

UNTERSUCHUNGEN ZUR SYNTHESE NANOSKALIGER LITHIUM-
CHROM(III)-PHOSPHATE UND ZUR DEINTERKALATION VON SILBER-
CHROM(III)-PHOSPHATEN
MIT EINER ERGÄNZUNG ZUR SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG
VON OSMIUM(IV)-PHOSPHATEN

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Anke Wolfshohl (geb. Schnabel)

aus Miltenberg

Bonn, 2019

Diese Arbeit wurde mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn angefertigt.

1. Referent: Prof. Dr. Robert Glaum

2. Referent: Prof. Dr. Johannes Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Februar 2019

Erscheinungsjahr: 2019

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn

http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online elektronisch publiziert.

Meiner Familie

*„Grundlagenforschung ist ein wenig so, als ob man einen Pfeil in die Luft schießt
und an der Stelle, wo er landet, eine Zielscheibe aufmalt.“*

Homer Burton Adkins

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	13
2	Apparaturen und präparative Methoden	17
2.1	Feststoffsynthese bei hohen Temperaturen	17
2.2	Polyolmethode zur Synthese von Nanopartikeln	18
2.3	<i>Solution Combustion Synthesis</i>	19
2.4	Chemischer Gasphasentransport	22
3	Röntgenographische Untersuchungsmethoden	25
3.1	Die Guinier-Methode.....	25
3.1.1	Erstellen von Guinier-Aufnahmen	25
3.1.2	Auswertung der Guinier-Filme	28
3.2	RIETVELD-Verfeinerung.....	28
3.3	Einkristalluntersuchungen	31
3.3.1	Einkristallmessungen am κ -CCD	31
3.3.2	Absorptionskorrektur	34
3.3.3	Strukturlösung	35
4	Weitere Untersuchungsmethoden.....	39
4.1	Rasterelektronenmikroskopie	39
4.2	EDX-Analyse	40
4.3	BET-Messungen	41
4.4	Einkristall-UV/vis/NIR-Spektroskopie	43
4.5	Pulverremissionsspektroskopie	45
5	Ausgangsverbindungen.....	47
5.1	Kommerziell erhältliche Ausgangsverbindungen	47
5.2	Synthese von Edukten	49
5.2.1	Chrom(II)-acetat	49
5.2.2	Silber(I)-oxid	50

5.2.3	Silber(I)-orthophosphat	50
6	Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ mittels der Polyolmethode	53
6.1	Einführung.....	53
6.2	Die Kristallstruktur von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	54
6.3	Untersuchungen zur Darstellung von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ausgehend von Chrom(III)-Verbindungen	56
6.4	Untersuchungen zur Darstellung von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ausgehend von Chrom(II)-acetat.....	63
6.4.1	Orientierende Experimente	64
6.4.2	Synthesen mit Variation der Phosphorquelle und Reaktionszeit	67
6.4.3	Synthesen mit Variation der Einwaage an Lithiumacetat.....	69
6.5	Untersuchungen zur Darstellung von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ in Tetra- bzw. Polyethylenglycol	76
6.5.1	Indizierung des Pulverdiffraktogramms von rhomboedrischem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	78
6.6	Zusammenfassung	80
7	Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ und weiteren Lithium-chrom(III)- phosphaten mittels <i>Solution Combustion Synthesis</i>.....	82
7.1	Einführung.....	82
7.2	Untersuchungen zur Darstellung von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	82
7.2.1	Synthesen mit Harnstoff als Reduktionsmittel/Komplexbildner	83
7.2.2	Synthesen mit Zitronensäure als Reduktionsmittel/Komplexbildner	93
7.2.3	Synthesen mit Glycin als Reduktionsmittel/Komplexbildner	100
7.2.4	BET-Messungen an ausgewählten Proben	108
7.2.5	UV/vis-spektroskopische Untersuchungen.....	111
7.3	Untersuchungen zur Darstellung weiterer Lithium-chrom(III)-phosphate	116
7.3.1	$\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$	117
7.3.2	LiCrP_2O_7	122
7.4	Zusammenfassung	125

8	Das System $\text{AgO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$	129
8.1	Einführung	129
8.2	Synthese und Gleichgewichtsuntersuchungen	129
8.3	Zusammenfassende Betrachtungen.....	141
9	Polynäre Silber-chrom(III)-phosphate	143
9.1	Einführung	143
9.2	AgCrP_2O_7	143
9.2.1	Darstellung und Kristallisation.....	143
9.2.2	Einkristallstrukturverfeinerung an AgCrP_2O_7	144
9.2.3	Beschreibung der Kristallstruktur von AgCrP_2O_7	148
9.2.4	UV/vis-spektroskopische Untersuchungen von AgCrP_2O_7	149
9.3	$\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$	150
9.3.1	Darstellung von $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$	150
9.3.2	Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$	151
9.3.3	Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$	153
9.4	$\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$	154
9.4.1	Darstellung von $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$	154
9.4.2	Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$	155
9.4.3	Beschreibung der Struktur von $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$	156
9.5	$\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$	158
9.5.1	Darstellung und Kristallisation.....	158
9.5.2	Einkristallstrukturverfeinerung an $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$	160
9.5.3	Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$	165
9.5.4	UV/vis-spektroskopische Untersuchungen von $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$	168
9.6	Polynäre Phosphate der NASICON-Strukturfamilie.....	170
9.6.1	Synthesen	171
9.6.2	Charakterisierung der Phosphate „ $\text{AgCrM}(\text{PO}_4)_3$ “ (M : Ta, Nb)	174
9.6.3	$\text{Ag}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	178

