.4 angegeben (Anhang A).

**Tabelle 11.2** Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von  $\text{Cr}^{\text{II}}_5\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ .

<b>I. Kristallographische Daten</b>		
Formel	$\text{Cr}^{\text{II}}_5\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4$	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2 (Nr.5)	
Gitterparameter (Å)	aus <i>IP</i> -GA <sup>e)</sup>	aus EK <sup>f)</sup>
<i>a</i> (Å)	9,648(2)	9,652(2)°
<i>b</i> (Å)	8,318(2)	8,315(2)°
<i>c</i> (Å)	12,917(2)	12,912(2)°
$\beta$ (°)	107,42(2)°	107,42(2)°
Zahl der Formeleinheiten, <i>Z</i>	2	
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	4,238	
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	989,1(3)	
$\rho_{\text{rö}}$ (g·cm <sup>-3</sup> )	3,518	
Farbe	hellolivgrün	
Kristallform	Plättchen	
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0,08 · 0,06 · 0,02	
Formelmass (g·mol <sup>-1</sup> )	1059,75	
<b>II. Datensammlung</b>		
F(000)	1016	
Temperatur (K)	293(2)	
Wellenlänge (Mo-K $\alpha$ ) (Å)	0,71073	
Winkelbereich (°)	1,65 ≤ $\theta$ ≤ 34,99	
Absorptionskorrektur	analytisch [149] in WinGX	
Gemessene Reflexe	9208	
Unabhängige Reflexe	3395	
Messbereich	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	
<b>III. Verfeinerung</b>		
Benutzte Programme	SHELXL-97 [52], WinGX	
Parameter	198	
Gütefaktoren $R_1$ <sup>a)</sup> , $wR_2$ <sup>b)</sup>	0,093; 0,311	
Goodness of fit <sup>c)</sup>	1,172	
Wichtungsschema <sup>d)</sup> A; B	0,1930; 33,5563	
Restelektronendichte (e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup> )	7,32 (O13); -3,63(O2)	
$\Delta_{\text{max.}}$ ; $\Delta_{\text{min.}}$		

<sup>a)</sup>-<sup>d)</sup> Definitionen siehe Abschnitt 4.2.3.

<sup>e)</sup> Daten aus der *IP*-Guinieraufnahme.

<sup>f)</sup> Daten aus der Einkristallstrukturanalyse.

**Tabelle 11.3** Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für  $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ .

Atom	Lage	x	y	z	s.o.f.	$U_{\text{eq}}^{\text{a)}$
Cr1	2a	$\frac{1}{2}$	0,2321(4)	1	1	0,0094(5)
Cr2	2b	0	0,1434(4)	$\frac{1}{2}$	1	0,0136(6)
Cr3	4c	0,7396(2)	0,1564(2)	0,7366(2)	1	0,0063(4)
Cr4	2b	0	0,5236(5)	$\frac{1}{2}$	1	0,0205(7)
Cr5	4c	0,2562(2)	0,0362(3)	0,7769(2)	1	0,0094(4)
P1	4c	0,2939(3)	0,3206(4)	0,4963(2)	1	0,0077(6)
P2	4c	0,4475(3)	0,3341(4)	0,7320(3)	1	0,0076(5)
P3	4c	0,2414(3)	0,4958(4)	0,9609(2)	1	0,0089(6)
P4	4c	0,0487(3)	0,3495(4)	0,7595(2)	1	0,0057(5)
O1	4c	0,6152(9)	0,345(1)	0,7454(7)	1	0,007(1)
O2	4c	0,134(1)	0,365(1)	0,8847(8)	1	0,017(2)
O3	4c	0,3829(1)	0,494(1)	0,7296(1)	1	0,017(2)
O4	4c	0,3686(1)	0,402(1)	1,0254(8)	1	0,0131(2)
O5	4c	0,3387(9)	0,060(1)	0,9662(8)	1	0,014(2)
O6	4c	0,131(1)	0,327(1)	0,4971(7)	1	0,0087(1)
O7	4c	0,159(1)	-0,017(1)	0,5318(1)	1	0,018(2)
O8	4c	0,322(1)	0,184(1)	0,4252(7)	1	0,013(2)
O9	4c	0,1209(9)	0,341(1)	0,2475(7)	1	0,007(1)
O10	4c	0,0761(9)	0,501(1)	0,7019(7)	1	0,009(1)
O11	4c	0,274(1)	0,622(1)	0,8874(7)	1	0,013(2)
O12	4c	0,414(1)	0,210(1)	0,8049(9)	1	0,017(2)
O13	4c	0,099(1)	0,201(1)	0,7162(8)	1	0,014(2)
O14	4c	0,383(1)	0,255(1)	0,6116(8)	1	0,018(2)

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

**Tabelle 11.4** Interatomare Abstände in Cr<sub>7</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>4</sub> (Å).

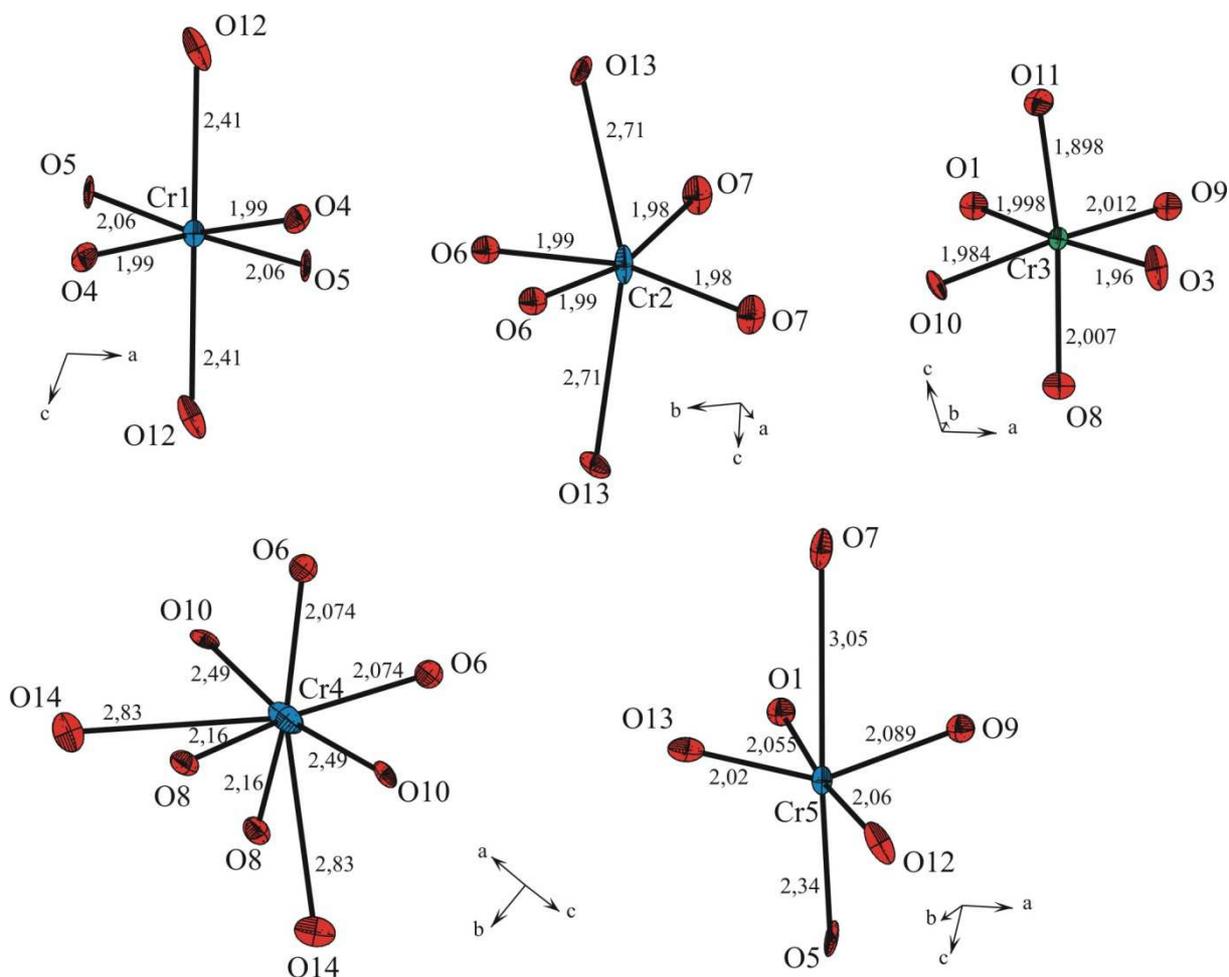
<b>[Cr<sup>II</sup>1O<sub>4+2</sub>]</b>		<b>[Cr<sup>II</sup>2O<sub>4+2</sub>]</b>		<b>[Cr<sup>III</sup>3O<sub>6</sub>]</b>	
Cr1-O4	1,99(1)	Cr2-O7	1,98(1)	Cr3-O11	1,898(9)
Cr1-O4	1,99(1)	Cr2-O7	1,98(1)	Cr3-O3	1,96(1)
Cr1-O5	2,06(1)	Cr2-O6	1,99(1)	Cr3-O10	1,984(9)
Cr1-O5	2,06(1)	Cr2-O6	1,99(1)	Cr3-O1	1,998(9)
Cr1-O12	2,41(1)	Cr2-O13	2,71(1)	Cr3-O8	2,007(9)
Cr1-O12	2,41(1)	Cr2-O13	2,71(1)	Cr3-O9	2,012(9)
<b>[Cr<sup>II</sup>4O<sub>4+4</sub>]<sup>a)</sup></b>		<b>[Cr<sup>II</sup>5O<sub>4+1+1</sub>]<sup>a)</sup></b>		<b>[P1O<sub>4</sub>]</b>	
Cr4-O6	2,074(9)	Cr5-O13	2,02(1)	P1-O7	1,50(1)
Cr4-O6	2,074(9)	Cr5-O1	2,055(9)	P1-O8	1,54(1)
Cr4-O8	2,16(1)	Cr5-O12	2,06(1)	P1-O6	1,57(1)
Cr4-O8	2,16(1)	Cr5-O9	2,089(9)	P1-O14	1,58(1)
Cr4-O10	2,49(1)	Cr5-O5	2,34(1)		
Cr4-O10	2,49(1)	Cr5-O7	3,05(1)		
Cr4-O14	2,83(1)				
Cr4-O14	2,83(1)				
<b>[P2O<sub>4</sub>]</b>		<b>[P3O<sub>4</sub>]</b>		<b>[P4O<sub>4</sub>]</b>	
P2-O3	1,46(1)	P3-O4	1,48(1)	P4-O13	1,50(1)
P2-O12	1,49(1)	P3-O5	1,49(1)	P4-O10	1,53(1)
P2-O1	1,577(9)	P3-O11	1,51(1)	P4-O2	1,59(1)
P2-O14	1,63(1)	P3-O2	1,62(1)	P4-O9	1,613(9)
$\angle(\mathbf{P3},\mathbf{O2},\mathbf{P4})$	136,0(8) <sup>°</sup>	$\angle(\mathbf{P1},\mathbf{O14},\mathbf{P2})$	134,7(8) <sup>°</sup>		

<sup>a)</sup> Für die Beschreibung der Koordinationssphäre wurden alle Anionen berücksichtigt, die näher am Kation liegen als das nächste Kation.

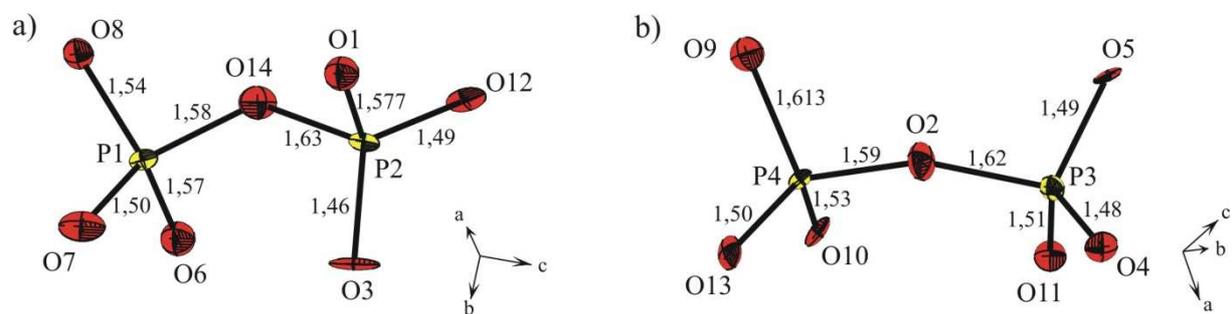
## 11.4 Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur

Das Pyrophosphat  $\text{Cr}^{\text{II}}_5\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2$  und ist isotyp zu  $\text{Cr}_5\text{V}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  [167]. Die Kristallstruktur enthält fünf unterschiedliche, kristallographisch unabhängige Chrom-Lagen, von denen vier ( $M1$ ,  $M2$ ,  $M4$ ,  $M5$ ) mit  $\text{Cr}^{2+}$ -Ionen besetzt sind. Die Koordinationspolyeder dieser Lagen sind durch den auf der  $d^4$ -Elektronenkonfiguration beruhenden Jahn-Teller-Effekt geprägt und sind entsprechend stark verzerrt. Die Lagen  $M1$  und  $M2$  zeigen eine für  $\text{Cr}^{2+}$ -Ionen typische 4+2-Koordination [111]. In der ersten Koordinationssphäre liegen vier Sauerstoffatome mit Abständen im Bereich  $1,99(1) \text{ \AA} \leq d(\text{Cr1-O}) \leq 2,065(1) \text{ \AA}$  und  $1,98(1) \text{ \AA} \leq d(\text{Cr2-O}) \leq 1,99(1) \text{ \AA}$  in nahezu quadratisch-planarer Koordination. Die zwei weiter entfernten, axialen Sauerstoffatome weisen Abstände  $d(\text{Cr-O}) = 2,41(1) \text{ \AA}$  in  $[\text{Cr1O}_{4+2}]$ ,  $d(\text{Cr-O}) = 2,71(1) \text{ \AA}$  in  $[\text{Cr2O}_{4+2}]$  auf (vgl. Abbildung 11.2). Um die Lage  $M4$  sind acht Sauerstoffatome in einer 4+4-Koordination angeordnet. Die vier näher liegenden Sauerstoff-Liganden haben Abstände im Bereich  $2,074(9) \text{ \AA} \leq d(\text{Cr4-O}) \leq 2,16(1) \text{ \AA}$ , die vier weiter entfernten im Bereich  $2,49(1) \text{ \AA} \leq d(\text{Cr4-O}) \leq 2,83(1) \text{ \AA}$ . Die Lage  $M5$  weist eine sechsfache  $[4+1+1]$ -Koordination mit Abständen  $d(\text{Cr5-O}) = 2,02 \text{ \AA}$  bis  $d(\text{Cr5-O}) = 3,05(1) \text{ \AA}$  auf. Auf der Lage  $M3$  sind  $\text{Cr}^{3+}$ -Kationen lokalisiert, welche nahezu regulär oktaedrisch koordiniert sind ( $\bar{d}(\text{Cr3-O}) = 1,98 \text{ \AA}$ , vgl. Abbildung 11.2).

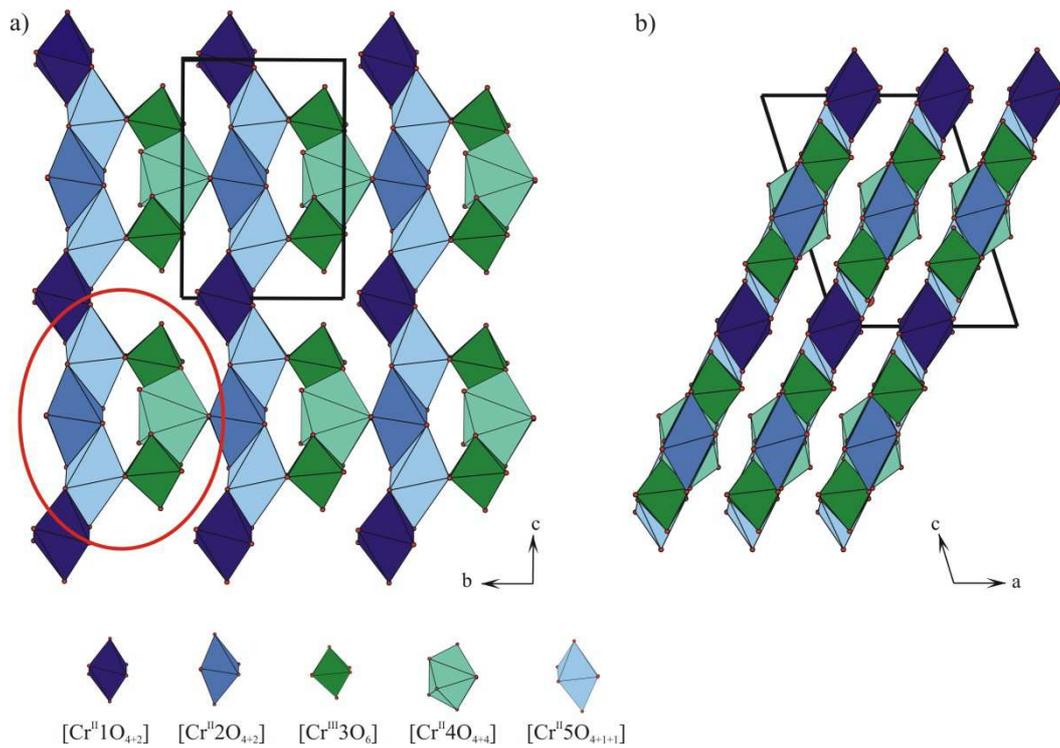
Bei dem gemischtvalenten Chrom(II,III)-pyrophosphat handelt es sich um eine Schichtstruktur aus kantenverknüpften Polyedern  $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_n]$  ( $6 \leq n \leq 8$ ) und  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$ , die durch  $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Gruppen zum dreidimensionalen Netzwerk verbunden sind (vgl. Abbildung 11.5). Die Chrom-Polyeder  $[\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{O}_{4+2}]$ ,  $[\text{Cr}^{\text{III}}_3\text{O}_6]$ ,  $[\text{Cr}^{\text{II}}_4\text{O}_{4+4}]$  und  $[\text{Cr}^{\text{II}}_5\text{O}_{4+1+1}]$  bilden eine sechsgliedrige Struktureinheit, die mit den Oktaedern  $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_{4+2}]$  über eine gemeinsame Kante parallel zur Flächendiagonale  $[101]$  verknüpft ist (vgl. Abbildung 11.4a und b). In der Struktur liegen zwei kristallographisch und geometrisch unterschiedliche  $\text{P}_2\text{O}_7$ -Einheiten vor. Während die  $[\text{P1P2O}_7]$ -Einheit gestaffelt ist, liegt die  $[\text{P3P4O}_7]$ -Einheit in der ekliptischen Konformation vor (vgl. Abbildung 11.3). Die Brückenwinkel  $\angle(\text{P3,O2,P4})$  und  $\angle(\text{P1,O14,P2})$  liegen bei  $136,0(8)^\circ$  und  $134,7(8)^\circ$  (vgl. Tabelle 11.4).



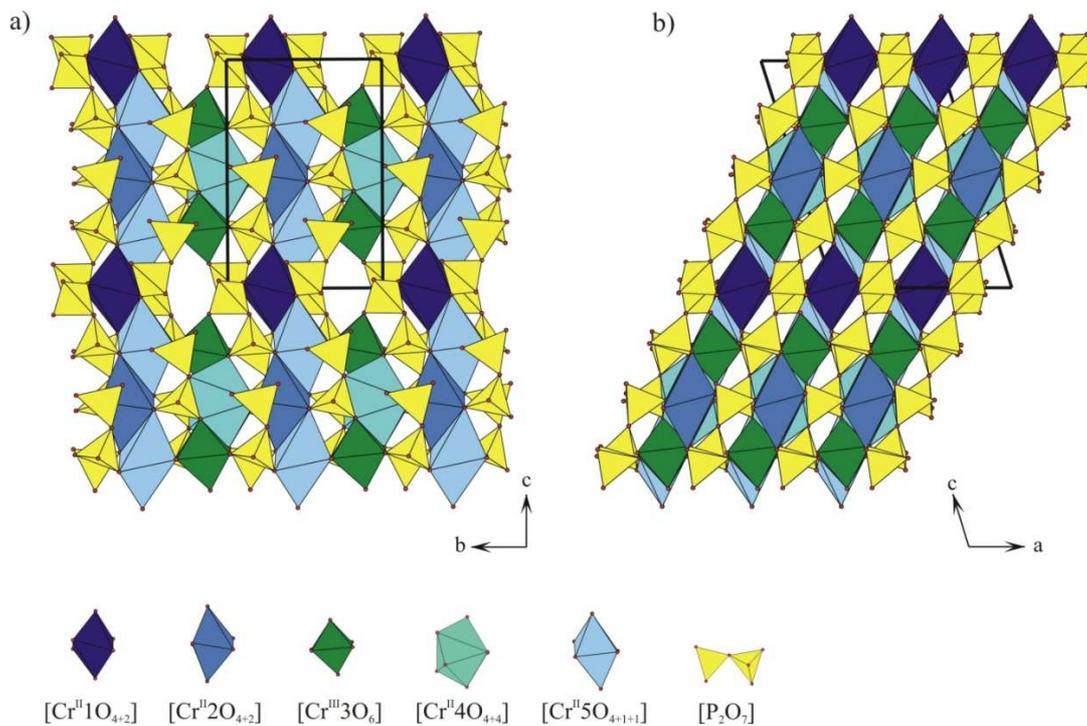
**Abbildung 11.2**  $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ . ORTEP-Darstellung der Koordinationspolyeder  $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_{4+2}]$ ,  $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_{4+2}]$ ,  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$ ,  $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_{4+4}]$  und  $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_{4+1+1}]$ . Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Die nur isotrop verfeinerten Sauerstoffatome O1, O6 und O9 sind als Kugeln dargestellt.



**Abbildung 11.3**  $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ . ORTEP-Darstellung der Diphosphat-Gruppen  $[\text{P1P2O}_7]$  (a) und  $[\text{P3P4O}_7]$  (b). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50%.

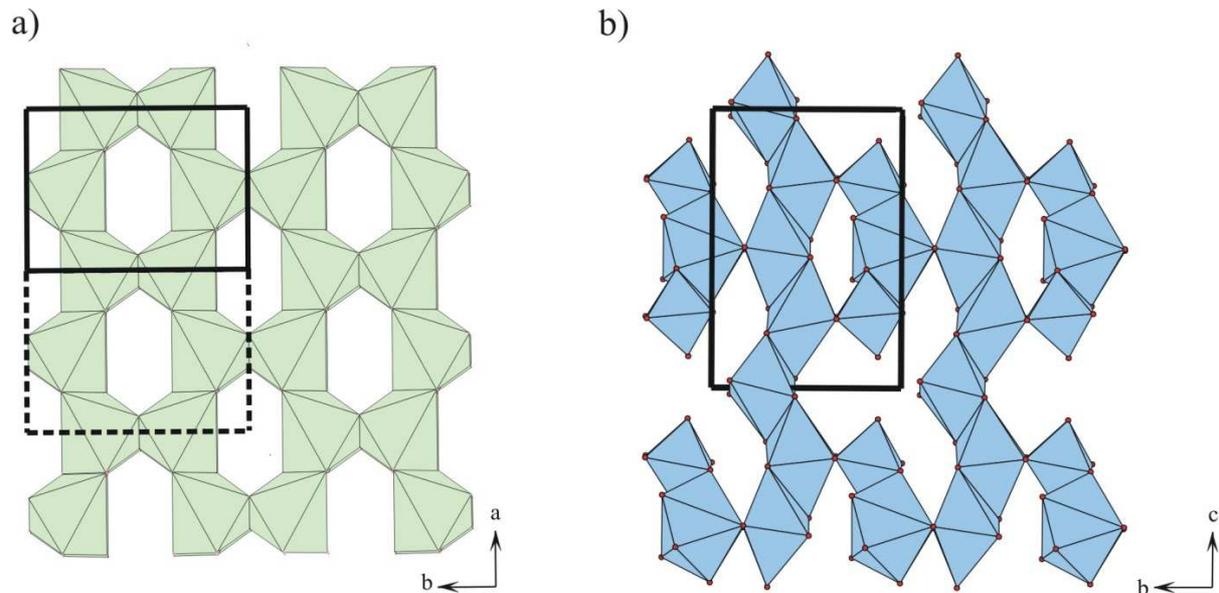


**Abbildung 11.4**  $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ . Projektion entlang der  $a$ -Achse (a) und der  $b$ -Achse (b). Sechsgliedrige Einheit aus den Polyedern  $[\text{Cr}^{\text{II}}2\text{O}_{4+2}]$ ,  $[\text{Cr}^{\text{III}}3\text{O}_6]$ ,  $[\text{Cr}^{\text{II}}4\text{O}_{4+4}]$  und  $[\text{Cr}^{\text{II}}5\text{O}_{4+1+1}]$  (rote Ellipse).



**Abbildung 11.5**  $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ . Darstellung der Kristallstruktur. Projektion entlang  $a$ -Achse (a) und entlang  $b$ -Achse (b).

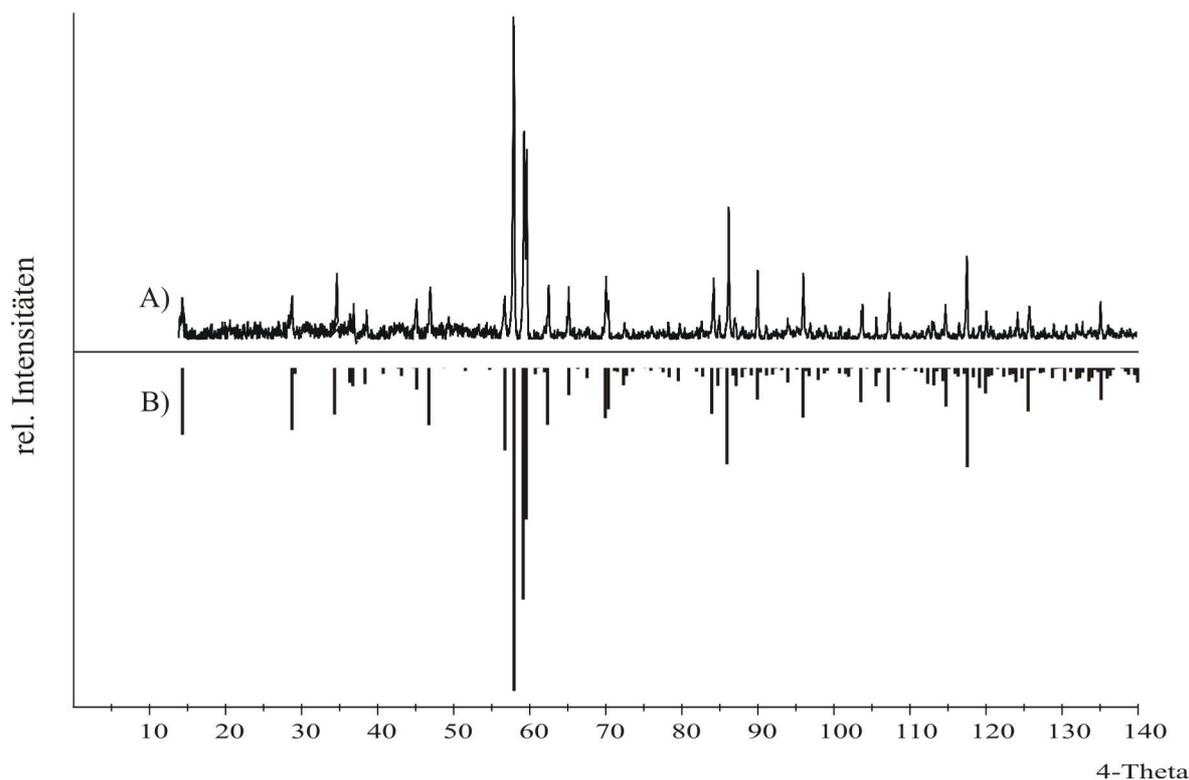
Die Strukturen von  $\text{Cr}^{\text{II}}_5\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  und  $\text{Cr}^{\text{II}}_5\text{V}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  leiten sich vom Thortveitit-Strukturtyp  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  [172, 173, 174] ab. Dabei wird jedes achte Scandiumatom durch eine Leerstelle ausgetauscht. Die restlichen sieben Scandiumlagen werden durch fünf zweiwertige Chrom und zwei dreiwertige Chrom- bzw. Vanadium-Ionen ersetzt. Die  $\text{Si}_2\text{O}_7$ -Gruppen werden durch  $\text{P}_2\text{O}_7$ -Gruppen substituiert. Abbildung 11.6 zeigt das Verknüpfungsmuster der Koordinationspolyeder für beide Strukturen.



**Abbildung 11.6** Vergleich der Koordinationspolyeder  $[\text{MO}_n]$  in  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  [173] (a) und  $\text{Cr}^{\text{II}}_5\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  (b).

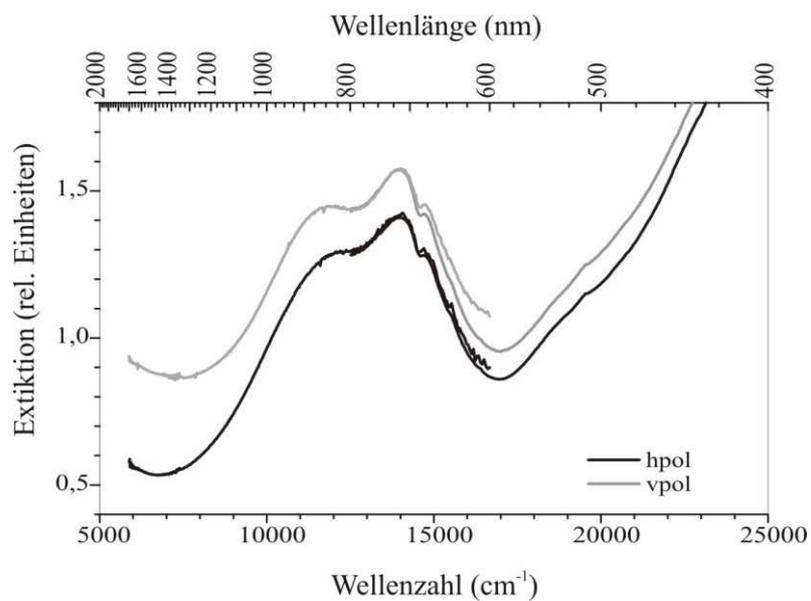
### 11.5 Charakterisierung von $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$

Die Gitterparameter wurden aus einem Pulverdiffraktogramm von  $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  bestimmt (vgl. Abbildung 11.7). Mithilfe von  $\alpha\text{-SiO}_2$  wurden die Reflexpositionen des Pyrophosphats korrigiert und verfeinert (Programme *SOS1* und *SOS2* [47]). Hierbei wurden 30 Reflexe im Bereich  $14,326^\circ \leq 4\theta \leq 120,019^\circ$  indiziert und die Werte  $a = 9,648(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,318(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,917(2) \text{ \AA}$  und  $\beta = 107,42(2)^\circ$  bestimmt. Mit den verfeinerten Gitterkonstanten wurde ein Strichdiagramm mit dem Programm *LAZY PULVERIX* [45] erstellt (vgl. Abbildung 11.7). In Tabelle 18.4 (Anhang B) finden sich die Ergebnisse dieser Indizierung.



**Abbildung 11.7** *IP*-Guinieraufnahme (A) der Kristalle von  $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  aus Experiment 11.06 (Tabelle 11.1) und Simulation (B) anhand von Daten aus der Einkristallstrukturanalyse.

Für die spektroskopischen Untersuchungen wurden die hellolivgrünen Kristalle von  $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  in beiden Polarisationsrichtungen gemessen. Die Absorptionsspektren zeigen eine breite Bande mit einem Schwerpunkt bei etwa  $13500\text{ cm}^{-1}$ . Zusätzlich werden drei intensitätsschwächere und schmalere Banden bei etwa  $14500\text{ cm}^{-1}$ ,  $15500\text{ cm}^{-1}$  (Schulter) und  $19500\text{ cm}^{-1}$  beobachtet (vgl. Abbildung 11.8). Diese wurden als spin-verbotene Übergänge identifiziert. Die Chromophore des zweiwertigen Chroms  $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_{4+2}]$ ,  $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_{4+2}]$ ,  $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_{4+4}]$  und  $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_{4+1+1}]$  sind durch Jahn-Teller-Verzerrung nicht mehr regulär oktaedrisch. Mit der Symmetrierniedrigung von  $O_h$  nach  $D_{4h}$  sind daher drei spinerlaubte d-d-Elektronenübergänge möglich  ${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{A}_{1g}$ ,  ${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{B}_{2g}$  und  ${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{E}_g$  (vgl. Abschnitt 9.7.1). Im Chromophor  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$  liegt  $\text{Cr}^{3+}$ -Ion in einer regulär oktaedrischen Umgebung vor. Die möglichen d-d-Übergänge sind  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$  (F),  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$  (F) und  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$  (P) (vgl. Abschnitt 9.7.1). Die Absorptionsbanden für die ersten beiden Übergänge  $\tilde{\nu}_1$  und  $\tilde{\nu}_2$  liegen bei ca.  $15000\text{ cm}^{-1}$  und  $21000\text{ cm}^{-1}$ . Zusätzlich wird bei ca.  $15500\text{ cm}^{-1}$  eine schmale Bande beobachtet, die dem spin-verbotenen Übergang entspricht. Durch Überlagerung der Chromophore des drei- und zweiwertigen Chroms ist die Interpretation des Absorptionsspektrums erschwert.



**Abbildung 11.8** UV/vis-Einkristallspektren von  $\text{Cr}^{\text{II}}_5\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ .

## 12 Das System Li / Mn / P / O

### 12.1 Einleitung

Zur Aufklärung der Phasenverhältnisse und zur Darstellung bislang unbekannter wasserfreier Phosphate im System Li / Mn / P / O wurden die quasi-ternären Schnitte  $\text{LiO}_{0,5} / \text{MnO} / \text{PO}_{2,5}$  und  $\text{LiO}_{0,5} / \text{MnO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$  systematisch untersucht. Hierbei sollte auch die Existenz einiger polynärer Phosphate geklärt werden, welche bestimmte chemische und kristallchemische Anforderungen für den Einsatz als Kathodenmaterialien erfüllen. Dazu gehören ein Oxidphosphat „ $\text{Li}_3\text{Mn}_2\text{O}_2\text{PO}_4$ “ und ein lithiumreiches Phosphat „ $\text{Li}_4\text{Mn}(\text{PO}_4)_2$ “. Viele bekannte Phosphate aus der LISION-Strukturfamilie (z. B.:  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  [12, 29] und  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  [10, 175, 176]) wurden bereits hinsichtlich ihrer Eignung als Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien geprüft. In Anlehnung hierzu stellte sich die Frage nach der Existenz des analogen Mangan(III)-phosphats „ $\text{Li}_3\text{Mn}_2(\text{PO}_4)_3$ “.

Die Literaturrecherche zu Beginn der Untersuchungen zeigte, dass eine ganze Reihe an Phosphaten mit zweiwertigem Mangan bereits charakterisiert wurde. Zu den bekannten wasserfreien Mangan(II)-phosphaten gehören  $\beta$ - und  $\gamma$ - $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$  [177, 178, 179],  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [180],  $\text{MnP}_4\text{O}_{11}$  [181, 182, 183] und  $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  [184, 185]. Das Mangan(II)-ultraphosphat weist drei Modifikationen auf, deren Kristallstrukturen anhand von Einkristalldaten verfeinert wurden. Vom Cyclo-tetrametaphosphat  $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  sind zwei Modifikationen bekannt, wobei eine aus den Einkristalldaten und die andere aus den Pulverdaten bestimmt wurden. Im quasi-ternären System  $\text{LiO}_{0,5} / \text{MnO} / \text{PO}_{2,5}$  sind in der Literatur  $\text{LiMnPO}_4$  [186],  $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$  [187],  $\text{LiMn}(\text{PO}_3)_3$  [188] und  $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$  [189] bekannt.  $\text{LiMnPO}_4$  kristallisiert im Olivin-Strukturtyp [190] wie eine Reihe weiterer Phosphate der allgemeinen Formel  $\text{LiMPO}_4$  ( $M$ : Fe, Co, Ni) [191, 192, 193, 194].  $\text{LiFePO}_4$  wird bereits kommerziell als Kathodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterie eingesetzt. Phosphate können aufgrund der stabilen Netzwerkstruktur mit nicht redox-aktiven  $[\text{PO}_4]$ -Einheiten eine sicherheitstechnisch bessere Alternative zu den bislang verwendeten Schichtoxiden wie z. B.  $\text{LiCoO}_2$  sein. In Oxid-Materialien kann in Folge einer Nebenreaktion beim Überladen Sauerstoff freigesetzt werden [195].  $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$  bildet ein dreidimensionales Netzwerk  $\infty^3[\text{MnP}_2\text{O}_7]^{2-}$  mit Kanälen, in welchen Lithiumionen enthalten sind.  $\text{LiMn}(\text{PO}_3)_3$  ist isotyp zu  $\text{LiCu}(\text{PO}_3)_3$  [196] und aus Metaphosphat-Ketten mit einer Translationsperiode aus sechs  $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern und  $[\text{MnO}_6]$ -Oktaedern aufgebaut. Die Zwischenräume des Netzwerks sind durch Lithiumionen besetzt. Lithiummangan(II)-tetra-catenametaphosphat  $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$  kristallisiert in orthorhombischem Kristallsystem und ist isotyp zu  $\text{Li}_2\text{Cd}(\text{PO}_3)_4$  [197]. Von den Lithium-mangan(II)-oxiden sind zwei Vertreter

$\text{Li}_2\text{MnO}_2$  [198] und  $\text{Li}_6\text{MnO}_4$  [199] bekannt, wobei vom Letzteren keine Kristallstrukturanalyse vorliegt. Darüberhinaus ist eine Vielzahl an Hydrogenphosphaten und Phosphat-Hydraten mit zweiwertigem Mangan bekannt. Einige Vertreter dieser Substanzklasse sind  $\text{Mn}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$  [200],  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  [201],  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  [202] und  $\text{Li}_2\text{Mn}_2(\text{P}_6\text{O}_{18}) \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  [203].

In der Literatur sind nur zwei wasserfreie Phosphate mit dreiwertigem Mangan bekannt,  $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$  [204] und  $\text{LiMnP}_2\text{O}_7$  [87]. Letzteres ist isotyp zu Pyrophosphaten mit der Zusammensetzung  $\text{LiMP}_2\text{O}_7$  ( $M$ : Cr, Fe, V, Mo, Sc, In) [83, 88-92]. Diese bilden ein dreidimensionales Netzwerk aus den Pyrophosphat-Gruppen und  $[\text{MO}_6]$ -Oktaedern, welches mit Lithiumionen gefüllte Kanäle enthält. Darüber hinaus sind einige Mangan(III)-hydrogenphosphate und Hydrate bekannt ( $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [205],  $\text{MnHP}_2\text{O}_7$  [206],  $\alpha$ - $\text{MnHP}_2\text{O}_7$  [87],  $\text{H}_2(\text{MnP}_3\text{O}_{10}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  [207],  $\text{LiMnPO}_4\text{OH}$  [208] und  $\text{LiMn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$  [209]). Die beiden letzten Verbindungen wurden wegen ihrer Ionenleitfähigkeit untersucht [210, 209]. Weiterhin wird über  $\text{LiMnO}_2$  [211] und  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  [212] berichtet. Die thermische Stabilität der Mangan(III)-phosphate wird in der Literatur als gering beschrieben [111]. So findet eine Zersetzung von  $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$  bei Temperaturen oberhalb  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  in  $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}(\text{s})$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{g})$  und  $\text{O}_2(\text{g})$  statt. Die Entwässerung von  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  erfolgt unter der Sauerstoffabspaltung und Bildung von  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

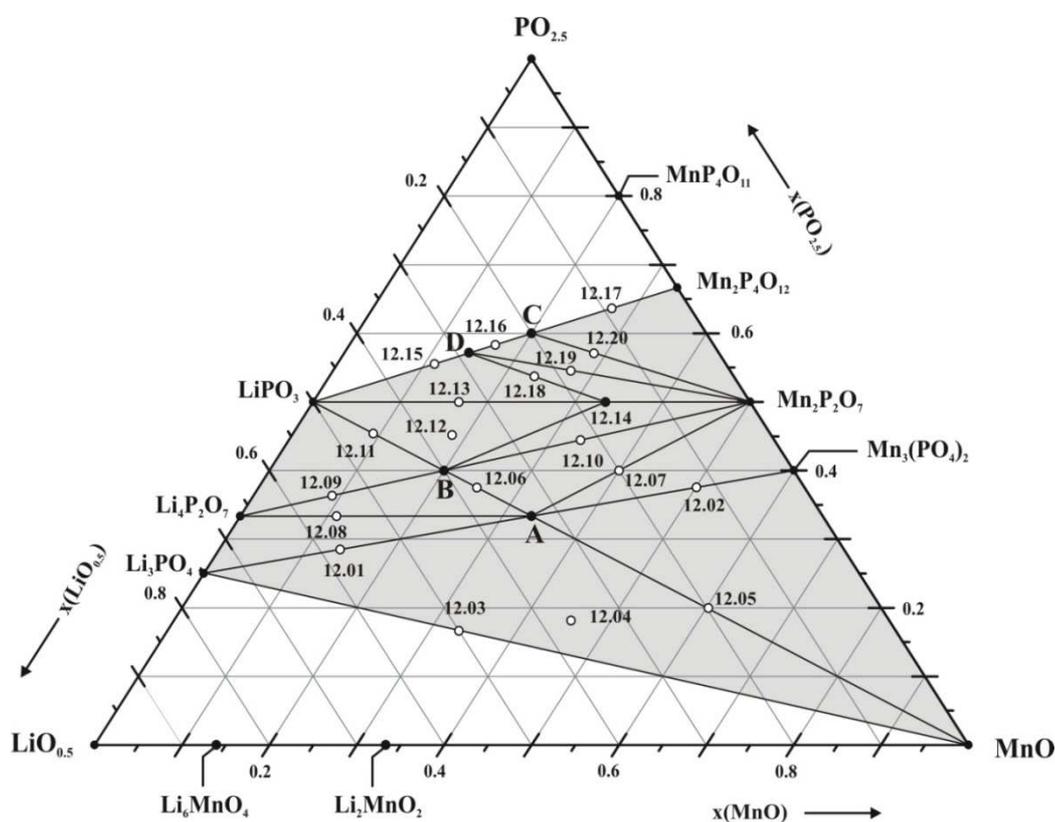
Im Folgenden werden die Untersuchungen in den Dreistoffsystemen  $\text{LiO}_{0,5} / \text{MnO} / \text{PO}_{2,5}$  und  $\text{LiO}_{0,5} / \text{MnO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$  beschrieben und deren Ergebnisse diskutiert.