10	Versuche zur Deinterkalation von Silber-chrom(III)-phosphaten	181
10.1	Einführung.....	181
10.2	Experimente zur Deinterkalation.....	181
10.3	Ergebnisse der Deinterkalationsexperimente	183
10.4	Zusammenfassende Betrachtungen	195
11	Osmiumphosphate.....	197
11.1	Einführung.....	197
11.2	OsP_2O_7	197
11.2.1	Darstellung von OsP_2O_7	197
11.2.2	Einkristallstrukturverfeinerung von triklinem OsP_2O_7	199
11.2.3	Polymorphie bei OsP_2O_7	202
11.2.4	Spektroskopische Untersuchungen	205
11.2.5	Magnetische Messungen	211
11.3	$(\text{Os}^{\text{IV}}_{1-x}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ ($x \sim 0,84$).....	214
11.3.1	Darstellung von $(\text{Os}_{1-x}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$	214
11.3.2	Einkristallstrukturverfeinerung.....	215
11.3.3	Beschreibung der Kristallstruktur	219
11.4	Untersuchungen zur Darstellung von $(\text{RuO})_2\text{P}_2\text{O}_7$	222
11.5	Zusammenfassende Betrachtungen	224
12	Zusammenfassung.....	225
13	Anhang A - Pulverdiffraktogramme und Indizierungstabellen.....	229
14	Anhang B – Anisotrope Auslenkungsparameter.....	253
15	Verzeichnisse	255
15.1	Abbildungsverzeichnis	255
15.2	Tabellenverzeichnis.....	265
15.3	Literaturverzeichnis.....	271

1 Einleitung

Wasserfreie Phosphate der Übergangsmetalle werden aufgrund ihrer vielfältigen strukturellen und physikalischen Eigenschaften, die auch von wirtschaftlichem Interesse sind, intensiv untersucht. Inzwischen wurde eine Vielzahl von Übergangsmetallphosphaten synthetisiert und kristallographisch charakterisiert [1].

Von großem Interesse sind Übergangsmetallphosphate unter anderem bei der heterogenen Katalyse als potentielle Katalysatormaterialien. Ein bereits etablierter Katalysator ist Vanadylpyrophosphat, $(VO)_2P_2O_7$ [2], welches bei der Selektivoxidation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid eingesetzt wird.

Ein weiteres Forschungsfeld, auf dem Übergangsmetallphosphaten große Beachtung geschenkt wird, sind Lithium-Ionen-Akkumulatoren. Als Kathodenmaterialien für Akkkumulatoren werden neben Schichtoxiden vom α - $NaFeO_2$ -Strukturtyp ($LiCoO_2$ [3], $LiNi_{1-y}Co_yO_2$ [4]) und Oxiden mit Spinellstruktur ($LiMn_2O_4$ [5]) auch Phosphate mit Olivinstruktur ($LiFePO_4$ [6], $LiMnPO_4$ [7]) und Phosphate des LISICON-Strukturtyps ($Li_3Fe_2(PO_4)_3$ [8], $Li_3V_2(PO_4)_3$ [9]) untersucht. Systematische Untersuchungen zum Phasenbestand in den quarternären Systemen $Li / M / P / O$ ($M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) wurden in den Arbeiten von K. SNYDER [10] und E. MOSYMOV [28] durchgeführt. Gerade Phosphate haben den Vorteil, dass die $[PO_4]$ -Einheiten mit den $[MO_6]$ -Oktaedern stabile „kovalente“ Netzwerke bilden und somit eine höhere kinetische Strukturstabilität beim Lade-/Entlade-Vorgang aufweisen als Schichtoxide. Dies macht sie im Hinblick auf Sicherheitsaspekte von Akkumulatoren zu idealen Kandidaten für Kathodenmaterialien [11]. Von den bislang genauer besehenen Materialien werden heutzutage $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$ und $LiFePO_4$ sowie deren Derivate kommerziell als Kathodenmaterialien in Lithium-Ionen-Akkumulatoren eingesetzt [3].

Konventionelle Lithium-Ionen-Akkumulatoren weisen eine hohe Energiedichte (z.B. 250 – 400 Wh/l für $LiCoO_2$ als Kathodenmaterial [3]) auf, liefern allerdings nur niedrige Leistungen, d. h. langsame Ladung bzw. Entladung. Der intrinsische Diffusionskoeffizient von Li^+ -Ionen im Feststoff von ca. $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ beschränkt die Geschwindigkeit der Interkalation bzw. Deinterkalation in das Wirtsmaterial und somit auch die Lade- und Entladegeschwindigkeit des Akkumulators [12]. Für künftige Anwendungen von Lithium-Ionen-Akkumulatoren im Automobilbereich oder als Energiespeicher für erneuerbare Energiequellen wie Wind- oder