## 12.2 Gleichgewichtsexperimente im System $\text{LiO}_{0,5} / \text{MnO} / \text{PO}_{2,5}$

Mit der Darstellung der literaturbekannten Lithium-mangan(II)-phosphate  $\text{LiMnPO}_4$  [186],  $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$  [187],  $\text{LiMn}(\text{PO}_3)_3$  [188] und  $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$  [189] wurden die Reaktionsbedingungen für die nachfolgenden Gleichgewichtsuntersuchungen im System  $\text{LiO}_{0,5} / \text{MnO} / \text{PO}_{2,5}$  eingestellt und optimiert (vgl. Tabelle 12.1). Alle Experimente erfolgten über Festkörperreaktionen im Argonstrom. Dessen Sauerstoffgehalt lag bei  $p(\text{O}_2) \approx 30 \text{ ppm}$ . Dabei wurden die Edukte Lithiumcarbonat, Mangan(II)-oxalat-dihydrat und Di-Ammoniumhydrogenphosphat fein gemörsert und zu einem großen Pressling (ca. 500 mg) gepresst (vgl. Abschnitt 3.4). Der Pressling wurde für sieben Tage bei  $\vartheta = 600 \text{ }^\circ\text{C}$  in einem Kieselglasschiffchen unter konstantem Argonstrom ( $1 \text{ mL} \cdot \text{sec}^{-1}$ ) getempert. Die entstandenen gasförmigen Produkte ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$ ) wurden mit Argon aus dem

Reaktionsraum entfernt. Experimente an Luft führten zur Oxidation des Mangans, was an der Farbveränderung des Bodenkörpers von hellrosa nach blauviolett zu erkennen war. Bei Versuchen mit sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken (Eisenwolle als Reduktionsmittel) kam es zur Reduktion von  $\text{Mn}^{2+}$  zu  $\text{Mn}^0$ . Die Identifizierung und Überprüfung der Reinheit der erhaltenen Phosphate erfolgte mittels *IP*-Guinieraufnahmen (vgl. Abschnitt 4.1).

Eine Übersicht repräsentativer Versuche zur Darstellung von Lithium-mangan(II)-phosphaten und zur Aufklärung der Gleichgewichtsverhältnisse im System  $\text{LiO}_{0,5} / \text{MnO} / \text{PO}_{2,5}$  gibt Tabelle 12.1, eine graphische Zusammenfassung der Ergebnisse Abbildung 12.1.



**Abbildung 12.1** Gleichgewichtsverhältnisse im System  $\text{LiO}_{0,5} / \text{MnO} / \text{PO}_{2,5}$  bei  $\vartheta = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die grau unterlegte Fläche entspricht dem untersuchten Bereich. Durchgezogene schwarze Linien stellen die Gleichgewichtsbeziehungen dar. Punkte entsprechen den existierenden Phasen. Einwaagepunkte sind durch Kreise dargestellt. A  $\text{LiMnPO}_4$ , B  $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ , C  $\text{LiMn}(\text{PO}_3)_3$  und D  $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$ . Der Punkt 12.14 entspricht der Verbindung  $\text{LiMn}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ .

**Tabelle 12.1** Experimente im System  $\text{LiO}_{0,5}$  /  $\text{MnO}$  /  $\text{PO}_{2,5}$  ( $\vartheta$  Temperatur,  $t$  Dauer). Alle Experimente erfolgten unter strömendem Argon bei  $p(\text{O}_2) \approx 30$  ppm.

Zielverbindung / Exp.-Nr. <sup>a)</sup>	Einwaage			$\vartheta, t$ (°C, d)	Ergebnis nach IP-Guinieraufnahmen
	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ g (mmol)	$\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ g (mmol)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ g (mmol)		
$\text{LiMnPO}_4$	0,05 (0,72)	0,26 (1,44)	0,19 (1,44)	600, 7	$\text{LiMnPO}_4$
$\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$	0,07 (0,97)	0,17 (0,97)	0,25 (1,93)	600, 7	$\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$
$\text{LiMn}(\text{PO}_3)_3$	0,03 (0,45)	0,16 (0,90)	0,35 (2,70)	600, 7	$\text{LiMn}(\text{PO}_3)_3$
$\text{LiMn}(\text{PO}_3)_3$	0,03 (0,45)	0,16 (0,90)	0,35 (2,70)	625, 7	$\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$ , $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{11}$
$\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$	0,05 (0,64)	0,11 (0,64)	0,34 (2,56)	600, 7	$\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$
$\text{Li}_2\text{MnO}_2$	0,15 (1,98)	0,35 (1,98)	-	600, 7	$\text{Mn}_2\text{O}_3$ , $\text{LiMnO}_2$
$\text{Li}_2\text{MnO}_2$ <sup>b)</sup>	0,15 (1,98)	0,35 (1,98)	-	600, 7	$\text{LiMnO}_2$ , $\text{Li}_2\text{MnO}_3$
$\text{Li}_6\text{MnO}_4$	0,28 (3,74)	0,22 (1,25)	-	600, 7	$\text{Mn}_2\text{O}_3$ , $\text{LiMnO}_2$
$\text{Li}_6\text{MnO}_4$ <sup>b)</sup>	0,28 (3,74)	0,22 (1,25)	-	600, 7	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ , $\text{MnO}$
12.01	0,12 (1,69)	0,15 (0,85)	0,22 (1,69)	600, 7	$\text{Li}_3\text{PO}_4$ , $\text{LiMnPO}_4$
12.02	0,02 (0,22)	0,31 (1,74)	0,17 (1,31)	600, 7	$\text{LiMnPO}_4$ , $\beta\text{-Mn}_3(\text{PO}_4)_2$
12.03(1)	0,09 (1,24)	0,30 (1,66)	0,11 (0,83)	600, 7	$\text{Li}_3\text{PO}_4$ , $\text{LiMnPO}_4$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3$
12.03(2) <sup>b)</sup>	0,09 (1,24)	0,30 (1,66)	0,11 (0,83)	600, 7	$\text{Li}_3\text{PO}_4$ , $\text{MnO}$
12.04	0,06 (0,76)	0,34 (1,91)	0,10 (0,76)	600, 7	$\text{Li}_3\text{PO}_4$ , $\text{MnO}$ , $\text{LiMnPO}_4$
12.05	0,03 (0,42)	0,46 (2,55)	0,11 (0,85)	600, 7	$\text{LiMnPO}_4$ , $\text{MnO}$
12.06	0,07 (0,94)	0,22 (1,26)	0,25 (1,89)	600, 7	$\text{LiMnPO}_4$ , $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$
12.07	0,03 (0,38)	0,27 (1,52)	0,20 (1,52)	600, 7	$\text{LiMnPO}_4$ , $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$
12.08	0,10 (1,36)	0,10 (0,54)	0,21 (1,63)	600, 7	LT- $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , $\text{LiMnPO}_4$
12.09	0,12 (1,61)	0,09 (0,54)	0,28 (2,15)	600, 7	LT- $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$
12.10	0,03 (0,44)	0,23 (1,32)	0,23 (1,75)	600, 7	$\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ , $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$
12.11	0,07 (1,04)	0,14 (0,83)	0,27 (2,08)	600, 7	$\text{LiPO}_3$ , $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$
12.12	0,06 (0,86)	0,15 (0,86)	0,28 (2,14)	600, 7	$\text{LiPO}_3$ , $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ , $\text{LiMn}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ <sup>c)</sup>
12.13	0,07 (0,92)	0,16 (0,92)	0,37 (2,77)	600, 7	$\text{LiPO}_3$ , $\text{LiMn}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ <sup>c)</sup>
12.14(1)	0,02 (0,32)	0,23 (1,26)	0,25 (1,89)	600, 7	$\text{LiMn}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ <sup>c)</sup>
12.14(2)	0,02 (0,32)	0,23 (1,26)	0,25 (1,89)	700, 7	$\text{LiPO}_3$ , $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Fortsetzung von Tabelle 12.1:

12.15	0,05 (0,79)	0,09 (0,53)	0,35 (2,63)	600, 7	LiPO <sub>3</sub> , Li <sub>2</sub> Mn(PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
12.16	0,05 (0,64)	0,15 (0,86)	0,40 (3,01)	600, 7	LiMn(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Li <sub>2</sub> Mn(PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
12.17	0,01 (0,17)	0,18 (1,00)	0,31 (2,33)	600, 7	LiMn(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Mn <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub>
12.18	0,03 (0,48)	0,17 (0,95)	0,29 (2,23)	600, 7	Li <sub>2</sub> Mn(PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , LiMn <sub>2</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> <sup>c)</sup>
12.19	0,03 (0,36)	0,19 (1,07)	0,28 (2,14)	600, 7	Li <sub>2</sub> Mn(PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , Mn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
12.20	0,02 (0,30)	0,21 (1,19)	0,31 (2,38)	600, 7	LiMn(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Mn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
12.21(1)	0,03 (0,48)	0,08 (0,48)	0,38 (2,88)	600, 7	Schmelze (amorph)
12.21(2)	0,03 (0,48)	0,08 (0,48)	0,38 (2,88)	500, 7	Schmelze (amorph)
12.21(3)	0,03 (0,48)	0,08 (0,48)	0,38 (2,88)	450, 7	LiPO <sub>3</sub> , MnP <sub>4</sub> O <sub>11</sub>

<sup>a)</sup> vgl. Abbildung 12.1.

<sup>b)</sup> Zusatz von Fe-Wolle im Reaktionsrohr vor dem Eduktgemenge.

<sup>c)</sup> Über die Verbindung wird hier erstmals berichtet. Die Gitterparameter wurden anhand der Daten aus dem Pulverdiffraktogramm berechnet (vgl. Kapitel 13). Die Struktur ist isotyp zu jener der Triphosphate LiM<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (M: Ni [215], Co [214, 215]).

Die literaturbekannten, hellrosa bis hellgelben Lithium-mangan(II)-phosphate LiMnPO<sub>4</sub> (A), Li<sub>2</sub>MnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (B), LiMn(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (C) und Li<sub>2</sub>Mn(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (D) wurden phasenrein erhalten. Bei Experimenten zur Darstellung von LiMn(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> muß genau die Reaktionstemperatur  $\vartheta = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  eingehalten werden. Oberhalb von  $625\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde ein Zerfall in die thermodynamisch stabileren Nachbarphasen Li<sub>2</sub>Mn(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und Mn<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub> beobachtet (vgl. Tabelle 12.1). Versuche zur Synthese der Lithiummangan(II)-oxide Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub> und Li<sub>6</sub>MnO<sub>4</sub> wurden unter Zusatz von Eisenwolle im Reaktionsrohr zur Festlegung stark reduzierender Bedingungen durchgeführt. Dennoch wurden in beiden Fällen die Mangan(III)-oxide LiMnO<sub>2</sub> und Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Gleichgewichtsbodenkörper identifiziert.

Die ermittelten Gleichgewichtsbeziehungen im System LiO<sub>0,5</sub> / MnO / PO<sub>2,5</sub> sind in Abbildung 12.1 dargestellt. Im Rahmen dieser Untersuchung (Versuche 12.12-12.14, 12.18) wurde ein bislang unbekanntes Lithium-mangan(II)-phosphat LiMn<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> beobachtet (vgl. Kapitel 13). Bei Experiment 12.03, das auf die Darstellung von „Li<sub>4</sub>Mn(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>“ abzielte, wurde die Koexistenz der Phosphate Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und LiMnPO<sub>4</sub> beobachtet. Bei der Einwaage „Li<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>“ (Exp. 12.03) lagen Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und MnO im thermischen Gleichgewicht vor. Die

Phosphate mit hohem Gehalt an  $\text{Li}_2\text{O}$  oder  $\text{P}_2\text{O}_5$  haben relativ niedrige Schmelzpunkte und neigen beim Abkühlen der Schmelzen zur Glasbildung. Dementsprechend wurden keine Experimente im Bereich um Lithium- und Phosphor(V)-oxid (in den Dreiecken  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  -  $\text{LiO}_{0,5}$  -  $\text{MnO}$  und  $\text{LiPO}_3$  -  $\text{MnP}_4\text{O}_{11}$  -  $\text{PO}_{2,5}$ ) durchgeführt. Zur Züchtung von Kristallen für die strukturelle Charakterisierung der bislang unbekanntten Verbindung  $\text{LiMn}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$  wurden Experimente bei Temperaturen bis  $700\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt (Exp. 12.14(2)). Die Umsetzung bei höherer Temperatur liefert  $\text{LiPO}_3$  und  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Bei der Untersuchung des quasi-binären Schnitts  $\text{LiPO}_3$  -  $\text{MnP}_4\text{O}_{11}$  lag bei  $600\text{ }^\circ\text{C}$  eine Schmelze vor, die beim Abkühlen amorph erstarrte (Exp. 12.21). Zur Aufklärung der Phasenverhältnisse wurde die Reaktionstemperatur abgesenkt. Bei  $\vartheta = 450\text{ }^\circ\text{C}$  wurden  $\text{LiPO}_3$  und  $\text{MnP}_4\text{O}_{11}$  als Gleichgewichtsphasen zugeordnet (Exp. 12.21(2-3)).

### 12.3 Gleichgewichtsexperimente im System $\text{LiO}_{0,5}$ / $\text{MnO}_{1,5}$ / $\text{PO}_{2,5}$

Im Rahmen der Gleichgewichtsuntersuchungen im System  $\text{LiO}_{0,5}$  /  $\text{MnO}_{1,5}$  /  $\text{PO}_{2,5}$  wurde eine Vielzahl von Experimenten durchgeführt, insbesondere zur Synthese des literbekannten Lithium-mangan(III)-pyrophosphats  $\text{LiMnP}_2\text{O}_7$  sowie der bislang unbekanntten wasserfreien Mangan(III)-phosphate „ $\text{MnPO}_4$ “ und „ $\text{Mn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ “. Die Experimente zeigen, dass Lithium-mangan(III)-phosphate nur eine geringe thermische Stabilität aufweisen. Bereits bei  $\vartheta > 300\text{ }^\circ\text{C}$  fand an Luft die thermische Reduktion von  $\text{Mn}^{3+}$  zu  $\text{Mn}^{2+}$  unter Freisetzung von Sauerstoff statt. Diese Reaktion konnte an der Farbveränderung von dunkelviolet nach hellrosa visuell gut verfolgt werden. Die Gleichgewichtsexperimente wurden entlang der quasi-binären Schnitte  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  - „ $\text{MnPO}_4$ “,  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  -  $\text{LiMnP}_2\text{O}_7$  und  $\text{LiPO}_3$  -  $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$  durchgeführt. Dabei wurde 1M Phosphorsäure mit elementarem Mangan und Lithiumcarbonat nasschemisch umgesetzt und der Rückstand auf dem Sandbad bei  $\vartheta = 300\text{ }^\circ\text{C}$  getempert. Diese relativ milde Reaktionstemperatur erforderte eine längere Reaktionszeit von 14 bis 21 Tage für die vollständige Umsetzung. Für Versuche zur Synthese von  $\text{LiMnP}_2\text{O}_7$ , „ $\text{MnPO}_4$ “ und „ $\text{Mn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ “ wurden zusätzlich Festkörperreaktionen in geschlossenen Kieselglasampullen durchgeführt. Dabei wurden  $\text{LiPO}_3$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  und  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  als Edukte eingesetzt. Die Phasenanalyse erfolgte röntgenographisch mittels Guinieraufnahmen. Die Zusammenstellung der Experimente gibt Tabelle 12.2 an.

**Tabelle 12.2** Experimente im quasi-ternären System  $\text{LiO}_{0,5} / \text{MnO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$  ( $\vartheta$  Temperatur,  $t$  Dauer).

Exp.-Nr. <sup>a)</sup>	Zielverbindung	Einwaage g (mmol)			$\vartheta, t$ (°C, d)	Ergebnis nach <i>IP</i> -Guinier- aufnahmen
12.22(1) <sup>b)</sup>	$\text{LiMnP}_2\text{O}_7$	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ 0,31 (4,24)	Mn 0,46 (8,47)	1M $\text{H}_3\text{PO}_4$ 17,0 mL (16,95)	300, 14	$\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $\text{LiPO}_3$ , unbekannte Phase III <sup>i)</sup>
12.22(2) <sup>c)</sup>	$\text{LiMnP}_2\text{O}_7$	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ 0,20 (2,67)	$\text{Mn}_2\text{O}_3$ 0,42 (2,67)	1M $\text{H}_3\text{PO}_4$ 10,7 mL (10,64)	300, 21	$\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $\text{LiPO}_3$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3$
12.22(3) <sup>d)</sup>	$\text{LiMnP}_2\text{O}_7$	$\text{LiPO}_3$ 0,03 (0,35)	$\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,06 (0,35)	$\text{P}_4\text{O}_{10}$ 0,02 (0,06)	300, 21	$\text{LiPO}_3$ , unbekannte Phase III <sup>i)</sup>
12.23 <sup>b)</sup>	$\text{LiMnO}_2$	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ 0,79 (10,64)	Mn 1,17 (21,28)	-		$\text{LiMnO}_2$
12.24(1) <sup>b)</sup>	„ $\text{MnPO}_4$ “	-	Mn 0,37 (6,67)	1M $\text{H}_3\text{PO}_4$ 6,7 mL (6,67)	300, 14	$\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
12.24(2) <sup>b)</sup>	„ $\text{MnPO}_4$ “	-	Mn 0,39 (6,67)	1M $\text{H}_3\text{PO}_4$ 7,0 mL (6,70)	400, 24h	$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$
12.24(3) <sup>e)</sup>	„ $\text{MnPO}_4$ “	-	$\text{Mn}_2\text{O}_3$ 1,20 (7,60)	85% $\text{H}_3\text{PO}_4$ 1,1 mL (15,20)	300, 14	$\text{Mn}_2\text{O}_3$ , $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
12.24(4) <sup>e)</sup>	„ $\text{MnPO}_4$ “	-	$\text{Mn}_2\text{O}_3$ 1, 21 (7,60)	$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ <sup>f)</sup> 1,92 (16,72)	300, 4	$\text{Mn}_2\text{O}_3$ , $\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$ <sup>h)</sup>
12.24(5) <sup>e)</sup>	„ $\text{MnPO}_4$ “	-	$\text{Mn}_2\text{O}_3$ 1,20 (7,60)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1,75 (15,19)	370, 24h	$\text{Mn}_2\text{O}_3$ , $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$
12.24(6) <sup>e)</sup>	„ $\text{MnPO}_4$ “	-	$\text{Mn}_2\text{O}_3$ 1,22 (7,75)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ <sup>f)</sup> 1,97 (17,14)	370, 24h	$\text{Mn}_2\text{O}_3$ , $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$
12.25	„ $\text{Mn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ “	-	Mn 0,59 (10,77)	1M $\text{H}_3\text{PO}_4$ 16,2 mL (16,15)	300, 14	$\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $\text{MnHP}_2\text{O}_7$ , $\alpha$ - $\text{MnHP}_2\text{O}_7$
12.26	„ $\text{Li}_9\text{Mn}(\text{PO}_4)_4$ “	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ 1,30 (17,51)	Mn 0,21 (3,89)	1M $\text{H}_3\text{PO}_4$ 15,6 mL (15,56)	300, 14	$\gamma$ - $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , $\text{LiMnPO}_4$ , unbekannte Phase IV <sup>j)</sup>
12.27	„ $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2$ “	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ 0,83 (11,28)	Mn 0,41 (7,52)	1M $\text{H}_3\text{PO}_4$ 15,1 mL (15,04)	300, 21	$\text{LiMnPO}_4$ , $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , unbekannte Phase IV <sup>j)</sup>
12.28(1) <sup>b)</sup>	„ $\text{Li}_3\text{Mn}_2(\text{PO}_4)_3$ “	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ 0,28 (3,62)	Mn 0,26 (4,82)	1M $\text{H}_3\text{PO}_4$ 7,3 mL (7,23)	300, 14	$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , unbekannte Phase III <sup>i)</sup> , IV <sup>j)</sup>
12.28(2) <sup>d)</sup>	„ $\text{Li}_3\text{Mn}_2(\text{PO}_4)_3$ “	$\text{LiPO}_3$ 0,12 (1,44)	$\text{Mn}_2\text{O}_3$ 0,08 (0,48)	-	300, 21	$\text{LiPO}_3$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3$ unbekannte Phase III <sup>i)</sup> , IV <sup>j)</sup>

## Fortsetzung von Tabelle 12.2

12.28(3) <sup>c)</sup>	„Li <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> “	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,29 (3,99)	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,42 (2,66)	1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 8,0 mL (7,98)	300, 21	MnPO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O, LiPO <sub>3</sub> , unbekannte Phase III <sup>i)</sup> , IV <sup>j)</sup>
12.28(4) <sup>d)</sup>	„Li <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> “	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0,02 (0,22)	MnPO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O 0,07 (0,44)	P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> 0,04 (0,14)	300, 14	LiPO <sub>3</sub> , unbekannte Phase III <sup>i)</sup> , IV <sup>j)</sup>
12.29 <sup>b)</sup>	„Li <sub>3</sub> Mn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> “	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,42 (5,31)	Mn 0,58 (10,61)	1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 14,2 mL (14,15)	300, 14	MnPO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O, Mn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , LiMnPO <sub>4</sub> , unbekannte Phasen III <sup>i)</sup> , IV <sup>j)</sup>
12.30 <sup>b)</sup>	„Li <sub>9</sub> Mn <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> “	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,71 (9,58)	Mn 0,35 (6,38)	1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 17, 1 mL (17,04)	300, 14	LT-Li <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Mn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , unbekannte Phasen III <sup>i)</sup> , IV <sup>j)</sup>
12.31 <sup>b)</sup>	„Li <sub>3</sub> Mn(PO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> “	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,43 (5,45)	Mn 0,20 (3,64)	1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 21,9 mL (21,83)	300, 14	Mn(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , LiPO <sub>3</sub>
12.32(1) <sup>b)</sup>	„LiMn(PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> “	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,39 (5,29)	Mn 0,58 (10,58)	1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 21,2 mL (21,17)	300, 14	Mn(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , LiPO <sub>3</sub>
12.32(2) <sup>g)</sup>	„LiMn(PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> “	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,40 (5,40)	Mn 0,59 (10,80)	1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 43,3 mL (43,23)	200, 1	LiMn(H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> <sup>k)</sup> α-HMn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>l)</sup>
12.33 <sup>b)</sup>	„LiMn <sub>3</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>10</sub> “	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,08 (1,04)	Mn 0,34 (6,24)	1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 21,0 mL (20,80)	300, 14	Mn(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , LiPO <sub>3</sub>
12.34 <sup>b)</sup>	Mn(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-	Mn 0,19 (3,42)	1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 10,3 mL (10,28)	300, 14	Mn(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

<sup>a)</sup> vgl. Abbildung 12.2.

<sup>b)</sup> nasschemische Synthese mit anschließendem Glühen.

<sup>c)</sup> Eindampfen einer wässrigen Suspension und anschließendes Tempern auf einem Sandbad.

<sup>d)</sup> Festkörperreaktion in einer geschlossenen evakuierten Quarzampulle.

<sup>e)</sup> Festkörperreaktion an der Luft.

<sup>f)</sup> im Überschuss (ca. 10%).

<sup>g)</sup> Eindampfen einer wässrigen Suspension ohne anschließendes Tempern.

<sup>h)</sup> [213]

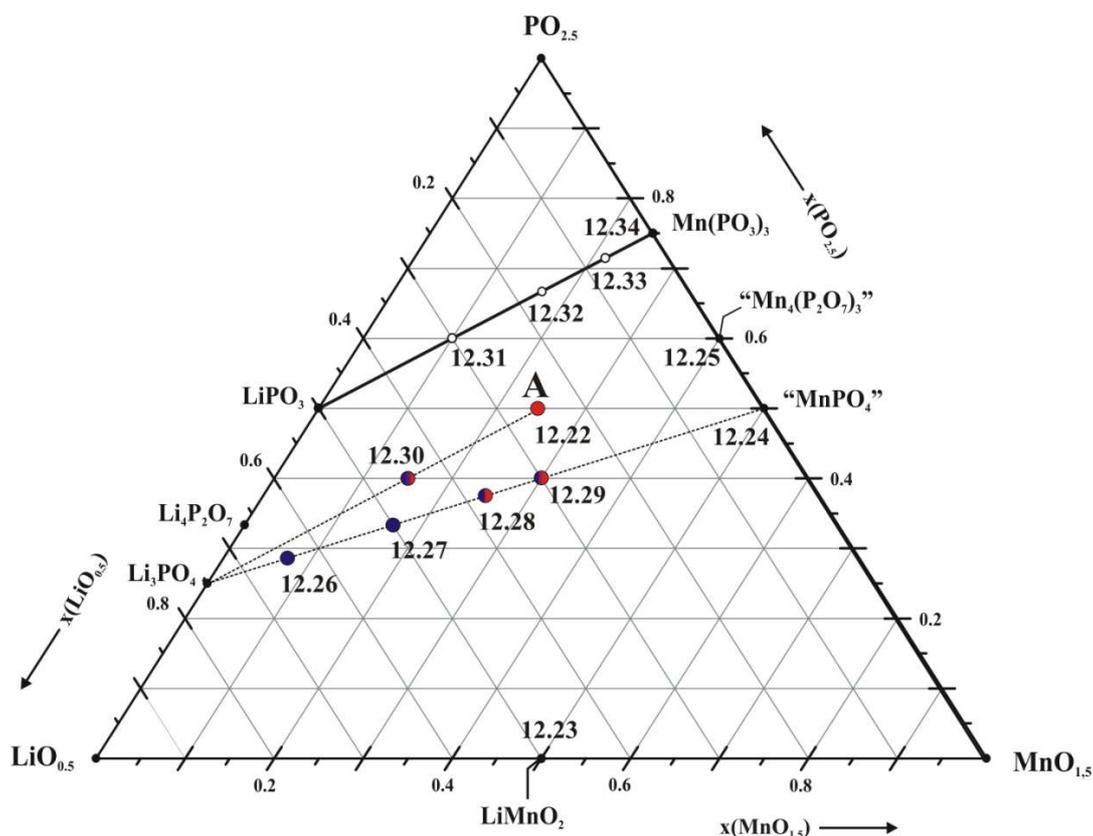
<sup>i)</sup> vgl. Guinieraufnahme in Abbildung 12.3.

<sup>j)</sup> vgl. Guinieraufnahme in Abbildung 12.4.

<sup>k)</sup> [209]

<sup>l)</sup> [87]

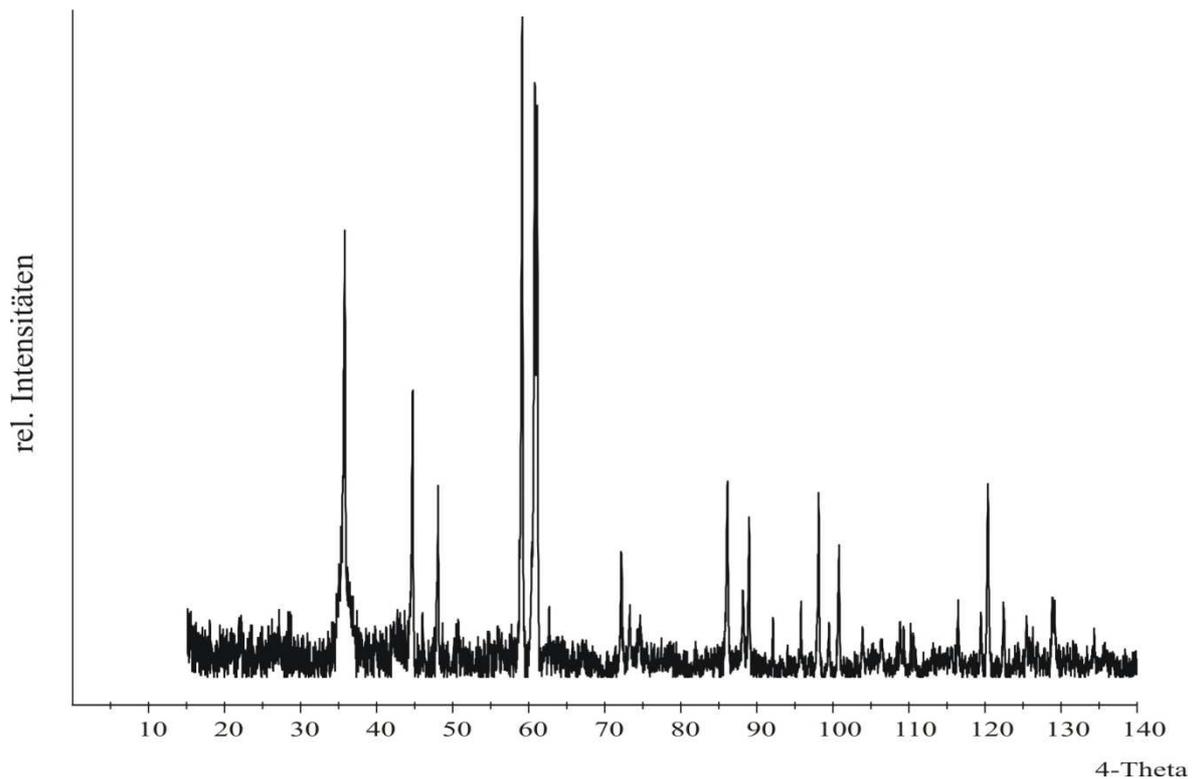
In Abbildung 12.2 sind die Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchungen im System  $\text{LiO}_{0,5} / \text{MnO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$  graphisch dargestellt. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass  $\text{LiPO}_3$  und  $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$  bei  $300\text{ }^\circ\text{C}$  im Gleichgewicht vorliegen. Die Untersuchungen entlang der quasi-binären Schnitte  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  - „ $\text{MnPO}_4$ “ und  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  -  $\text{LiMnP}_2\text{O}_7$  lieferten zwei unbekannte Phasen III und IV (vgl. Abbildung 12.3 und Abbildung 12.4). Bei der Phase IV scheint es sich um ein  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ -reiches Phosphat zu handeln. Die Zusammensetzung der Phase III liegt eher in der Nähe von  $\text{LiMnP}_2\text{O}_7$  (vgl. Abbildung 12.2, Phase III rot markiert, Phase IV blau markiert). Die Experimente zeigten auch, dass die Phase IV mit allen drei Lithiumphosphaten  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HT-Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{LiPO}_3$  koexistiert. In Gegenwart der Phase III liegen  $\text{LT-Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{LiPO}_3$  vor (vgl. Tabelle 12.2). Neben den beiden bislang unbekannt Phasen wurden bei den Versuchen entlang der quasi-binären Schnitte  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  - „ $\text{MnPO}_4$ “ und  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  -  $\text{LiMnP}_2\text{O}_7$  zusätzlich die Phosphate  $\text{LiMnPO}_4$  und  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  mit zweiwertigem Mangan als Gleichgewichtsbodenkörper identifiziert (vgl. Tabelle 12.2).



**Abbildung 12.2** Gleichgewichtsverhältnisse (Linien) im quasi-ternären System  $\text{LiO}_{0,5} / \text{MnO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$  bei  $\vartheta = 300\text{ }^\circ\text{C}$ . A  $\text{LiMnP}_2\text{O}_7$ . Kreise entsprechen den Einwaagen und Punkte den existierenden Phasen. Bei den Versuchen 12.22, 12.26-12.30 aufgetretene unbekannte Phasen sind farblich markiert. Phase III ist rot, Phase IV blau markiert.

Die Darstellung des Phosphats „ $\text{MnPO}_4$ “ führte bei der Umsetzung von elementarem Mangan und 1M Phosphorsäure zur Bildung von  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [205], welches bei  $\vartheta > 300\text{ °C}$  nicht ohne Sauerstoffabgabe und Bildung von  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  entwässert werden konnte (Exp. 12.24(2)). Das eingesetzte Mangan(III)-oxid als Manganquelle hat sich bei  $\vartheta = 300\text{ °C}$  wenig reaktionsfähig gezeigt (Exp. 12.24(3-4)). Dessen vollständige Umsetzung wurde auch nicht durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur erreicht. Bei höherer Temperatur kam es zur Reduktion und Bildung von  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  (Exp. 12.24(5-6)). Die Verwendung von  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  als Phosphat-Quelle führte zur Bildung von  $\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$  [215] (Exp. 12.24(4)). Im Weiteren wurde die Existenz von einem wasserfreien Pyrophosphat „ $\text{Mn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ “ des dreiwertigen Mangans experimentell geprüft (Exp. 12.25). Hierbei wurde 1M Phosphorsäure mit Mangan umgesetzt, Hinweise auf „ $\text{Mn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ “ wurden bei diesem Experiment nicht gefunden. Es lagen  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und beide Modifikationen von  $\text{MnHP}_2\text{O}_7$  [206] als Gleichgewichtsbodenkörper vor.

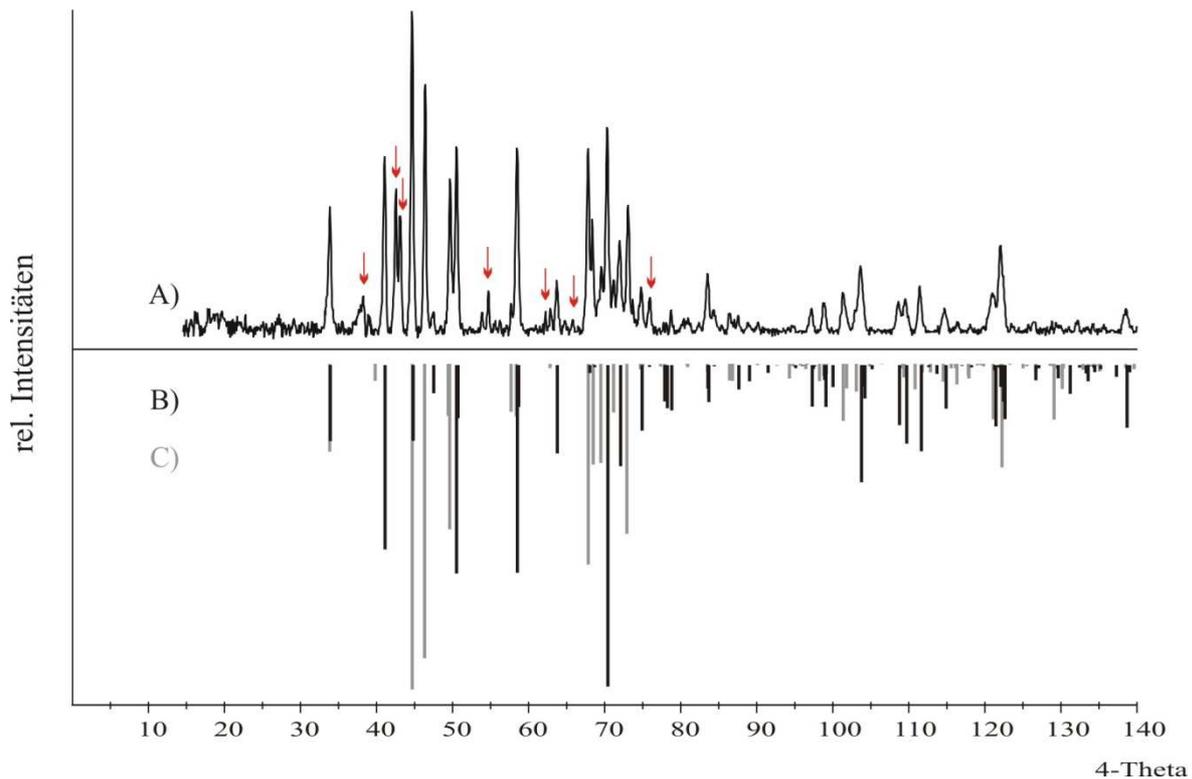
Die literaturbekannten Randphasen  $\text{LiMnO}_2$  und  $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$  wurden phasenrein erhalten. Die Synthese des ebenfalls bekannten Pyrophosphats  $\text{LiMnP}_2\text{O}_7$  wurde sowohl im offenen System wie auch unter Luftausschluss in geschlossenen, evakuierten Kieselglasampullen durchgeführt (vgl. Exp. 12.22(1-3)). Dabei wurde bei allen Experimenten die hellviolette, unbekannte Phase III beobachtet. Der Vergleich des Diffraktogramms der Phase III mit den Simulationen von  $\text{LiMnP}_2\text{O}_7$  [87] und  $\text{HMnP}_2\text{O}_7$  [206] ergab keine Übereinstimmung (vgl. Abbildung 12.3). Die Phase III wurde immer gemeinsam mit  $\text{LiPO}_3$  beobachtet. Zusätzlich traten bei den Experimenten an Luft  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  auf (Exp. 12.22(2)). Die phasenreine Synthese der unbekannt Phase III ist noch nicht gelungen. Deren hellviolette Farbe lässt auf das Vorhandensein von dreiwertigem Mangan schließen.



**Abbildung 12.3** IP-Guinieraufnahme der unbekannten Phase III aus Experiment 12.22(3).

Bei den Untersuchungen entlang der quasi-binären Schnitte  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  - „ $\text{MnPO}_4$ “ und  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  -  $\text{LiMnP}_2\text{O}_7$  wurde im lithiumreichen Gebiet eine weitere violette, noch nicht charakterisierte Phase IV neben  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$  und  $\text{LiMnPO}_4$  beobachtet (vgl. Abbildung 12.4). Experimente mit den Einwaagen „ $\text{Li}_9\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ “, „ $\text{Li}_3\text{Mn}_2(\text{PO}_4)_3$ “ und „ $\text{Li}_3\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_4$ “ (12.28-12.30) zeigten die Koexistenz der beiden unbekannt Phasen III und IV. Die violette Farbe der Phase IV weist auf eine Verbindung mit dreiwertigem Mangan hin.

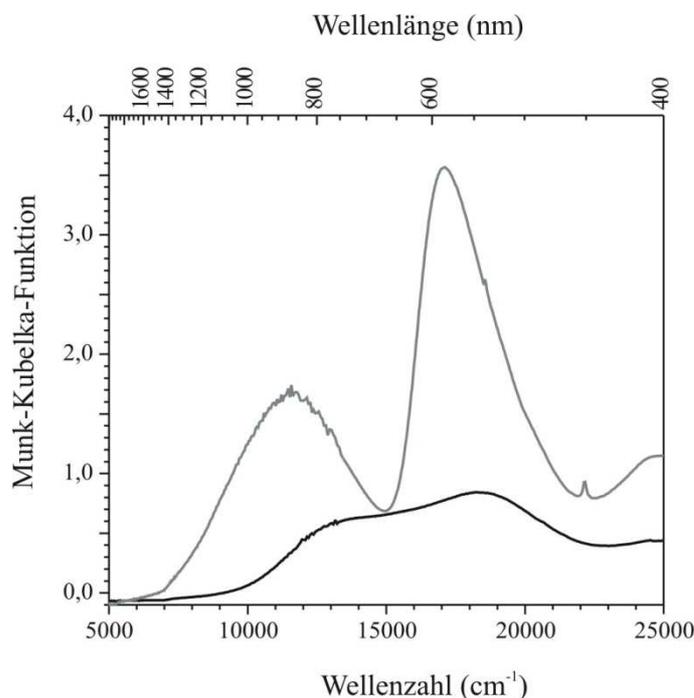
Das Gleichgewichtsexperiment 12.32(2) bei  $\vartheta < 300$  °C bzw. ohne anschließendes Glühen des eingedampften Rückstands hat für die Einwaage „ $\text{LiMn}(\text{PO}_3)_4$ “ zur Bildung von  $\text{LiMn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$  [209] und von  $\alpha\text{-HMnP}_2\text{O}_7$  [87] geführt. Die beiden Pyrophosphate wandeln sich bei  $\vartheta = 300$  °C in  $\text{LiPO}_3$  und  $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$  um, in Anlehnung zu den in Abbildung 12.2 dargestellten Gleichgewichtsbeziehung (Exp. 12.32(1)).



**Abbildung 12.4** *IP*-Guinieraufnahme (A) des Pulvers aus Experiment 12.26 und Simulation von LiMnPO<sub>4</sub> [186] (B schwarz) und γ-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (C grau) [96]. Rote Pfeile kennzeichnen die unbekannte Phase IV.

Die Anwesenheit von dreiwertigem Mangan in den Phasen III und IV wird zusätzlich durch die spektroskopischen Untersuchungen bestätigt. Die Remissionsspektren wurden wie in Abschnitt 5.1.2 beschrieben, aufgezeichnet. Die Elektronenkonfiguration von Mn<sup>3+</sup> entspricht [Ar]3d<sup>4</sup>. In oktaedrischer Koordination spaltet der Grundterm <sup>5</sup>D in die Folgeterme <sup>5</sup>E<sub>g</sub> und <sup>5</sup>T<sub>2g</sub> auf. Durch die Jahn-Teller-Verzerrung ist für Mn<sup>3+</sup>-Komplexe eine verzerrt-oktaedrische Struktur und eine Aufspaltung des angeregten Zustands <sup>5</sup>T<sub>2g</sub> in <sup>5</sup>B<sub>1g</sub>, <sup>5</sup>A<sub>1g</sub>, <sup>5</sup>B<sub>2g</sub> zu erwarten [111, 162]. In den Remissionsspektren von Phase III und Phase IV werden drei für Mn<sup>3+</sup> charakteristische Elektronenübergänge beobachtet (vgl. Abbildung 12.5) [162]. Für die Phase IV liegen diese bei  $\tilde{\nu}_1 \approx 11000 \text{ cm}^{-1}$  (<sup>5</sup>B<sub>1g</sub> → <sup>5</sup>A<sub>1g</sub>),  $\tilde{\nu}_2 \approx 17000 \text{ cm}^{-1}$  (<sup>5</sup>B<sub>1g</sub> → <sup>5</sup>B<sub>2g</sub>),  $\tilde{\nu}_3 \approx 18500 \text{ cm}^{-1}$  (<sup>5</sup>B<sub>1g</sub> → <sup>5</sup>E<sub>g</sub>) und ein spin-verbotener Übergang bei etwa 22200 cm<sup>-1</sup>. Verglichen hierzu sind die Übergänge für die Phase III weniger gut aufgelöst und liegen bei  $\tilde{\nu}_1 \approx 14500 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_2 \approx 18500 \text{ cm}^{-1}$ . Ab etwa 24000 cm<sup>-1</sup> fängt der Charge-Transfer-Bereich an. Das Vorhandensein einer gemischtvalenten Mangan(II,III)-Verbindung kann nicht ausgeschlossen werden. Durch die geringere Intensität der für Mn<sup>2+</sup> typischen Übergänge

sowie teilweise Überlagerung durch die Absorptionsbanden von  $\text{Mn}^{3+}$  ist die eindeutige Zuordnung nicht möglich.



**Abbildung 12.5** Remissionsspektren der unbekannt Phasen III (schwarz) und IV (grau) aus Experimenten 12.22 und 12.27.

## 12.4 Zusammenfassende Betrachtungen

Mit den durchgeführten Gleichgewichtsuntersuchungen im Dreistoffsystem  $\text{LiO}_{0,5} / \text{MnO} / \text{PO}_{2,5}$  wurden eine Vielzahl von Phasenverhältnissen geklärt, die neue Verbindung  $\text{LiMn}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$  nachgewiesen und die Existenz der literaturbekannten Phosphate  $\text{LiMnPO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{LiMn}(\text{PO}_3)_3$  und  $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$  bestätigt.

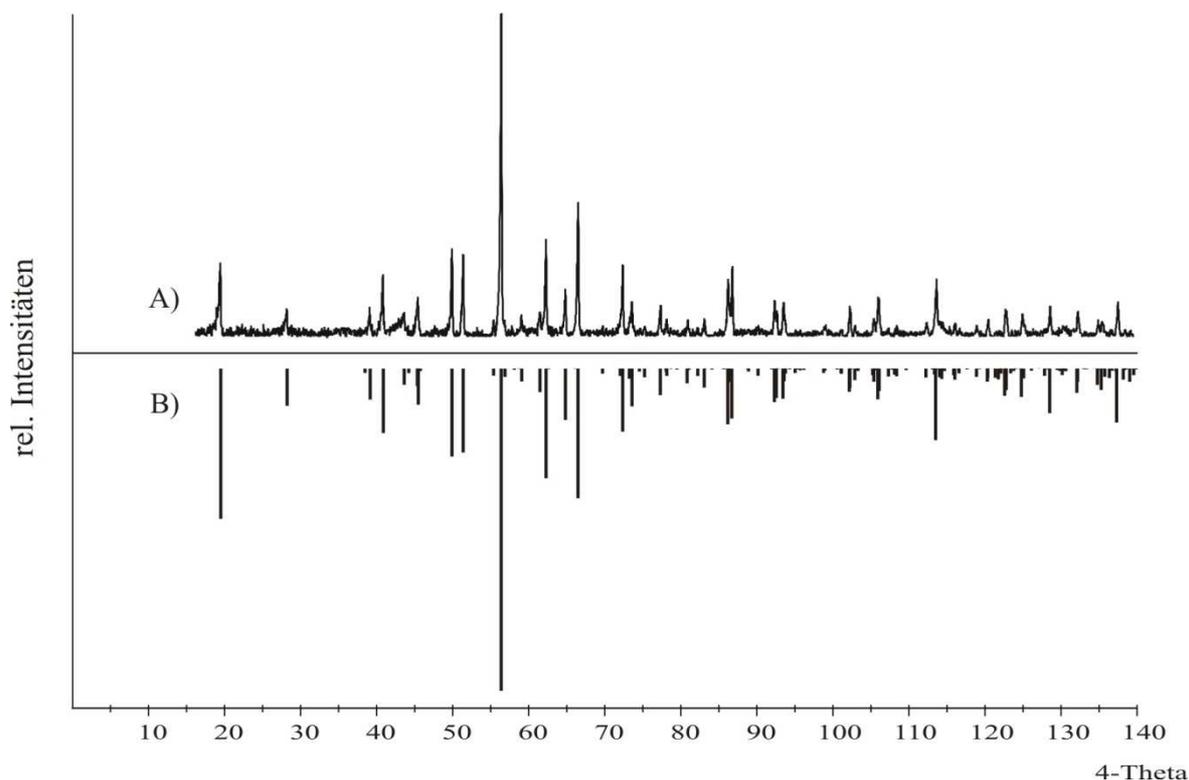
Die Untersuchungen im Dreistoffsystem  $\text{LiO}_{0,5} / \text{MnO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$  erfolgten unter vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen. Hierbei wurden Phosphate mit dreiwertigem Mangan erhalten und somit die Reduktion von  $\text{Mn}^{3+}$  zu  $\text{Mn}^{2+}$  verhindert. Die Experimente führten jedoch zum Teil zur Bildung von Hydraten und Hydrogenphosphaten wie  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MnHP}_2\text{O}_7$ . Hinsichtlich dieser Tatsache sollten alternative Syntheserouten in Betracht gezogen werden. Eine Möglichkeit ist die Umsetzung in einem anderen Lösungsmittel, wie z. B. Methanol. Weiterhin könnten die (Lithium-)Mangan(III)-phosphate durch die chemische oder elektrochemische De-interkalation der entsprechenden Lithium- oder Silber-mangan-phosphaten dargestellt werden (vgl. Abschnitt 14.6).

## 13 Lithium-mangan(II)-triphosphat

Im Rahmen der Gleichgewichtsuntersuchungen entlang des quasi-binären Schnitts „LiPO<sub>3</sub>-Mn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>“ im System LiO<sub>0,5</sub> / MnO / PO<sub>2,5</sub> wurde das bislang unbekannte Lithium-mangan(II)-triphosphat LiMn<sup>II</sup><sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> gefunden. Die hellrosafarbene Verbindung ist isotyp zu LiCo<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> [214] und wird aus Lithiumcarbonat, Mangan-oxalat-dihydrat und Di-ammoniumhydrogenphosphat im Argonstrom bei 600 °C dargestellt.

### 13.1 Charakterisierung von LiMn<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>

Die Aufnahme und Indizierung des Pulverdiffraktogramms von LiMn<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> erfolgte wie im Abschnitt 4.1 beschrieben (vgl. Abbildung 13.1). Es wurden 40 Reflexe im Bereich  $19,315^\circ \leq 4\theta \leq 134,772^\circ$  zugeordnet. Daraus wurden die Gitterparameter  $a = 4,6518(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,693(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,148(1) \text{ \AA}$  und  $\beta = 97,47(2)^\circ$  bestimmt. Mit den verfeinerten Gitterkonstanten wurde die Simulation für LiMn<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> anhand der Lagerparameter von LiCo<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>11</sub> [214] mit dem Programm *LAZY PULVERIX* [45] berechnet. In Tabelle 18.6 (Anhang B) finden sich die ausgemessenen und indizierten Reflexe sowie deren beobachtete und berechnete Intensität.



**Abbildung 13.1** *IP*-Guinieraufnahme (A) von  $\text{LiMn}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$  aus Experiment 12.14(1) (Tabelle 12.1) und Simulation (B) von  $\text{LiMn}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$  mit den Lagerparametern von  $\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ ; Mn statt Co und den für  $\text{LiMn}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$  bestimmten Gitterparametern.

### 13.2 Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{LiMn}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$

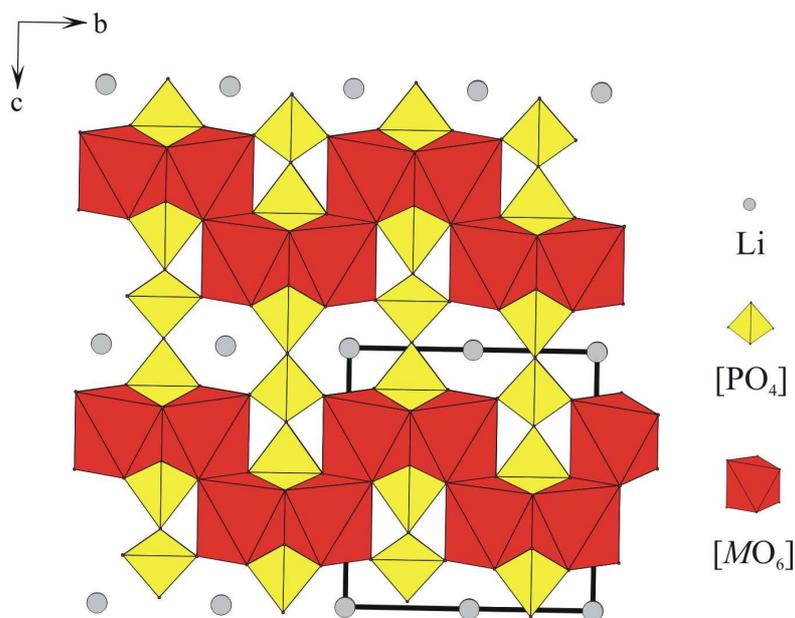
$\text{LiMn}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/m$  und ist isotyp zu  $\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$  [214, 215] sowie  $\text{LiNi}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$  [215]. Die  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen besetzen nur eine kristallographisch unabhängige Metallage und werden von sechs Sauerstoffatomen oktaedrisch koordiniert. Die  $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}_6]$ -Oktaeder sind untereinander kantenverknüpft und bilden Zick-zack-Ketten entlang der  $b$ -Achse. Diese Ketten werden über  $[\text{P}_3\text{O}_{10}]$ -Gruppen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft, in dessen Zwischenräumen Lithiumionen lokalisiert sind (vgl. Abbildung 13.2). Die drei  $\text{PO}_4$ -Tetraeder des  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ -Anions stehen gestaffelt und ekliptisch zueinander.

Beim Vergleich der Gitterkonstanten ist eine Abnahme der  $a$ -  $b$ - und  $c$ -Werte in der Reihe von Mangan nach Nickel zu beobachten, wobei sich die Werte der Gitterkonstanten für die Cobalt- und Nickel-Verbindung nur wenig unterscheiden. Der Winkel  $\beta$  nimmt dagegen in Richtung dieser Reihe um etwa  $0,3^\circ$  zu, wobei  $\beta$  für die Mangan- und Eisen-Verbindung gleich sind (vgl. Tabelle 13.1). Die Abnahme der Gitterkonstanten entspricht der Abnahme der

Ionenradien in der Reihe  $\text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Mn}^{2+}$  ( $IR(\text{Ni}^{2+}) = 0,69 \text{ \AA}$ ;  $IR(\text{Co}^{2+}) = 0,75 \text{ \AA}$ ;  $IR(\text{Fe}^{2+}) = 0,78 \text{ \AA}$ ;  $IR(\text{Mn}^{2+}) = 0,83 \text{ \AA}$  [131]).

**Tabelle 13.1** Vergleich der Gitterkonstanten der Triphosphate  $\text{LiM}^{\text{II}}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$  ( $M$ : Mn, Co [214, 215], Fe [216], Ni [215]).

Verbindungen	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
$\text{LiMn}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$	4,6518(9)	8,693(1)	9,148(1)	97,47(2)	366,72
$\text{LiFe}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$	4,597(7)	8,566(4)	9,051(4)	97,47	353,5
$\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$	4,589(1)	8,446(2)	8,976(3)	97,76(3)	344,71
$\text{LiNi}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$	4,576(1)	8,356(1)	8,921(1)	98,08(1)	337,73



**Abbildung 13.2**  $\text{LiMn}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ . Darstellung der Kristallstruktur. Projektion entlang der  $a$ -Achse. Die Lagerparameter von  $\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$  [214] und  $M$ : Co, Mn.

## 14 Das System Ag / Mn / P / O

### 14.1 Einleitung

Im Rahmen der Präparation von neuen wasserfreien Silbermanganphosphaten lag eine Untersuchung der Gleichgewichtsbeziehungen im Vierstoffsystem Ag / Mn / P / O nahe. Am Beginn der Untersuchung waren vier Silber-mangan(II)-phosphate  $\text{AgMnPO}_4$  [217],  $\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  [218],  $\text{AgMn}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{P}_3\text{O}_{10})$  [219] und  $\text{AgMn}(\text{PO}_3)_3$  [220] bekannt und strukturell charakterisiert.  $\text{AgMnPO}_4$  gehört der Verbindungsgruppe  $\text{AMnPO}_4$  ( $A$ : Li [186], Na [221], K [222], Rb [223], Cs [224]) an. Trotz der gleichen Zusammensetzung sind diese polynären Mangan-phosphate nicht isotyp zueinander. Für die schweren Alkaliatome K, Rb und Cs werden die Strukturtypen „stuffed-Tridymite“ oder ABW Zeolite beobachtet [217]. Die Orthophosphate der leichteren Homologen Li und Na kristallisieren im Olivin-Typ.  $\text{AgMnPO}_4$  kristallisiert im  $\text{Cu}_2\text{PO}_4$ -Typ und enthält ein dreidimensionales Netzwerk aus  $[\text{MnO}_6]$ -,  $[\text{MnO}_5]$ - und  $[\text{PO}_4]$ -Polyedern. Durch die Verknüpfung der Polyeder entstehen in der Struktur Kanäle, welche die Silberionen enthalten [217].  $\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  ist isotyp zu  $\text{Ag}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  [218] und  $\text{Na}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  [218]. Charakteristische Strukturmerkmale dieser Pyrophosphate sind alternierende Schichten aus  $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Einheiten bzw. aus kantenverknüpften  $\text{MO}_6$ -Polyedern ( $M$ : Mn, Co, Cd) und aus  $\text{Ag}^+$ -Ionen.  $\text{AgMn}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{P}_3\text{O}_{10})$  gehört der Strukturfamilie  $\text{AM}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_2\text{P}_3\text{O}_{10}$  ( $A$ :  $\text{NH}_4$ ,  $M$ : Cd [225];  $A$ : K, Ag,  $M$ : Mn [219]) an. Darin wechseln die Schichten aus  $[\text{P}_2\text{O}_7]$ - und  $[\text{P}_3\text{O}_{10}]$ -Einheiten ab. Dabei befinden sich die  $A$ -Atome ( $A$ : K, Ag,  $\text{NH}_4$ ) zwischen  $\text{P}_3\text{O}_{10}$ -Gruppen und die  $M$ -Atome ( $M$ : Mn, Cd) sind mit  $\text{P}_2\text{O}_7$ -Gruppen verknüpft. Der Aufbau des Netzwerks aus Pyro- und Triphosphat-Anionen ist wenig vertreten in der Literatur [226].  $\text{AgMn}(\text{PO}_3)_3$  kristallisiert in Strukturtyp von  $\text{NaCd}(\text{PO}_3)_3$  [227].

Im Folgenden werden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente zu den Gleichgewichtsbeziehungen im System Ag / Mn / P / O mit zwei- und dreiwertigem Mangan vorgestellt und interpretiert. Darüber hinaus soll mit den Deinterkalationsexperimenten auch ein Zugang zu wasserfreien Mangan(IV)-phosphaten eröffnet werden.

## 14.2 Gleichgewichtsexperimente im System $\text{AgO}_{0,5} / \text{MnO} / \text{PO}_{2,5}$

Zur Aufklärung der Gleichgewichtsverhältnisse im quasi-ternären System  $\text{AgO}_{0,5} / \text{MnO} / \text{PO}_{2,5}$  wurden die Bereiche entlang der quasi-binären Schnitte  $\text{Ag}_3\text{PO}_4 - \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$  und  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  untersucht. Experimentell wurde ausgehend von salpetersauren Lösungen von elementarem Mangan, Silbernitrat und 1M Phosphorsäure durch Eindampfen bei  $\vartheta = 250\text{ }^\circ\text{C}$  ein Precursor-Gemisch dargestellt. Dieses wurde anschließend in Argon mit einem Sauerstoffpartialdruck ( $p(\text{O}_2) \approx 30\text{ ppm}$ ) bei  $\vartheta = 515\text{ }^\circ\text{C}$  eine Woche lang getempert. Die Zusammensetzung der entstandenen Pulver wurde mittels *IP*-Guinieraufnahmen ermittelt (vgl. Abschnitt 4.1).

In Tabelle 14.1 sind repräsentative Experimente zu den Gleichgewichtsuntersuchungen im System  $\text{AgO}_{0,5} / \text{MnO} / \text{PO}_{2,5}$  zusammengestellt. Deren Ergebnisse sind in Abbildung 14.1 graphisch zusammengefasst.

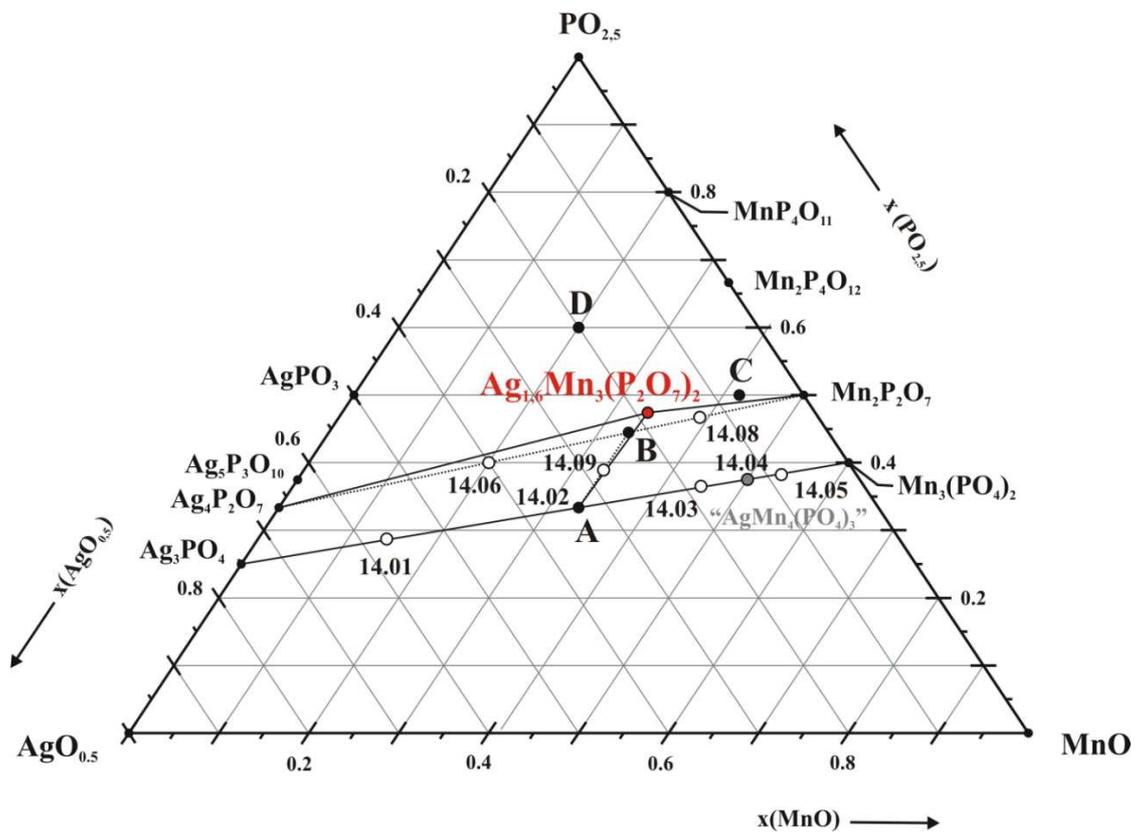
**Tabelle 14.1** Experimente im System  $\text{AgO}_{0,5} / \text{Mn}^{\text{II}}\text{O} / \text{PO}_{2,5}$  ( $\vartheta$  Temperatur,  $t$  Dauer). Alle Experimente erfolgten unter strömendem Argon bei  $p(\text{O}_2) \approx 30\text{ ppm}$ .

Exp. <sup>a)</sup>	Zusammensetzung	Einwaage			$\vartheta, t$ ( $^\circ\text{C}, \text{d}$ )	Ergebnis nach <i>IP</i> -Guinier- aufnahmen
		$\text{AgNO}_3$ g (mmol)	Mn g (mmol)	1 M $\text{H}_3\text{PO}_4$ mL (mmol)		
14.01	„ $\text{Ag}_4\text{Mn}(\text{PO}_4)_2$ “	1,00 (5,91)	0,08 (1,48)	3,0 (2,96)	515, 7	$\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , $\text{AgMnPO}_4$
14.02	$\text{AgMnPO}_4$	0,66 (3,88)	0,21 (3,88)	4,0 (3,88)	515, 7	$\text{AgMnPO}_4$
14.03	„ $\text{Ag}_2\text{Mn}_5(\text{PO}_4)_4$ “	0,39 (2,30)	0,31 (5,74)	4,6 (4,59)	515, 7	$\text{AgMnPO}_4$ , „ $\text{AgMn}_4(\text{PO}_4)_3$ “ <sup>c)</sup>
14.04 (1)	„ $\text{AgMn}_4(\text{PO}_4)_3$ “	0,28 (1,63)	0,36 (6,53)	5,0 (4,89)	515, 7	„ $\text{AgMn}_4(\text{PO}_4)_3$ “ <sup>c)</sup>
14.04 (2)	„ $\text{AgMn}_4(\text{PO}_4)_3$ “	0,27 (1,58)	0,35 (6,36)	5,0 (4,77)	550, 7	$\text{Ag}, \text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$
14.05	„ $\text{AgMn}_7(\text{PO}_4)_5$ “	0,17 (1,03)	0,39 (7,24)	5,2 (5,17)	515, 7	„ $\text{AgMn}_4(\text{PO}_4)_3$ “ <sup>c)</sup> , $\beta\text{-Mn}_3(\text{PO}_4)_2$
14.06	„ $\text{Ag}_4\text{Mn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ “	0,76 (4,49)	0,12 (2,25)	4,5 (4,49)	515, 7	$\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , $\text{Ag}_{1,6}\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ <sup>b)</sup>
14.07	$\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	0,47 (2,74)	0,23 (4,12)	5,5 (5,49)	515, 7	$\text{Ag}_{1,6}\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ <sup>b)</sup>
14.08	„ $\text{Ag}_4\text{Mn}_{12}(\text{P}_2\text{O}_7)_7$ “	0,29 (1,73)	0,28 (5,19)	6,1 (6,06)	515, 7	$\text{Ag}_{1,6}\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ <sup>b)</sup> , $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$
14.09	„ $\text{Ag}_3\text{Mn}_4(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ “	0,59 (3,47)	0,25 (4,63)	6,0 (5,78)	515, 7	$\text{AgMnPO}_4$ , $\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

<sup>a)</sup> vgl. Abbildung 14.1.

<sup>b)</sup> Indizierung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{Ag}_{1,6}\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  mit den Lagerparametern von  $\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  [218], mit s.o.f (Ag+) = 0,8 und den für  $\text{Ag}_{1,6}\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  bestimmten Gitterparametern (vgl. Abschnitt 14.4).

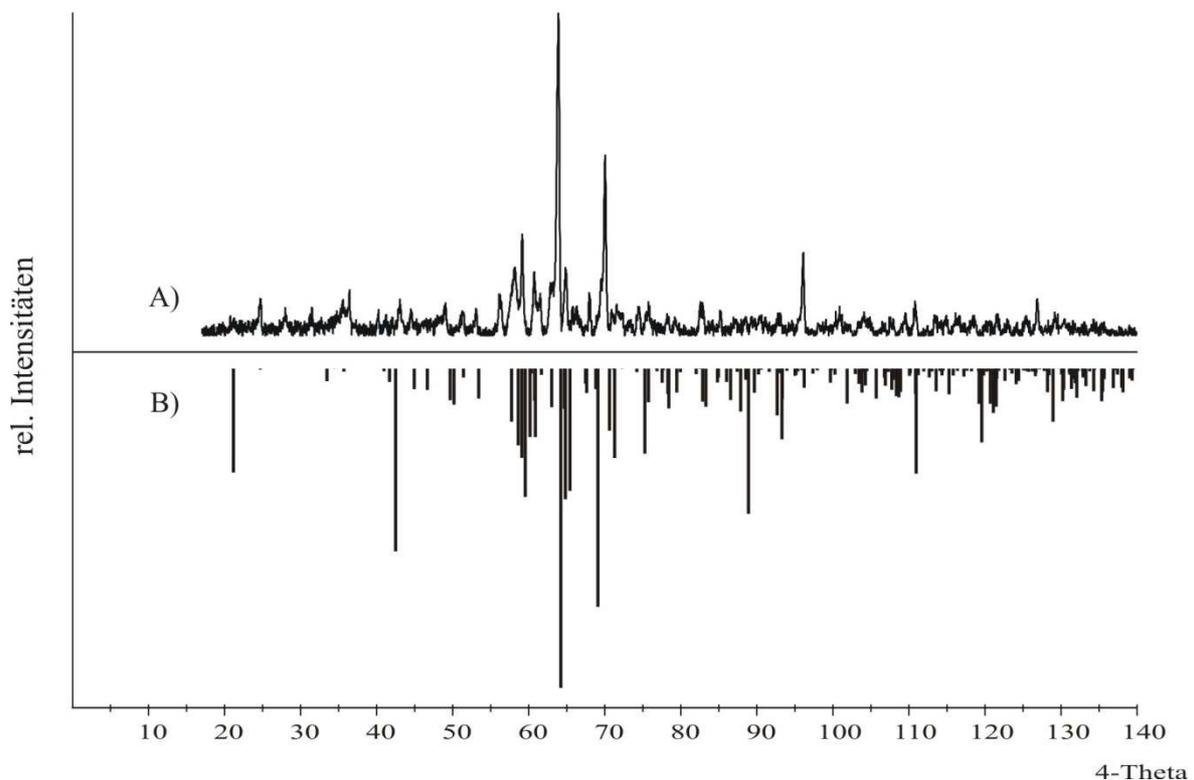
<sup>c)</sup> vgl. Guinieraufnahme in Abbildung 14.2.



**Abbildung 14.1** Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem  $\text{AgO}_{0,5} / \text{MnO} / \text{PO}_{2,5}$  bei  $\vartheta = 515 \text{ °C}$  (Linien). A  $\text{AgMnPO}_4$ , B  $\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ , C  $\text{AgMn}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{P}_3\text{O}_{10})$  und D  $\text{AgMn}(\text{PO}_3)_3$ . Gestrichelte Linien kennzeichnen die untersuchten quasi-binären Schnitte. Einwaagen sind durch Kreise und existierende Phasen durch Punkte gezeigt. Die rot gekennzeichnete Verbindung  $\text{Ag}_{2-x}\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  mit  $x = 0,4$  weist ein Silberdefizit auf und liegt daher oberhalb des Phasendreiecks (vgl. Abschnitt 14.4). Die Existenz von „ $\text{AgMn}_4(\text{PO}_4)_3$ “ (14.04) ist noch nicht eindeutig bestätigt.

Die Untersuchungen zu den Phasenverhältnissen im System  $\text{Ag}_{0,5} / \text{MnO} / \text{PO}_{2,5}$  haben gezeigt, dass  $\text{AgMnPO}_4$  und  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  im thermischen Gleichgewicht vorliegen. Im manganreichen Gebiet entlang des quasi-binären Schnitts  $\text{Ag}_3\text{PO}_4 - \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$  wurde eine neue Phase beobachtet, welche sowohl mit  $\text{AgMnPO}_4$  als auch mit  $\beta\text{-Mn}_3(\text{PO}_4)_2$  im Gleichgewicht steht (Exp. 14.04). Die Experimente deuten auf die Zusammensetzung „ $\text{AgMn}_4(\text{PO}_4)_3$ “ hin (vgl. Abbildung 14.2). Das Beugungsmuster dieser Phase zeigt eine starke Ähnlichkeit zu jener von  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  [163] (vgl. Abbildung 14.2 und Kapitel 9). Die Zuordnung der Reflexe für die Indizierung war aufgrund der schlechten Kristallinität des Pulvers nicht möglich. Die Versuche zur Kristallisation dieser Verbindung führten bei  $\vartheta = 550 \text{ °C}$ , in Argon zur thermischen Reduktion von  $\text{Ag}^+$  mit der Bildung von elementarem

Silber und  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (Exp. 14.04(2)). Das Pyrophosphat  $\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  [218] wurde bestätigt. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der hier erhaltenen Phase deuten auf ein Silberdefizit ( $\text{Ag}_{2-x}\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  mit  $x \approx 0,4$ ) hin (vgl. Abschnitt 14.4). Bei den Experimenten entlang der quasi-binären Schnitte  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  sowie  $\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 - \text{AgMnPO}_4$  (Exp. 14.06-14.08) wurde ebenfalls die Phase mit Silberdefizit  $\text{Ag}_{2-x}\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  ( $x \approx 0,4$ ) als Gleichgewichtsbodenkörper beobachtet (vgl. Abschnitt 14.4). Für diese Phase wurden die Koexistenzen mit  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{AgMnPO}_4$  beobachtet. In Abbildung 14.1 sind die Gleichgewichtsbeziehungen im Phasendreieck  $\text{Ag}_{0,5} / \text{MnO} / \text{PO}_{2,5}$  bei  $\vartheta = 515^\circ\text{C}$  dargestellt.



**Abbildung 14.2** *IP*-Guinieraufnahme (A) der neuen Phase „ $\text{AgMn}_4(\text{PO}_4)_3$ “ aus Experiment 14.04 und Simulation von „ $\text{AgMn}_4(\text{PO}_4)_3$ “ (B) mit den Gitterparametern und Lagen von  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  [163] und Ag statt Li.

### 14.3 Gleichgewichtsexperimente im System $\text{AgO}_{0,5} / \text{MnO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$

Im Rahmen der Gleichgewichtsuntersuchungen im Dreistoffsystem  $\text{AgO}_{0,5} / \text{MnO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$  wurden entlang der quasi-binären Schnitte  $\text{Ag}_3\text{PO}_4 - \text{„MnPO}_4\text{“}$  und  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{„Mn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3\text{“}$  Experimente durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen wurden in Anlehnung zu den Gleichgewichtsuntersuchungen im entsprechenden Lithium-System ausgewählt (vgl. Abschnitt 12.3). Dabei wurden als Edukte Silbernitrat, elementares Mangan und 1M

Phosphorsäure umgesetzt. Anschließend wurde der erhaltene Rückstand bei  $\vartheta = 300\text{ °C}$  zwei Wochen lang getempert. Die Charakterisierung der erhaltenen Pulver erfolgte mittels der *IP*-Guinier-Technik (vgl. Abschnitt 4.1).

In Tabelle 14.2 sind die Experimente mit deren Ergebnissen dargestellt und in Abbildung 14.3 werden diese veranschaulicht.

**Tabelle 14.2** Experimente im System  $\text{AgO}_{0,5} / \text{Mn}^{\text{III}}\text{O}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$  ( $\vartheta$  Temperatur,  $t$  Dauer).

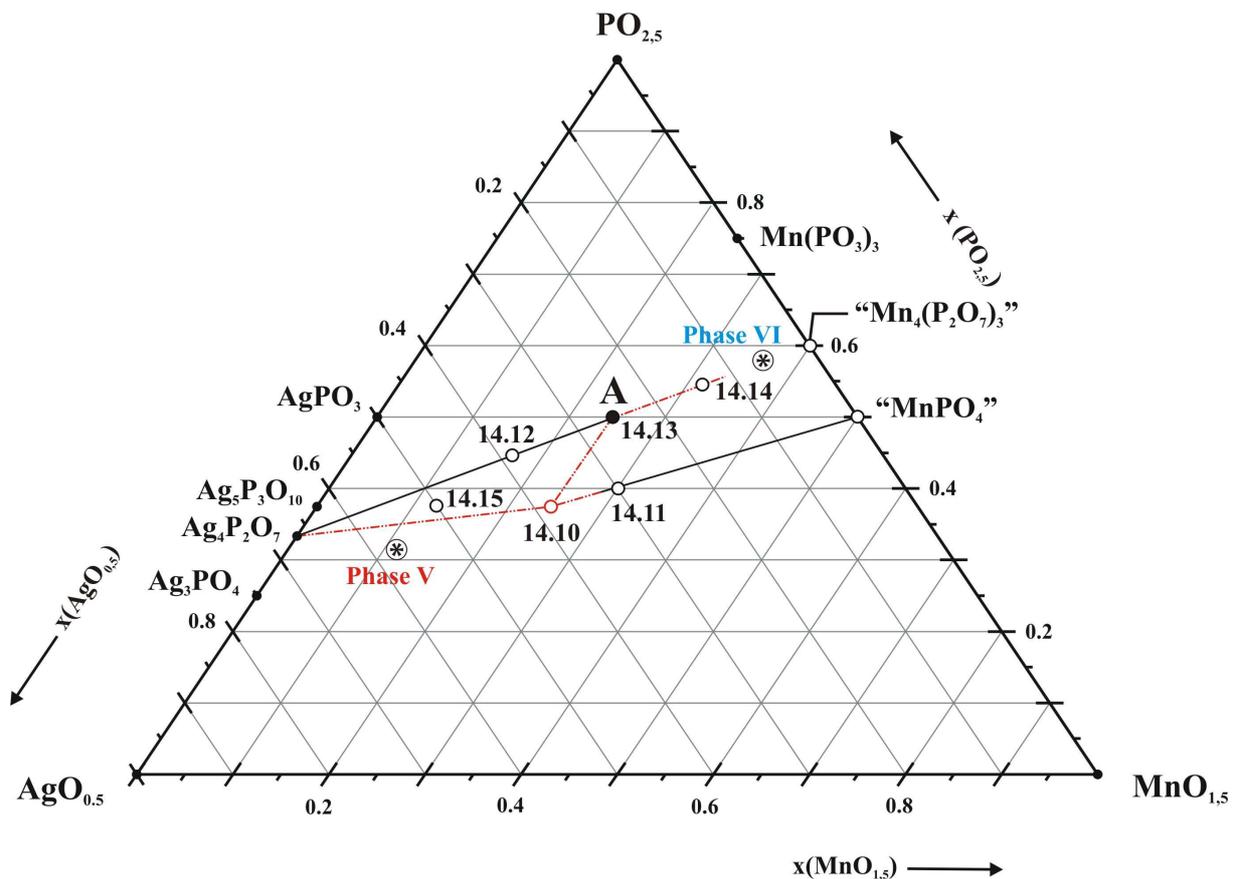
Exp. <sup>a)</sup>	Zusammensetzung	Einwaage			$\vartheta, t$ (°C, d)	Ergebnis nach <i>IP</i> -Guinier- aufnahmen
		AgNO <sub>3</sub> g (mmol)	Mn g (mmol)	1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> mL (mmol)		
14.10	„Ag <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> “	0,71 (4,12)	0,53 (2,78)	4,2 (4,17)	300, 14	AgMnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>b)</sup> , unbekannte Phase V
14.11	„Ag <sub>3</sub> Mn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> “	0,59 (3,45)	0,19 (3,45)	4,7 (4,61)	300, 14	MnPO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O, unbekannte Phase V
14.12	„Ag <sub>7</sub> Mn <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> “	0,74 (4,33)	0,10 (1,85)	5,0 (4,95)	300, 14	AgMnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>b)</sup> , Ag <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
14.13	AgMnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,50 (2,97)	0,16 (2,97)	6,0 (5,94)	300, 14	AgMnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>b)</sup>
14.14	„Ag <sub>3</sub> Mn <sub>7</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>6</sub> “	0,29 (1,71)	0,22 (3,99)	6,9 (6,85)	300, 14	AgMnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>b)</sup> , unbekannte Phase VI
14.15	„Ag <sub>9</sub> Mn <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> “	0,83 (4,87)	0,09 (1,62)	4,4 (4,33)	300, 14	Ag <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , AgMnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , unbekannte Phase V

<sup>a)</sup> vgl. Abbildung 14.3.

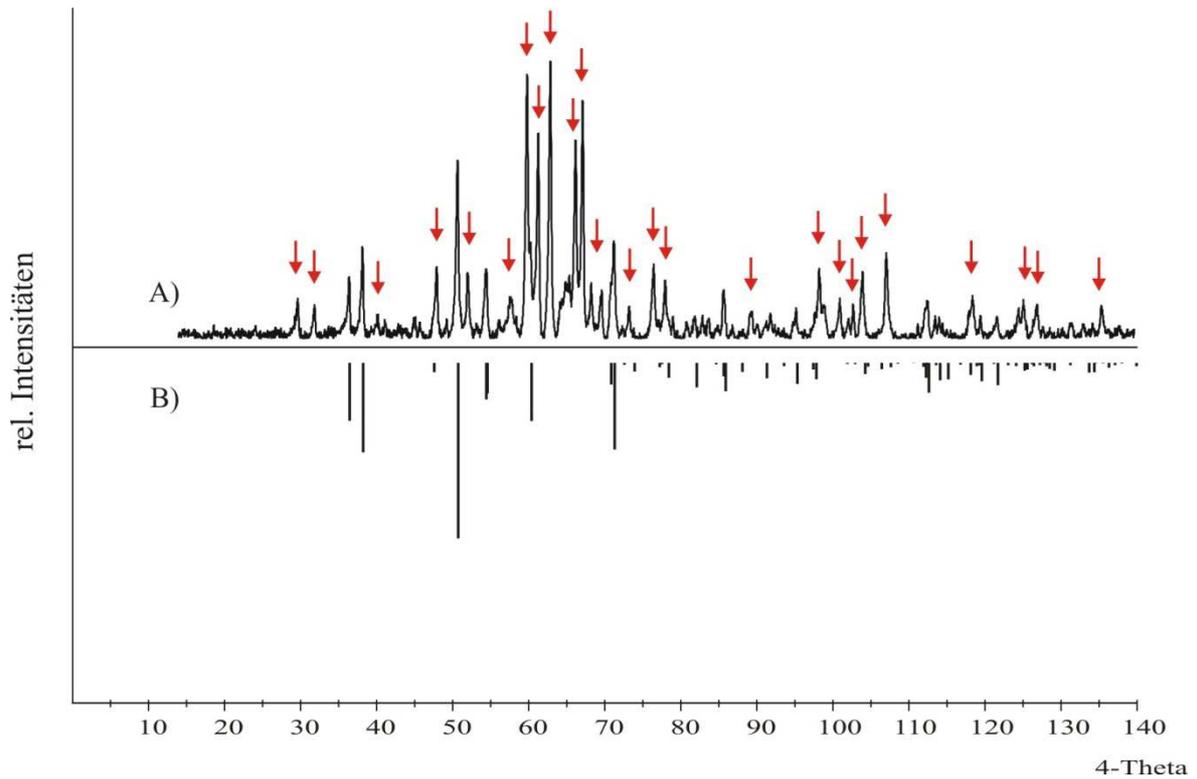
<sup>b)</sup> Indizierung des Pulverdiffraktogramms von AgMnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> mit den Lageparametern nach AgFeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [230] und Mn statt Fe und den für AgMnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> bestimmten Gitterparametern (vgl. Abschnitt 14.5).

Bei den Gleichgewichtsexperimenten wurde das bislang unbekannte Silber-mangan(III)-pyrophosphat AgMnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> gefunden, welches mit Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> im Gleichgewicht steht (vgl. Abschnitt 14.5). Eine weitere neue Phase V wurde bei den Experimenten entlang des quasi-binären Schnitts Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - „MnPO<sub>4</sub>“ beobachtet, deren Zusammensetzung in der Nähe von Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> liegt (vgl. Abbildung 14.4). Diese Phase koexistiert mit Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, MnPO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O und AgMnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Die Untersuchungen des quasi-binären Schnitts AgMnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> - „Mn<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>“ ergaben eine neue Phase VI, bei welcher es sich um ein „Mn<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>“-reiches Phosphat zu handeln scheint (vgl. Abbildung 14.5). Die dunkelrotbraune Farbe der beiden neuen Phasen V

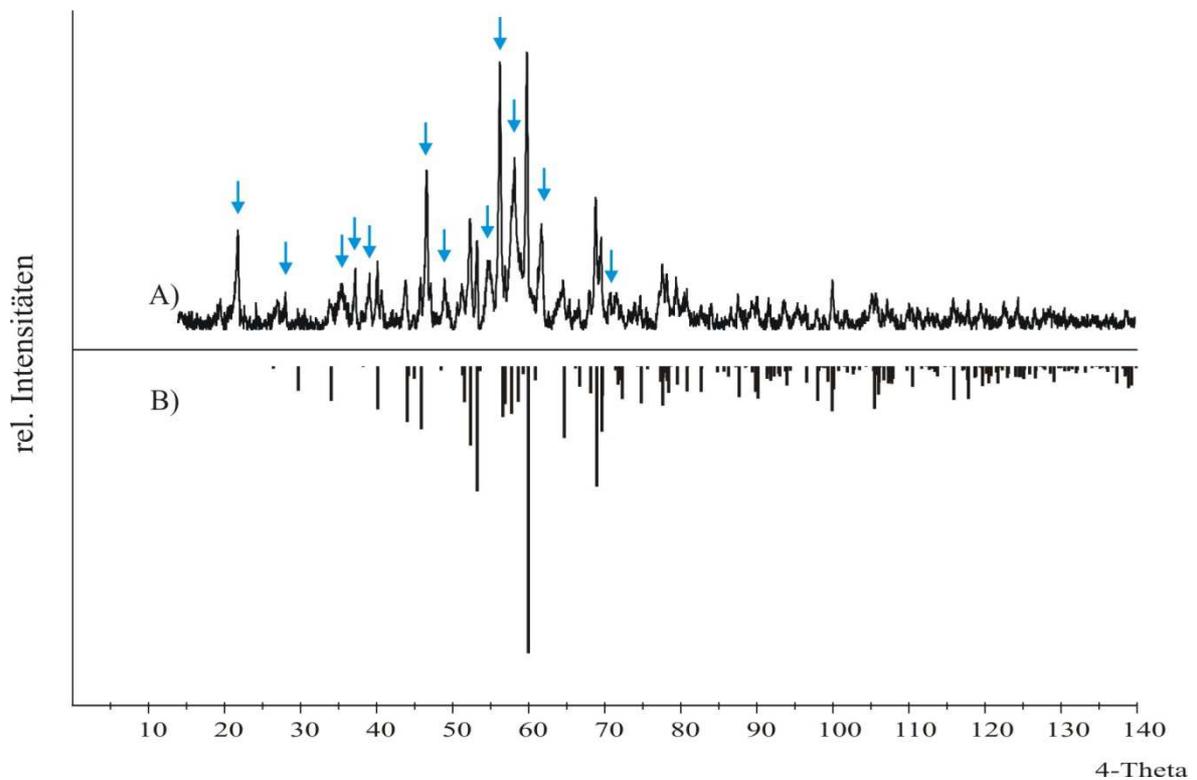
und VI deutet auf Verbindungen mit dreiwertigem oder mit gemischtvalentem Mangan hin. Hydrate und Hydrogenphosphate können ebenfalls in Frage kommen. Deren Darstellung erfolgt typischerweise bei milden Temperaturen  $\vartheta \leq 300 \text{ }^\circ\text{C}$  (vgl. Abschnitt 12.3). In Abbildung 14.3 sind die Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchungen im Phasendreieck  $\text{AgO}_{0,5} / \text{MnO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$  graphisch zusammengefasst.



**Abbildung 14.3** Gleichgewichtsverhältnisse im System  $\text{AgO}_{0,5} / \text{MnO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$  (schwarze Linien) bei  $\vartheta = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ . A  $\text{AgMnP}_2\text{O}_7$ . Rote gestrichelte Linien zeigen, dass die Gleichgewichtsverhältnisse noch nicht eindeutig geklärt sind. Einwaagen sind durch Kreise und existierende Phasen durch Punkte gezeigt. Kreise mit Sternchen weisen auf die mögliche Position der neuen Phasen V (rot) und VI (blau) hin.



**Abbildung 14.4** *IP*-Guinieraufnahme des Pulvers aus Experiment 14.11 (A) und Simulation von MnPO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O [205] (B) und die unbekannte Phase V (rote Pfeile).