Solarenergie ist eine Erhöhung der Lade- bzw. Entladegeschwindigkeit erforderlich [13]. Nanomaterialien können zur Leistungssteigerung von Lithium-Ionen-Akkumulatoren beitragen, da die kleineren Abmessungen höhere Interkalations-/Deinterkalationsgeschwindigkeiten und damit höhere Leistungen erlauben. Die Zeit t für die Interkalation nimmt nach Gleichung 1.1 [12] mit dem Quadrat der Partikelgröße ab.

$$t = \frac{L^2}{D} \quad (\text{Gleichung 1.1})$$

t = Zeitkonstante für die Diffusion

L = Diffusionslänge

D = Diffusionskonstante

Die kurzen Diffusionswege erlauben den Einsatz von Materialien geringer Li^+ -Leitfähigkeit und/oder elektronischer Leitfähigkeit wie beispielsweise LiFePO_4 . Außerdem erhöht sich durch die Vergrößerung der Oberfläche die Kontaktfläche zum Elektrolyten, was einen hohen Fluss von Li^+ -Ionen durch die Grenzfläche ermöglicht. Auch der Elektronentransport innerhalb der Teilchen wird durch nanometergroße Teilchen beschleunigt [14, 12].

Eine große Kontaktfläche des Kathodenmaterials mit dem Elektrolyten kann sich allerdings auch nachteilig auf den Betrieb des Akkus auswirken, da Nebenreaktionen begünstigt werden und die Aufrechterhaltung von Partikel-Partikel-Kontakten erschwert wird. Dadurch kommt es zu einer schlechteren Zyklisierbarkeit der Batterie und einer Abnahme ihrer Lebensdauer. Außerdem kann sich das Sicherheitsrisiko deutlich erhöhen. Ein weiterer Nachteil von Nanomaterialien besteht darin, dass ihre Dichte in der Regel geringer ist als die des entsprechenden Materials aus mikrometergroßen Partikeln. Dies führt zu einer Vergrößerung des Elektrodenvolumens bei gleich bleibender Masse, so dass die volumetrische Energiedichte kleiner wird [15, 12]. Unter Berücksichtigung dieser Vor- und Nachteile wurden in den letzten Jahren Untersuchungen zur nanoskaligen Synthese von sowohl Anoden- als auch Kathodenmaterialien durchgeführt.

Ein Beispiel für die erfolgreiche Optimierung eines Kathodenmaterials durch Synthese in nanoskaliger Form ist LiFePO_4 . Wegen geringer Materialkosten, guter Umweltverträglichkeit und hoher thermischer sowie chemischer Stabilität im geladenen Zustand gilt es als ein vielversprechendes Kathodenmaterial [6] und wird beispielsweise bereits in stationären Speichern zur Netzstabilisierung oder in Akkumulatoren von Elektrofahrzeugen (Citysax [16],

BYD ebus [17]) eingesetzt. LiFePO_4 besitzt jedoch mit ca. 3,5 V gegen Li^+/Li eine geringere Zellspannung als LiCoO_2 (4,1 V) und LiMn_2O_4 (3,95 – 4,1 V) [18]. Zwar führt die geringe elektronische Leitfähigkeit der Verbindung dazu, dass die theoretische Kapazität von $170 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ mit Material aus mikrometergroßen Partikeln nicht erreicht werden kann [19]; durch die Verringerung der Partikelgröße ist es aber möglich, die volle Kapazität des Materials auszunutzen. Dieses Beispiel zeigt auch, dass die Suche nach neuen Kathodenmaterialien heute deutlich ausgeweitet werden kann, da die Materialien nicht mehr notwendigerweise eine hohe elektronische Leitfähigkeit aufweisen müssen [13].

Deshalb war ein Ziel dieser Arbeit, bekannte Lithium-Übergangsmetall-Phosphate in nanoskaliger Form darzustellen, um eine Optimierung der Materialien hinsichtlich ihrer Kapazität zu erreichen. Ein besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Synthese von nanoskaligen Lithium-chrom(III)-phosphaten gelegt, da diese bei elektrochemischen Tests mit Zellspannungen gegen Li/Li^+ von knapp 5V vielversprechende Ergebnisse zeigten [80].

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Synthese von Übergangsmetall-Phosphaten mit Chrom in der Oxidationsstufe +IV ausgehend von den entsprechenden Silber-chrom(III)-phosphaten.

Von Übergangsmetallen in hohen Oxidationsstufen wie Cr^{4+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{4+} , Co^{3+} oder Co^{4+} wird angenommen, dass sie in vielen katalytischen Prozessen wie beispielsweise der Umwandlung von Sonnenenergie in chemische Energie mittels katalytischer Wasseroxidation [20, 21, 22] entscheidend sind. In der Natur erfolgt die Wasseroxidation im Rahmen der Photosynthesereaktion am sogenannten *oxygen evolving complex* (OEC) im Photosystem II. Als Herzstück dieses Komplexes wurde ein Metall-Oxido-Cluster Mn_4CaO_5 identifiziert, in dem vier Mangan-Ionen und ein Calcium-Ion über μ -Oxo-Liganden miteinander verknüpft sind. Drei der Mangan-Ionen, das Calcium-Ion und vier der Sauerstoff-Ionen bilden eine verzerrte Cuban-Struktur, die über eine weitere Oxobrücke mit dem vierten Mangan-Ion verbunden ist [23]. Bei der Katalysereaktion wechseln die Mangan-Ionen zwischen den Oxidationsstufen +III und +IV und erzeugen so die vier benötigten Redoxäquivalente für die Oxidation von zwei Wassermolekülen, der genaue Reaktionsmechanismus ist allerdings bislang noch nicht aufgeklärt [24].