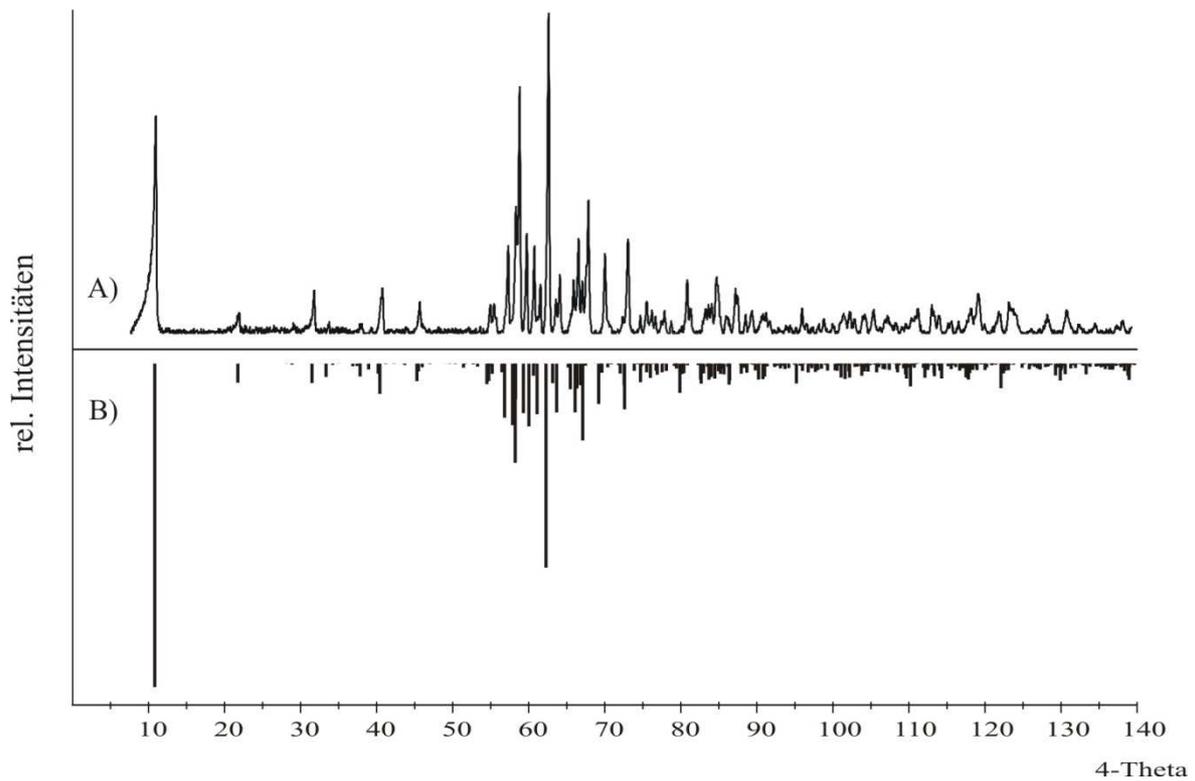


**Abbildung 14.5** *IP*-Guinieraufnahme des Pulvers aus dem Experiment 14.14 (A) und Simulation von AgMnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Abschnitt 14.4) (B). Blaue Pfeile zeigen die unbekannte Phase VI.

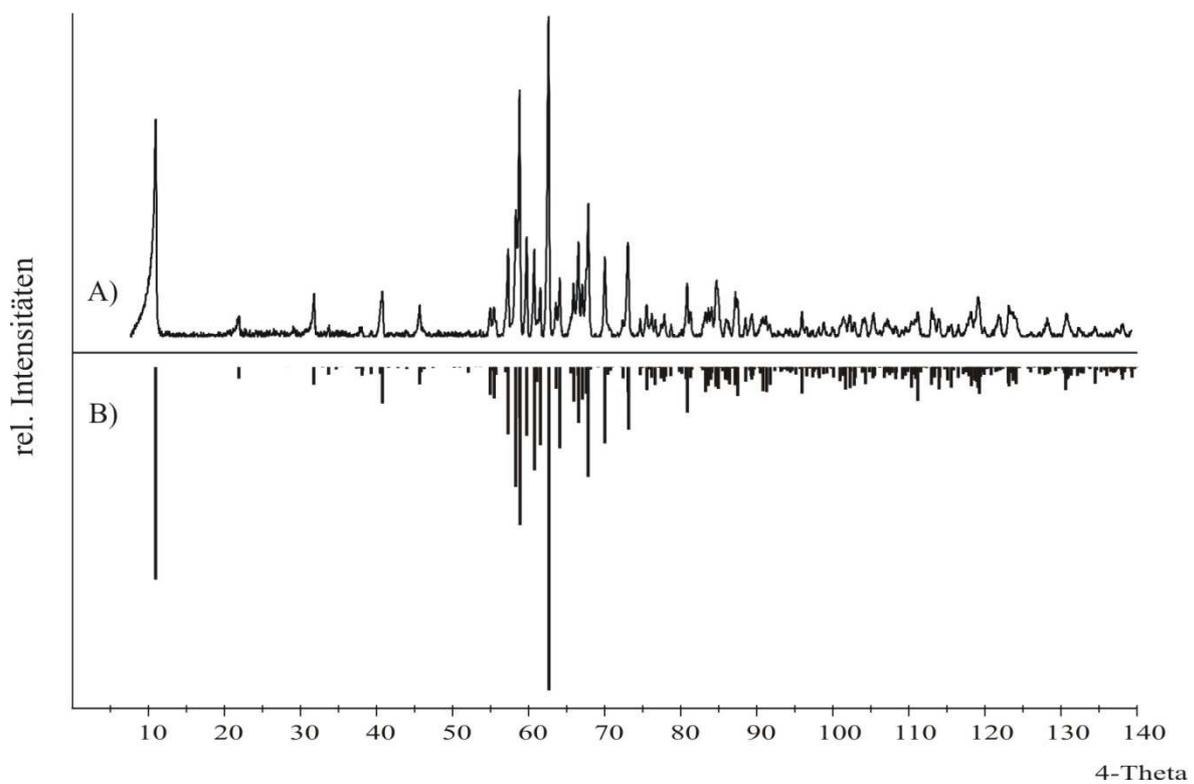
#### 14.4 Silber-mangan(II)-pyrophosphat

Bei den Untersuchungen im System  $\text{AgO}_{0,5} / \text{MnO} / \text{PO}_{2,5}$  wurde bei Experimenten zur Darstellung von Silber-mangan(II)-pyrophosphat  $\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  [218] eine Phasenbreite bezüglich des Silbergehalts beobachtet. Diese äußert sich im Pulverdiffraktogramm durch die verschobenen Reflexpositionen und veränderten Intensitäten (vgl. Abbildung 14.6). Die Indizierung des Pulverdiffraktogramms mit den Lagerparametern von  $\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  und einer Silberbesetzung von 80% (*s.o.f.*  $\approx 0,8$ ) in  $\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  lieferte eine gute Übereinstimmung (vgl. Abbildung 14.7).

Die Indizierung von  $\text{Ag}_{2-x}\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  ( $x \approx 0,4$ ) ergab 52 zugeordnete Reflexe im Bereich  $10,872^\circ \leq 4\theta \leq 123,172^\circ$ . Daraus wurden die Gitterparameter  $a = 5,3796(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,5783(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 16,435(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 80,873(9)^\circ$ ,  $\beta = 82,217(9)^\circ$  und  $\gamma = 72,630(8)^\circ$  ermittelt. Mit den verfeinerten Gitterkonstanten wurde ein Strichdiagramm für die Verbindung anhand der Lageparameter von  $\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  [218] mit dem Programm *LAZY PULVERIX* [45] simuliert. In Tabelle 18.7 (Anhang B) sind die ausgemessenen und indizierten Reflexe sowie deren beobachtete und berechnete Intensität zusammengefasst.



**Abbildung 14.6** IP-Guinieraufnahme des Pulvers aus Experiment 14.07 (A) und Simulation von  $\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  [218] (B).



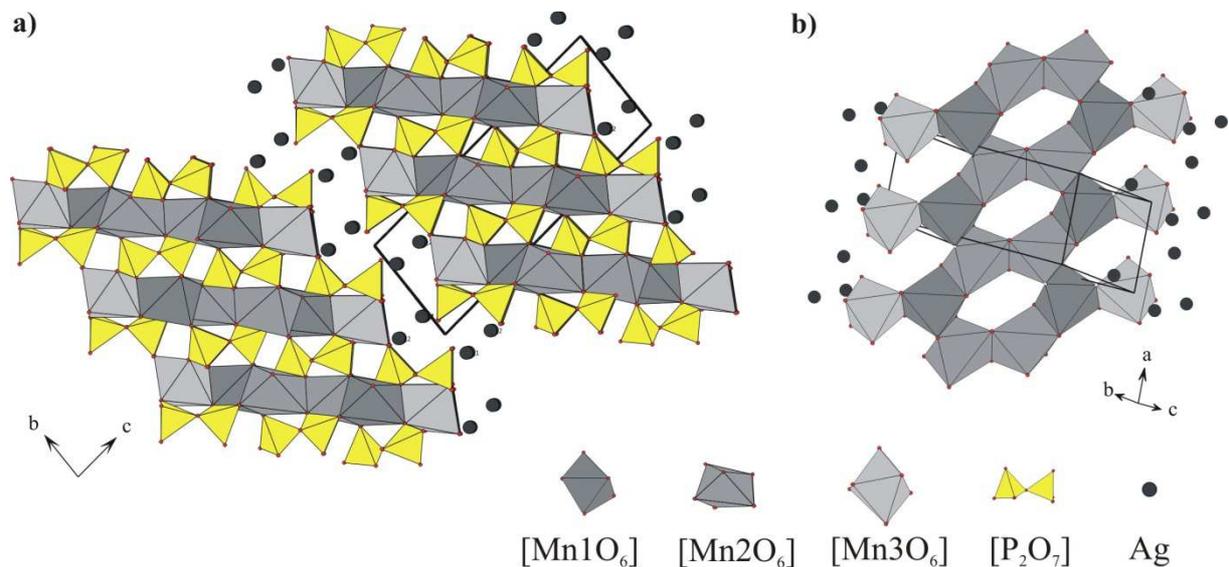
**Abbildung 14.7** IP-Guinieraufnahme des Pulvers aus Experiment 14.07 (A) und Simulation von  $\text{Ag}_{2-x}\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  ( $x \approx 0,4$ ) (B).

Die strukturellen Auswirkungen des Silberdefizits in  $\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  lassen gut beim Vergleich der Gitterkonstanten zeigen. Für  $\text{Ag}_{2-x}\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  ( $x \approx 0,4$ ) nehmen die Gitterkonstanten allgemein leicht ab. Der Wert für den Winkel  $\alpha$  steigt dagegen (vgl. Tabelle 14.3).

**Tabelle 14.3** Vergleich der Gitterkonstanten von  $\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  [218] und  $\text{Ag}_{1,6}\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ .

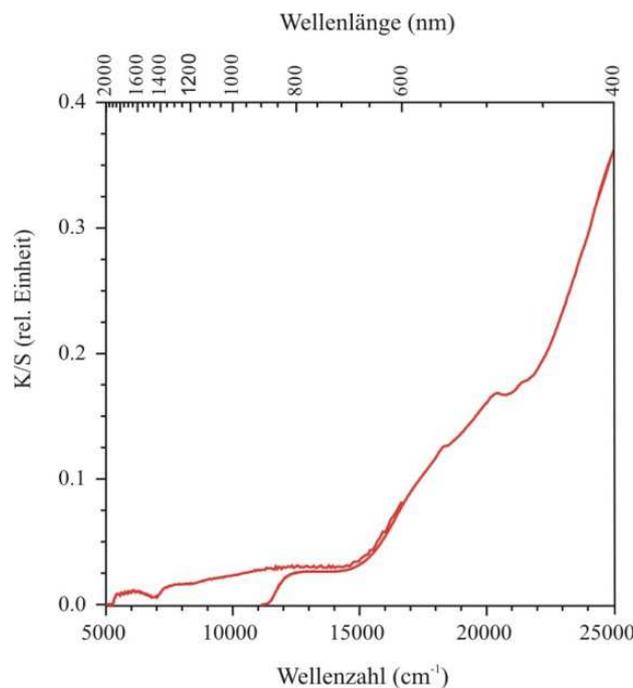
Pyrophosphate	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
$\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	5,432(7)	6,619(6)	16,51(3)	80,78(8)	82,43(9)	72,82(7)	557,55
$\text{Ag}_{1,6}\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	5,3796(5)	6,5783(6)	16,435(2)	80,873(9)	82,217(9)	72,630(8)	545,66

Die Struktur von  $\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  lässt eine gute Silberionenleitfähigkeit erwarten. Die  $[\text{MnO}_6]$ - und  $[\text{PO}_4]$ -Polyeder bilden Schichten, die Silberionen sind zwischen diesen Schichten lokalisiert (vgl. Abbildung 14.8 a). Die Manganionen besetzen drei unterschiedliche Metallagen, dabei sind die  $[\text{MnO}_6]$ -Polyeder untereinander kantenverknüpft (vgl. Abbildung 14.8 b).



**Abbildung 14.8** Kristallstruktur von  $\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ . Projektion entlang der  $a$ -Achse (a) und Darstellung einer Schicht aus  $[\text{MnO}_6]$ -Polyedern (b).

Im Falle einer topotaktischen De-interkalation von  $\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  lässt sich annehmen, dass die Silberionen aus dem Zwischenschichtraum entfernt und somit die Mn/P-Schichten in der *bc*-Ebene näher zusammen gerückt werden. Für den Ladungsausgleich in  $\text{Ag}_{2-x}\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  ( $x \approx 0,4$ ) ist zu erwarten, dass ein Teil von  $\text{Mn}^{2+}$  zu  $\text{Mn}^{3+}$  oxidiert wird. Dies lässt sich durch eine Farbveränderung vom Hellrosa nach Rotviolett visuell wahrnehmen. Auch eine geringe Menge an dreiwertigem Mangan ist schon deutlich zu erkennen [228]. Bei dem erhaltenen Pulver geben weder dessen Farbe (hellrosa) noch dessen Remissionsspektrum einen Hinweis auf das Vorhandensein von  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen (vgl. Abbildung 14.9). Im Spektrum werden spinverbotene Elektronenübergänge bei  $\tilde{\nu}_1 \approx 18000 \text{ cm}^{-1}$  ( ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{G})$ ) und  $\tilde{\nu}_1 \approx 20500$  und  $22000 \text{ cm}^{-1}$  ( ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{G})$ ) beobachtet, die für Verbindungen mit zweiwertigem Mangan charakteristisch sind [184]. Im Pulverdiffraktogramm wurde neben  $\text{Ag}_{2-x}\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  keine weitere Phase röntgenographisch identifiziert. Dennoch können röntgenamorphe Phasen vorliegen. Der Verbleib der de-interkalierten Silberionen sowie die strukturellen Veränderungen in  $\text{Ag}_{2-x}\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  sind noch nicht eindeutig geklärt.



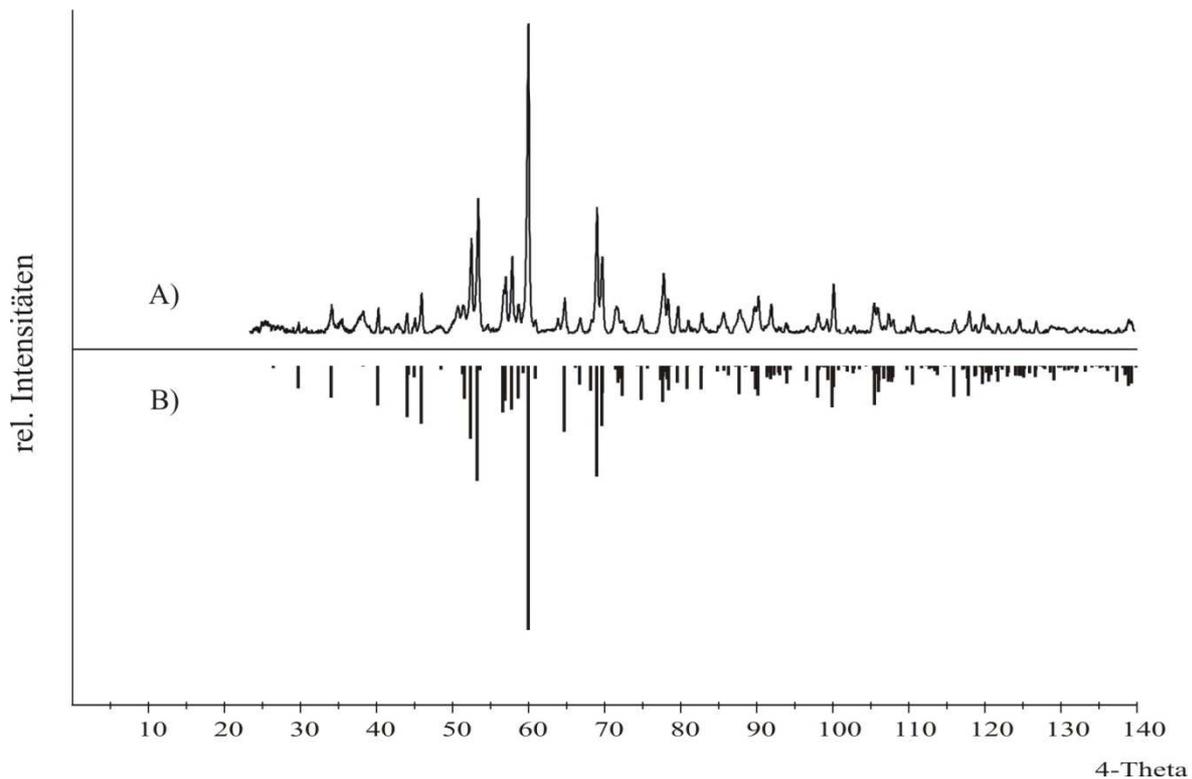
**Abbildung 14.9** Remissionsspektrum von  $\text{Ag}_{2-x}\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  mit  $x \approx 0,4$  aus Experiment 14.07.

## 14.5 Silber-mangan(III)-pyrophosphat

Silber-mangan(III)-pyrophosphat  $\text{AgMnP}_2\text{O}_7$  ist die erste kristallographisch charakterisierte Verbindung im quasi-ternären System  $\text{AgO}_{0,5} / \text{MnO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$ . Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P 2_1/c$  und ist isotyp zu  $\text{AFeP}_2\text{O}_7$  (A: Na [229], Ag [230]). Die Darstellung von  $\text{AgMnP}_2\text{O}_7$  gelingt durch die Umsetzung von Silbernitrat und elementarem Mangan mit 1M Phosphorsäure über die Precursor-Syntheseroute nach Gleichung 14.1. Der Rückstand wird anschließend bei 300 °C zwei Wochen lang getempert.

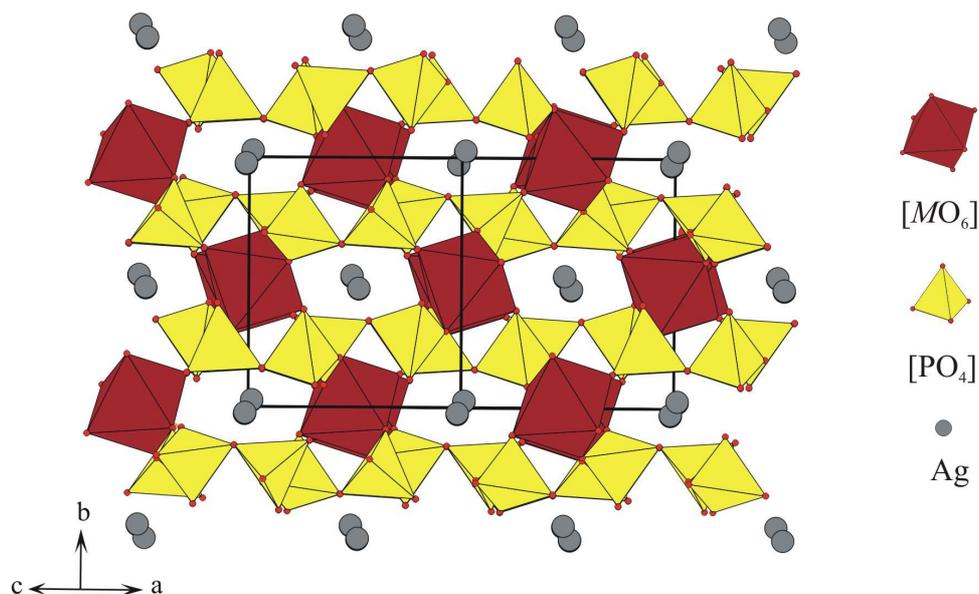


Zur Indizierung von  $\text{AgMnP}_2\text{O}_7$  wurde ein Beugungsdiagramm, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, aufgenommen und ausgelesen (vgl. Abbildung 14.10). Es wurden 34 Reflexe im Bereich  $29,743^\circ \leq 4\theta \leq 126,688^\circ$  zugeordnet. Daraus wurden die Gitterparameter  $a = 7,295(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,061(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,632(2) \text{ \AA}$  und  $\beta = 113,61(2)^\circ$  bestimmt. Mit den verfeinerten Gitterkonstanten wurde die Simulation für die Verbindung mit dem Programm *LAZY PULVERIX* [45] berechnet. In Tabelle 18.8 (Anhang B) sind die ausgemessenen und indizierten Reflexe sowie deren beobachtete und berechnete Intensität zusammengefasst.



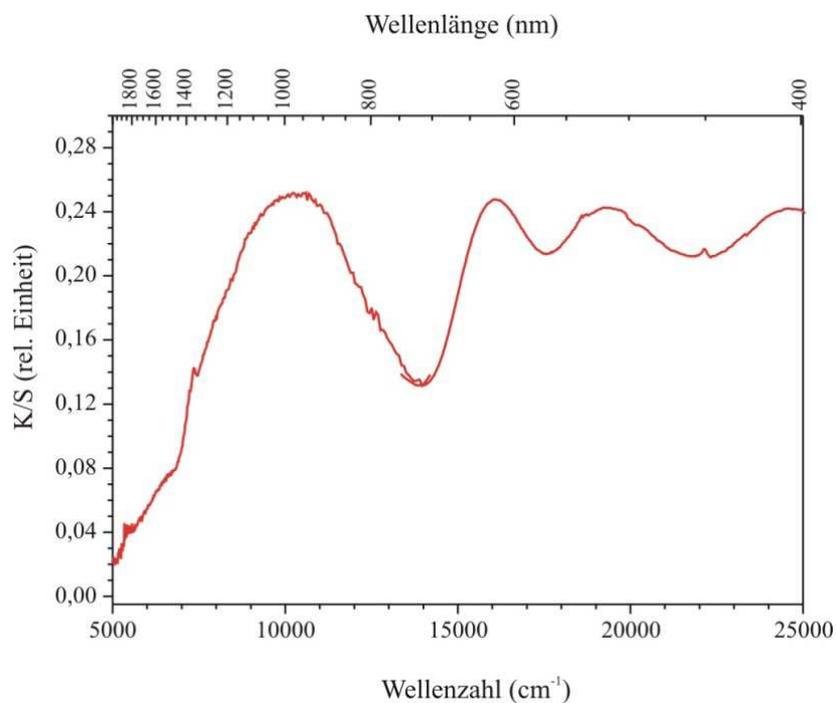
**Abbildung 14.10** *IP*-Guinieraufnahme von Pulver aus Experiment 14.13 (A) und Simulation (B) von  $\text{AgMnP}_2\text{O}_7$  mit den Lagenparametern von  $\text{AgFeP}_2\text{O}_7$  [230], Mn statt Fe und den für  $\text{AgMnP}_2\text{O}_7$  bestimmten Gitterparametern.

Die Struktur ist aus unendlichen Ketten von isolierten  $[\text{MnO}_6]$ - und  $[\text{PO}_4]$ -Polyedern zu einem dreidimensionalen Netzwerk aufgebaut. Hierbei sind die einzelnen  $[\text{MnO}_6]$ -Polyeder mit fünf  $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Einheiten verknüpft. Durch diese Verknüpfung entstehen hexagonale Kanäle, in welchen die Silberionen lokalisiert sind (vgl. Abbildung 14.11). Das  $\text{Mn}^{3+}$ -Ion ist ein Jahn-Teller aktives Teilchen. Daher kann angenommen werden, dass die  $[\text{MnO}_6]$ -Polyeder keine regulären Oktaeder bilden.



**Abbildung 14.11** Kristallstruktur von  $\text{AgMnP}_2\text{O}_7$  nach  $\text{AgFeP}_2\text{O}_7$  [230] ( $M$ : Fe).

Die dunkelbordeauxrote Farbe von  $\text{AgMnP}_2\text{O}_7$  steht im Einklang mit dem aufgenommenen Absorptionsspektrum. Hierbei sind drei Elektronenübergänge  $\tilde{\nu}_1 \approx 10000 \text{ cm}^{-1}$  ( ${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{A}_{1g}$ ),  $\tilde{\nu}_2 \approx 16000 \text{ cm}^{-1}$  ( ${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{B}_{2g}$ ) und  $\tilde{\nu}_3 \approx 19500 \text{ cm}^{-1}$  ( ${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{E}_g$ ) zu beobachten, die für Verbindungen mit dreiwertigem Mangan charakteristisch sind [111, 162]. Zusätzlich tritt ein spin-verbotener Übergang bei ca.  $22000 \text{ cm}^{-1}$  auf.



**Abbildung 14.12** Remissionsspektrum von  $\text{AgMnP}_2\text{O}_7$  aus Experiment 14.13.

## 14.6 Versuche zur De-interkalation von Silber-mangan-phosphaten

Durch oxidative und topotaktische De-interkalation polynärer Silber-mangan-phosphate sollen wasserfreie, metastabile Phosphate mit Mangan in den Oxidationsstufen III und IV erhalten werden, die unter thermischen Gleichgewichtsbedingungen nicht zugänglich sind. Hierfür wurden orientierende Versuche mit  $\text{AgMnP}_2\text{O}_7$  und  $\text{Ag}_{2-x}\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  ( $x \approx 0,4$ ) durchgeführt.

Alle De-interkalation-Experimente erfolgten unter Schutzgasatmosphäre (in Argon). Als Oxidationsmittel dienten elementares Brom  $\text{Br}_2$  und Nitronium-tetrafluorido-borat  $\text{NO}_2\text{BF}_4$ . Dabei wurde  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  in einem Verhältnis 2:1 und  $\text{Br}_2$  im Überschuss zum entsprechenden Phosphat eingesetzt. Das jeweilige Pyrophosphat und das Oxidationsmittel wurden in ca. 3 mL Acetonitril suspendiert und 24 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtrieren wurden die erhaltenen Produkte mit Ethanol und Aceton mehrmals gewaschen und bei 100 °C 24 Stunden getrocknet. Deren Charakterisierung erfolgte mit Hilfe der *IP*-Guinier-Technik und spektroskopisch. Die Ergebnisse der De-interkalationsexperimente sind in Tabelle 14.4 zusammengefasst.

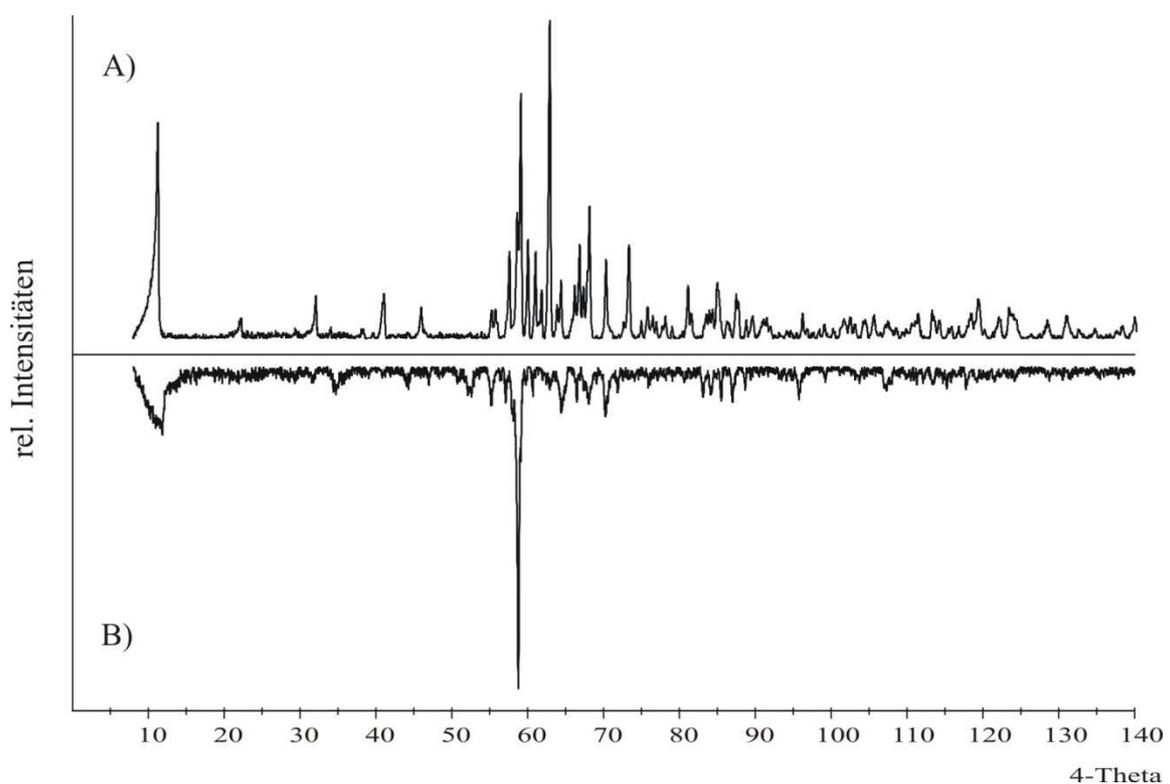
**Tabelle 14.4** Experimente zur chemischen Oxidation von Silber-mangan-phosphaten ( $\vartheta$  Temperatur und  $t$  Dauer).

Exp.	Pyrophosphat Ox.-mittel	Einwaage g (mmol)	$\vartheta, t$ (°C, d)	Ergebnis nach <i>IP</i> -Guinieraufnahmen
14.01	$\text{AgMnP}_2\text{O}_7$ $\text{Br}_2$ ( $\rho = 3,12 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	0,15 (0,45) 1,2 mL (23,43)	25, 1	$\text{AgMnP}_2\text{O}_7$ , AgBr [231]
14.02	$\text{AgMn}_2\text{O}_7$ $\text{NO}_2\text{BF}_4$	0,07 (0,19) 0,05 (0,40)	25, 1	Zersetzung, gelöst in Acetonitril
14.03	$\text{Ag}_{2-x}\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ( $x \approx 0,4$ ) $\text{NO}_2\text{BF}_4$	0,90 (1,24) 0,66 (4,94)	25, 1	unbekannte Phase VII <sup>a)</sup> (rosafarben)

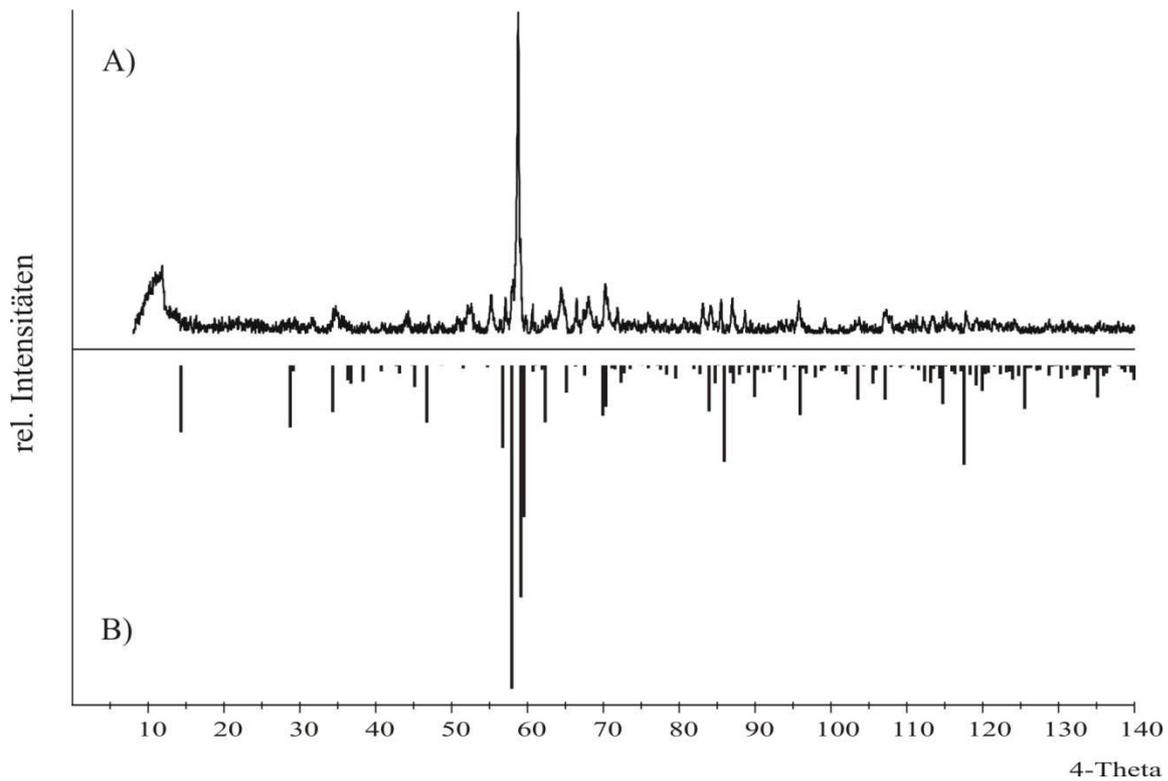
a) vgl. *IP*-Guinieraufnahme in Abbildung 14.13.

Die ersten Versuche zur oxidativen De-interkalation von  $\text{AgMnP}_2\text{O}_7$  und  $\text{Ag}_{2-x}\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  ( $x \approx 0,4$ ) haben gezeigt, dass die Experimente mit  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  als Oxidationsmittel bei beiden Pyrophosphaten zu einer Umsetzung führten.  $\text{AgMnP}_2\text{O}_7$  hat sich zersetzt und lag gelöst in Acetonitril vor (14.02). Im Falle von  $\text{Ag}_{2-x}\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  ( $x \approx 0,4$ ) wurde ein rosafarbener Rückstand beobachtet, welcher röntgenographisch nicht näher charakterisiert werden konnte (unbekannte Phase VII) (14.03). Im Pulverdiffraktogramm dieser Phase fällt ein sehr

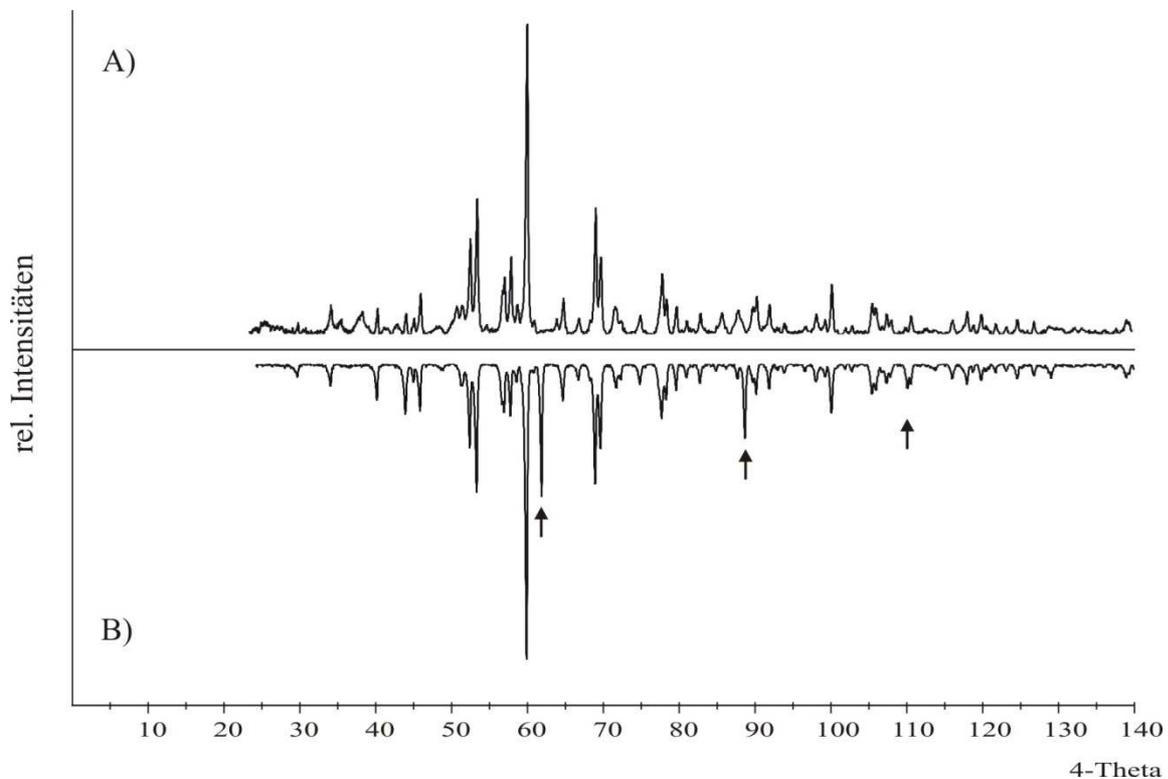
intensiver Reflex bei etwa  $60^\circ 4\theta$  (in  $4\theta$ ) auf (vgl. Abbildung 14.13). Dieses Beugungsmuster deutet auf eine Verbindung mit einer Schichtstruktur hin. Die Ähnlichkeit des Beugungsmusters lässt sich mit dem von in dieser Arbeit vorgestellten, gemischtvalenten Chrom(II,III)-pyrophosphat  $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  feststellen (vgl. Kapitel 11 und Abbildung 14.14). Als Produkt des de-interkalierten Silber-mangan(II)-pyrophosphats kann ein gemischtvalentes Mangan(II,III)-pyrophosphat mit einer Zusammensetzung „ $\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_5(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ “ in Frage kommen.  $\text{AgMnP}_2\text{O}_7$  wurde zusätzlich mit  $\text{Br}_2$  als Oxidationsmittel unter Bildung von Silberbromid umgesetzt. Im Pulverdiffraktogramm wurde neben  $\text{AgMnP}_2\text{O}_7$  und  $\text{AgBr}$  keine weitere Phase beobachtet (vgl. Abbildung 14.15). Diese liegen im Verhältnis von 93 zu 7 Gew. % vor. Die spektroskopischen Untersuchungen gaben ebenfalls keine Hinweise: die Absorptionsspektren zeigten keine Unterschiede für  $\text{AgMnP}_2\text{O}_7$  vor und nach der De-interkalation. Mit der Erhöhung der Reaktionstemperatur von  $25^\circ\text{C}$  auf  $50^\circ\text{C}$  und der Dauer von einem auf drei Tage könnte die Umsetzung von  $\text{AgMnP}_2\text{O}_7$  mit  $\text{Br}_2$  deutlich gesteigert werden.



**Abbildung 14.13** *IP*-Guinieraufnahme (A) von  $\text{Ag}_{1,6}\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  und *IP*-Guinieraufnahme (B) der unbekannt Phase VII aus Experiment 14.03 ( $\text{Ag}_{1,6}\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  nach der De-interkalation mit  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  in Acetonitril).



**Abbildung 14.14** *IP*-Guinieraufnahme (A) der unbekannt Phase VII aus Exp. 14.03 ( $\text{Ag}_{1,6}\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  nach der De-interkalation mit  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  in Acetonitril) und Simulation (B) von  $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  (vgl. Kapitel 11).



**Abbildung 14.15** *IP*-Guinieraufnahme von  $\text{AgMnP}_2\text{O}_7$  vor (A) und nach der De-interkalation (B) mit  $\text{Br}_2$  in Acetonitril. Pfeile zeigen Reflexe von  $\text{AgBr}$  [231].

## 14.7 Zusammenfassende Betrachtung

Die Gleichgewichtsexperimente im System Ag / Mn / P / O lieferten erste Erkenntnisse zu den Phasenverhältnissen in den quasi-ternären Systemen  $\text{AgO}_{0,5} / \text{MnO} / \text{PO}_{2,5}$  und  $\text{AgO}_{0,5} / \text{MnO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$ . Es lassen sich Analogien bei der Wahl der Reaktionsbedingungen zu den entsprechenden Systemen mit Lithium finden. Bei den Untersuchungen wurden vier neue Verbindungen beobachtet,  $\text{AgMnP}_2\text{O}_7$  und „ $\text{AgMn}_4(\text{PO}_4)_3$ “ sowie zwei neue, röntgenographisch noch nicht charakterisierte Phasen V und VI. Bei Experimenten zur Darstellung von Silber-mangan(II)-pyrophosphat wurde ein Silberdefizit  $\text{Ag}_{2-x}\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  ( $x \approx 0,4$ ) ermittelt. Dies deutet auf eine gute Leitfähigkeit der Silberionen in  $\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  [218] hin. Die oxidative De-interkalation von  $\text{Ag}_{2-x}\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  ( $x \approx 0,4$ ) mit  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  führte zur Bildung einer weiteren neuen Phase, deren Beugungsmuster dem von  $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  ähnelt.  $\text{AgMnP}_2\text{O}_7$  wurde ebenfalls oxidativ mit  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  und  $\text{Br}_2$  de-interkaliert. Bei der Umsetzung mit  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  hat sich das Pyrophosphat zersetzt. Mit Brom bildete sich Silberbromid.

## 15 Chemischer Transport von Lithium-phosphaten

### 15.1 Einleitung

Zur Kristallisation und Reinigung von wasserfreien Lithium-übergangsmetall-phosphaten wurden erstmals orientierende Experimente zum chemischen Transport der Lithium-phosphate  $\gamma$ -Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [96, 97], LT-Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [98], LiPO<sub>3</sub> [99] durchgeführt. Durch starken Ampullenangriff ist ein chemischer Transport alkalimetallhaltiger Phosphate erschwert. Der Einsatz von graphitierten Kieselglasampullen soll die Reaktion mit der Ampullenwand deutlich reduziert werden. Durch die Kombination von Iod mit reduzierenden Zusätzen wie Phosphor sollen die transportbestimmende Gleichgewichte zugunsten der Gasphase verschoben und der Transport der Lithium-phosphate begünstigt werden [111]. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Transportexperimente vorgestellt und diskutiert.

### 15.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Transportexperimente wurden in geschlossenen, evakuierten Kieselglasampullen durchgeführt, die zuvor, wie im Abschnitt 3.2 beschrieben, graphitiert worden waren. Als Ausgangsstoffe wurden vorgetemperte Pulver der Lithium-phosphate eingesetzt. Diese wurden durch Eindampfen salpetersaurer Lösungen aus Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> und anschließendem Tempern dargestellt (vgl. Abschnitt 6.2.5). Im Rahmen der Untersuchungen wurden verschiedene Transportmittel wie Iod, H<sub>2</sub>O und ein Gemenge von Iod mit rotem Phosphor verwendet. Auch die die Senken- und Quellentemperaturen  $\vartheta_1$  und  $\vartheta_2$  wurden variiert. Der Temperaturgradient betrug bei allen Versuchen  $\Delta\vartheta = 100$  °C. Die Details der Experimente können Tabelle 15.1 entnommen werden.

**Tabelle 15.1** Experimente zum chemischen Gasphasentransport von Lithiumphosphaten ( $\vartheta$  Temperatur,  $t$  Dauer, QBK Quellenbodenkörper und SBK Senkenbodenkörper nach Beendigung eines Transportexperiments, Transportmittel TM).