Die eindeutige Charakterisierung von hochoxidierten Ionen in Komplexen wird in der Regel dadurch behindert, dass sich die Metallionen in einer Umgebung von sogenannten „nicht-unschuldigen“ Liganden befinden, was eine Bestimmung der Oxidationsstufe des

Zentralatoms erschwert [25]. Verlässliche Informationen zu den Oxidationsstufen der oben genannten Kationen in einer Umgebung von „unschuldigen“ Liganden wurden lediglich aus UV/vis-Spektren und magnetischen Messungen einiger weniger Fluorido-Komplexe erhalten, wobei die Untersuchungen dieser Komplexe aufgrund ihres hygroskopischen Verhaltens erschwert wurden [26, 27].

Wasserfreie Phosphate der hochgeladenen Übergangsmetalle können als geeignete Referenzverbindungen in Betracht gezogen werden, da sie die Ausbildung von kinetisch stabilisierten Netzwerken aus $[MO_6]$ -Oktaedern und $[PO_4]$ -Tetraedern erlauben, in denen sich die Übergangsmetall-Ionen in einer Umgebung von „unschuldigen“ Liganden befinden.

Bislang sind jedoch nur wenige kristallographisch vollständig charakterisierte Phosphate mit Übergangsmetallen in hohen Oxidationsstufen bekannt. Diese treten während der topotaktischen Delithierung von Kathodenmaterialien auf: $FePO_4$ aus $LiFePO_4$ [6] oder $V_2(PO_4)_3$ aus $Li_3V_2(PO_4)_3$ [79]. Es gibt in der Literatur eine Vielzahl von Untersuchungen zur Deinterkalation von Lithium-Übergangsmetall-Phosphaten im Rahmen der Batterieforschung, der Fokus der Forschung liegt allerdings auf dem Deinterkalationsverhalten dieser Materialien und nicht auf der Charakterisierung der deinterkalierten Produkte [11, 12].

In dieser Arbeit wurden Versuche zur Darstellung von metastabilen Chromphosphaten mit Chrom in der Oxidationsstufe +IV und eine umfassende röntgenographische, spektroskopische und magnetische Charakterisierung der Reaktionsprodukte vorgenommen. Die Darstellung sollte ausgehend von Silber-chrom(III)-phosphaten mittels chemischer Oxidation erfolgen. Zunächst wurden Untersuchungen im Dreistoffsystem $AgO_{0,5} / CrO_{1,5} / PO_{2,5}$ durchgeführt und die erhaltenen Silber-chrom(III)-phosphate kristallographisch und spektroskopisch charakterisiert. Das Redoxpaar Cr^{3+}/Cr^{4+} weist gegenüber Ag/Ag^+ ein geringeres Redoxpotential als gegenüber Li/Li^+ , was den Deinterkalationsprozess und den Zugang zu Chrom(IV)-phosphaten erleichtern sollte. Für die chemische Oxidation sollten Oxidationsmittel wie Nitroniumtetrafluoroborat, NO_2BF_4 , Iod, I_2 , und Brom, Br_2 , eingesetzt werden.

Die ebenfalls in dieser Arbeit behandelten Osmiumphosphate knüpfen an Untersuchungen aus der vorangegangenen Diplomarbeit [166] an und sollen diese vervollständigen.

2 Apparaturen und präparative Methoden

2.1 Feststoffsynthese bei hohen Temperaturen

Für isotherme Temperversuche und chemische Transportexperimente wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit evakuierte Ampullen sowie offene Halbampullen aus Kieselglas (Durchmesser 15 mm, Wandstärke 1,2 mm, GVB Solutions in Glass) verwendet. Zur Herstellung der evakuierten Kieselglasampullen diente eine multifunktionelle Vakuumanlage mit Drehschieberpumpe (BS5000, Firma Edwards) [28]. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung von Ampullen und Halbampullen findet sich in älteren Arbeiten [28, 158].

Das Ausheizen der Ampullen erfolgte in Einzonenrohröfen, die auch für Temperexperimente genutzt werden können. Chemische Transportexperimente wurden in Zweizonenöfen, so genannten „Transportöfen“, durchgeführt. Bei diesen befinden sich auf dem Ofenrohr zwei voneinander unabhängige Heizwicklungen, so dass für beide Ofenseiten unterschiedliche Temperaturen eingestellt werden können. Am Übergang der beiden Wicklungen bildet sich ein Temperaturgradient zwischen den Solltemperaturen aus. Die Öfen können bei Temperaturen $T \leq 1100 \text{ °C}$ betrieben werden. Die absolute Genauigkeit der Temperaturmessung liegt bei ca. $\pm 25 \text{ °C}$.

Zusätzlich zu den Rohröfen kamen für isotherme Temperexperimente Laborkammeröfen (Firma Nabertherm, Lilienthal, Typ: L5/12) zum Einsatz. Diese verfügen über eine integrierte Temperaturregelung mit der die gewünschte Temperatur mit einer Genauigkeit von $\pm 30 \text{ °C}$ eingestellt werden kann.

Durch langsame Diffusionsprozesse im Feststoff weisen Festkörperreaktionen in der Regel nur geringe Reaktionsgeschwindigkeiten auf. Oftmals wird deshalb ein Mineralisator verwendet, um Reaktionen zu beschleunigen. Allerdings kann dieser in die Reaktion eingreifen und so zu unerwünschten Nebenprodukten führen. Chlor zum Beispiel löst SiO_2 aus der Ampullenwand. Eine weitere Möglichkeit für kürzere Diffusionswege zu sorgen, besteht darin, die Edukte innig miteinander zu vermengen. Sie werden in einem Achatmörser miteinander verrieben. Aus diesem Gemenge wird im Anschluss ein stäbchenförmiger Pressling gefertigt. Für die Anfertigung der Presslinge füllt man mit einem

Trichter ca. 200 mg des Reaktionsgemisches in die Pressform. Die Form wird anschließend in die hydraulische Presse eingelegt und mit einer Kraft von 15 kN für 10 min gepresst. Dann wird die Presse langsam entspannt und der Pressling wird vorsichtig der Form entnommen. Auf diese Weise entstehen Presslinge mit einer ungefähren Größe von 12 x 2 x 4 mm. Sie werden anschließend in Kieselglasampullen überführt und getempert. Ein weiterer Vorteil der Presslinge ist der geringe Kontakt zur Ampullenwand, wodurch eine Reaktion der Edukte mit der Wand eingedämmt werden kann.

2.2 Polyolmethode zur Synthese von Nanopartikeln

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten nanoskalige Pulver von Lithium-chrom(III)-phosphaten dargestellt werden. Da sich klassische Festkörpersynthesen (vgl. Abschnitt 2.1) nicht zur Synthese von Nanopartikeln eignen, wurden die Experimente mit der Polyolmethode [29, 30] oder polyolvermittelten Synthese von Nanopartikeln durchgeführt. Mit der Polyolmethode ist es zudem möglich, einen Zugang zu metastabilen Phasen zu finden, die über klassische Festkörpersynthesen nicht dargestellt werden können.

Es handelt sich bei dieser Methode um eine Fällungsmethode, die bei niedrigen Temperaturen durchgeführt wird, um eine starke Agglomeration der entstehenden Partikel zu verhindern.

Dazu werden die entsprechenden metallhaltigen Ausgangsstoffe (z.B. Acetate, Alkoholate oder Halogenide) zunächst in einem glycolischen Lösungsmittel (z.B. Diethylenglycol) gelöst; anschließend wird eine definierte Menge Wasser - bei der Synthese von Phosphaten eine konzentrierte Lösung von Ammoniumdihydrogenphosphat - hinzugegeben und das Reaktionsgemisch rasch auf 140 bis 240 °C erhitzt, wobei das gewünschte Produkt ausfällt. Im Folgenden wird das Produkt für zwei bis 24 Stunden erhitzt.

Der eingesetzte Glycol dient bei der Synthese nicht nur als Lösungsmittel, sondern auch als Chelatbildner, d. h. die Oberfläche der wachsenden Partikel wird unmittelbar durch den Alkohol komplexiert. Durch die Chelatisierung wird zum einen das Partikelwachstum eingeschränkt und zum anderen eine Agglomeration der Partikel verhindert. In der Regel werden Temperaturen über 150 °C angewendet, da dann die Produkte oft die gewünschte Kristallinität aufweisen, ohne dass zusätzlich eine Kalzinierung notwendig ist. Die Abtrennung des Niederschlags erfolgt durch Zentrifugieren.

Die mittlere Partikelgröße der Produkte kann durch Änderung der Temperatur oder der Reaktionsdauer gesteuert werden [31]. Weiterhin kann die Konzentration der Metallvorläuferverbindung bzw. die zugegebene Wassermenge variiert werden. In der Regel führt in allen Fällen eine Erhöhung des jeweiligen Parameters zu größeren Partikeln. Allerdings muss darauf geachtet werden geeignete Konzentrationen an Edukten einzusetzen, da unterhalb einer bestimmten Konzentration keine Fällung erfolgt.

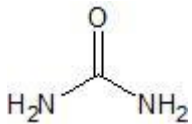
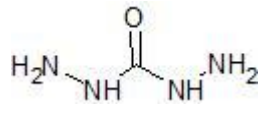
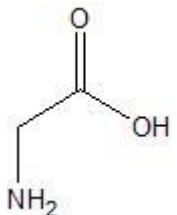
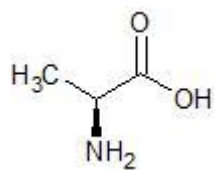
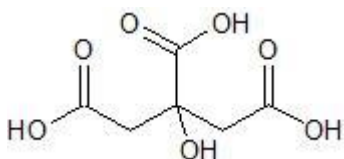
Mit der polyolvermittelten Synthese können Partikel mit Größen zwischen 30 und 200 nm erzeugt werden.