Exp.	Einwaage mg (mmol)	TM	$\vartheta_2 \rightarrow \vartheta_1, t$ (°C, d)	Ergebnis nach <i>IP-Guinieraufnahmen</i>
15.01	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 400,0 (3,45)	H <sub>2</sub> O <sup>a)</sup>	850 → 750, 7	QBK: $\gamma$ -Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> SBK: SiO <sub>2</sub> <sup>d)</sup>
15.02	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 401,1 (3,45)	I <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	850 → 750, 7	QBK: $\gamma$ -Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> kein SBK
15.03	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 401,0 (3,45)	I <sub>2</sub> , P <sub>rot</sub> <sup>c)</sup>	850 → 750, 7	QBK: $\gamma$ -Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , LT-Li <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> kein SBK
15.04	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 402,1 (3,46)	I <sub>2</sub> , P <sub>rot</sub> <sup>c)</sup>	900 → 800, 7	QBK: $\gamma$ -Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , LT-Li <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>e)</sup> SBK: LT-Li <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (ca.30 Gew. %), Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>e)</sup>
15.05	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 400,2 (3,45)	I <sub>2</sub> , P <sub>rot</sub> <sup>c)</sup>	950 → 850,7	QBK: $\gamma$ -Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , LT-Li <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> SBK: $\gamma$ -Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (ca. 20 Gew. %)
15.06	Li <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 405,8 (2,01)	I <sub>2</sub> , P <sub>rot</sub> <sup>c)</sup>	700 → 600, 7	QBK: LT-Li <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , SBK: LT-Li <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (ca. 20 Gew. %), Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>e)</sup>
15.07	LiPO <sub>3</sub> 409,0 (4,76)	I <sub>2</sub> , P <sub>rot</sub> <sup>c)</sup>	600 → 500, 7	QBK: LiPO <sub>3</sub> kein SBK

<sup>a)</sup> Die verwendete Ampulle wurde vor dem Transportexperiment nicht ausgeheizt, um Restfeuchtigkeit zu gewährleisten.

<sup>b)</sup>  $m(I_2) = 150$  mg

<sup>c)</sup>  $m(I_2) = 100$  mg,  $m(P_{rot}) = 5$  mg

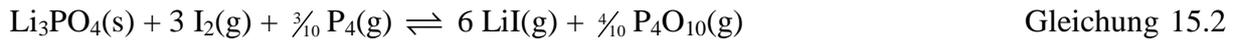
<sup>d)</sup> [232]

<sup>e)</sup> [233]

Die Untersuchungen zeigen, dass der chemische Transport von Lithium-orthophosphat und -pyrophosphat möglich ist. Die besten Ergebnisse wurden mit dem Gemenge aus Iod und rotem Phosphor bei einem Transport von 950 → 850 °C erreicht (Exp. 15.05). Die Transportrate betrug  $\dot{m} \geq 0,4$  mg · h<sup>-1</sup>. Bei der Annahme, dass die Lithiumkomponente als LiI und Phosphor und Sauerstoff des Phosphats als P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> verflüchtigt werden, kann für den chemischen Transport Gleichung 15.2 aufgestellt werden. Die Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H_{298}^0$  dieser Reaktion wird gemäß dem *Hessschen Satz* als die Differenz der Summen von Bildungsenthalpien  $\Delta_B H_{298}^0$  der Produkte und Edukte berechnet (vgl. Gleichung 15.1) [67].

$$\Delta_R H^0 = \sum n \Delta_B H^0(\text{Produkte}) - \sum n \Delta_B H^0(\text{Edukte}) \quad \text{Gleichung 15.1}$$

Die Werte für die Bildungsenthalpie  $\Delta_B H^0$  können für viele Verbindungen aus den Literaturdaten (Tabellenwerken) entnommen werden [234]. Die Transportreaktion von  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  nach Gleichung 15.2 läuft exotherm ab. Die Reaktionsenthalpie beträgt dabei  $\Delta_R H_{298}^0 = -891 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .



$$\Delta_R H_{298}^0 = -891 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Tabelle 15.2** Zusammenstellung von Bildungsenthalpien anhand von Literaturdaten im Standardzustand bei 298,15 K [234].

Substanz	$\Delta_f H_{298}^0$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )
$\text{Na}_3\text{PO}_4(\text{s})$	-1917,4
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7(\text{s})$	-3188
$\text{NaI}(\text{s})$	-287,9
$\text{Li}_3\text{PO}_4(\text{s})$	-2095,8
$\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7(\text{s})$ <sup>a)</sup>	3364
$\text{Li}_2\text{O}(\text{s})$	-597,9
$\text{LiI}(\text{s})$	-270,4
$\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{s})$	-3000,9
$\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{g})$	-2900
$\text{P}_4(\text{g})$	58,9
$\text{I}_2(\text{g})$	62,42

<sup>a)</sup> Abschätzung der Bildungsenthalpie anhand der Literaturwerte für  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

Bei niedrigeren Temperaturen und Einsatz von  $\text{I}_2/\text{P}_{\text{rot}}$ -Gemenge als Transportmittel kam es entweder zu keinem Transport oder zur Entstehung von Lithium-pyrophosphat und Lithium-silicat (Exp. 15.03 und 15.04). Bei allen Experimenten mit  $\text{I}_2/\text{P}_{\text{rot}}$  wurde neben dem Orthophosphat auch  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  beobachtet. Letzteres kann durch eine Nebenreaktion von  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  mit dem  $\text{I}_2/\text{P}_{\text{rot}}$ -Gemenge nach Gleichung 15.4 gebildet werden. In der Literatur sind keine Daten für  $\Delta_B H_{298}^0(\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7)$  vorhanden. Für die Abschätzung der Bildungsenthalpie von Lithium-pyrophosphat wird diese ternäre Verbindung in die binären Komponenten  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  zerlegt, deren thermodynamischen Daten in der Literatur bekannt sind

(vgl. Gleichung 15.3 und Tabelle 15.2). Die Summe der Bildungsenthalpien der binären Oxide ergibt den Mindestwert für  $\Delta_B H_{298}^0$  des Pyrophosphats. Der zusätzliche Enthalpiebeitrag, wie die Neutralisationswärme für die Reaktion des basischen Lithium-oxids mit dem sauren Phosphor(V)-oxid, wird hierbei nicht berücksichtigt. Die Bildungsenthalpie  $\Delta_B H_{298}^0$  für  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  wird daher anhand des Literaturwerts für  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  abgeschätzt (vgl. Tabelle 15.2). Die Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H_{298}^0$  der Reaktion gemäß Gleichung 15.4 beträgt somit  $\Delta_R H_{298}^0 = -79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .



$$\begin{aligned} \Delta H_f^0(\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7) &= \frac{1}{2} \Delta H_f^0(\text{Li}_2\text{O}) + \frac{1}{2} \Delta H_f^0(\text{P}_4\text{O}_{10}) \\ &= \frac{1}{2} \cdot (-597,9) + \frac{1}{2} \cdot (-3000,9) = -2696,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



$$\Delta_R H_{298}^0 = -79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Beim Einsatz von Iod ohne weitere Zusätze als Transportmittel wurde kein Transport von Lithium-orthophosphat beobachtet. Auch der Versuch ohne weitere Zusätze mit einer nichtausgeheizten Kieselglasampulle (Restfeuchtigkeit bzw.  $\text{H}_2\text{O}$  als Transportmittel) führte zu keinem Transporteffekt (Exp. 15.01). In diesem Experiment wurde alpha-Quarz als Senkenbodenkörper gefunden.

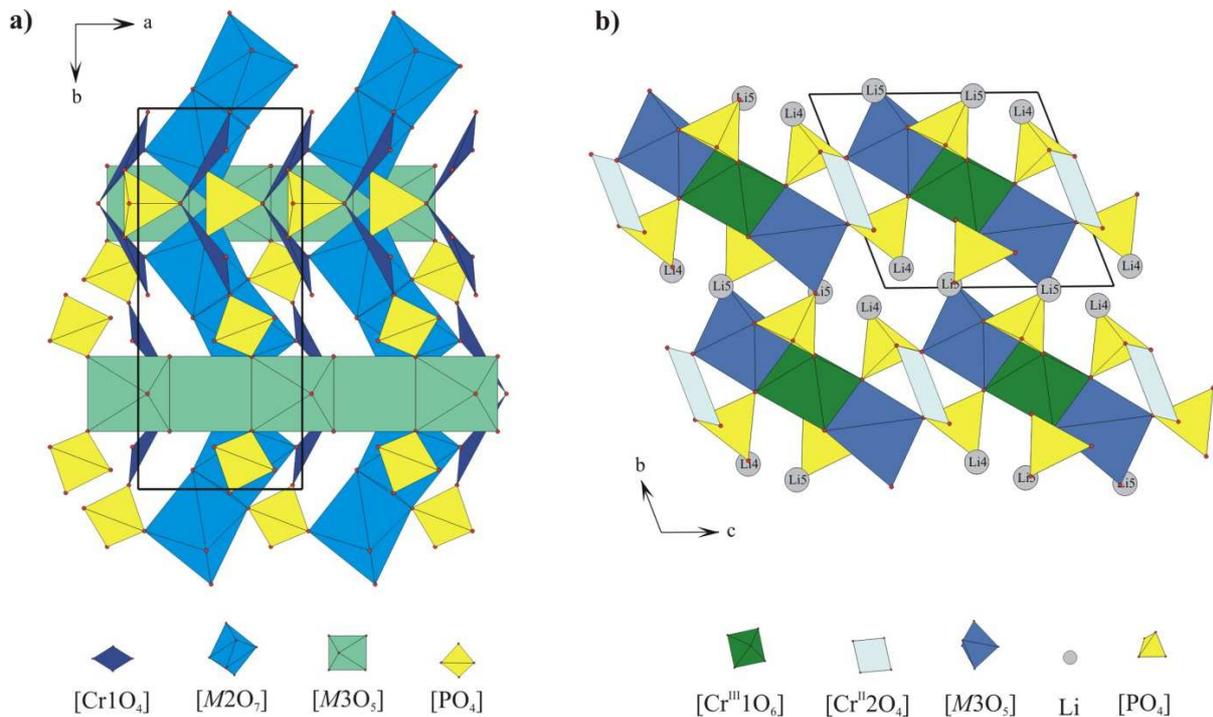
Für die Experimente zum Transport von Lithium-pyrophosphat und Lithium-metaphosphat wurden ebenfalls Gemenge  $\text{I}_2/\text{P}_{\text{rot}}$  eingesetzt. Hierbei wurde der Transport von  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  beobachtet. Zusätzlich wurde das Lithium-silikat  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  [233] auf der Senkenseite gefunden. Für  $\text{LiPO}_3$  wurde kein chemischer Transport beobachtet.

Trotz des Einsatzes graphitierter Kieselglasampullen konnte bei den durchgeführten Transportexperimenten das Herauslösen von  $\text{SiO}_2$  aus der Ampullenwand nicht verhindert werden. Dennoch zeigten die Experimente, dass es möglich ist, mit Iod und einem sauerstoffbindenden Zusatz wie Phosphor als Transportmittel Lithium-orthophosphat und -pyrophosphat zu transportieren. Es kann auch angenommen, dass der Gasphasentransport von Lithiumphosphaten auch mit anderen reduzierenden Zusätzen wie Phosphid oder Schwefel möglich sein wird.

## 16 Zusammenfassung

Bei der Suche nach neuen, leistungsfähigen Kathodenmaterialien für Lithiumionenbatterien wurden im Rahmen der vorliegenden Dissertation umfangreiche Gleichgewichtsuntersuchungen in den Viertstoffsystemen Li / M / P / O (*M*: Cr, Mn) durchgeführt. Hierbei wurden erstmalig die Phosphate  $\text{LiCr}^{\text{II}}_4(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{NaCr}^{\text{II}}_4(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_5\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Cr}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_4$ ,  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  mit monokliner Struktur,  $\text{Cr}^{\text{II}}_5\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ ,  $\text{LiMn}^{\text{II}}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$  und  $\text{AgMn}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$  erhalten. Über deren Synthese, kristallographische Charakterisierung sowie deren spektroskopische und magnetische Eigenschaften berichtet die vorliegende Arbeit.

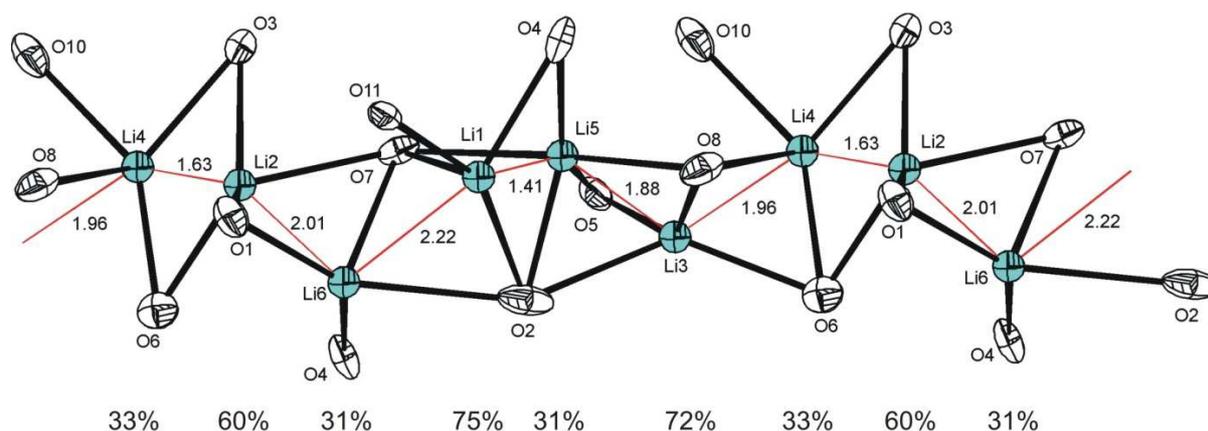
Im System Li / Cr / P / O wurden zahlreiche Phasenbeziehungen bei  $\vartheta = 800\text{ °C}$  aufgeklärt. Statt der kristallchemisch naheliegenden Verbindungen „ $\text{LiCrPO}_4$ “ und „ $\text{Li}_2\text{CrP}_2\text{O}_7$ “ werden die Koexistenzgebiete  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  /  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  /  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  / CrP und  $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$  /  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  /  $\text{LiCrP}_2\text{O}_7$  / CrP beobachtet. Die neuen Phosphate  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  und  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  wurden in Festkörperreaktionen aus  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CrPO}_4$  und Cr phasenrein erhalten. Die Kristallstrukturen von  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  (*Pnma*,  $Z = 4$ ,  $a = 6,175(1)\text{ Å}$ ,  $b = 14,316(3)\text{ Å}$ ,  $c = 10,277(2)\text{ Å}$ ,  $R_1 = 0,028$ ,  $wR_2 = 0,080$ ) und von  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  ( $P\bar{1}$ ,  $Z = 1$ ,  $a = 4,9379(7)\text{ Å}$ ,  $b = 7,917(2)\text{ Å}$ ,  $c = 8,426(2)\text{ Å}$ ,  $\alpha = 109,98(2)^\circ$ ,  $\beta = 90,71(2)^\circ$ ,  $\gamma = 104,91(1)^\circ$ ,  $R_1 = 0,022$ ,  $wR_2 = 0,067$ ) wurden aus Einkristalldaten gelöst und verfeinert (vgl. Abbildung 16.1a und b). In beiden Strukturen wurde eine Fehlordnung zwischen  $\text{Cr}^{2+}$ - und  $\text{Li}^+$ -Ionen beobachtet.  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  gehört der Strukturfamilie des Silicocarnotits  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$  an.  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  kristallisiert in einem bislang unbekanntem Strukturtyp. Dessen charakteristisches Strukturmerkmal sind Trimere aus einem  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$ -Polyeder und zwei  $[\text{MO}_8]$ -Einheiten (*M*:  $\text{Cr}_{0,5}\text{Li}_{0,5}$ ), die miteinander kantenverknüpft sind. Diese Trimere bilden über  $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_{4+2}]$ -Polyeder und  $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder ein dreidimensionales Netzwerk. Die restlichen Lithiumionen besetzen Zwischenräume in der Struktur (vgl. Abbildung 16.1b). Für beide Phosphate wurden im Rahmen des *Angular Overlap Models* die elektronischen Übergänge mit dem Programm CAMMAG berechnet. Diese stimmen sehr gut mit den beobachteten Absorptionsbanden überein. Mittels magnetischer Messungen wurde für  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  ein magnetisches Moment  $\mu_{\text{exp}}/\mu_{\text{B}} = 10,06(1)$  pro Formeleinheit und die paramagnetische *Curie-Temperatur*  $\theta_p = -147(1)\text{ K}$  bestimmt, für  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  wurden  $\mu_{\text{exp}}/\mu_{\text{B}} = 7,91(1)$  und  $\theta_p = -105,5(1)\text{ K}$  erhalten.



**Abbildung 16.1** Kristallstrukturen von  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  (a) ( $M2$ :  $\text{Li}_{0,25}\text{Cr}_{0,75}$  und  $M3$ :  $\text{Li}_{0,49}\text{Cr}_{0,51}$ ) und  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  (b) ( $M3$ :  $\text{Li}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}$ ).

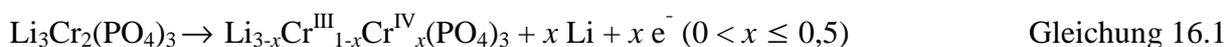
$\text{NaCr}_4(\text{PO}_4)_3$  ist isotyp zu  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  ( $Pnma$ ,  $a = 6,3008(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 14,425(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,280(2) \text{ \AA}$ ) und wurde durch isothermes Tempern aus  $\alpha\text{-Cr}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$  und  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  bei  $\vartheta = 900 \text{ }^\circ\text{C}$  erhalten. Das durch Chromophore  $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_n]$  bestimmte Absorptionsspektrum dieser Verbindung ist mit dem von  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  vergleichbar.

Im Rahmen der Untersuchungen im System  $\text{LiO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$  wurde monoklines  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $P 2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 8,450(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,5429(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,866(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,415(8)^\circ$ ,  $R_1 = 0,028$ ,  $wR_2 = 0,072$ ) erhalten.  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  kristallisiert im LiSICON-Strukturtyp (*Lithium Super Ionic CONductor*). Die Vertreter dieser Strukturfamilie zeichnen sich durch hohe Lithiumionenleitfähigkeit aus und sind im Hinblick auf den Einsatz als neue Kathodenmaterialien für Lithiumionenbatterien von großem Interesse. Zur strukturellen Charakterisierung von monoklinem  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  erschien kürzlich eine Veröffentlichung, in der das Strukturmodell dem in dieser Arbeit vorgestellten Modell entspricht [130]. Die in dieser Arbeit vorgestellte ausführliche Strukturdiskussion war unter besonderer Berücksichtigung der Mobilität der Lithiumionen nicht Gegenstand der bisherigen Publikationen. Die Strukturuntersuchung zeigte, dass die Lithiumionenleitung entlang der Zick-zack-Kette von Lithiumionenpositionen erfolgt, die in der Netzwerkstruktur parallel zur  $a$ -Achse liegen (vgl. Abbildung 16.2).



**Abbildung 16.2**  $[LiO_n]$ -Polyeder (b) in Kanälen mit den entsprechenden Besetzungsfaktoren ( $4 \leq n \leq 5$ ) in  $Li_3Cr_2(PO_4)_3$ . Rote Linien zeigen die kürzesten Abstände  $d(Li-Li)$  (Å). Ellipsoide mit 75% Wahrscheinlichkeit.

In diesem Zusammenhang wurden Experimente zur elektrochemischen De-lithiierung von monoklinem  $Li_3Cr_2(PO_4)_3$  durchgeführt. Diese zeigen, dass  $0,5 Li^+$  pro Formeleinheit bei  $4,8 V$  ( $C = 48 mA \cdot h \cdot g^{-1}$ ) reversibel de-interkaliert werden können (vgl. Gleichung 16.1) [141-143]. Die photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen von de-interkaliertem  $Li_3Cr_2(PO_4)_3$  zeigten die Bildung von vierwertigem Chrom, was die teilreversible Oxidation von  $Cr^{3+}$  in der Phosphatmatrix gemäß Gleichung 16.2 bestätigte [141-143]. Als Folgereaktion fand die Zersetzung von Orthophosphat-Gruppen zu  $P_2O_5$  und  $O^{2-}$  gemäß einer Säure-Base-Reaktion nach Lux-Flood statt (vgl. Gleichung 16.2(1-2)). Vermutlich handelt es sich bei de-interkaliertem  $Li_3Cr_2(PO_4)_3$  um ein Phosphat mit einer Chromyl-Gruppe ( $Cr^{IV} \equiv O$ ) $^{2+}$  in einer  $[(Cr^{IV} \equiv O)O_5]$ -Einheit [141-143]. Ein Chrom(IV)-Phosphat war bislang noch nicht bekannt.



Mit der Darstellung von  $Cr^{II}_5Cr^{III}_2(P_2O_7)_4$  wurde die Reihe der gemischtvalenten Chrom(II, III)-phosphate erweitert.  $Cr_7(P_2O_7)_4$  ( $C2$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 9,648(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,318(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,917(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 107,42(2)^\circ$ ,  $R_1 = 0,093$ ,  $wR_2 = 0,311$ ) ist isotyp zu  $Cr^{II}_5V^{III}_2(P_2O_7)_4$  [167,

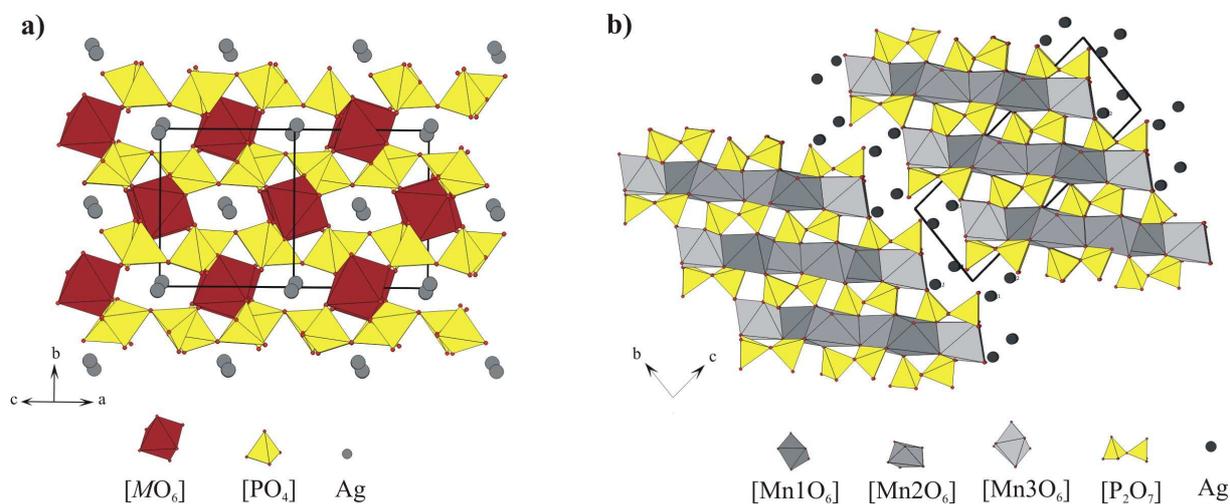
Thortveitit-Strukturfamilie [172-174]].  $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  wurde über chemischen Gasphasentransport aus  $\text{CrPO}_4$  und  $\text{P}_{\text{rot}}$  mit Iod als Transportmittel erhalten. Dabei ist der kleine Temperaturgradient  $\Delta\vartheta = 30\text{ }^\circ\text{C}$  ( $1095 \rightarrow 1065\text{ }^\circ\text{C}$ ) entscheidend für die erfolgreiche Synthese. Das Absorptionsspektrum von  $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  ist mit dem von  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  vergleichbar. Für beide Verbindungen wird eine Überlagerung von Absorptionsbanden der Chromophore  $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_n]$  und  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$  beobachtet.

Im System Li / Mn / P / O wurde das neue Phosphat  $\text{LiMn}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$  ( $a = 4,6518(9)\text{ \AA}$ ,  $b = 8,693(1)\text{ \AA}$ ,  $c = 9,148(1)\text{ \AA}$ ,  $\beta = 97,47(2)^\circ$ ; isotyp zu  $\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$  [214]) synthetisiert und anhand seines Röntgenpulverdiffraktogramms identifiziert. In der Kristallstruktur von  $\text{LiMn}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$  liegen Zick-zack-Ketten aus kantenverknüpften  $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}_6]$ -Oktaedern vor, die über  $[\text{P}_3\text{O}_{10}]$ -Gruppen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind. In den Zwischenräumen sind Lithiumionen lokalisiert. Neben der Entdeckung des Triphosphats wurden im System Li / Mn / P / O einige Gleichgewichtsbeziehungen aufgeklärt. So koexistieren Lithium-orthophosphat und Lithium-mangan(II)-orthophosphat sowie Lithium-metaphosphat und Mangan(III)-metaphosphat. Bei Experimenten zur Synthese von  $\text{LiMn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , „ $\text{Li}_3\text{Mn}_2(\text{PO}_4)_3$ “ und „ $\text{Li}_9\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ “ wurden zwei bislang unbekannte Phasen beobachtet. Das Absorptionsspektrum sowie die violette Farbe beider Phasen weisen auf die Anwesenheit von dreiwertigem Mangan hin. Gleichgewichtsexperimente im System  $\text{LiO}_{0,5}$  /  $\text{MnO}$  /  $\text{PO}_{2,5}$  wurden im Argonstrom (Sauerstoffpartialdruck  $p(\text{O}_2) \approx 30\text{ ppm}$ ) durchgeführt, um die partielle Oxidation von  $\text{Mn}^{2+}$  zu  $\text{Mn}^{3+}$  zu vermeiden. Experimente im System  $\text{LiO}_{0,5}$  /  $\text{MnO}_{1,5}$  /  $\text{PO}_{2,5}$  erfolgten an Luft bei  $\vartheta = 300\text{ }^\circ\text{C}$  und längerer Reaktionsdauer (14 bis 21 Tage), um die thermische Reduktion von  $\text{Mn}^{3+}$  zu  $\text{Mn}^{2+}$  unter Freisetzung von Sauerstoff zu verhindern.

Erste orientierende Experimente zum chemischen Gasphasentransport von Lithiumphosphaten ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{LiPO}_3$ ) wurden durchgeführt. Unter Verwendung graphitierter Kieselglasampullen ist es dabei gelungen, Lithium-orthophosphat und -pyrophosphat mit  $\text{I}_2/\text{P}_{\text{rot}}$ -Gemenge im Temperaturgradienten  $950 \rightarrow 850\text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $700 \rightarrow 600\text{ }^\circ\text{C}$  zu transportieren. Dies eröffnet eine neue Möglichkeit lithiumenthaltende Verbindungen zu synthetisieren und bedarf weitere Untersuchungen.

Im letzten Abschnitt dieser Arbeit wurde das De-interkalationsverhalten von Silbermanganphosphaten mit der Möglichkeit zur Darstellung metastabiler Phosphate mit Mangan in Oxidationsstufen höher als  $3+$  untersucht. Solche Manganphosphate sind unter thermischen Gleichgewichtsbedingungen nicht zugänglich. Hierbei wurde das Vierstoffsystem

Ag / Mn / P / O mit  $Mn^{2+}$  und  $Mn^{3+}$  näher betrachtet. Die Reaktionsbedingungen wurden an jene der Experimente in den entsprechenden Lithiumenthaltenden Systemen angepasst. Bei Experimenten zur Synthese von „ $AgMn_4(PO_4)_3$ “, „ $Ag_3Mn_3(PO_4)_4$ “, „ $Ag_3Mn_2(PO_4)_3$ “, „ $Ag_9Mn_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$ “ und „ $Ag_3Mn_7(P_2O_7)_6$ “ sind drei bislang unbekannte Phasen aufgetreten, die noch nicht näher charakterisiert wurden. Im Rahmen der Gleichgewichtsuntersuchungen wurden zwei neue Pyrophosphate  $AgMnP_2O_7$  und  $Ag_{1,6}Mn_3(P_2O_7)_2$  gefunden.  $AgMnP_2O_7$  ( $P 2_1/c$ ,  $a = 7,295(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,061(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,632(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 113,61(2)^\circ$ ) ist isotyp zu  $AgFeP_2O_7$  [230]. Im dreidimensionalen Netzwerk der Struktur sind einzelne  $[MnO_6]$ -Polyeder mit fünf  $P_2O_7$ -Einheiten verknüpft und bilden so hexagonale Kanäle, in welchen Silberionen lokalisiert sind (vgl. Abbildung 16.3a).  $Ag_{1,6}Mn_3(P_2O_7)_2$  ( $P \bar{1}$ ,  $a = 5,3796(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,5783(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 16,435(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 80,873(9)^\circ$ ,  $\beta = 82,217(9)^\circ$ ,  $\gamma = 72,630(8)^\circ$ ) weist ein Silberdefizit auf und leitet sich von  $Ag_2Mn_3(P_2O_7)_2$  [218] ab.  $Ag_2Mn_3(P_2O_7)_2$  enthält Schichten aus  $[MnO_6]$ - und  $[PO_4]$ -Polyedern, welche durch Silberionen getrennt werden (vgl. Abbildung 16.3b). Experimente zur De-interkalation von  $AgMnP_2O_7$  mit  $NO_4BF_4$  in Acetonitril führten zur Zersetzung des Phosphats. Im Unterschied hierzu wurde bei Versuch mit Iod als Oxidationsmittel Silberbromid identifiziert. Bei dem De-interkalationsversuch von  $Ag_{1,6}Mn_3(P_2O_7)_2$  wurde eine weitere unbekannte Phase beobachtet, die noch nicht näher charakterisiert wurde.



**Abbildung 16.3** Kristallstruktur von  $AgMnP_2O_7$  nach  $AgFeP_2O_7$  [230] ( $M$ : Fe, Mn) (a) und von  $Ag_2Mn_3(P_2O_7)_2$  [218] (b).

## 17 Anhang A Anisotrope Auslenkungsparameter

**Tabelle 17.1** Anisotrope Auslenkungsparameter für  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{\AA}^2$ ).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Cr1	0,0063(2)	0,0103(2)	0,0094(2)	0,0002(1)	0,0002(1)	-0,0015(1)
Cr2	0,0063(2)	0,0070(2)	0,0079(2)	0,0000(1)	0,0002(1)	0,0003(1)
P1	0,0068(2)	0,0061(3)	0,0115(3)	0,0002(2)	0,0010(2)	0,0004(2)
P2	0,0075(2)	0,0085(3)	0,0071(3)	0,0018(2)	0,0001(2)	0,0001(2)
P3	0,0085(2)	0,0078(3)	0,0071(3)	0,0019(2)	-0,0003(2)	-0,0005(2)
O1	0,0121(8)	0,0165(8)	0,0121(8)	-0,0039(6)	0,0009(6)	-0,0027(7)
O2	0,029(1)	0,0103(8)	0,0165(9)	0,0053(8)	-0,0126(8)	-0,0045(7)
O3	0,0096(7)	0,0126(8)	0,0209(9)	0,0022(6)	0,0003(6)	0,0027(7)
O4	0,0084(7)	0,0209(9)	0,0105(8)	0,0057(7)	-0,0006(6)	-0,0018(7)
O5	0,011(1)	0,014(1)	0,020(1)	-0,0045(8)	0,0007(8)	0,0066(8)
O6	0,0167(8)	0,0129(8)	0,0106(8)	-0,0013(7)	0,0022(6)	0,0014(6)
O7	0,0170(8)	0,0083(8)	0,0097(8)	0,0036(6)	0,0007(6)	-0,0002(6)
O8	0,0183(8)	0,0100(8)	0,0160(8)	0,0037(7)	-0,0058(7)	-0,0031(6)
O9	0,0165(8)	0,0161(9)	0,0095(8)	-0,0025(7)	-0,0026(6)	0,0028(6)
O10	0,0137(8)	0,0183(9)	0,0168(9)	0,0073(7)	0,0017(6)	0,0047(7)
O11	0,0124(8)	0,0083(8)	0,030(1)	-0,0012(6)	0,0090(7)	0,0018(7)
O12	0,0213(9)	0,023(1)	0,0161(9)	0,0018(8)	0,0064(7)	0,0075(7)

**Tabelle 17.2** Anisotrope Auslenkungsparameter für  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{\AA}^2$ ).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Cr1	0,0182(2)	0,0115(1)	0,0119(1)	-0,0040(1)	0,0011(1)	-0,00087(9)
Cr2	0,0077(2)	0,0129(2)	0,0210(2)	0,0004(1)	-0,0025(1)	-0,0030(1)
Cr3	0,0096(3)	0,0094(3)	0,0145(4)	0,00000	-0,0004(2)	0,00000
Li2	0,0077(2)	0,0129(2)	0,0210(2)	0,0004(1)	-0,0025(1)	-0,0030(1)
Li3	0,0096(3)	0,0094(3)	0,0145(4)	0,00000	-0,0004(2)	0,00000
P1	0,0082(2)	0,0091(2)	0,0095(2)	0,0004(1)	0,0006(1)	0,0011(1)
P2	0,0133(3)	0,0095(2)	0,0079(2)	0,00000	-0,0018(2)	0,00000
O1	0,0088(5)	0,0186(6)	0,0133(5)	-0,0012(4)	0,0005(4)	0,0010(5)
O2	0,0227(7)	0,0103(6)	0,0167(6)	0,0027(5)	0,0008(5)	-0,0009(4)
O3	0,0091(5)	0,0151(6)	0,0154(6)	-0,0001(4)	0,0032(4)	0,0020(4)
O4	0,0141(6)	0,0131(5)	0,0194(6)	0,0012(4)	-0,0010(5)	0,0063(5)
O5	0,0183(6)	0,0128(6)	0,0136(6)	-0,0041(5)	0,0040(5)	0,0001(4)
O6	0,0147(8)	0,0115(7)	0,0170(8)	0,00000	-0,0038(7)	0,00000
O7	0,0144(9)	0,061(2)	0,0081(8)	0,00000	0,0022(7)	0,00000

**Tabelle 17.3** Anisotrope Auslenkungsparameter für  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  ( $\text{\AA}^2$ ).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Cr1	0,0063(2)	0,0076(2)	0,0089(2)	0,0014(2)	0,0011(1)	0,0035(2)
Cr2	0,0081(2)	0,0115(2)	0,0249(3)	0,0037(2)	0,0062(2)	0,0104(2)
Cr3	0,0139(3)	0,0088(3)	0,0118(3)	0,0017(2)	0,0048(2)	0,0036(2)
Li3	0,0139(3)	0,0088(3)	0,0118(3)	0,0017(2)	0,0048(2)	0,0036(2)
Li4	0,023(2)	0,019(2)	0,020(2)	0,006(2)	0,001(1)	0,008(1)
Li5	0,041(3)	0,032(2)	0,026(2)	0,006(2)	0,008(2)	0,027(2)
P1	0,0068(2)	0,0082(2)	0,0095(2)	0,0015(2)	0,0015(2)	0,0033(2)
P2	0,0070(2)	0,0084(2)	0,0101(2)	0,0013(2)	0,0016(2)	0,0039(2)
O1	0,0123(6)	0,0115(6)	0,0129(6)	-0,0005(5)	0,0019(5)	0,0064(5)
O2	0,0142(7)	0,0116(6)	0,0084(6)	0,0044(5)	0,0006(5)	0,0024(5)
O3	0,0079(6)	0,0126(6)	0,0188(7)	0,0036(5)	0,0047(5)	0,0079(5)
O4	0,0107(6)	0,0154(7)	0,0140(6)	0,0067(5)	0,0038(5)	0,0075(5)
O5	0,0066(6)	0,0111(6)	0,0161(6)	0,0013(5)	0,0018(5)	0,0071(5)
O6	0,0183(7)	0,0100(6)	0,0135(7)	-0,0003(6)	0,0017(5)	0,0018(5)
O7	0,0106(6)	0,0127(6)	0,0093(6)	0,0054(5)	0,0017(5)	0,0040(5)
O8	0,0135(7)	0,0195(7)	0,0151(7)	0,0065(6)	0,0068(5)	0,0109(6)

**Tabelle 17.4** Anisotrope Auslenkungsparameter für  $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  ( $\text{\AA}^2$ ).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Cr1	0,009(1)	0,007(1)	0,013(1)	0	0,0040(9)	0
Cr2	0,008(1)	0,005(1)	0,029(1)	0	0,009(1)	0
Cr3	0,0064(7)	0,0041(8)	0,0086(7)	0,0005(6)	0,0027(5)	0,0002(6)
Cr4	0,015(1)	0,011(1)	0,0337(2)	0	0,004(1)	0
Cr5	0,0075(7)	0,0055(8)	0,0155(8)	-0,0006(6)	0,0040(6)	0,0003(7)
P1	0,006(1)	0,005(1)	0,012(1)	-0,0013(9)	0,005(1)	-0,001 (1)
P2	0,004(1)	0,005(1)	0,014(1)	-0,000(1)	0,0029(9)	0,001(1)
P3	0,009(1)	0,008(1)	0,009(1)	0,001(1)	0,0025(9)	-0,0008(9)
P4	0,004(1)	0,004(1)	0,009(1)	0,000(1)	0,0010(9)	0,0015(9)
O1 <sup>a)</sup>						
O2	0,021(5)	0,020(6)	0,008(4)	-0,005(4)	0,002(3)	0,000(3)
O3	0,009(4)	0,005(4)	0,037(6)	0,004(3)	0,007(4)	-0,002(4)
O4	0,010(4)	0,012(4)	0,015(4)	0,005(3)	0,002(3)	0,001(3)
O5	0,003(3)	0,023(6)	0,019(4)	0,004(3)	0,005(3)	0,007(4)
O6 <sup>a)</sup>						
O7	0,009(4)	0,015(5)	0,031(6)	0,001(4)	0,006(4)	0,001(4)
O8	0,017 (4)	0,009(4)	0,012(4)	-0,002(3)	0,004(3)	-0,001(3)
O9 <sup>a)</sup>						
O10	0,005 (3)	0,006(4)	0,015(4)	-0,002(3)	-0,001(3)	0,001(3)
O11	0,016 (4)	0,011(4)	0,012(4)	-0,003(3)	0,005(3)	0,003(3)
O12	0,024 (5)	0,003(4)	0,032(5)	-0,002(4)	0,022(4)	0,001(4)
O13	0,018 (4)	0,012(5)	0,013(4)	-0,010(3)	0,005(3)	-0,004(3)
O14	0,017 (4)	0,019(6)	0,015(4)	0,003(4)	-0,003(3)	-0,004(4)

<sup>a)</sup> keine physikalisch sinnvolle Auslenkungsparameter.

## 18 Anhang B Indizierung ausgewählter Beugungsdiagramme

**Tabelle 18.1**  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ . Indizierung des Beugungsdiagramms (Abbildung 8.1) mit beobachteten und berechneten  $4\theta$ -Werten.

$h$	$k$	$l$	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta(4\theta)^{\text{a)}$	$d$ -Wert (Å)	$I_{\text{cal}}^{\text{b)}$	$I_{\text{obs}}^{\text{b, c)}$
0	0	2	29,838	29,88	0,05	5,933	70	50
1	1	-1	32,982	33,01	0,04	5,37	210	220
0	2	0	41,555	41,602	0,07	4,271	440	490
1	1	-2	41,945	41,992	0,07	4,232	960	1000
0	2	1	44,197	44,232	0,06	4,019	110	90
2	1	0	46,943	46,943	0	3,786	660	470
1	2	1	49,06	49,103	0,08	3,625	330	560 <sup>d)</sup>
1	0	3	49,807	49,823	0,03	3,572	660	490
1	1	-3	53,802	53,843	0,08	3,311	200	190
1	1	3	54,062	54,093	0,06	3,295	130	110
2	2	0	59,435	59,432	0,01	3,003	1000	720
0	0	4	60,197	60,192	0,01	2,966	350	260
2	2	-1	61,278	61,292	0,03	2,915	110	120
3	0	-1	65,19	65,191	0	2,744	170	230
3	0	1	65,408	65,441	0,08	2,735	70	80
2	2	2	66,958	67,001	0,1	2,674	120	120
1	1	4	67,474	67,511	0,09	2,654	120	100
1	3	-1	68,05	68,061	0,03	2,632	390	360
0	3	2	69,838	69,87	0,08	2,567	30	30
1	3	-2	73,034	73,059	0,07	2,458	110	130
3	1	-2	73,458	73,479	0,05	2,444	310	290
0	2	4	73,715	73,739	0,06	2,436	210	290
2	0	4	74,252	74,239	0,04	2,419	110	90
3	2	-1	77,942	77,967	0,07	2,309	60	70
3	1	3	81,64	81,646	0,02	2,208	30	40
2	3	2	82,334	82,365	0,09	2,19	10	20
1	4	-1	88,717	88,712	0,01	2,04	10	22
2	3	-3	89,144	89,142	0,01	2,031	90	70
2	3	3	89,479	89,472	0,02	2,023	70	70
1	4	-2	92,76	92,77	0,03	1,956	30	30
2	4	0	95,344	95,358	0,05	1,906	180	150
3	3	2	95,967	95,948	0,06	1,894	130	150
1	1	-6	96,671	96,667	0,01	1,881	130	170

1	1	6	96,986	97,007	0,07	1,875	180	160
2	2	5	97,996	97,976	0,07	1,857	70	50
3	0	5	100,839	100,854	0,05	1,808	40	30
2	0	-6	101,576	101,574	0,01	1,796	30	60
2	0	6	102,183	102,213	0,1	1,786	50	60
1	3	5	102,561	102,543	0,06	1,78	80	70
1	5	-1	110,688	110,666	0,08	1,658	90	120
4	3	2	112,901	112,904	0,01	1,628	30	20
1	5	-2	114,15	114,133	0,06	1,612	70	90
4	2	-4	115,05	115,022	0,1	1,6	230	250
3	1	6	116,301	116,251	0,19	1,585	130	90

<sup>a)</sup>  $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$

<sup>b)</sup> Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

<sup>c)</sup> Der stärkste bei der Verfeinerung nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich: (2 0 0) mit  $I_{\text{calc}} = 280$ .

<sup>d)</sup> Überlagert mit Reflex (1 2 -1) mit  $I_{\text{calc}} = 251$ .