2.3 *Solution Combustion Synthesis*

Eine weitere Methode nanoskalige Produkte zu synthetisieren, ist die *Solution Combustion Synthesis* (SCS) [32], die erstmals 1988 von KINGSLEY und PATIL [33] erwähnt wurde. Dabei werden gesättigte, wässrige Lösungen der benötigten, stöchiometrisch eingesetzten Metallsalze mit geeigneten (organischen) Komplexbildnern als Treibmittel (Reduktionsmittel) umgesetzt. Als Metallsalze finden häufig Nitrate Verwendung, da diese in der Regel gut in Wasser löslich sind und ein hohes Oxidationsvermögen besitzen. Gegebenenfalls ist zur Erhöhung des Oxidationsvermögens der Zusatz von Salpetersäure notwendig. Als Treibmittel werden beispielsweise Harnstoff, Glycin, Zitronensäure oder Carbohydrazid (Diaminoharnstoff) eingesetzt (Tabelle 2.1). Das entwässerte Gemisch wird für gewöhnlich bei ca. 500 °C in einem vorgeheizten Kammerofen gezündet und durchläuft anschließend eine exotherme Redoxreaktion, bei der kurzzeitig hohe Temperaturen ($\vartheta > 1000$ °C [93, 109]) erreicht werden, so dass sich das organische Material und die Metallsalze unter Bildung von Oxiden zersetzen. Abbildung 2.1 zeigt einen typischen Syntheseverlauf.

Da während der exothermen Reaktion große Mengen gasförmiger Zersetzungsprodukte wie N_2 , CO_2 und H_2O [34] frei werden, entstehen so innerhalb kurzer Zeit ($t < 60$ s) feste Produkte mit hoher spezifischer Oberfläche. Eigenschaften der gebildeten pulverförmigen Intermediate wie Kristallitgröße, Größe der spezifischen Oberfläche und Ausmaß der Agglomeration der Partikel hängen vorwiegend von der Reaktionstemperatur und der Zahl der entstehenden Gasteilchen ab. Diese wiederum sind abhängig von der Art des Treibmittels bzw. vom eingesetzten Stoffmengenverhältnis von Treibmittel zu

Tabelle 2.1 Gängige Reduktionsmittel in der *Solution Combustion Synthesis* mit Strukturformel.

Harnstoff		Carbohydrazid	
Glycin		Alanin	
Zitronensäure			

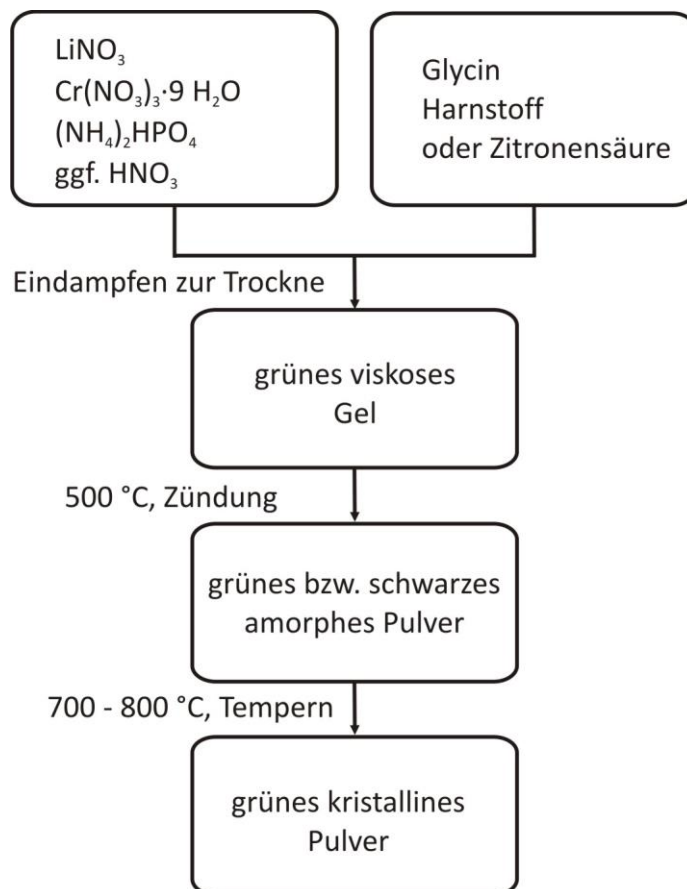


Abbildung 2.1 Fließschema zur Synthese von Nanopartikeln von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ (vgl. Abschnitt 7.2) mittels *Solution Combustion Synthesis*.

Oxidationsmittel [35], das maßgeblich die während der Verbrennung erreichte Temperatur bestimmt.

Zur Berechnung des stöchiometrischen Verhältnisses $o/f = 1$ zwischen Oxidationsmittel (o) und Reduktionsmittel (f; steht für fuel) wird eine Redox-Reaktion der eingesetzten Edukte zugrunde gelegt, bei der die Bildung von N_2 , CO_2 und Wasser angenommen wird. $o/f = 1$ stellt das ideale Stoffmengenverhältnis der Edukte dar, da hier bei der Reaktion weder zusätzlicher Sauerstoff benötigt wird noch Sauerstoff frei wird. Reaktionen mit einem Verhältnis $o/f < 1$ bezeichnet man als treibstoffreich, solche mit $o/f > 1$ als treibstoffarm. Bei treibstoffreichen Reaktionen wird zusätzlich Luftsauerstoff für eine vollständige Reaktion benötigt, bei treibstoffarmen Reaktionen wird während der Reaktion Sauerstoff frei.

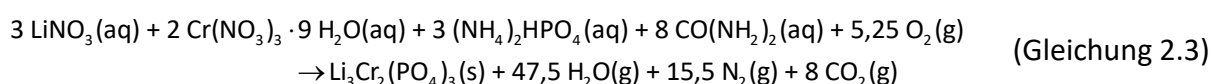
Während der Reaktion werden innerhalb kurzer Zeit sehr hohe Temperaturen erreicht. Da die entstehende Wärme während der kurzen Reaktionszeit kaum an die Umgebung abgegeben wird, kann vereinfachend angenommen werden, dass es sich um ein thermisch isoliertes System handelt. Die maximale Temperatur, die bei der Reaktion theoretisch erzielt werden kann, ist die adiabatische Temperatur T_{ad} , die über die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H^\circ$ und die Wärmekapazität der Produkte bei konstantem Druck C_p mittels Gleichung 2.1 und Gleichung 2.2 abgeschätzt werden kann [32, 35].

$$\Delta_R H^0 = (\sum n \Delta_B H^0)_{\text{Produkte}} - (\sum n \Delta_B H^0)_{\text{Edukte}} \quad (\text{Gleichung 2.1})$$

$$-\Delta_R H^0 = \int_{T_0}^{T_{ad}} (\sum n C_p)_{\text{Produkte}} dT \quad (\text{Gleichung 2.2})$$

Hierbei wird für T_0 Raumtemperatur, d.h. 298 K, eingesetzt [35].

Zur Abschätzung von T_{ad} wird zunächst anhand der Reaktionsgleichung die Wärmekapazität C_p der Produkte berechnet und anschließend in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dargestellt. Für die Reaktion in Gleichung 2.3 (vgl. dazu auch Abschnitt 7.2.1) ergibt sich im Bereich zwischen 298 und 2900 K folgender Verlauf der Wärmekapazität in Abhängigkeit der Temperatur (Abbildung 2.2).



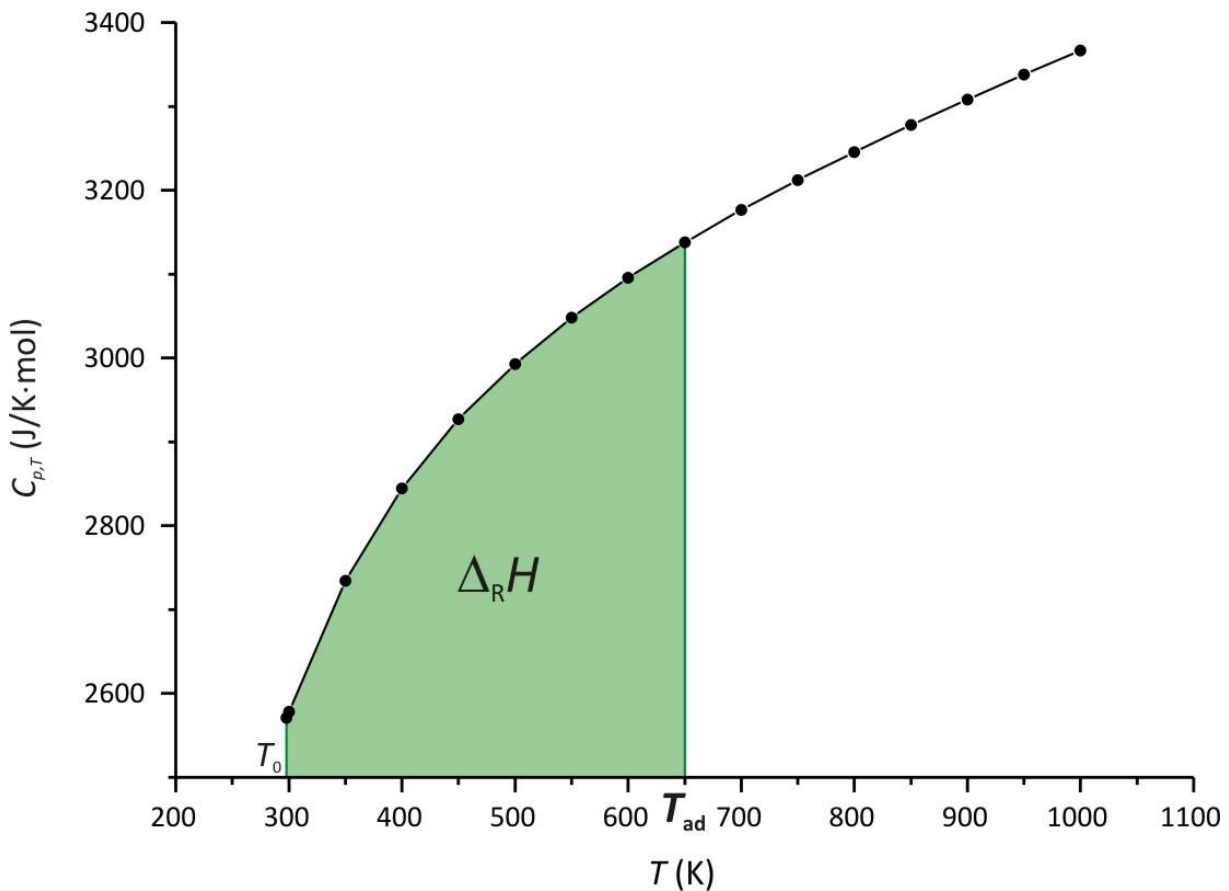


Abbildung 2.2 Auftragung der Wärmekapazität $C_{p,T}$ in Abhängigkeit von der Temperatur für die Reaktion in Gleichung 2.3. Die grüne Fläche zwischen T_0 und T_{ad} entspricht der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$.