**Tabelle 18.2**  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$ . Indizierung des Beugungsdiagramms (Abbildung 9.1) mit beobachteten und berechneten  $4\theta$ -Werten.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta(4\theta)$ <sup>a)</sup>	<i>d</i> -Wert (Å)	$I_{\text{calc}}$ <sup>b)</sup>	$I_{\text{obs}}$ <sup>b, c)</sup>
0	1	1	21,176	21,293	0,09	8,348	80	100
0	2	0	24,71	24,821	0,1	7,157	50	59
1	1	1	35,704	35,731	0,04	4,964	34	68
0	3	1	41,005	41,036	0,05	4,328	84	183
0	2	2	42,535	42,51	0,04	4,174	206	389
1	1	2	46,688	46,773	0,15	3,807	29	41
0	4	0	49,713	49,682	0,06	3,579	322	445
1	2	2	51,48	51,456	0,05	3,458	179	209
2	0	0	57,79	57,747	0,09	3,087	249	336
2	1	0	59,149	59,093	0,12	3,017	732	846
1	0	3	59,602	59,512	0,2	2,995	686	793
1	4	1	60,234	60,19	0,1	2,964	674	808
1	1	3	60,924	60,948	0,05	2,931	338	413
2	1	1	61,707	61,667	0,09	2,895	228	239
2	2	0	63,065	63,063	0	2,834	81	71
0	3	3	64,276	64,251	0,06	2,782	1000	1000
0	5	1	64,866	64,8	0,16	2,758	371	710 <sup>d)</sup>

2	2	1	65,485	65,468	0,04	2,732	359	363
1	4	2	67,536	67,505	0,08	2,652	37	53
2	3	0	69,147	69,152	0,01	2,592	700	675
2	3	1	71,385	71,349	0,09	2,513	260	277
1	5	2	77,628	77,652	0,07	2,318	130	135
0	5	3	82,101	82,13	0,08	2,196	101	118
1	6	1	82,957	82,979	0,07	2,175	89	118
0	6	2	83,403	83,399	0,01	2,164	325	292
2	5	1	87,97	87,97	0	2,056	132	153
0	1	5	88,989	88,99	0	2,034	527	543
3	0	1	89,749	89,8	0,16	2,018	56	91
2	3	4	99,875	99,88	0,02	1,824	109	106
2	6	3	111,064	111,082	0,07	1,653	318	342

a)  $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$

b) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

c) Der stärkste bei der Verfeinerung nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich: (1 3 3) mit  $I_{\text{calc}} = 242$ .

d) Überlagert mit Reflex (1 2 3) mit  $I_{\text{calc}} = 234$ .

**Tabelle 18.3**  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ . Indizierung des Beugungsdiagramms (Abbildung 9.2) mit beobachteten und berechneten  $4\theta$ -Werten.

$h$	$k$	$l$	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta(4\theta)^{\text{a)}$	$d$ -Wert (Å)	$I_{\text{calc}}^{\text{b)}$	$I_{\text{obs}}^{\text{b, c)}$
0	0	1	22,465	22,346	0,1	7,87	91	64
0	1	0	24,752	24,625	0,12	7,145	1000	667
1	0	0	37,390	37,453	0,09	4,742	199	150
1	-1	0	38,705	38,633	0,1	4,582	238	228
0	0	2	45,150	45,113	0,06	3,935	855	708
1	1	-1	49,692	49,643	0,09	3,58	624	850 <sup>d)</sup>
1	1	0	50,487	50,483	0,01	3,525	74	123
1	-2	1	52,409	52,393	0,03	3,397	800	1000
1	0	-2	55,578	55,613	0,07	3,207	298	482
1	-1	2	56,001	55,993	0,02	3,183	343	380
1	2	-1	67,123	67,124	0	2,667	467	492
0	3	-1	70,449	70,475	0,07	2,545	255	260
1	-1	3	74,652	74,666	0,04	2,407	411	470
1	1	2	76,799	76,827	0,08	2,342	51	65
1	-2	-2	79,208	79,197	0,03	2,273	37	120 <sup>e)</sup>

0	1	3	81,217	81,228	0,03	2,219	124	186
1	2	-3	82,062	82,078	0,05	2,197	207	328
0	1	-4	86,140	86,140	0	2,098	178	240
0	2	-4	87,716	87,700	0,05	2,062	25	41
1	-4	2	93,804	93,803	0	1,935	35	99 <sup>d)</sup>
2	-2	-2	96,600	96,564	0,12	1,882	283	370
2	0	-3	97,595	97,614	0,06	1,864	47	66
2	2	-2	101,935	101,936	0	1,79	78	143
2	2	0	103,657	103,637	0,07	1,762	51	90
2	-4	1	106,237	106,258	0,08	1,722	36	76
2	-4	2	107,843	107,819	0,08	1,698	90	124
2	-4	0	110,063	110,071	0,03	1,667	77	104
0	4	-4	111,512	111,511	0	1,647	248	186
3	-3	1	120,474	120,487	0,05	1,535	129	260
3	-3	3	133,920	133,917	0,01	1,396	174	250

<sup>a)</sup>  $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$

<sup>b)</sup> Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

<sup>c)</sup> Der stärkste bei der Verfeinerung nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich: (1 3 -1) mit  $I_{\text{calc}} = 268$ .

<sup>d)</sup> Überlagert mit Reflex (0 2 0) mit  $I_{\text{calc}} = 152$ ; <sup>e)</sup> überlagert mit Reflex (0 2 2) mit  $I_{\text{calc}} = 41$ ;  
<sup>f)</sup> überlagert mit Reflex (2 -3 2) mit  $I_{\text{calc}} = 47$ .

**Tabelle 18.4**  $\text{NaCr}_4(\text{PO}_4)_3$ . Indizierung des Beugungsdiagramms (Abbildung 10.3) mit beobachteten und berechneten  $4\theta$ -Werten.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta(4\theta)$ <sup>a)</sup>	<i>d</i> -Wert (Å)	$I_{\text{cal}}$ <sup>b)</sup>	$I_{\text{obs}}$ <sup>b, c)</sup>
1	2	1	41,195	41,149	0,07	4,308	226	160
0	2	2	42,414	42,302	0,18	4,185	274	190
0	4	0	49,33	49,301	0,05	3,606	248	180
1	2	2	51,052	51,045	0,01	3,486	133	147
2	0	0	56,608	56,597	0,02	3,15	233	135
2	1	0	57,971	57,96	0,02	3,077	620	506
1	0	3	59,301	59,313	0,03	3,01	596	596
1	4	1	59,627	59,653	0,06	2,994	541	460
2	1	1	60,573	60,585	0,03	2,948	159	100
1	1	3	60,608	60,595	0,03	2,946	301	266
2	2	0	61,896	61,947	0,12	2,887	94	125
0	3	3	64,09	64,111	0,05	2,79	1000	1000

2	2	1	64,354	64,401	0,11	2,779	378	698
2	3	0	67,982	68,006	0,06	2,635	725	885
2	3	1	70,25	70,299	0,12	2,552	270	354
0	6	0	74,742	74,824	0,22	2,404	222	251
1	0	4	75,542	75,504	0,1	2,379	99	102
1	5	2	76,993	76,985	0,02	2,336	102	92
0	5	3	81,705	81,688	0,05	2,207	73	99
1	6	1	82,193	82,198	0,02	2,194	92	99
0	6	2	82,852	82,919	0,19	2,177	267	227
2	5	1	86,785	86,809	0,07	2,083	134	91
3	0	1	87,928	87,92	0,03	2,057	62	72
0	1	5	88,942	88,93	0,04	2,035	496	345
0	3	5	96,176	96,208	0,1	1,89	94	119
3	3	3	109,291	109,316	0,09	1,678	125	154
2	6	3	109,925	109,915	0,03	1,669	322	256
1	8	2	111,852	111,822	0,11	1,642	74	82
0	9	1	116,408	116,375	0,12	1,583	75	87
0	9	3	128,166	128,17	0,02	1,451	158	110
4	4	0	128,996	129,017	0,09	1,443	47	87
4	4	1	130,417	130,364	0,21	1,429	112	107

<sup>a)</sup>  $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$

<sup>b)</sup> Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

<sup>c)</sup> Der stärkste bei der Verfeinerung nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich: (0 3 0) mit  $I_{\text{calc}} = 172$ .

**Tabelle 18.5**  $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ . Indizierung des Beugungsdiagramms (Abbildung 11.7) mit beobachteten und berechneten  $4\theta$ -Werten.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta(4\theta)$ <sup>a)</sup>	<i>d</i> -Wert (Å)	$I_{\text{calc}}$ <sup>b)</sup>	$I_{\text{obs}}$ <sup>b, c)</sup>
0	0	1	14,332	14,326	0	12,325	242	91
1	1	0	28,678	28,73	0,06	6,171	164	136
1	1	1	34,594	34,612	0,02	5,122	174	232
1	1	-2	36,345	36,392	0,06	4,877	66	110
2	0	-1	36,862	36,902	0,06	4,809	67	138
2	0	0	38,532	38,592	0,09	4,603	61	92
0	2	1	45,088	45,073	0,03	3,94	57	123 <sup>d)</sup>
1	1	-3	46,923	46,893	0,05	3,788	210	159
2	2	-1	56,691	56,673	0,04	3,145	263	137

0	0	4	57,906	57,893	0,03	3,081	1000	1000
2	2	-2	59,271	59,293	0,05	3,011	763	647
3	1	-1	59,59	59,652	0,14	2,996	561	583
2	2	1	62,467	62,472	0,01	2,861	211	167
2	2	-3	65,158	65,132	0,06	2,746	65	163 <sup>e)</sup>
2	2	2	70,009	70,041	0,08	2,561	127	190
1	3	1	70,315	70,341	0,06	2,55	154	118
3	1	-4	72,396	72,461	0,17	2,479	58	49
4	0	0	78,211	78,209	0	2,301	35	56
2	2	3	79,735	79,739	0,01	2,259	47	51
1	1	5	84,151	84,137	0,04	2,145	91	176
2	0	-6	84,893	84,897	0,01	2,127	66	72
3	3	-1	86,126	86,127	0	2,098	259	354 <sup>f)</sup>
1	1	-6	87,029	86,976	0,16	2,078	52	70
4	2	0	89,955	89,935	0,06	2,013	117	214
2	2	-6	95,973	95,943	0,1	1,894	165	207
1	3	5	105,534	105,548	0,05	1,733	64	70
3	3	3	107,261	107,237	0,08	1,707	99	128
6	0	-2	114,654	114,643	0,04	1,605	105	94
5	3	-3	117,44	117,441	0	1,571	234	243
0	0	8	119,99	120,019	0,11	1,54	65	90

<sup>a)</sup>  $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$ .

<sup>b)</sup> Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

<sup>c)</sup> Der stärkste bei der Verfeinerung nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich: (2 2 0) mit  $I_{\text{calc}} = 191$ .

<sup>d)</sup> Überlagert mit Reflex (2 0 1) mit  $I_{\text{calc}} = 22$ ; <sup>e)</sup> überlagert mit Reflex (3 1-3) mit  $I_{\text{calc}} = 35$ ; <sup>f)</sup> überlagert mit Reflex (3 1 3) mit  $I_{\text{calc}} = 94$ .

**Tabelle 18.6**  $\text{LiMn}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ . Indizierung des Beugungsdiagramms (Abbildung 13.1) mit beobachteten und berechneten  $4\theta$ -Werten.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta(4\theta)$ <sup>a)</sup>	<i>d</i> -Wert (Å)	$I_{\text{calc}}$ <sup>b)</sup>	$I_{\text{obs}}$ <sup>b, c)</sup>
0	0	1	19,487	19,315	0,13	9,069	466	240
0	1	1	28,199	28,085	0,12	6,276	116	93
0	0	2	39,116	39,015	0,15	4,534	98	55
1	0	-1	40,834	40,717	0,18	4,346	90	160 <sup>d)</sup>
1	1	0	43,588	43,509	0,13	4,074	50	60
0	1	2	44,178	44,099	0,13	4,02	14	26

0	2	1	45,33	45,37	0,07	3,919	54	130 <sup>e)</sup>
1	1	1	49,887	49,822	0,12	3,566	273	248
1	0	-2	51,346	51,343	0,01	3,467	260	243
1	1	-2	55,354	55,325	0,06	3,22	22	91
1	2	0	56,371	56,345	0,05	3,163	1000	1000
0	0	3	59,041	59,056	0,03	3,023	40	46
1	2	1	61,452	61,427	0,06	2,907	73	68
1	1	2	62,243	62,227	0,04	2,871	340	297
1	0	-3	66,448	66,417	0,07	2,694	402	371
0	2	3	72,319	72,257	0,16	2,482	196	186
0	3	2	73,549	73,527	0,06	2,441	117	107
1	3	1	77,274	77,297	0,06	2,328	82	111
1	1	3	78,104	78,146	0,12	2,304	23	46
2	1	-1	80,802	80,816	0,04	2,23	46	58
0	1	4	82,21	82,205	0,01	2,194	23	37
1	2	3	86,316	86,274	0,13	2,094	42	180 <sup>f)</sup>
0	2	4	90,113	90,162	0,15	2,01	22	29
1	4	0	92,261	92,231	0,1	1,966	104	102
2	0	-3	92,527	92,531	0,01	1,96	91	93
2	2	1	93,542	93,55	0,03	1,94	39	120 <sup>g)</sup>
2	3	0	101,072	101,075	0,01	1,804	16	26
0	3	4	102,209	102,174	0,12	1,785	60	113 <sup>h)</sup>
0	1	5	102,828	102,893	0,22	1,775	36	44
2	3	1	105,339	105,351	0,04	1,736	41	77 <sup>i)</sup>
1	3	-4	106,025	105,98	0,16	1,725	70	153 <sup>j)</sup>
0	5	1	107,25	107,299	0,17	1,707	25	31
1	4	-3	108,347	108,308	0,14	1,691	24	22
1	2	-5	112,206	112,204	0,01	1,637	28	44
2	3	2	113,487	113,512	0,09	1,62	222	210
1	3	4	114,276	114,231	0,16	1,61	32	41
2	4	-2	120,33	120,364	0,13	1,536	30	68 <sup>k)</sup>
0	6	0	128,457	128,472	0,06	1,448	131	106
1	2	-6	132,041	132,067	0,1	1,413	76	69

a)  $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$ ; b) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

c) Der stärkste bei der Verfeinerung nicht beachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich: (0 3 1) mit  $I_{\text{calc}} = 159$ .

d) Überlagert mit Reflex (0 2 0)  $I_{\text{calc}} = 113$ ; e) überlagert mit Reflex (1 0 1) mit  $I_{\text{calc}} = 112$ ; f) überlagert mit Reflex (1 3 2) mit  $I_{\text{calc}} = 173$ ; g) überlagert mit Reflex (2 2-2) mit  $I_{\text{calc}} = 91$ ; h) überlagert mit Reflex (2 2-3) mit  $I_{\text{calc}} = 72$ ; i) überlagert mit Reflex (2 3-2) mit  $I_{\text{calc}} = 20$ ; j) überlagert mit Reflex (2 0 3) mit  $I_{\text{calc}} = 95$ ; k) überlagert mit Reflex (0 3 5) mit  $I_{\text{calc}} = 29$ .

**Tabelle 18.7**  $\text{Ag}_{1,6}\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ . Indizierung des Beugungsdiagramms (Abbildung 14.7) mit beobachteten und berechneten  $4\theta$ -Werten.

$h$	$k$	$l$	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta(4\theta)$ <sup>a)</sup>	$d$ -Wert (Å)	$I_{\text{cal}}$ <sup>b)</sup>	$I_{\text{obs}}$ <sup>b, c)</sup>
0	0	1	10,931	10,872	0,02	16,155	658	678
0	0	2	21,887	21,811	0,06	8,077	36	68
0	1	-1	31,723	31,696	0,03	5,582	55	130
0	1	2	33,675	33,649	0,03	5,261	24	42
1	0	2	39,296	39,275	0,03	4,514	22	38
0	1	3	40,779	40,727	0,08	4,351	113	140
1	0	3	45,639	45,591	0,08	3,893	54	46
1	1	-3	54,928	54,909	0,04	3,244	86	89
1	-1	-2	55,438	55,419	0,04	3,215	97	100
0	2	0	57,274	57,25	0,05	3,114	208	267
1	2	2	58,274	58,261	0,03	3,062	371	384
0	2	2	58,784	58,811	0,06	3,036	158	200
0	2	-1	59,722	59,701	0,05	2,989	213	300
1	-1	-3	60,742	60,712	0,07	2,94	320	300
1	2	3	61,522	61,522	0	2,904	242	150
1	0	5	62,621	62,573	0,11	2,854	1000	1000
1	1	-4	63,61	63,593	0,04	2,811	67	70
0	2	-2	64,075	64,063	0,03	2,791	252	103
1	2	-2	65,902	65,884	0,04	2,715	107	112
1	2	4	66,546	66,564	0,04	2,69	173	200
2	1	1	67,024	67,024	0	2,671	101	162
2	1	0	67,804	67,824	0,05	2,641	340	213
2	0	1	69,993	70,025	0,08	2,561	183	339 <sup>d)</sup>
1	1	6	70,775	70,755	0,05	2,534	20	37
2	1	-2	74,657	74,645	0,03	2,406	30	60
1	-1	-5	75,525	75,535	0,03	2,38	66	70
2	2	2	76,592	76,595	0,01	2,348	56	71
1	-2	-2	77,793	77,785	0,02	2,313	45	72
2	0	-3	80,837	80,825	0,03	2,229	141	170
1	-2	-3	81,29	81,255	0,1	2,217	34	76
1	3	2	83,242	83,244	0,01	2,168	30	54
2	-1	0	83,585	83,574	0,03	2,159	59	79
2	-1	1	83,95	84,004	0,16	2,15	40	90 <sup>e)</sup>
2	0	5	85,965	85,994	0,09	2,102	30	55
2	1	6	88,509	88,493	0,05	2,044	46	60
0	3	-1	89,305	89,293	0,04	2,027	39	70 <sup>f)</sup>
0	1	8	90,817	90,812	0,02	1,995	75	63
1	1	8	91,269	91,282	0,04	1,986	78	67
2	3	0	95,9	95,899	0	1,895	82	68
2	3	-1	98,763	98,767	0,01	1,844	30	32
0	2	8	101,326	101,345	0,07	1,8	30	33

2	3	-2	102,904	102,874	0,1	1,774	34	42
0	2	-7	104,292	104,313	0,07	1,752	53	56
2	-2	1	105,322	105,332	0,04	1,736	32	64
2	3	-3	108,221	108,249	0,1	1,693	38	33
3	1	5	111,137	111,127	0,04	1,652	105	62
1	4	3	112,959	112,975	0,06	1,627	56	77
2	-2	4	115,072	115,052	0,07	1,6	41	30
1	-3	-5	115,561	115,562	0	1,594	64	35
3	1	6	116,472	116,451	0,08	1,582	30	38
3	0	6	123,152	123,172	0,08	1,504	60	81
2	0	10	130,651	130,65	0	1,427	72	61

<sup>a)</sup>  $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$

<sup>b)</sup> Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

<sup>c)</sup> Der stärkste bei der Verfeinerung nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich: (1 1-5) mit  $I_{\text{calc}} = 194$ .

<sup>d)</sup> Überlagert mit Reflex (0 2-3) mit  $I_{\text{calc}} = 53$ ; <sup>e)</sup> überlagert mit Reflex (1 3 0) mit  $I_{\text{calc}} = 19$ ; <sup>f)</sup> überlagert mit Reflex (0 3 3) mit  $I_{\text{calc}} = 27$ .

**Tabelle 18.8** AgMnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Indizierung des Beugungsdiagramms (Abbildung 14.10) mit beobachteten und berechneten  $4\theta$ -Werten.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta(4\theta)$ <sup>a)</sup>	<i>d</i> -Wert (Å)	$I_{\text{calc}}$ <sup>b)</sup>	$I_{\text{obs}}$ <sup>b, c)</sup>
0	1	1	29,743	29,699	0,05	5,951	86	41
1	1	-1	34,096	34,028	0,09	5,196	121	79
0	0	2	40,210	40,139	0,11	4,412	150	85
0	2	0	44,070	43,906	0,27	4,03	195	115
1	1	1	45,013	44,968	0,08	3,947	44	41
0	1	2	45,913	45,859	0,09	3,87	220	129
1	2	-1	51,348	51,327	0,04	3,466	32	57
2	0	0	53,298	53,270	0,05	3,342	436	600
1	0	2	56,647	56,664	0,04	3,148	177	102
2	1	-2	56,952	56,925	0,06	3,131	133	127
0	2	2	60,002	59,888	0,25	2,975	1000	1000
2	1	1	68,201	68,236	0,09	2,627	95	61
2	2	-2	68,978	68,907	0,18	2,598	419	320
0	3	1	69,748	69,677	0,18	2,57	104	188
2	0	-4	77,677	77,683	0,01	2,316	137	127
1	1	-4	78,230	78,273	0,12	2,301	68	76
2	0	2	79,581	79,594	0,04	2,263	64	62
2	1	-4	80,956	80,984	0,08	2,226	30	32

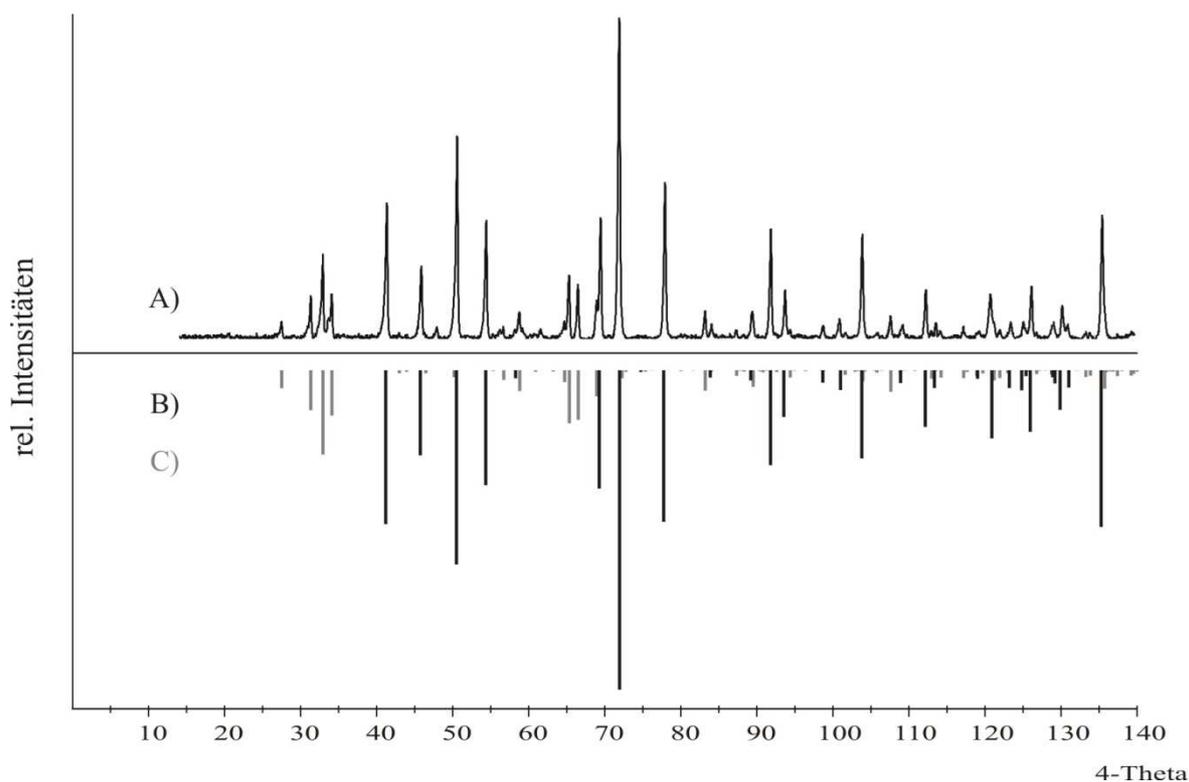
3	1	-3	82,712	82,715	0,01	2,181	90	66
3	2	-1	87,719	87,716	0,01	2,062	46	38
2	1	-5	98,044	98,007	0,12	1,856	121	44
2	1	3	100,157	100,076	0,27	1,819	81	137
4	1	-2	102,668	102,706	0,13	1,778	10	19
4	1	-1	105,393	105,365	0,1	1,735	17	67
3	3	0	106,742	106,724	0,06	1,715	49	23
1	4	-3	107,333	107,314	0,07	1,706	20	50
4	0	-4	107,811	107,784	0,09	1,699	61	36
3	2	2	115,944	115,989	0,17	1,589	118	33
4	2	-4	117,861	117,887	0,1	1,565	114	73
1	3	-5	118,833	118,787	0,17	1,554	36	21
1	3	4	119,881	119,926	0,17	1,541	20	65
1	5	-2	121,557	121,614	0,22	1,522	22	20
2	2	-6	124,498	124,532	0,13	1,49	38	33
1	2	-6	126,688	126,689	0,01	1,467	43	24

a)  $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$

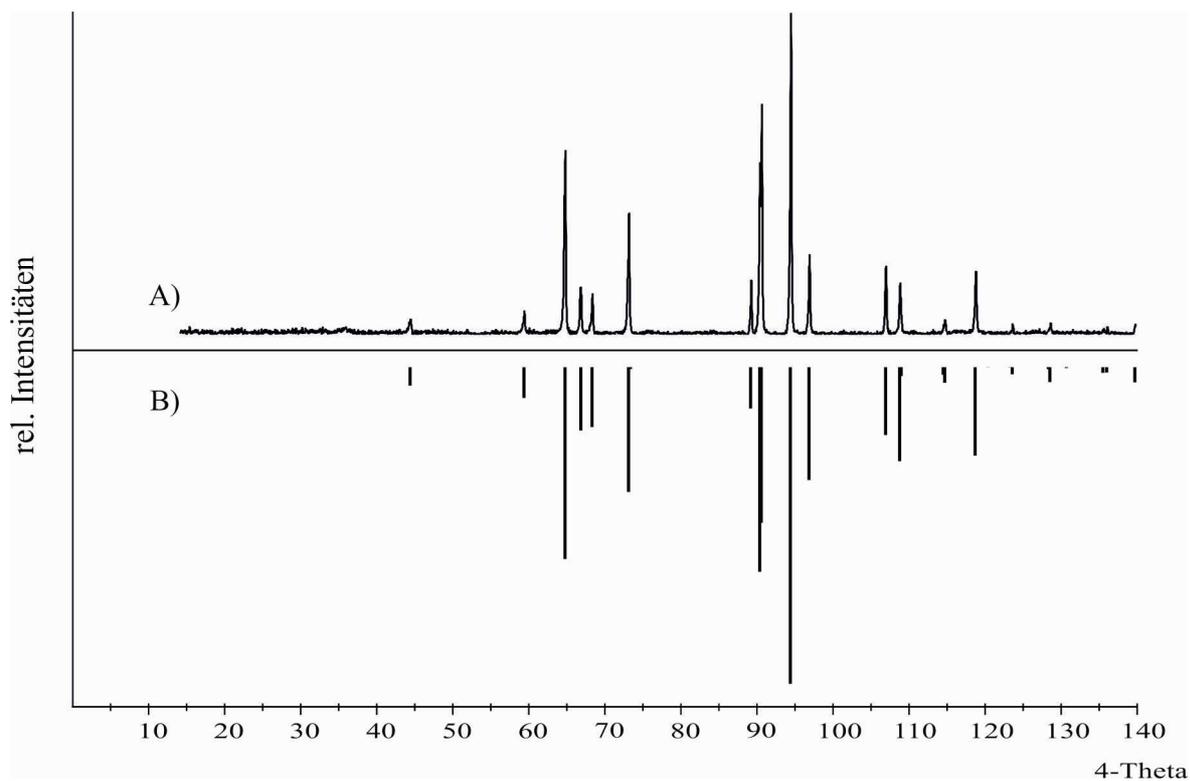
b) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

c) Der stärkste bei der Verfeinerung nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich: (2 0-2) mit  $I_{\text{calc}} = 270$ .

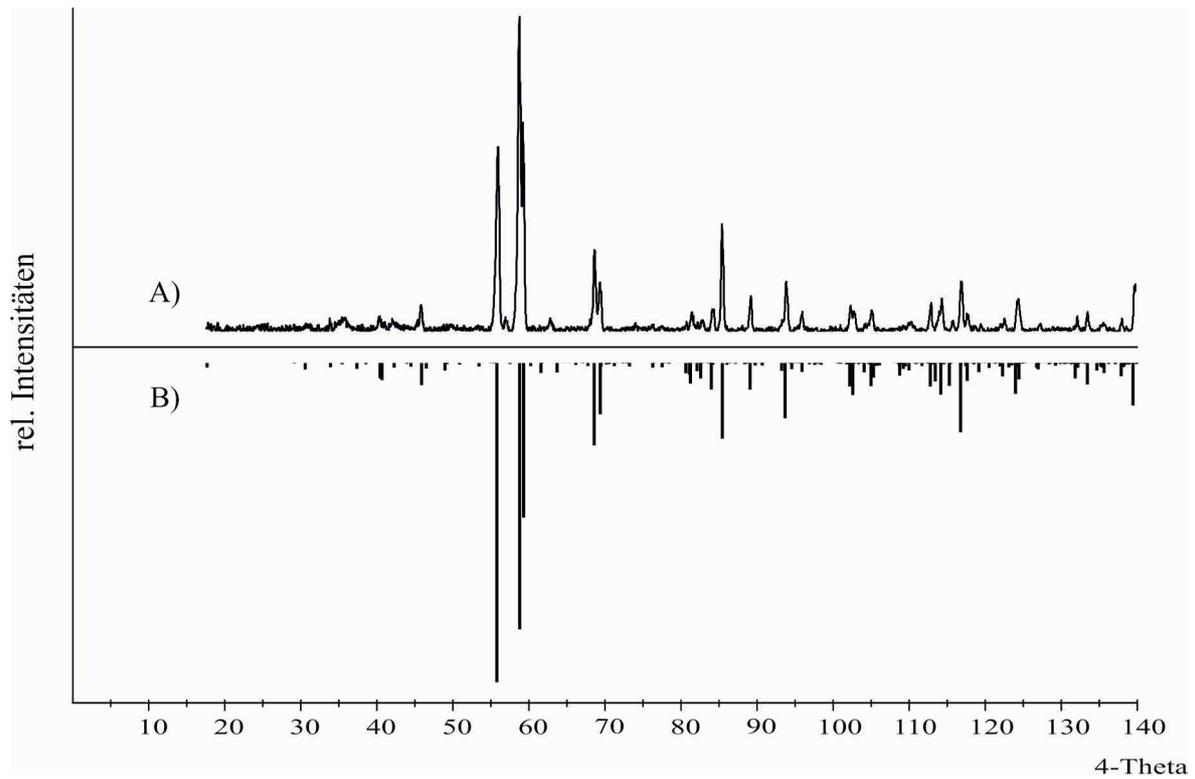
## 19 Anhang C IP-Guinieraufnahmen



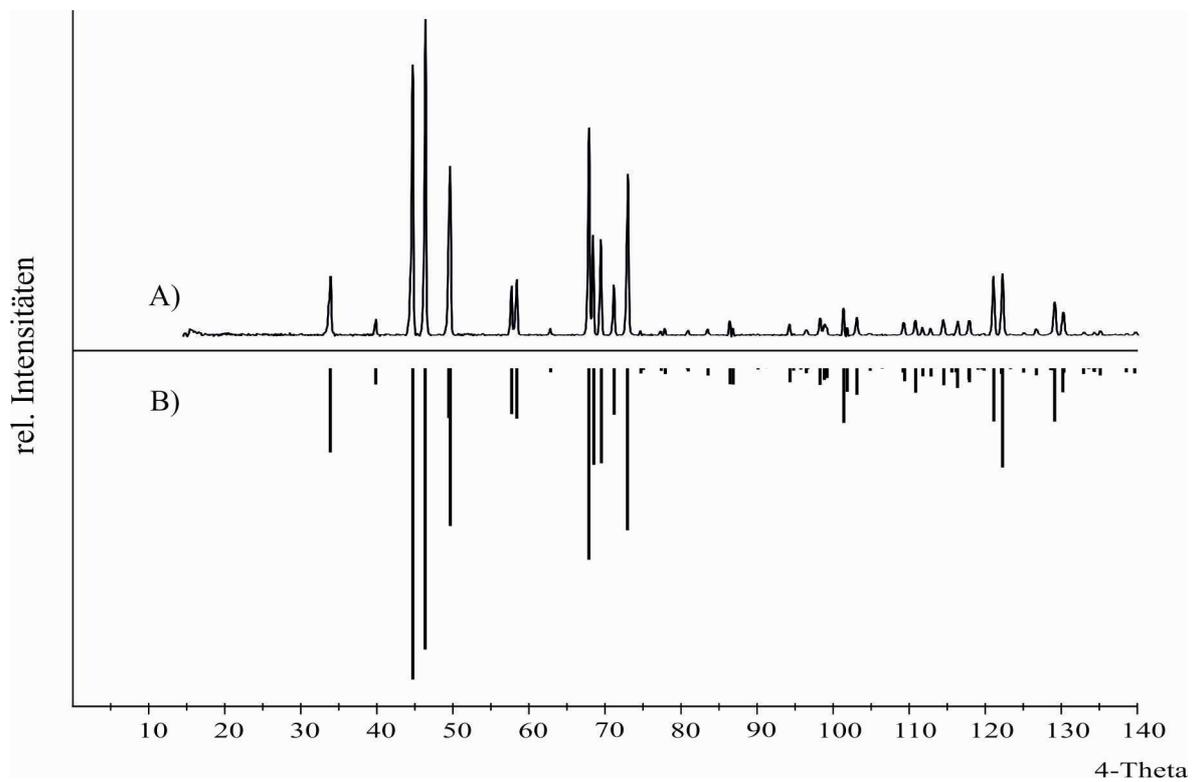
**Abbildung 19.1** CrPO<sub>4</sub>. IP-Guinieraufnahme zur Synthese 6.2.1 (A) und Simulation der Diffraktogramme von β-CrPO<sub>4</sub> nach [77] (B schwarz) und α-CrPO<sub>4</sub> nach [75, 76] (C grau).



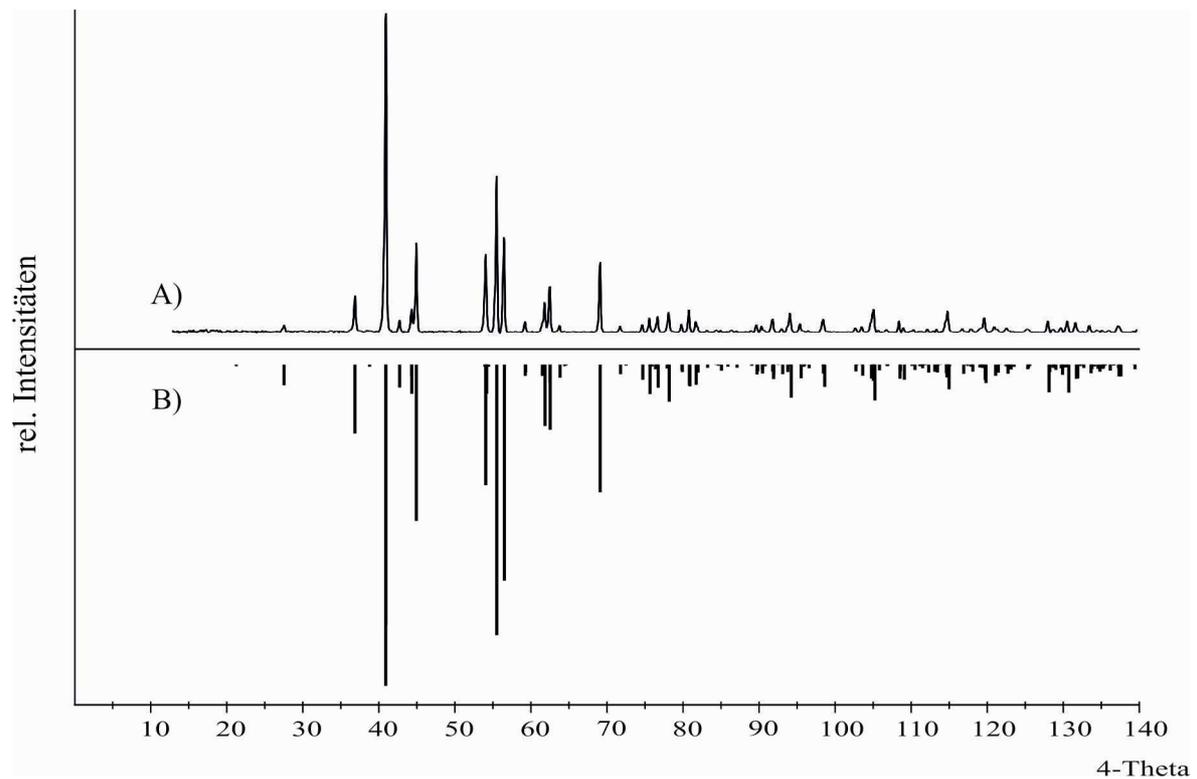
**Abbildung 19.2** CrP. IP-Guinieraufnahme zur Synthese 6.2.2 (A) und Simulation (B) nach [235].



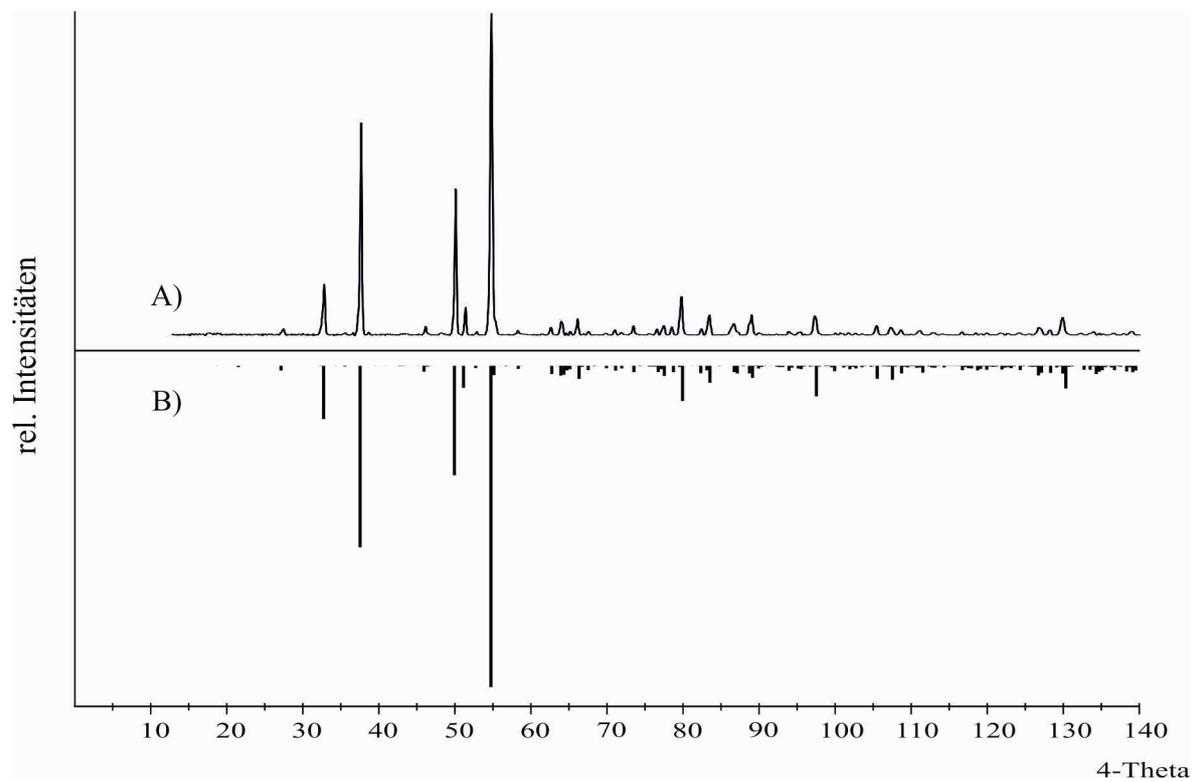
**Abbildung 19.3**  $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . IP-Guinieraufnahme zur Synthese 6.2.3 (A) und Simulation (B) von  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  nach [110].



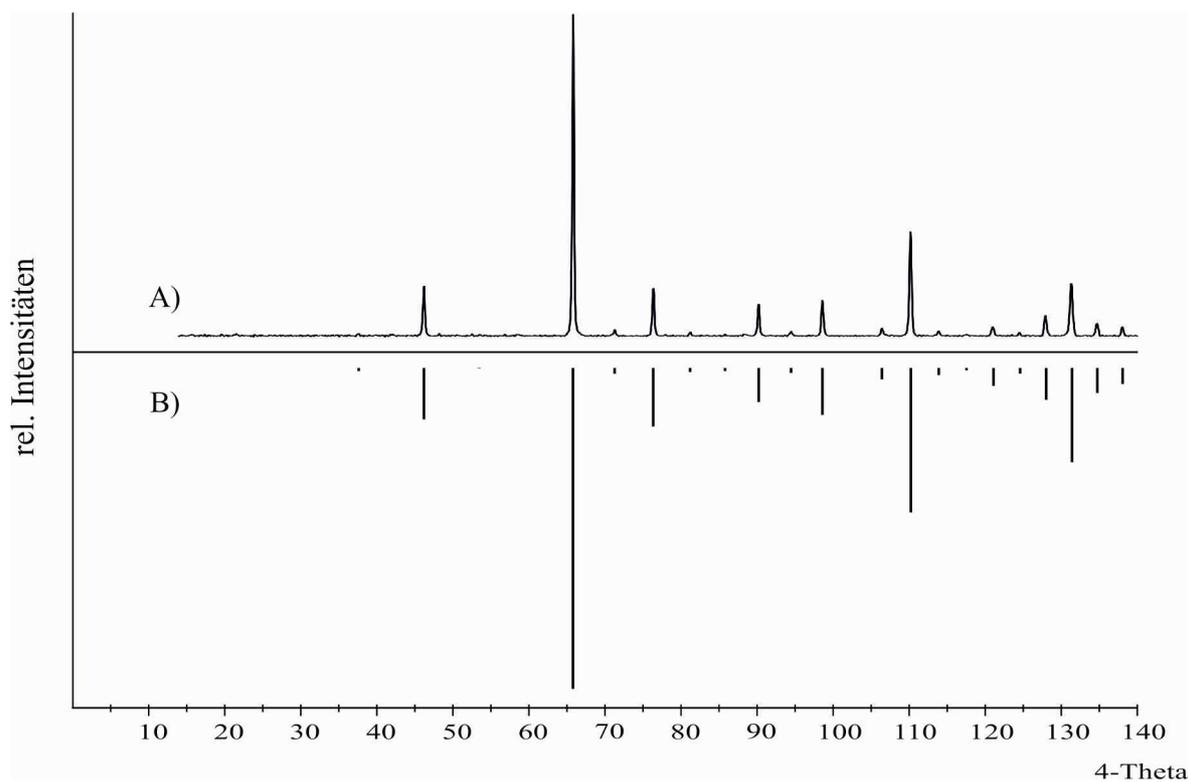
**Abbildung 19.4**  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ . IP-Guinieraufnahme zur Synthese 6.2.5 (A) und Simulation (B) von  $\gamma$  (HT-)  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  nach [97].



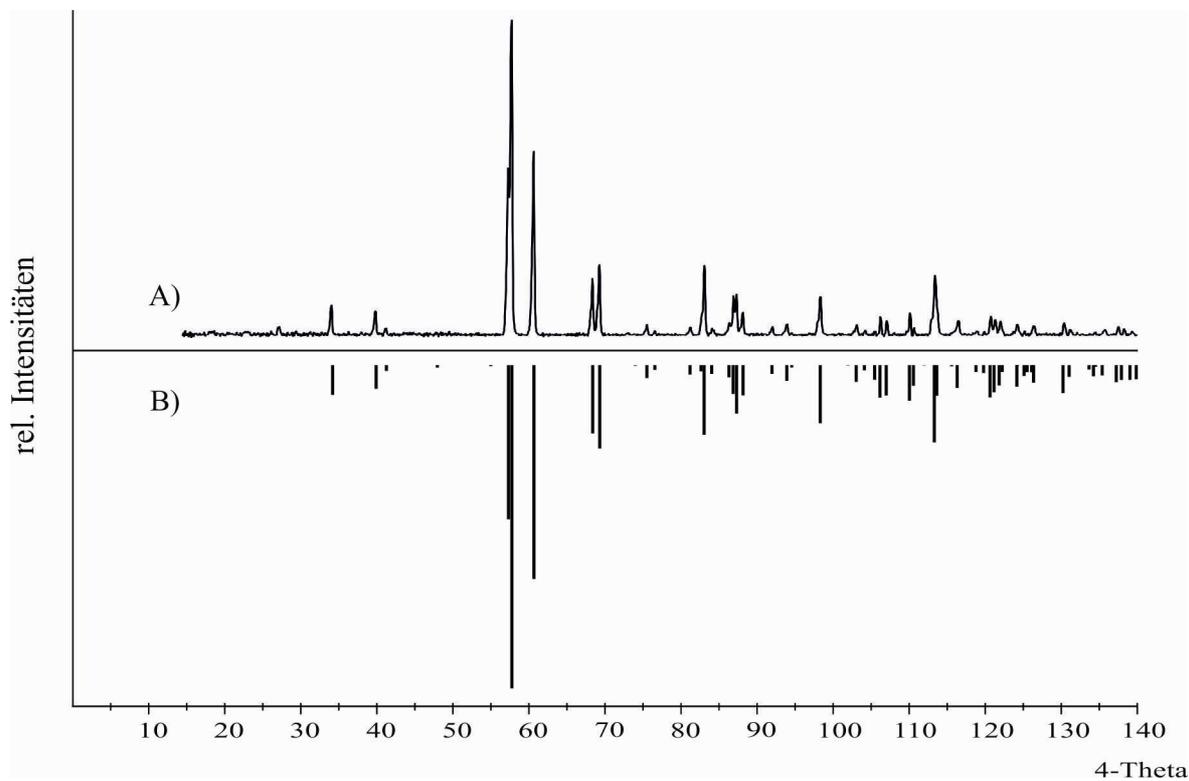
**Abbildung 19.5**  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . IP-Guinieraufnahme zur Synthese 6.2.5 (A) und Simulation (B) von  $\text{LT-Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  nach [98].



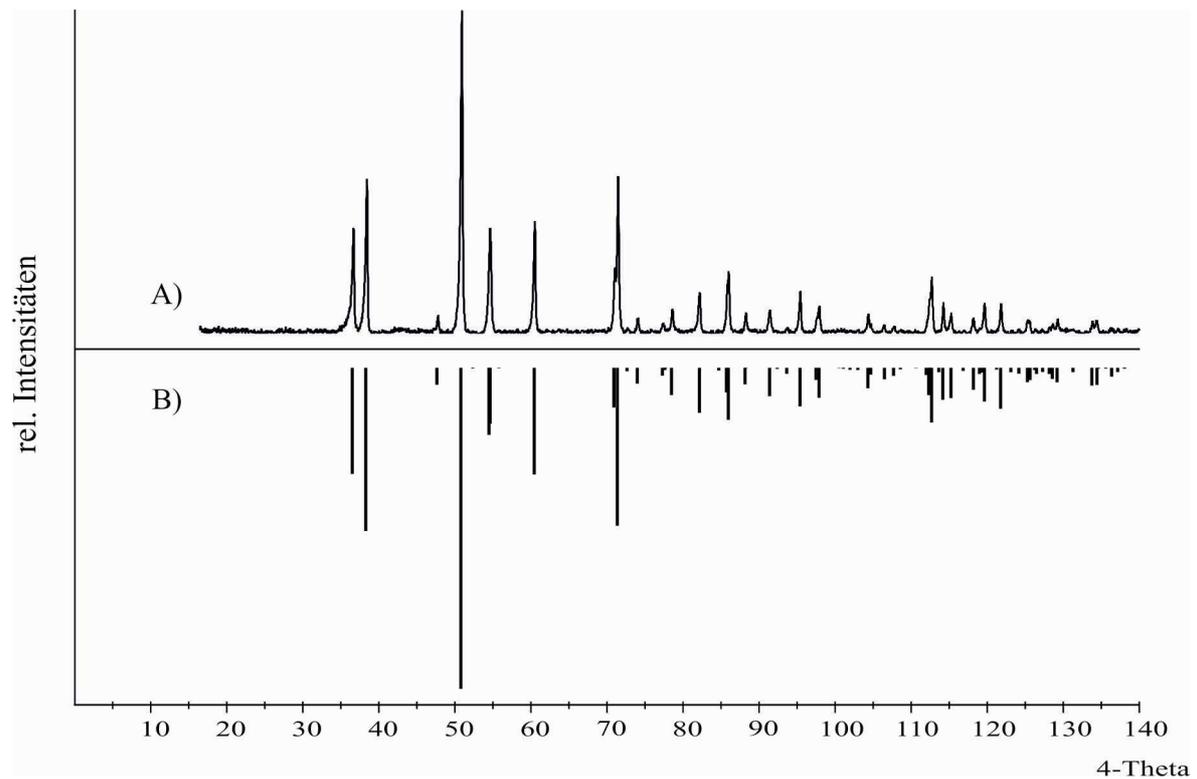
**Abbildung 19.6**  $\text{LiPO}_3$ . IP-Guinieraufnahme zur Synthese 6.2.5 (A) und Simulation von  $\text{LiPO}_3$  nach [99].



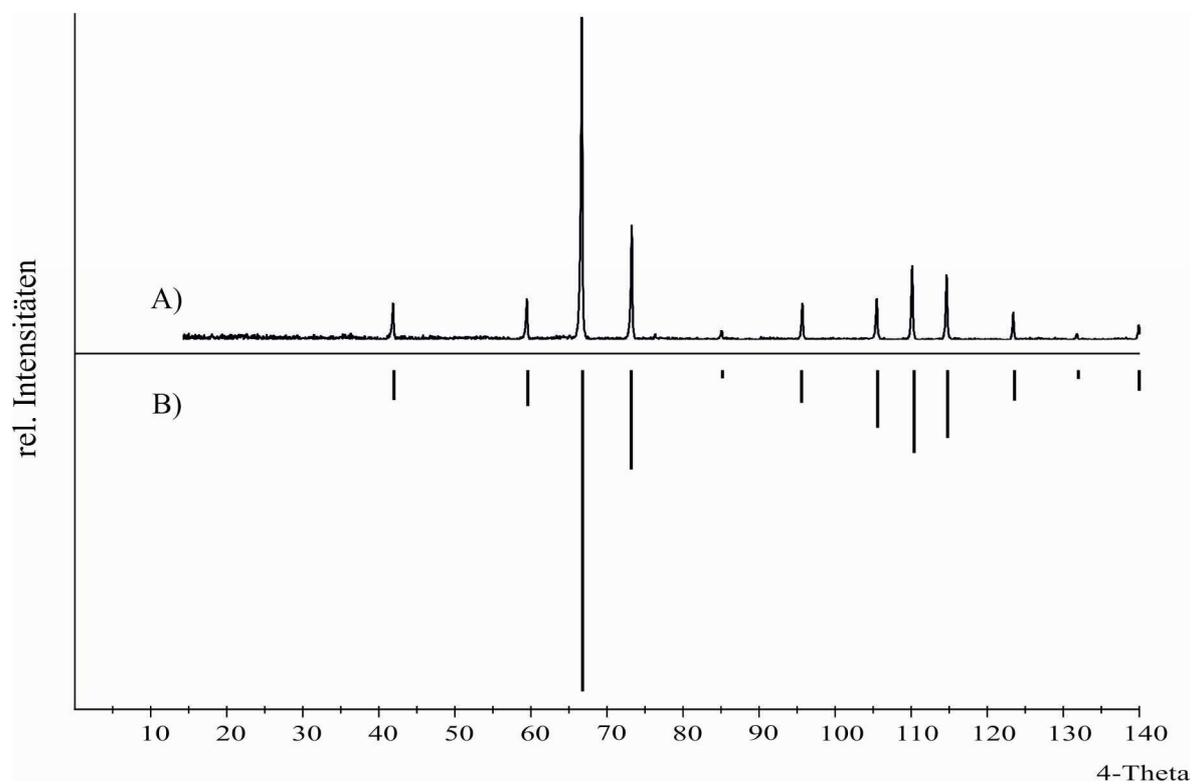
**Abbildung 19.7**  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . IP-Guinieraufnahme zur Synthese 6.2.7 (A) und Simulation (B) von HT- $\text{Mn}_2\text{O}_3$  nach [236].



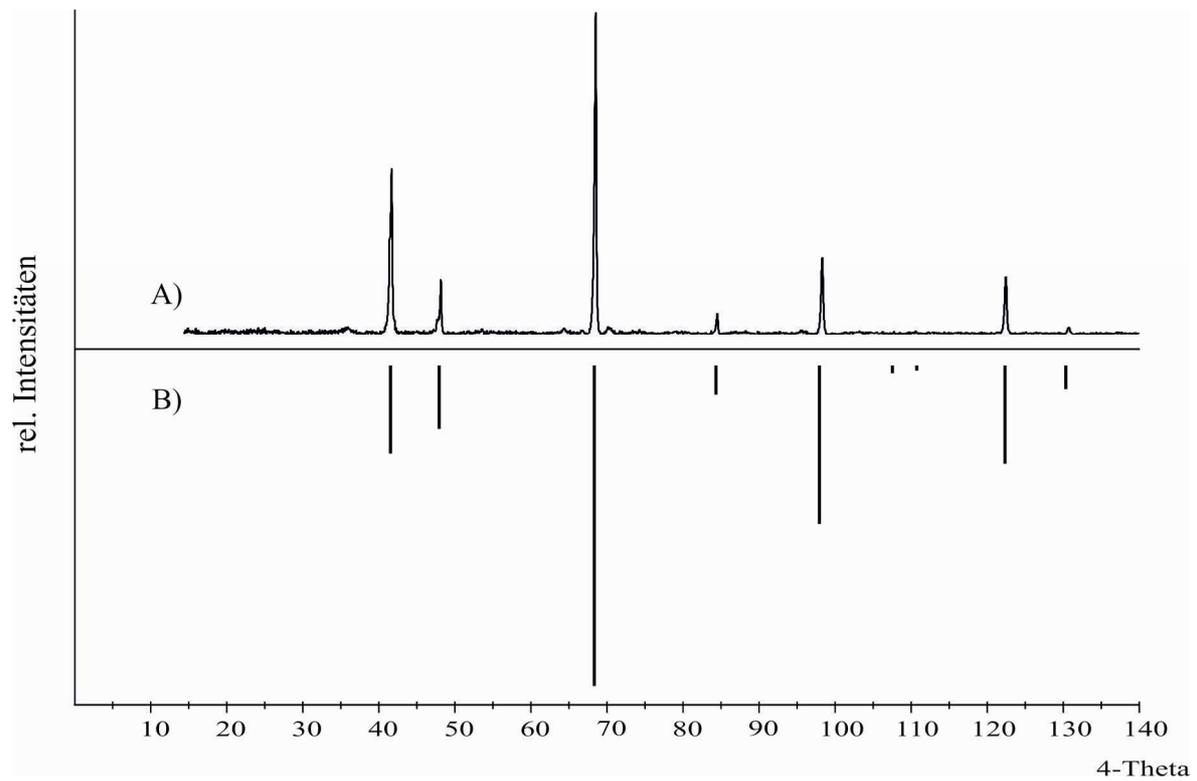
**Abbildung 19.8**  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . IP-Guinieraufnahme zur Synthese 6.2.8 (A) und Simulation (B) nach [180].



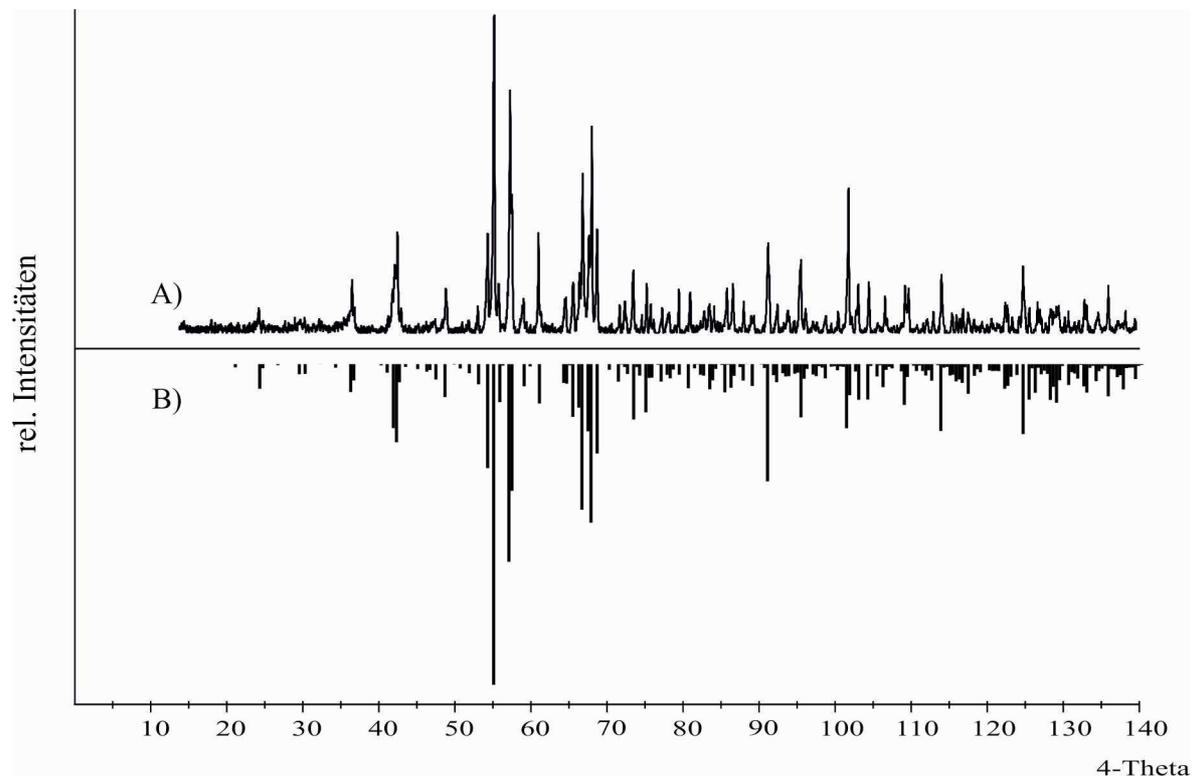
**Abbildung 19.9** MnPO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. *IP*-Guinieraufnahme zur Synthese 6.2.9 (A) und Simulation (B) nach [205].



**Abbildung 19.10** Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. *IP*-Guinieraufnahme zur Synthese 6.2.10 (A) und Simulation (B) nach [237].



**Abbildung 19.11**  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . *IP*-Guinieraufnahme zur Synthese 6.2.11 (A) und Simulation (B) nach [238].



**Abbildung 19.12**  $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ . *IP*-Guinieraufnahme ausgesuchter Kristalle zur Synthese 6.2.4 (A) und Simulation (B) von  $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$  nach [107].

## 20 Anhang D UV/vis-NIR-Spektren

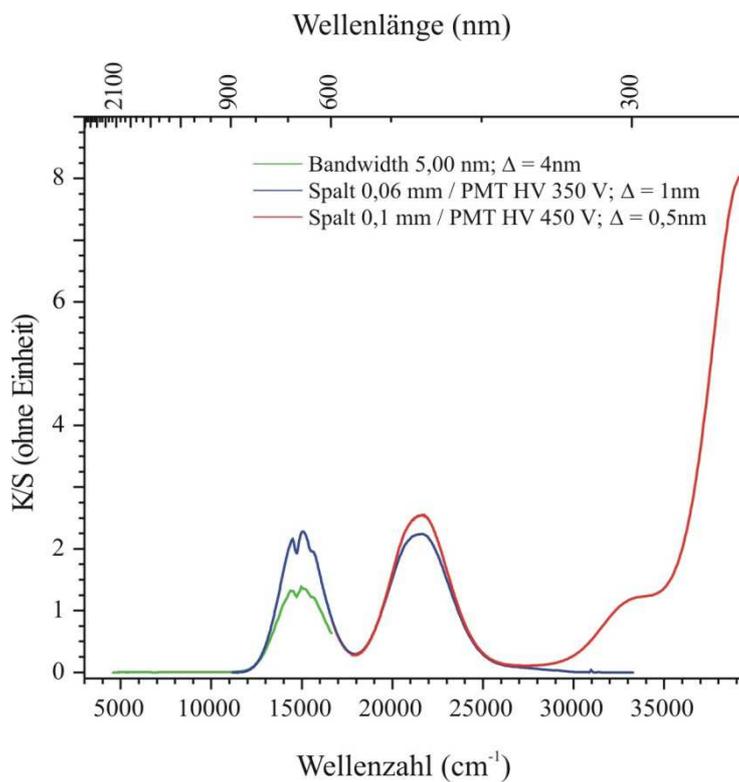


Abbildung 20.1 UV/vis-NIR-Remissionsspektrum von  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

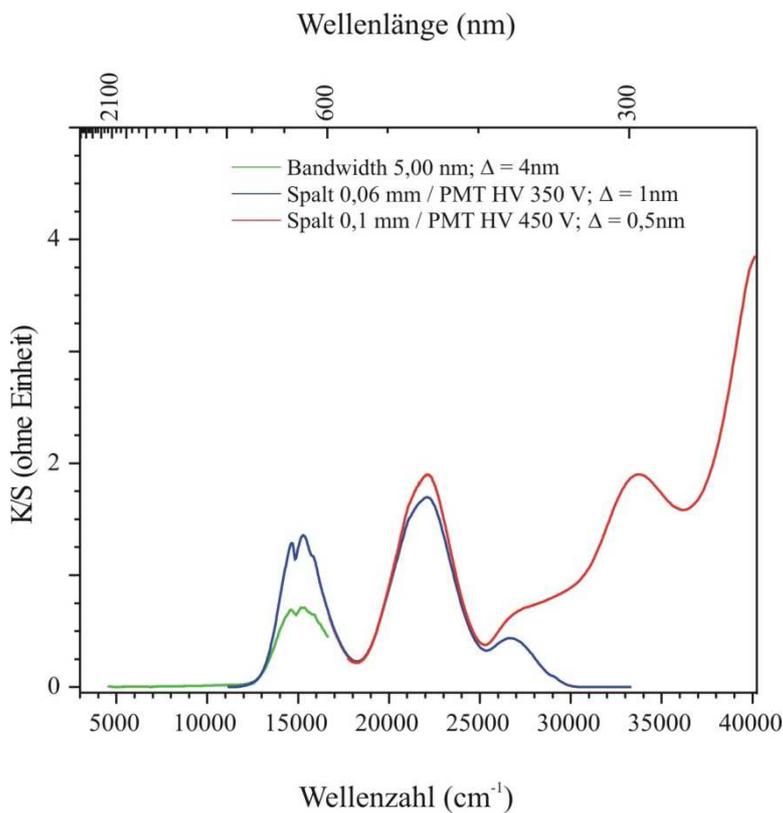
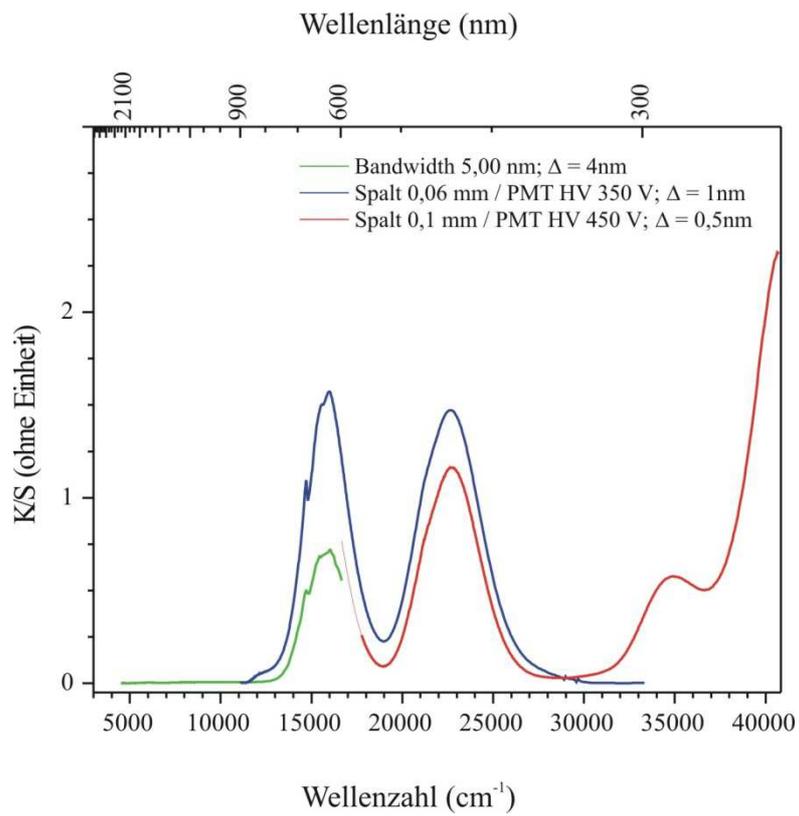


Abbildung 20.2 UV/vis-NIR-Remissionsspektrum von  $\text{LiCrP}_2\text{O}_7$ .



**Abbildung 20.3** UV/vis-NIR-Remissionsspektrum von  $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ .

## 21 Verzeichnisse

### 21.1 Abbildungsverzeichnis

<i>Abbildung 1.1</i> Prinzip des Lade- und Entlade-Vorgangs in Lithiumionen-Zellen. Rechts: Entladevorgang, links: Ladevorgang [7].....	12
<i>Abbildung 1.2</i> Darstellung der Kristallstrukturen und der Mobilität der Lithiumionen in Verbindungen des Olivin-Typs (z. B. $\text{LiFePO}_4$ ) (a), $\alpha\text{-NaCoO}_2$ -Typs (z. B. $\text{LiCoO}_2$ ) (b) und Spinell-Typs (z. B. $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) (c). Dunkelgrau: $[\text{MO}_6]$ -Polyeder (M: Co, Mn, Fe), hellgrau: $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder, Kugel: Li-Ionen [13]. .....	13
<i>Abbildung 1.3</i> Räumliche Anordnung des $\text{Mn}_4\text{CaO}_5$ -Clusters im PSII (a) und Struktur des $\text{Mn}_4\text{CaO}_5$ -Clusters mit den Metal-Sauerstoff-Abständen in Å (b) [22] (H weiß, C grau, N blau, O rot, Mn violettblau, Ca gelb). .....	16
<i>Abbildung 3.1</i> Graphitierte und verjüngte Halbampulle mit Schliff NS19 lang. ....	25
<i>Abbildung 3.2</i> Skizze der verwendeten Vakuumapparatur. ....	26
<i>Abbildung 3.3</i> Skizze des Presswerkzeugs für stäbchenförmige Presslinge und der hydraulischen Presse. ....	27
<i>Abbildung 4.1</i> Schema einer Guinier-Kamera mit Strahlengang. ....	32
<i>Abbildung 4.2</i> Probenräger für die Enraf-Nonius- und Huber-Guinier-Kamera. Guinierschieber. a: Fenster mit Tiefquarz, b: Fenster mit Probe, c: Fenster mit Tiefquarz + Probe. ....	33
<i>Abbildung 4.3</i> Diffraktometer mit $\kappa$ -Geometrie [50] (K: Kristall). ....	36
<i>Abbildung 4.4</i> Messanordnung bei Flächendetektorsystemen im Bild der Ewald-Konstruktion [49]. .....	37
<i>Abbildung 5.1</i> Skizze zum Aufbau des Mikroekristall-UV/vis/NIR-Spektralphotometers [64].....	45
<i>Abbildung 5.2</i> Skizze des Aufbaus einer Messzelle eines Remissionsspektrometers (S Spiegel, L Linsensystem, M Detektor, B Blendenschieber, RL gestreutes Licht und P Probe) [65].....	47
<i>Abbildung 6.1</i> Kristalle von Chrommonophosphid (links) und $\alpha$ -Chrom(II)-pyrophosphat (rechts) aus den Transportexperimenten. ....	55
<i>Abbildung 7.1</i> Vierstoffsystem Li / Cr / P / O. Die grüne Ebene entspricht dem quasi-ternären Schnitt $\text{LiO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$ . Die blaue Ebene kennzeichnet den quasi-ternären Schnitt $\text{LiO}_{0,5} / \text{„CrO“} / \text{PO}_{2,5}$ . Darstellung mit den Programmen CSpace [71, 123] und CorelDRAW 12 [37]. ....	60
<i>Abbildung 7.2</i> Phasenbestand im System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$ zu Beginn der vorliegenden Arbeit. A $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ , B $\text{LiCrP}_2\text{O}_7$ , C $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ und D „ $\text{LiCr}(\text{PO}_3)_4$ “ .....	62
<i>Abbildung 7.3</i> Gleichgewichtsbeziehungen bei 800 °C im System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$ . Der grau unterlegte Bereich wurde experimentell untersucht. Durchgezogene schwarze Linien stellen Koexistenzen dar. Punkte entsprechen den existierenden Phasen. Einwaagepunkte sind durch Kreise dargestellt. A $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ , B $\text{LiCrP}_2\text{O}_7$ , C $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ , D „ $\text{LiCr}(\text{PO}_3)_4$ “ .....	65
<i>Abbildung 7.4</i> Mikrokristalline Pulver der Lithium-chrom(III)-phosphate $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ (a), $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ (b), $\text{LiCrP}_2\text{O}_7$ (c) und des Oxids $\text{LiCrO}_2$ (d). ....	65

- Abbildung 7.5** IP-Guinieraufnahme (A) des Produkts aus Experiment 7.21 und Simulationen von  $\text{LiCrP}_2\text{O}_7$  [83] (B, schwarz) und von  $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  [101, 102] (C, grau). Rote Pfeile kennzeichnen Reflexe einer bislang unbekannt Phase I; vgl. Abbildung 7.6..... 67
- Abbildung 7.6** IP-Guinieraufnahme (A) des Produkts aus Experiment 7.21 (A) und Simulation (B) von  $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  mit den Lagerparametern von  $\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  [103]..... 67
- Abbildung 7.7** Gleichgewichtsuntersuchungen im System  $\text{LiO}_{0,5} / \text{„CrO“} / \text{PO}_{2,5}$  entlang der quasi-binären Schnitte  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$  bei 800 °C.  $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_3$  ist bei dieser Temperatur nicht stabil und zersetzt sich zu  $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{CrP}$ . Kreise stellen die Einwaagen und Punkte die existierenden Phasen dar. A „ $\text{LiCrPO}_4$ “, B „ $\text{Li}_2\text{CrP}_2\text{O}_7$ “, C „ $\text{LiCr}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{P}_3\text{O}_{10})$ “ und D  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$ ..... 72
- Abbildung 7.8** Veranschaulichung der experimentell beobachteten Gleichgewichtsphasen,  $\vartheta = 800$  °C für die Einwaagen „ $\text{LiCrPO}_4$ “ (A), „ $\text{Li}_2\text{CrP}_2\text{O}_7$ “ (B) und „ $\text{LiCr}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{P}_3\text{O}_{10})$ “ (C). ... 75
- Abbildung 7.9** Graphische Darstellung der experimentell beobachteten Gleichgewichtsphasen für die Einwaage „ $\text{LiCrPO}_4$ “ (roter Kreis) im Vierstoffsystem  $\text{Li} / \text{Cr} / \text{P} / \text{O}$ . Die grün markierten Verbindungen enthalten  $\text{Cr}^{3+}$ , blaue  $\text{Cr}^{2+}$  und die türkisfarbenen  $\text{Cr}^{2+,3+}$ . Punkte zeigen die stabilen Phasen. Darstellung mit den Programmen CSpace [71,123 ] und CorelDRAW 12 [37]..... 75
- Abbildung 7.10** Graphische Darstellung der experimentell beobachteten Gleichgewichtsphasen bei  $\vartheta = 800$  °C für die Einwaagen entlang des quasi-binären Schnitts  $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$  (rote Kreise) im Vierstoffsystem  $\text{Li} / \text{Cr} / \text{P} / \text{O}$ . Punkte zeigen die stabilen Phasen. Darstellung mit den Programmen CSpace [71, 123] und CorelDRAW 12 [37]. ..... 77
- Abbildung 7.11** Graphische Darstellung der experimentell beobachteten Gleichgewichtsphasen bei  $\vartheta = 800$  °C für die Einwaagen entlang des quasi-binären Schnitts  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (rote Kreise) im Vierstoffsystem  $\text{Li} / \text{Cr} / \text{P} / \text{O}$ . Punkte zeigen die stabilen Phasen. Darstellung mit den Programmen CSpace [71, 123] und CorelDRAW 12 [37]. ..... 79
- Abbildung 7.12** Gleichgewichtsexperimente im System  $\text{Li} / \text{Cr} / \text{P} / \text{O}$ . Die graue Ebene entspricht dem quasi-ternären Schnitt  $\text{LiO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$ . Die Kreise geben Einwaagen und die Punkte stabile Phasen wieder. 1  $\text{LiPO}_3$ , 2  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , 3  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , 4  $\text{LiCrO}_2$ , 5  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ . Darstellung mit den Programmen CSpace [71, 123] und CorelDRAW 12 [37]. ..... 82
- Abbildung 7.13** IP-Guinieraufnahme (A) des hellgrünen Gemenges aus Experiment 7.36 und Simulation (B) von trigonalem  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  in  $\text{P}3_212$  [ ], Simulation (C) von monoklinem  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  [125] und Simulation (D) von  $\text{CrP}$  [232]..... 84
- Abbildung 7.14** Graphische Darstellung ausgesuchter Gleichgewichtsbeziehungen im Vierstoffsystem  $\text{Li} / \text{Cr} / \text{P} / \text{O}$ . ..... 85
- Abbildung 8.1** IP-Guinieraufnahme (A) von monoklinem  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  und Simulation (B) mit den Daten der Einkristallstrukturanalyse (vgl. Tabelle 8.1 und Tabelle 8.2)..... 91
- Abbildung 8.2** IP-Guinieraufnahme (A) von monoklinem  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  und Simulation (B) von orthorhombischem  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  [70]. ..... 92

- Abbildung 8.3**  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ . ORTEP-Darstellung der  $[\text{CrO}_6]$ -Oktaeder (a) und  $[\text{LiO}_n]$ -Polyeder ( $4 \leq n \leq 5$ ) (b) in Kanälen mit den entsprechenden Besetzungsfaktoren. Rote Linien zeigen die kürzesten Abstände  $d(\text{Li-Li})$  (Abstände in Å). Ellipsoide mit 75% Wahrscheinlichkeit. .... 93
- Abbildung 8.4** Kristallstruktur von monoklinem  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  mit Polyedern  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$  grün,  $[\text{PO}_4]$  gelb und Lithiumionen hellblau. Projektion entlang der a-Achse a) und c-Achse b). In c) und d) ist die Anordnung der Lithiumionen mit den kürzesten Abständen  $d(\text{Li-Li})$  gezeigt. .... 94
- Abbildung 8.5** Projektionen der Kristallstruktur von monoklinem  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  und  $\alpha\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  [129] jeweils entlang der b-Achse. Zum besseren Vergleich wurde die Elementarzelle der  $\alpha\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ -Struktur von  $P112_1/n$  nach  $P12_1/n1$  mit  $T = (100 \ 00\bar{1} \ 010)$  transformiert und anschließend der Ursprung um  $[0 \ 1/2 \ 1/2]$  verschoben. .... 95
- Abbildung 9.1** IP-Guinieraufnahme (A) von  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  und Simulation (B) anhand der Daten aus der Einkristallstrukturanalyse. .... 106
- Abbildung 9.2** IP-Guinieraufnahme (A) von  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  und Simulation (B) anhand der Daten aus der Einkristallstrukturanalyse. .... 107
- Abbildung 9.3**  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$ . ORTEP-Darstellung der Polyeder um Cr1 (a), M2:  $\text{Li}_{0,25}\text{Cr}_{0,75}$  (b) und M3:  $\text{Li}_{0,49}\text{Cr}_{0,51}$  (c). Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. .... 109
- Abbildung 9.4** Kristallstruktur von  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  mit schematisierten Polyedern. Projektionen entlang der c- und a-Achse. M2:  $\text{Li}_{0,25}\text{Cr}_{0,75}$  und M3:  $\text{Li}_{0,49}\text{Cr}_{0,51}$ . .... 110
- Abbildung 9.5**  $\text{Li}_5\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Cr}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_4$ . ORTEP-Darstellung der Polyeder  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$  und  $[\text{M}_3\text{O}_5]$  (M3:  $\text{Cr}_{0,5}\text{Li}_{0,5}$ ) (a);  $[\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{O}_6]$  (b);  $[\text{Li}_4\text{O}_5]$  und  $[\text{Li}_5\text{O}_5]$  (c). Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. .... 111
- Abbildung 9.6**  $\text{Li}_5\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{Cr}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_4$ . Entwicklung der Kristallstruktur aus Trimeren M3-Cr1-M3 (Polyeder  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$  und  $[\text{M}_3\text{O}_5]$  (M3:  $\text{Li}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}$ ) (a); Verknüpfung der Trimere über  $[\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{O}_4]$ -Gruppen (b) und zur Gesamtstruktur mit  $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder und  $\text{Li}^+$ -Ionen (c). Projektionen entlang der c-Achse. .... 112
- Abbildung 9.7** Kristallstruktur von  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  in Projektion entlang  $[100]$  und  $[110]$  (M3:  $\text{Li}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}$ ). .... 112
- Abbildung 9.8** Elektronenkonfigurationen von Grundzustand und angeregten Zuständen bei  $\text{Cr}^{2+}$ -Ionen in einem gestreckt-oktaedrischen Ligandenfeld [116, 151]. .... 113
- Abbildung 9.9** Elektronenkonfigurationen von Grundzustand und angeregten Zuständen bei  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen in einem oktaedrischen Ligandenfeld [116, 151]. .... 114
- Abbildung 9.10** UV/vis-Einkristall- und Pulverremissionsspektren von  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  (a) und  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  (b). Schwarze Striche entsprechen den nach dem Angular Overlap Model mit dem Programm CAMMAG [152-154] berechneten d-d-Elektronenübergänge für die Chromophore  $[\text{CrO}_n]$  ( $5 \leq n \leq 7$ ) (vgl. Abbildung 9.3 und Abbildung 9.5). .... 120
- Abbildung 9.11** Mikrophotographien von Kristallen von  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  (a) und  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$  (b). ... 121
- Abbildung 9.12** Berechnete d-Orbitalenergien für die Chromophore  $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_n]$  in  $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$  und  $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ . 1:  $d(xz)$ , 2:  $d(yz)$ , 3:  $d(xy)$ , 4:  $d(z^2)$ , 5:  $d(x^2-y^2)$ . .... 121

<b>Abbildung 9.13</b> Reziproke Molsuszeptibilität gegen Temperatur für $\text{LiCr}(\text{PO}_4)_3$ (unten) und $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ (oben).....	123
<b>Abbildung 10.1</b> Mikrophotographie von Kristallen aus Experiment 10.1 zur Darstellung von $\text{NaCr}_4(\text{PO}_4)_3$ .....	125
<b>Abbildung 10.2</b> IP-Guinieraufnahme der unbekannt Phase II aus Experiment 10.1 in Tabelle 10.1. ....	126
<b>Abbildung 10.3</b> IP-Guinieraufnahme (A) ausgesuchter blauer Kristalle von $\text{NaCr}_4(\text{PO}_4)_3$ aus Experiment 10.1 (Tabelle 10.1) und Simulation (B) von $\text{NaCr}_4(\text{PO}_4)_3$ mit den Lagerparametern von $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$ (vgl. Tabelle 9.2); Na statt Li und den für $\text{NaCr}_4(\text{PO}_4)_3$ bestimmten Gitterparametern. ....	127
<b>Abbildung 10.4</b> UV/vis-Einkristallspektrum von $\text{NaCr}_4(\text{PO}_4)_3$ .....	128
<b>Abbildung 10.5</b> Kristallstrukturen von $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$ [145] (a), $\text{NaCd}_4(\text{PO}_4)_3$ [144] (b) und $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$ (vgl. Abschnitt 9.5) (c). Projektion entlang der a-Achse. $[\text{M}1\text{O}_n]$ : $[\text{Ca}1\text{O}_8]$ , $[\text{NaO}_8]$ , $[\text{Cr}3_{0,51}\text{Li}3_{0,49}\text{O}_{5+2}]$ ; $[\text{M}2\text{O}_m]$ : $[\text{Ca}2\text{O}_7]$ , $[\text{Cd}1\text{O}_7]$ , $[\text{Cr}1\text{O}_{4+2}]$ und $[\text{M}3\text{O}_7]$ : $[\text{Ca}3\text{O}_7]$ , $[\text{Cd}2\text{O}_7]$ , $[\text{Cr}2_{0,75}\text{Li}2_{0,25}\text{O}_{3+4}]$ .....	129
<b>Abbildung 11.1</b> Mikrophotographie von $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ . Kristalle aus Experiment 10.06 (Tabelle 11.1). ....	132
<b>Abbildung 11.2</b> $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ . ORTEP-Darstellung der Koordinationspolyeder $[\text{Cr}^{\text{II}}1\text{O}_{4+2}]$ , $[\text{Cr}^{\text{II}}2\text{O}_{4+2}]$ , $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$ , $[\text{Cr}^{\text{II}}4\text{O}_{4+4}]$ und $[\text{Cr}^{\text{II}}5\text{O}_{4+1+1}]$ . Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Die nur isotrop verfeinerten Sauerstoffatome O1, O6 und O9 sind als Kugeln dargestellt. ....	138
<b>Abbildung 11.3</b> $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ . ORTEP-Darstellung der Diphosphat-Gruppen $[\text{P}1\text{P}2\text{O}_7]$ (a) und $[\text{P}3\text{P}4\text{O}_7]$ (b). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50%. ....	138
<b>Abbildung 11.4</b> $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ . Projektion entlang der a-Achse (a) und der b-Achse (b). Sechsgliedrige Einheit aus den Polyedern $[\text{Cr}^{\text{II}}2\text{O}_{4+2}]$ , $[\text{Cr}^{\text{III}}3\text{O}_6]$ , $[\text{Cr}^{\text{II}}4\text{O}_{4+4}]$ und $[\text{Cr}^{\text{II}}5\text{O}_{4+1+1}]$ (rote Ellipse). ....	139
<b>Abbildung 11.5</b> $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ . Darstellung der Kristallstruktur. Projektion entlang a-Achse (a) und entlang b-Achse (b). ....	139
<b>Abbildung 11.6</b> Vergleich der Koordinationspolyeder $[\text{MO}_n]$ in $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [170] (a) und $\text{Cr}^{\text{II}}_5\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ (b). ....	140
<b>Abbildung 11.7</b> IP-Guinieraufnahme (A) der Kristalle von $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ aus Experiment 11.06 (Tabelle 11.1) und Simulation (B) anhand von Daten aus der Einkristallstrukturanalyse. ....	141
<b>Abbildung 11.8</b> UV/vis-Einkristallspektren von $\text{Cr}^{\text{II}}_5\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ . ....	142
<b>Abbildung 12.1</b> Gleichgewichtsverhältnisse im System $\text{LiO}_{0,5} / \text{MnO} / \text{PO}_{2,5}$ bei $\vartheta = 600$ °C. Die grau unterlegte Fläche entspricht dem untersuchten Bereich. Durchgezogene schwarze Linien stellen die Gleichgewichtsbeziehungen dar. Punkte entsprechen den existierenden Phasen. Einwaagepunkte sind durch Kreise dargestellt. A $\text{LiMnPO}_4$ , B $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ , C $\text{LiMn}(\text{PO}_3)_3$ und D $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$ . Der Punkt 12.14 entspricht der Verbindung $\text{LiMn}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ . ....	145
<b>Abbildung 12.2</b> Gleichgewichtsverhältnisse (Linien) im quasi-ternären System $\text{LiO}_{0,5} / \text{MnO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$ bei $\vartheta = 300$ °C. A $\text{LiMnP}_2\text{O}_7$ . Kreise entsprechen den Einwaagen und Punkte den existierenden	

<i>Phasen. Bei den Versuchen 12.22, 12.26-12.30 aufgetretene unbekannte Phasen sind farbig markiert. Phase III ist rot, Phase IV blau markiert. ....</i>	<i>151</i>
<b>Abbildung 12.3</b> <i>IP-Guinieraufnahme der unbekannt Phase III aus Experiment 12.22(3).....</i>	<i>153</i>
<b>Abbildung 12.4</b> <i>IP-Guinieraufnahme (A) des Pulvers aus Experiment 12.26 und Simulation von <math>\text{LiMnPO}_4</math> [183] (B) und <math>\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4</math> (C) [96]. Rote Pfeile kennzeichnen die unbekannte Phase IV. ....</i>	<i>154</i>
<b>Abbildung 12.5</b> <i>Remissionsspektren der unbekannt Phasen IV (schwarz) und V (grau) aus Experimenten 12.22 und 12.27.....</i>	<i>155</i>
<b>Abbildung 13.1</b> <i>IP-Guinieraufnahme (A) von <math>\text{LiMn}_2\text{P}_3\text{O}_{10}</math> aus Experiment 12.14(1) (Tabelle 12.1) und Simulation (B) von <math>\text{LiMn}_2\text{P}_3\text{O}_{10}</math> mit den Lagerparametern von <math>\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}</math>; Mn statt Co und den für <math>\text{LiMn}_2\text{P}_3\text{O}_{10}</math> bestimmten Gitterparametern. ....</i>	<i>157</i>
<b>Abbildung 13.2</b> <i><math>\text{LiMn}_2\text{P}_3\text{O}_{10}</math>. Darstellung der Kristallstruktur. Projektion entlang der a-Achse. Die Lagerparameter von <math>\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}</math> [211] und M: Co, Mn.....</i>	<i>158</i>
<b>Abbildung 14.1</b> <i>Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem <math>\text{AgO}_{0,5} / \text{MnO} / \text{PO}_{2,5}</math> bei <math>\vartheta = 515^\circ\text{C}</math> (Linien). A <math>\text{AgMnPO}_4</math>, B <math>\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2</math>, C <math>\text{AgMn}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{P}_3\text{O}_{10})</math> und D <math>\text{AgMn}(\text{PO}_3)_3</math>. Gestrichelte Linien kennzeichnen die untersuchten quasi-binären Schnitte. Einwaagen sind durch Kreise und existierende Phasen durch Punkte gezeigt. Die rot gekennzeichnete Verbindung <math>\text{Ag}_{2-x}\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2</math> mit <math>x = 0,4</math> weist ein Silberdefizit auf und liegt daher oberhalb des Phasendreiecks (vgl. Abschnitt 14.4). Die Existenz von „<math>\text{AgMn}_4(\text{PO}_4)_3</math>“ (14.04) ist noch nicht eindeutig bestätigt. ....</i>	<i>161</i>
<b>Abbildung 14.2</b> <i>IP-Guinieraufnahme (A) der neuen Phase „<math>\text{AgMn}_4(\text{PO}_4)_3</math>“ aus Experiment 14.04 und Simulation von „<math>\text{AgMn}_4(\text{PO}_4)_3</math>“ (B) mit den Gitterparametern und Lagen von <math>\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3</math> [160]. ....</i>	<i>162</i>
<b>Abbildung 14.3</b> <i>Gleichgewichtsverhältnisse im System <math>\text{AgO}_{0,5} / \text{MnO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}</math> (schwarze Linien) bei <math>\vartheta = 300^\circ\text{C}</math>. A <math>\text{AgMnP}_2\text{O}_7</math>. Rote gestrichelte Linien zeigen, dass die Gleichgewichtsverhältnisse noch nicht eindeutig geklärt sind. Einwaagen sind durch Kreise und existierende Phasen durch Punkte gezeigt. Kreise mit Sternchen weisen auf die mögliche Position der neuen Phasen V (rot) und VI (blau) hin.....</i>	<i>164</i>
<b>Abbildung 14.4</b> <i>IP-Guinieraufnahme des Pulvers aus Experiment 14.11 (A) und Simulation von <math>\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}</math> [202] (B) und die unbekannt Phse V (rote Pfeile).....</i>	<i>165</i>
<b>Abbildung 14.5</b> <i>IP-Guinieraufnahme des Pulvers aus dem Experiment 14.14 (A) und Simulation von <math>\text{AgMnP}_2\text{O}_7</math> (Abschnitt 14.4) (B). Blaue Pfeile zeigen die unbekannt Phase VI.....</i>	<i>165</i>
<b>Abbildung 14.6</b> <i>IP-Guinieraufnahme des Pulvers aus Experiment 14.07 (A) und Simulation von <math>\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2</math> [215] (B).....</i>	<i>167</i>
<b>Abbildung 14.7</b> <i>IP-Guinieraufnahme des Pulvers aus Experiment 14.07 (A) und Simulation von <math>\text{Ag}_{2-x}\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2</math> (<math>x \approx 0,4</math>) (B).....</i>	<i>167</i>
<b>Abbildung 14.8</b> <i>Kristallstruktur von <math>\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2</math>. Projektion entlang der a-Achse (a) und Darstellung einer Schicht aus <math>[\text{MnO}_6]</math>-Polyedern (b). ....</i>	<i>168</i>
<b>Abbildung 14.9</b> <i>Remissionsspektrum von <math>\text{Ag}_{2-x}\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2</math> mit <math>x \approx 0,4</math> aus Experiment 14.07. ....</i>	<i>169</i>

<b>Abbildung 14.10</b> IP-Guinieraufnahme von Pulver aus Experiment 14.13 (A) und Simulation (B) von $\text{AgMnP}_2\text{O}_7$ mit den Lagenparametern von $\text{AgFeP}_2\text{O}_7$ [227], Mn statt Fe und den für $\text{AgMnP}_2\text{O}_7$ bestimmten Gitterparametern.....	171
<b>Abbildung 14.11</b> Kristallstruktur von $\text{AgMnP}_2\text{O}_7$ nach $\text{AgFeP}_2\text{O}_7$ [227] (M: Fe).....	172
<b>Abbildung 14.12</b> Remissionsspektrum von $\text{AgMnP}_2\text{O}_7$ aus Experiment 14.13.....	172
<b>Abbildung 14.13</b> IP-Guinieraufnahme (A) von $\text{Ag}_{1,6}\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ und IP-Guinieraufnahme (B) der unbekanntten Phase VII aus Experiment 14.03 ( $\text{Ag}_{1,6}\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ nach der De-interkalation mit $\text{NO}_2\text{BF}_4$ in Acetonitril). .....	174
<b>Abbildung 14.14</b> IP-Guinieraufnahme (A) der unbekanntten Phase VII aus Exp. 14.03 ( $\text{Ag}_{1,6}\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ nach der De-interkalation mit $\text{NO}_2\text{BF}_4$ in Acetonitril) und Simulation (B) von $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ (vgl. Kapitel 11). .....	175
<b>Abbildung 14.15</b> IP-Guinieraufnahme von $\text{AgMnP}_2\text{O}_7$ vor (A) und nach der De-interkalation (B) mit $\text{Br}_2$ in Acetonitril. Pfeile zeigen Reflexe von $\text{AgBr}$ []. .....	175
<b>Abbildung 16.1</b> Kristallstrukturen von $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$ (a) (M2: $\text{Li}_{0,25}\text{Cr}_{0,75}$ und M3: $\text{Li}_{0,49}\text{Cr}_{0,51}$ ) und $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ (b) (M3: $\text{Li}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}$ ).....	182
<b>Abbildung 16.2</b> $[\text{LiO}_n]$ -Polyeder (b) in Kanälen mit den entsprechenden Besetzungsfaktoren ( $4 \leq n \leq 5$ ) in $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ . Rote Linien zeigen die kürzesten Abstände $d(\text{Li-Li})$ (Å). Ellipsoide mit 75% Wahrscheinlichkeit. ....	183
<b>Abbildung 16.3</b> Kristallstruktur von $\text{AgMnP}_2\text{O}_7$ (a) und von $\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [215] (b). ....	185
<b>Abbildung 19.1</b> $\text{CrPO}_4$ . IP-Guinieraufnahme zur Synthese 6.2.1 (A) und Simulation der Diffraktogramme von $\beta\text{-CrPO}_4$ [77] (B: schwarz) und $\alpha\text{-CrPO}_4$ [75, 76] (C: grau).....	199
<b>Abbildung 19.2</b> $\text{CrP}$ . IP-Guinieraufnahme zur Synthese 6.2.2 (A) und Simulation (B) nach [235].....	199
<b>Abbildung 19.3</b> $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . IP-Guinieraufnahme zur Synthese 6.2.3 (A) und Simulation (B) von $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [110]. ....	200
<b>Abbildung 19.4</b> $\text{Li}_3\text{PO}_4$ . IP-Guinieraufnahme zur Synthese 6.2.5 (A) und Simulation (B) von $\gamma$ (HT-) $\text{Li}_3\text{PO}_4$ nach [97]. ....	200
<b>Abbildung 19.5</b> $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . IP-Guinieraufnahme zur Synthese 6.2.5 (A) und Simulation (B) von LT- $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ nach [98]. ....	201
<b>Abbildung 19.6</b> $\text{LiPO}_3$ . IP-Guinieraufnahme zur Synthese 6.2.5 (A) und Simulation von $\text{LiPO}_3$ nach [99]. ....	201
<b>Abbildung 19.7</b> $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . IP-Guinieraufnahme zur Synthese 6.2.7 (A) und Simulation (B) von HT- $\text{Mn}_2\text{O}_3$ nach [236]. ....	202
<b>Abbildung 19.8</b> $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . IP-Guinieraufnahme zur Synthese 6.2.8 (A) und Simulation (B) nach [177]. ....	202
<b>Abbildung 19.9</b> $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . IP-Guinieraufnahme zur Synthese 6.2.9 (A) und Simulation (B) nach [202]. ....	203

---

<b>Abbildung 19.10</b> $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . IP-Guinieraufnahme zur Synthese 6.2.10 (A) und Simulation (B) nach [237].....	203
<b>Abbildung 19.11</b> $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . IP-Guinieraufnahme zur Synthese 6.2.11 (A) und Simulation (B) nach [238].....	204
<b>Abbildung 19.12</b> $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ . IP-Guinieraufnahme ausgesuchter Kristalle zur Synthese 6.2.4 (A) und Simulation (B) von $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ nach [107].....	204
<b>Abbildung 20.1</b> UV/vis-NIR-Remissionsspektrum von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ .....	205
<b>Abbildung 20.2</b> UV/vis-NIR-Remissionsspektrum von $\text{LiCrP}_2\text{O}_7$ .....	205
<b>Abbildung 20.3</b> UV/vis-NIR-Remissionsspektrum von $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ .....	206

## 21.2 Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1.1</b>	Übersicht zu den bei Beginn der vorliegenden Arbeit strukturell charakterisierten Phosphaten mit den Metallen Li/Cr, Li/Mn und Ag/Mn.....	18
<b>Tabelle 1.2</b>	Liste der zur Beschreibung der Verbindungen verwendeten Farben mit der entsprechenden Farbcodierung nach dem RGB-Modell im Programm CorelDRAW 12 [37].....	19
<b>Tabelle 6.1</b>	Kommerziell erhältliche Ausgangsverbindungen.....	53
<b>Tabelle 6.2</b>	Einwaagen und Temperbedingungen der Experimente zur Darstellung wasserfreier Lithium-phosphate ( $\vartheta$ Temperatur, $t$ Dauer).....	57
<b>Tabelle 7.1</b>	Experimente im System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$ ( $\vartheta$ Temperatur, $t$ Dauer).....	63
<b>Tabelle 7.2</b>	Experimente zur Darstellung von neuen Phosphaten und zur Klärung der Gleichgewichtsbeziehungen im System $\text{LiO}_{0,5} / \text{„CrO“} / \text{PO}_{2,5}$ ( $\vartheta$ Temperatur, $t$ Dauer).....	70
<b>Tabelle 7.3</b>	Gleichgewichtsexperimente im System Li / Cr / P / O ( $\vartheta$ Temperatur, $t$ Dauer).....	81
<b>Tabelle 8.1</b>	Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von monoklinem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ .....	88
<b>Tabelle 8.2</b>	Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für monoklines $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ .....	89
<b>Tabelle 8.3</b>	Interatomare Abstände in monoklinem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ( $\text{\AA}$ ).....	90
<b>Tabelle 8.4</b>	Gitterkonstanten der monoklinen Modifikation von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ im Vergleich mit $\alpha\text{-Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ und $\alpha\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ .....	96
<b>Tabelle 9.1</b>	Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ .....	102
<b>Tabelle 9.2</b>	Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$ .....	103
<b>Tabelle 9.3</b>	Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ .....	103
<b>Tabelle 9.4</b>	Ausgewählte interatomare Abstände in $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$ ( $\text{\AA}$ ). Besetzung der Lagen M2: $\text{Li}_{0,25}\text{Cr}_{0,75}$ und M3: $\text{Li}_{0,49}\text{Cr}_{0,51}$ .....	104
<b>Tabelle 9.5</b>	Ausgewählte interatomare Abstände in $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ ( $\text{\AA}$ ). Besetzung der Lage M3: $\text{Li}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}$ .....	105
<b>Tabelle 9.6</b>	Übersicht der Energie der beobachteten d-d-Elektronenübergänge für verschiedene Chrom(II)- und Chrom(III)-Phosphate.....	115
<b>Tabelle 9.7</b>	Beobachtete und berechnete d-d Übergänge in $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ .....	119
<b>Tabelle 10.1</b>	Übersicht von Experimenten zur Synthese von $\text{NaCr}_4(\text{PO}_4)_3$ ( $\vartheta$ Temperatur und $t$ Dauer).....	125
<b>Tabelle 10.2</b>	Vergleich der Gitterparameter ( $\text{\AA}$ ) und der interatomaren Abstände ( $\text{\AA}$ ) für die M1-M2- und M3-Lagen von $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$ [145] mit denen in $\text{NaCd}_4(\text{PO}_4)_3$ [144], $\text{NaCr}_4(\text{PO}_4)_3$ und $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$ (vgl. Abschnitt 9.5).....	130

<b>Tabelle 11.1</b>	Übersicht der Experimente zur Darstellung von $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ ( $\vartheta$ Temperatur, $t$ Dauer, QBK Quellenbodenkörper und SBK Senkenbodenkörper nach Beendigung eines Transportexperiments). .....	132
<b>Tabelle 11.2</b>	Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von $\text{Cr}^{\text{II}}_5\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ . .....	134
<b>Tabelle 11.3</b>	Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2$ ) für $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ . .....	135
<b>Tabelle 11.4</b>	Interatomare Abstände in $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ ( $\text{Å}$ ). .....	136
<b>Tabelle 12.1</b>	Experimente im System $\text{LiO}_{0,5} / \text{MnO} / \text{PO}_{2,5}$ ( $\vartheta$ Temperatur, $t$ Dauer). Alle Experimente erfolgten unter strömendem Argon bei $p(\text{O}_2) \approx 30$ ppm. ....	146
<b>Tabelle 12.2</b>	Experimente im quasi-ternären System $\text{LiO}_{0,5} / \text{MnO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$ ( $\vartheta$ Temperatur, $t$ Dauer). .....	149
<b>Tabelle 13.1</b>	Vergleich der Gitterkonstanten der Triphosphate $\text{LiM}^{\text{II}}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ (M: Mn, Co [211, 212], Fe [], Ni [212]). .....	158
<b>Tabelle 14.1</b>	Experimente im System $\text{AgO}_{0,5} / \text{Mn}^{\text{II}}\text{O} / \text{PO}_{2,5}$ ( $\vartheta$ Temperatur, $t$ Dauer). Alle Experimente erfolgten unter strömendem Argon bei $p(\text{O}_2) \approx 30$ ppm. ....	160
<b>Tabelle 14.2</b>	Experimente im System $\text{AgO}_{0,5} / \text{Mn}^{\text{III}}\text{O}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$ ( $\vartheta$ Temperatur, $t$ Dauer). .....	163
<b>Tabelle 14.3</b>	Vergleich der Gitterkonstanten von $\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [215] und $\text{Ag}_{1,6}\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ . ....	168
<b>Tabelle 14.4</b>	Experimente zur chemischen Oxidation von Silber-mangan-phosphaten ( $\vartheta$ Temperatur und $t$ Dauer). .....	173
<b>Tabelle 15.1</b>	Experimente zum chemischen Gasphasentransport von Lithiumphosphaten ( $\vartheta$ Temperatur, $t$ Dauer, QBK Quellenbodenkörper und SBK Senkenbodenkörper nach Beendigung eines Transportexperiments, Transportmittel TM). .....	178
<b>Tabelle 15.2</b>	Zusammenstellung von Bildungsenthalpien anhand von Literaturdaten im Standardzustand bei 298,15 K [231]. .....	179
<b>Tabelle 17.1</b>	Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ( $\text{Å}^2$ ). .....	186
<b>Tabelle 17.2</b>	Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$ ( $\text{Å}^2$ ). .....	187
<b>Tabelle 17.3</b>	Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ ( $\text{Å}^2$ ). .....	187
<b>Tabelle 17.4</b>	Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ ( $\text{Å}^2$ ). .....	188
<b>Tabelle 18.1</b>	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ . Indizierung des Beugungsdiagramms (Abbildung 8.1) mit beobachteten und berechneten $4\theta$ -Werten. ....	189
<b>Tabelle 18.2</b>	$\text{LiCr}_4(\text{PO}_4)_3$ . Indizierung des Beugungsdiagramms (Abbildung 9.1) mit beobachteten und berechneten $4\theta$ -Werten. ....	190
<b>Tabelle 18.3</b>	$\text{Li}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ . Indizierung des Beugungsdiagramms (Abbildung 9.2) mit beobachteten und berechneten $4\theta$ -Werten. ....	191
<b>Tabelle 18.4</b>	$\text{NaCr}_4(\text{PO}_4)_3$ . Indizierung des Beugungsdiagramms (Abbildung 10.3) mit beobachteten und berechneten $4\theta$ -Werten. ....	192
<b>Tabelle 18.5</b>	$\text{Cr}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ . Indizierung des Beugungsdiagramms (Abbildung 11.7) mit beobachteten und berechneten $4\theta$ -Werten. ....	193

---

<b>Tabelle 18.6</b> $\text{LiMn}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ . Indizierung des Beugungsdiagramms (Abbildung 13.1) mit beobachteten und berechneten $4\theta$ -Werten. ....	194
<b>Tabelle 18.7</b> $\text{Ag}_{1,6}\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ . Indizierung des Beugungsdiagramms (Abbildung 14.7) mit beobachteten und berechneten $4\theta$ -Werten. ....	196
<b>Tabelle 18.8</b> $\text{AgMnP}_2\text{O}_7$ Indizierung des Beugungsdiagramms (Abbildung 14.10) mit beobachteten und berechneten $4\theta$ -Werten.....	197

### 21.3 Literaturverzeichnis

- [1] P. Kurz, M. Wiechen, *Nachr. Chem.* **2012**, 60, 24.
- [2] M. Yagi, M. Kaneko, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 21.
- [3] K. Ozawa, *Lithium Ion Rechargeable Batteries*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [4] D. J. Sollmann, *Nachr. Chem.* **2007**, 55, 979.
- [5] J. R. Owen, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 259.
- [6] P. G. Bruce, *Solid State Ionics* **2008**, 179, 752.
- [7] M. Hasselmann, M. Ötken, *Chem. unserer Zeit* **2014**, 48, 102.
- [8] M. S. Whittingham, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4271.
- [9] P. G. Bruce, A. R. Armstrong, R. Gitzendanner, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 193.
- [10] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **1998**, 135, 228.
- [11] J. H. Miners, H. Buqa, G. Deghenghi, T. Drézen, I. Exnar, A. Kay, N. H. Know, L. Poletto, D. Wang, *Large Lithium Battery Technology & Applications* **2008**, Tampa Bay, Florida.
- [12] J. Gaubicher, C. Wurm, G. Goward, C. Masquelier, L. Nazar, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3240.
- [13] B. Ketterer, U. Karl, D. Möst, S. Ulrich, *Wissenschaftliche Berichte*, Institut für Materialforschung, Forschungszentrum Karlsruhe, **2009**.
- [14] C. Janiak, T. M. Klapöthe, H. J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, 2. Aufl., E. Riedel (Hrsg.), Walter de Gruyter, Berlin, **2003**.
- [15] S-C. Yin, H. Grondey, P. Strobel, H. Huang, L. F. Nazar, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125(2), 326.
- [16] J. Barker, R. K. B. Gover, P. Burns, A. Bryan, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154, A307.
- [17] J. Gaubicher, T. Le Mercier, Y. Chabre, J. Angenault, M. Quarton, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 4375.

- [18] C. Wurm, M. Morcrette, G. Rousse, L. Dupont, C. Masquelier, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2701.
- [19] C. V. Raman, A. Ait-Salah, S. Utsunomiya, A. Mauger, F. Gendron, C. M. Julien, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3788.
- [20] H. Zhou, Supreti, N. A. Chernova, G. Hautier, G. Ceder, M. S. Whittingham, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 293.
- [21] H. Dau, C. Limberg, T. Reier, M. Risch, S. Roggan, P. Strasser, *Chem. Cat. Chem.* **2010**, *2*, 724.
- [22] D. A. Pantazis, W. Ames, N. Cox, W. Lubitz, F. Neese, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9935.
- [23] C. Jørgensen, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 164.
- [24] B. Weber, *Koordinationschemie: Grundlagen und aktuelle Trends*, Springer-Verlag, Berlin, **2014**.
- [25] A. B. P. Lever, *Inorganic electronic spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- [26] G. C. Allen, K. D. Warren, *Structure and Bonding*, Springer-Verlag, Berlin, **1971**.
- [27] C. Delacourt, P. Poizot, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, C. Masquelier, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 93.
- [28] G. Rousse, C. Wurm, M. Morcrette, J. Rodriguez-Carvajal, J. Gaubicher, C. Masquelier, *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, *3*, 881.
- [29] S.-C. Yin, H. Grondy, P. Strobel, M. Anne, L. F. Nazar, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10402.
- [30] B. L. Ellis, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 691.
- [31] P. G. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2972.
- [32] A. S. Andersson, B. Kalska, L. Haeggstroem, J. O. Thomas, *Solid State Ionics* **2000**, *130*, 41.
- [33] H. Ehrenberg, N. N. Bramnik, A. Senyshyn, H. Fuess, *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 18.
- [34] J. Wolfenstine, B. Poese, J. L. Allen, *J. Power Sources* **2004**, *138*, 2981.
- [35] M. Minakshi, P. Singh, D. Appadoo, D. E. Martin, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 4356.

- [36] C. O. Bjoerling, A. Westgren, *Geol. Foerening. Stockholm Foerhand* **1938**, 60, 67.
- [37] *CorelDRAW Graphics Suite - Version 12.0*, Corel Corporation, **2003**.
- [38] H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1962**.
- [39] M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt, P. Schmidt, *Chemische Transportreaktionen*, Walter de Gruyter, Berlin, **2011**.
- [40] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, 3. Aufl., Weinheim, **2001**.
- [41] G. Schmidt, G. Grünh, *J. Cryst. Growth* **1982**, 57, 585.
- [42] H. Putz, *Match! Phase Identification from Powder Diffraction*, Crystal Impact, Version 1.11g, Bonn, **2013**.
- [43] OriginLab Corporation: *OriginPro 6.1G*, Northampton, **2000**.
- [44] ICSD-Database FIZ/NIST; Fachinformationszentrum Karlsruhe, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, USA, Version 1.9.3, **2013**.
- [45] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 10, 73.
- [46] R. Hübenthal, *Programm Gina*, Universität Gießen, **1991**.
- [47] G. Meyer, J. Soose, *SOS-Programmpaket zur Auswertung von Guinier-Aufnahmen*, Staatsexamensarbeit, Universität Gießen, **1980**.
- [48] Powder Diffraction File (PDF-2), JCPDS-International Centre for Diffr. Data, **1999**.
- [49] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 4. Aufl., Verlag Teubner, **2005**.
- [50] J. Beck, Skript zum Modul MCh WP4 *Strukturbestimmung kristalliner Materie durch Beugungsmethoden*, Universität Bonn, **2013**.
- [51] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97: Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1997**.
- [52] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97: A Program Package for Crystal Structure Solution and Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.
- [53] G. M. Sheldrick, *Acta. Crystallogr.* **1990**, A46, 467.

- [54] L. J. Farrugia, WinGX 1.70.00: *An Integrated System of Windows Programs for the Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data*, Universität Glasgow, **1997-2005**.
- [55] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 837.
- [56] R. H. Blessing, *Acta Crystallogr.* **1995**, A51, 33.
- [57] A. L. Patterson, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 372.
- [58] A. L. Patterson, *Z. Kristallogr.* **1935**, A90, 517.
- [59] H. Hauptman, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 600.
- [60] D. Harker, J. S. Kasper, *Acta Crystallogr.* **1948**, 1, 70.
- [61] D. Sayre, *Acta Crystallogr.* **1952**, 5, 60.
- [62] J. Karlé, H. Hauptmann, *Acta Crystallogr.* **1957**, 10, 267.
- [63] Programmbeschreibung, *EDAX-Analysensystem*, Fa. Philips, **1986**.
- [64] E. Krausz, *Aust. J. Chem.* **1993**, 46, 1041.
- [65] M. Gerk, *Dissertation*, Universität Gießen, **1996**.
- [66] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Techn. Phys.* **1931**, 12, 593.
- [67] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [68] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. III, Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart, **1981**.
- [69] R. Glaum, R. Grün, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 573, 24.
- [70] E. A. Genkina, B. A. Maksimov, S. E. Sigarev, I. A. Verin, *Kristallogr.* **1991**, 36, 637.
- [71] *CSpace*, Version 1.0.1.26, Djinn Works, **1999**.
- [72] N. O. Moreno, C. Israel, P. G. Pagliuso, A. J. Garcia-Adeva, C. Rettori, J. L. Sarrano, J. D. Thompson, S. B. Oseroff, *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, 272, E1023.
- [73] R. Vidya, P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvag, *Phys. Rev.* **2006**, B73, 235113-1.
- [74] I. D. Brown, R. Faggiani, *Acta Crystallogr.* **1975**, B31, 2364.
- [75] R. Glaum, R. Grün, M. Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 543, 111.

- [76] J. P. Attfield, A. K. Cheetham, D. E. Cox, A. W. Sleight, *J. Appl. Crystallogr.* **1988**, *21*, 452.
- [77] J. P. Attfield, P. D. Battle, A. K. Cheetham, *J. Solid State Chem.* **1985**, *57*, 357.
- [78] K. Schlesinger, B. Ziemer, W. Hanke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *500*, 104.
- [79] K. H. Lii, Y. B. Chen, C. C. Su, S. L. Wang, *J. Solid State Chem.* **1989**, *82*, 156.
- [80] P. Rémy, A. Boullé, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 2213.
- [81] M. Bagieu-Beucher, J. C. Guitel, *Acta Crystallogr.* **1977**, *B33*, 2529.
- [82] M. Größ, R. Glaum, *Acta Crystallogr.* **1996**, *C52*, 2647.
- [83] L. S. Ivashkevich, K. A. Selevich, A. I. Lesnikovich, A. F. Selevich, *Acta Crystallogr.* **2007**, *E63*, i70.
- [84] F. Capitelli, N. Dridi, E. H. Arbib, V. Valentini, *Z. Kristallogr.* **2007**, *222*, 521.
- [85] I. Grunze, N. N. Chudinova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1988**, *24*, 988.
- [86] F. d'Yvoire, M. Pintard-Scépel, E. Bretey, *Solid State Ionics* **1983**, *9*, 858.
- [87] L. S. Ivashkevich, K. A. Selevich, A. I. Lesnikovich, A. F. Selevich, A. S. Lyakhov, *Z. Kristallogr.* **2006**, *221*, 115.
- [88] D. Riou, N. Nguyen, R. Benloucif, B. Raveau, *Mater. Res. Bull.* **1990**, *25*, 1363.
- [89] K.-H. Lii, Y. P. Wang, Y. B. Chen, S.-L. Wang, *J. Solid State Chem.* **1990**, *86*, 143.
- [90] S. Ledain, A. Leclaire, M. M. Borel, B. Raveau, *Acta Crystallogr.* **1996**, *C52*, 1593.
- [91] G. Vitins, Z. Kanepe, A. Vitins, J. Ronis, A. Dindune, A. Lysis, *J. Solid State Electrochem.* **2000**, *4*, 146.
- [92] D. Tranqui, S. Hamdoune, Y. Le Page, *Acta Crystallogr.* **1987**, *C43*, 201.
- [93] H. Bih, I. Saadoune, H. Ehrenberg, H. Fuess, *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 821.
- [94] S. Poisson, F. d'Yvoire, H. D. Nguyen, E. Bretey, P. Berthet, *J. Solid State Chem.* **1998**, *138*, 32.
- [95] B. Brühne, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1409.
- [96] J. Zemmann, *Acta Crystallogr.* **1960**, *13*, 863.

- [97] B. Wang, B. C. Chakoumakos, B. C. Sales, B. S. Kwak, J. B. Bates, *J. Solid State Chem.* **1995**, *115*, 313.
- [98] A. Daidouh, M. L. Veiga, C. Pico, *Acta Crystallogr.* **1997**, *C53*, 167.
- [99] J. C. Guitel, I. K. Tordjman, *Acta Crystallogr.* **1976**, *B32*, 2960.
- [100] T. Y. Tien, F. A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.* **1961**, *44*, 206.
- [101] M. Watanabe, S. Sato, H. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 3265.
- [102] K. Schlesinger, B. Ziemer, W. Hanke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *500*, 104.
- [103] H. Thauern, R. Glaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 479.
- [104] W. A. Dollase, F. Seiffert, H. St. C. O'Neill, *Phys. Chem. Miner.* **1994**, *21*, 104.
- [105] R. Miletich, D. R. Allan, R. J. Angel, *Am. Mineral.* **1997**, *82*, 697.
- [106] A. Schmidt, R. Glaum, J. Beck, *J. Solid State Chem.* **1996**, *127*, 331.
- [107] R. Glaum, A. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1672.
- [108] R. Glaum, E. Hammer, W. Hermes, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1052.
- [109] R. Glaum, M. Walter-Peter, D. Özalp, R. Grünh, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *601*, 145.
- [110] L. Palatinus, M. Dusek, R. Glaum, B. El Bali, *Acta Crystallogr.* **2006**, *B62*, 556.
- [111] R. Glaum, *Habilitationsschrift*, Universität Gießen, **1999**.
- [112] R. Glaum, *Z. Kristallogr.* **1993**, *205*, 69.
- [113] R. Glaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *616*, 46.
- [114] A. Schmidt, *Dissertation*, Universität Gießen, **1998**.
- [115] A. Schmidt, R. Glaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1762.
- [116] E. Hammer, *Dissertation*, Universität Bonn, **2011**.
- [117] K. Maaß, *Dissertation*, Universität Gießen, **2003**.
- [118] S. P. Ong, L. Wang, B. Kang, G. Ceder. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1798.
- [119] P. G. Nagornii, O. V. Petrenko, M. S. Slobodyanik, *Dopov. Nats. Akad. Nauk Ukr.* **1997**, *3*, 150.

- [120] G. Hautier, A. Jain, S. P. Ong, B. Kang, C. Moore, R. Doe, G. Ceder, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3495.
- [121] G. Hautier, C. Fischer, V. Ehrlacher, A. Jain, G. Ceder, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 656.
- [122] E. Mosymow, *Diplomarbeit*, Universität Bonn, **2009**.
- [123] R. L. Torres-Roldan, A. Garcia-Casco, P. A. Garcia-Sanchez, *Comput. Geosci.* **2000**, *26*, 779.
- [124] G. J. Redhammer, G. Roth, *Z. Kristallogr.* **2004**, *219*, 278.
- [125] B. Raguz, *geplante Dissertation*, Universität Bonn.
- [126] P. Fu, Y. Zhao, Y. Dong, X. Hou, *J. Phys. Chem. Solids* **2010**, *71*, 394.
- [127] H. Y.-P. Hong, *Mater. Res. Bull.* **1978**, *13*, 117.
- [128] P. C. Christidis, P. J. Renzeperis, *Z. Kristallogr.* **1975**, *141*, 233.
- [129] A. B. Bykov, A. P. Chirkin, L. N. Demyanets, S. N. Doronin, E. A. Genkina, A. K. Ivanov-Shits, I. P. Kondratyuk, B. A. Maksimov, O. K. Mel'nikov, L. N. Muradyan, V. I. Simonov, V. A. Timofeeva, *Solid State Ionics* **1990**, *38*, 31.
- [130] J. Sun, P. Kim, H. Yun, *Acta Crystallogr.* **2013**, *E69*, i72.
- [131] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 6. Aufl., Vieweg Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [132] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie-Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 3. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2003**.
- [133] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [134] E. A. Genkina, B. A. Maximov, S. E. Sigaryov, *Mater. Sci. Forum* **1991**, *76*, 41.
- [135] C. Lampe-Omnerud, S. Dalton, P. Omnerud, D. Dovikov, J. Shi, J. Treger, R. Chamberlain, *203<sup>rd</sup> meeting of electrochemical society*, **2003**.
- [136] P. Knauth, *Solid State Ionics* **2009**, *180*, 911.
- [137] J. B. Goodenough, Y. Kim, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 587.
- [138] C. Sigala, A. Verbaere, J. L. Mansot, D. Guyomard, Y. Piffard, M. Tournoux, *J. Solid State Chem.* **1997**, *132*, 372.
- [139] C. Wu, F. Wu, L. Chen, X. Huang, *Solid State Ionics* **2002**, *152*, 335.

- [140] J. Xu, Y. Zhao, Q. Kuang, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2011**, 59, 521.
- [141] M. Herklotz F. Scheiba, R. Glaum, E. Mosymow, M. Hinterstein, S. Oswald, L. Giebeler, J. Eckert, H. Ehrenberg, *Electrochem. Acta* **2014**, 139, 356.
- [142] M. Herklotz, F. Scheiba, M. Hintestein, K. Nikolowski, M. Knapp, A.-C. Dippel, L. Giebeler, J. Eckert, H. Ehrenberg, *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, 46, 1117.
- [143] M. Herklotz, *Dissertation*, **2013**, IFW Dresden.
- [144] P. G. Nagornyi, A. A. Kapshuk, N. S. stus', N. S. Slobodyanik, A. N. Chernega, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1991**, 36, 1551.
- [145] A. V. Lavrov, V. P. Nikolaev, G. G. Sadikov, M. A. Porai Koshits, *Dokl. Acad. Nauk SSSR* **1982**, 266, 343.
- [146] J. R. Winkler, H. B. Gray, *Struct. Bond.* **2012**, 142, 17. (DOI: 10.1007/430\_2011\_55)
- [147] M. Ben Amara, R. Olazcuaga, G. le Flem, M. Vlasse, *Acta Crystallogr.* **1979**, B35, 1567.
- [148] B. Dickens, W. E. Brown, *Tschermaks Miner. Petr. Mitt.* **1971**, 16, 1.
- [149] Fa. STOE & Cie, X-RED 1,07, *Data Reduction for STADI4 and IPDS*, Darmstadt, **1996**.
- [150] H. Thauern, *Dissertation*, Universität Bonn, **2006**.
- [151] C. K. Jørgensen, R. Pappalardo, H.-H. Schmidtke, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 1422.
- [152] D. E. Richardson, *J. Chem. Educ.* **1993**, 70, 372.
- [153] E. Larsen, G. N. LaMar, *J. Chem. Educ.* **1974**, 51, 633.
- [154] B. N. Figgis, M. A. Hitchman, *Ligand field Theory and its Applications*, Wiley-VCH, New York, **2000**.
- [155] D. A. Cruse, J. E. Davies, J. H. Harding, M. Gerloch, D. J. Mackey, R. F. McMeeking, *CAMMAG, a FORTRAN*, Cambridge, **1980**.
- [156] M. Gerloch, *Magnetism and Ligand Field Theory*, Cambridge Univ. Press, **1983**.
- [157] M. Riley, *CAMMAG for PC. V 4.0*, Univ. of Queensland, St.Lucia (Australia) **1997**.

- [158] H. G. Drickamer, C. W. Frank, *Elektronic Transitions and the High Pressure Chemistry and Physics of Solids*, Chapman and Hall, London, **1973**.
- [159] D. W. Smith, *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 2784.
- [160] M. Bermejo, L. Pueyo, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 854.
- [161] M. A. Hitchman, M. Lichon, R. G. McDonald, P. W. Smith, R. Stranger, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1817.
- [162] H. Thauern, R. Glaum, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2057.
- [163] E. Mosymow, R. Glaum, R. Kremer, *J. Solid State Chem.* **2014**, *218*, 131.
- [164] M. Stichnote, *Diplomarbeit*, Universität Bonn, **2010**.
- [165] P. Nagorny, N. Slobodyanik, Z. Kornienko, E. Lugovskaya, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1988**, *33*, 1618.
- [166] K. Maaß, *persönliche Mitteilung*, Universität Bonn, **2009**.
- [167] C. Litterscheid, *Dissertation*, Universität Bonn **2009**.
- [168] E. A. Genkina, B. A. Maksimov, O. V. Zvereva, Yu. M. Mininon, I. S. Lyubutin, S. V. Luchko, V. V. Yakovlev, *Kristallogr.* **1992**, *37*, 1169.
- [169] B. Malaman, M. Ijjaali, R. Gerardin, G. Venturini, C. Gleitzer, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, *29*, 1269.
- [170] S. Boudin, A. Grandin, Ph. Labbe, D. Grebille, N. Nguyen, A. Ducouret, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **1996**, *121*, 291.
- [171] A. Leclaire, B. Raveau, *Solid State Sci.* **2006**, *8*, 332.
- [172] B. Gossner, F. Mussnug, *Centr. Min. Abt.* **1929**, No. I.
- [173] W. H. Zachariasen. *Z. Kristallogr.* **1930**, *73*, 1.
- [174] D. W. J. Cruickshank, H. Lynton, G. A. Barclay, *Acta Crystallogr.* **1962**, *15*, 491.
- [175] S. Yang, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, *J. Electrochem. Commun.* **2001**, *3*, 505.
- [176] M. Morcrette, C. Wurm, C. Masquelier, *Solid State Sci.* **2004**, *4* 239.
- [177] B. El Bali, A. Boukhari, R. Glaum, M. Gerk, K. Maaß, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2557.

- [178] J. S. Stephens, C. Calvo, *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 2215.
- [179] W. Massa, O.V. Yakubovich, O. V. Dimitrova, *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 950.
- [180] T. Stefanidis, A. G. Nord, *Acta Crystallogr.* **1984**, *C40*, 1995.
- [181] A. Olbertz, D. Stachel, I. Svoboda, H. Fuess, *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 220.
- [182] L. Kh. Minacheva, M. A. Porai Koshits, A. S. Antsyshkina, V. G. Ivanova, A. Lavrov, *Koord. Khim.* **1975**, *1*, 421.
- [183] E. V. Murashova, N. N. Chudinova, *Zh. Neorg. Khim.* **1994**, *39*, 1424.
- [184] R. Glaum, H. Thauern, A. Schmidt, M. Gerk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2800.
- [185] E. Dzybua, et al., *Russ. J. Inorg. Chem.* **1982**, *27*, 1098.
- [186] S. Geller, J. L. Durand, *Acta Crystallogr.* **1960**, *13*, 325.
- [187] L. Adam, A. Guesdon, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 3110.
- [188] E. V. Murashova, N. N. Chudinova, *Kristallogr.* **2001**, *46*, 1024.
- [189] M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, *J. Appl. Crystallogr.* **1972**, *5*, 307.
- [190] W. L. Bragg, G. B. Brown, *Z. Kristallogr.* **1926**, *63*, 538.
- [191] O. Garcia-Moreno, M. Alvarez-Vega, F. Garcia-Alvarado, J. Garcia-Jaca, J. M. Gallardo Amores, M. L. Sanjuan, U. Amador, *J. Mater. Chem.* **2001**, *13*, 1570.
- [192] J. M. Osorio-Guillen, B. Holm, R. Ahuja, *Solid State Ionics* **2004**, *167*, 221.
- [193] F. Kubel, *Z. Kristallogr.* **1994**, *209*, 755.
- [194] I. Abrahams, K. S. Easson, *Acta Crystallogr.* **1993**, *C49*, 925.
- [195] J. Xiao, N. A. Chernova, S. Upreti, X. Chen, Z. Li, Z. Deng, D. Choi, W. Xu, Z. Nie, G. L. Graff, J. Liu, M. Stanley W. Ji-G. Zhang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 18099.
- [196] M. Laugt, I. Tordjman, J. C. Guitel, M. Roudaut, *Acta Crystallogr.* **1972**, *B28*, 2352.
- [197] M. T. Averbuch-Pouchot, I. Tordjman, *Acta Crystallogr.* **1976**, *B32*, 2953.
- [198] W. I. F. David, J. B. Goodenough, M. M. Thackeray, M. G. S. R. Thomas, *Rev. Chim. Miner.* **1983**, *20*, 636.

- [199] S. Narukawa, Y. Takeda, N. Nishijima, N. Imanishi, O. Yamamoto, M. Tabuchi, *Solid State Ionics* **1999**, *122*, 59.
- [200] F. A. Ruzsala, J. B. Anderson, E. Kostiner, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2417.
- [201] P. F. Zanazzi, P. B. Leavens, J. S. White, *Am. Mineral.* **1986**, *71*, 1224.
- [202] S. Schneider, R. L. Collin, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2136.
- [203] M. T. Averbuch-Pouchot, *Acta Crystallogr.* **1989**, *C45*, 1856.
- [204] M. Bagieu-Beucher, *Acta Crystallogr.* **1978**, *B34*, 1443.
- [205] P. Lightfoot, A. K. Cheetham, A. W. Sleight, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3544.
- [206] A. Durif, M. T. Averbuch-Pouchot, *Acta Crystallogr.* **1982**, *B38*, 2883.
- [207] M. A. G. Aranda, J. Chaboy, S. Bruque, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2394.
- [208] M. A. Aranda, J. P. Attfield, S. Bruque, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1056.
- [209] R. Baies, V. Pralong, V. Caignaert, B. Raveau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1986.
- [210] A. G. M. Aranda, S. Bruque, J. R. Ramos-Barrado, J. P. Attfield, *Solid State Ionics* **1993**, *63-65*, 407.
- [211] G. Dittrich, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *368*, 262.
- [212] M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* **1983**, *18*, 461.
- [213] I. V. Riskin, D. Kalinskaya, *J. Appl. Chem.* *40*, **1967**, 16.
- [214] K. Rissouli, K. Benhouja, A. Sadel, M. Bettach, M. Zahir, M. Giorgi, M. Pierrot, M. Drillon, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1997**, *34*, 221.
- [215] F. Erragh, A. Boukhari, E. M. Holt, *Acta Crystallogr.* **1996**, *C52*, 1867.
- [216] M. Kopec, C. V. Ramana, X. Zhang, A. Mauger, F. Gendron, J.-F. Morhange, K. Zaghib, C. M. Julien, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 5500.
- [217] H. Ben Yahia, E. Gaudin, J. Darriet, *Z. Naturforsch.* **2009**, *B64*, 875.
- [218] J. Bennazha, F. Erragh, A. Boukhari, E. M. Holt, *J. Chem. Crystallogr.* **2000**, *30*, 705.
- [219] J. Bennazha, A. ElMaadi, A. Boukhari, E. M. Holt, *Solid State Sci.* **2001**, *3*, 587.
- [220] E. V. Murashova, N. N. Chudinova, G. M. Balagina, *Zh. Neorg. Khim.* **2001**, *46*, 1427.

- [221] A. Bystroem, *Arch. Kem. Mineral. och Geol.* **1943**, B17, 1.
- [222] M. Lujan, F. Kubel, H. Z. Schmid, *Z. Naturforsch.* **1995**, B50, 1210.
- [223] H. Ben Yahia, E. Gaudin, J. Darriet, *J. Alloys Compd.* **2007**, 442, 74.
- [224] O. V. Yakubovich, M. A. Simonov, O. K. Mel'nikov, *Kristallogr.* **1990**, 35, 42.
- [225] Yu. A. Ivanov, M. A. Simonov, N. V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1978**, 242, 599.
- [226] A. Durif, *Crystal Chemistry of Condensed Phosphates*, Plenum Press, New York, **1995**.
- [227] E. V. Murashova, N. N. Chudinova, *Kristallogr.* **1997**, 42, 416.
- [228] N. Zotov, H. Schlenz, B. Brendebach, H. Modrow, J. Hormes, F. Reinauer, R. Glaum, A. Kirfel, C. Paulmann, *Z. Naturforsch.* **2003**, 58a, 419.
- [229] M. Gabelica-Robert, M. Goreaud, P. Labbe, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **1982**, 45, 389.
- [230] K. V. Terebilenko, A. A. Kirichok, V. N. Baumer, M. Sereduk, N. S. Slobodyanik, P. Gütlich, *J. Solid State Chem.* **2010**, 183, 1473.
- [231] R. B. Wilsey, *Philos. Mag.* **1923**, 46, 487.
- [232] G. S. Smith, L. E. Alexander, *Acta Crystallogr.* **1963**, 16, 462.
- [233] W. H. Baur, T. Ohta, *J. Solid State Chem.* **1982**, 44, 50.
- [234] J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 5. Aufl., McGraw-Hill, New York, **1999**.
- [235] S. Rundqvist, P. C. Nawapong, *Acta Chem. Scand.* **1965**, 19, 1006.
- [236] S. Geller, *Acta Crystallogr.* **1971**, B27, 821.
- [237] H. N. Ng, C. Calvo, R. Faggiani, *Acta Crystallogr.* **1978**, B34, 898.
- [238] D. M. Wiench, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 461, 101.