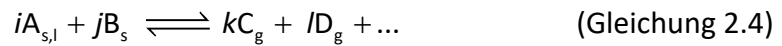
Eine Integration gemäß Gleichung 2.2 (grüne Fläche in Abbildung 2.2) ergibt für die berechnete Reaktionsenthalpie von $\Delta_R H = -1034 \text{ kJ/mol}$ (vgl. Tabelle 7.3) eine adiabatische Temperatur T_{ad} von 650 K.

Die tatsächlich erreichte Temperatur liegt in der Regel unterhalb der adiabatischen [36, 101], da es in der Realität doch zu einer Wärmeabgabe an die Umgebung kommt und die Verbrennungsreaktionen nicht vollständig ablaufen.

2.4 Chemischer Gasphasentransport

Der chemische Gasphasentransport stellt eine Möglichkeit zur Synthese, Reinigung und Kristallisation von Festkörpern dar und ist durch die Wanderung eines Feststoffes A in einem chemischen Potentialgradienten [37] charakterisiert. Anders als bei den physikalischen Transportvorgängen Sublimation und Destillation zeichnet sich der chemische

Gasphasentransport dadurch aus, dass die Ausgangssubstanz A gemäß der Transportgleichung Gleichung 2.4 mit dem Transportmittel B unter Bildung der für den Transport notwendigen gasförmigen Produkte C, D etc. reagiert.



Der Transport von A erfolgt durch Diffusion der Gase C, D etc. im Partialdruckgefälle, welches durch Anlegen eines Temperaturgradienten entsteht (Abbildung 2.3). Die Vorteile chemischer Transportexperimente in der Festkörpersynthese liegen im einfachen und vergleichsweise gut reproduzierbaren Zugang zu kristallinen Produkten. Oftmals entstehen gut ausgebildete, mm-große Kristalle, da eine Abscheidung des Produktes aus der Gasphase an einem schon vorhandenen Kristall energetisch günstiger ist, als die Bildung neuer Keime.

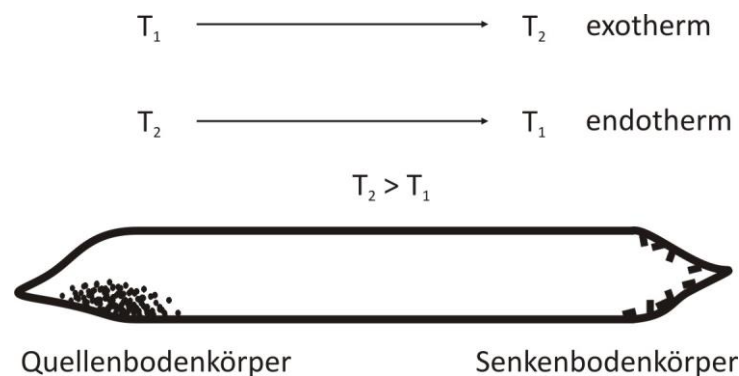


Abbildung 2.3 Schema zum chemischen Transport.

Die Durchführung der Transportexperimente zur Synthese von Osmiumphosphaten erfolgte analog zu den Beschreibungen in vorangegangenen Arbeiten [28, 208].

3 Röntgenographische Untersuchungsmethoden

3.1 Die Guinier-Methode

3.1.1 Erstellen von Guinier-Aufnahmen

Die Pulveraufnahmen für diese Arbeit wurden mit einer Guinierkamera vom Typ FR-552 der Firma Enraf-Nonius (Delft) und einer Kamera der Firma Huber vom Typ G670 angefertigt. Beide Kameras arbeiten mit Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 1,54059290(50) \text{ \AA}$ [38]). Zur Erzeugung der Röntgenstrahlung wird ein fokussierter Elektronenstrahl durch eine angelegte Hochspannung von 40 kV bei 25 mA beim Typ FR-552 bzw. von 40 kV bei 30 mA beim Typ G670 auf eine Kupferanode gelenkt. Da durch die Fokussierung bis zu 3 kWh Wärme frei werden, muss die Anode rückseitig mit Wasser gekühlt werden. Neben der Bremsstrahlung, der so genannten „weißen Röntgenstrahlung“, die eine kontinuierliche Energieverteilung besitzt, wird auch Röntgenstrahlung scharf definierter Wellenlängen emittiert. Diese charakteristische Cu- $K\alpha$ -Strahlung entsteht, indem mit Hilfe des Elektronenstrahls ein Elektron aus der K-Schale unter Ionisation herausgeschlagen wird. Durch ein Elektron der L-Schale, das die Elektronenlücke besetzt, relaxiert dieser instabile Zustand sofort, wobei Röntgenstrahlung mit äquivalenter Wellenlänge zur Energiedifferenz der beiden Niveaus emittiert wird. Bei diesem $K\alpha$ -Übergang handelt es sich um ein Dublett aus $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ -Strahlung, welches durch die unterschiedlichen Spinzustände der 2p-Elektronen zustande kommt. Neben diesem $2p \rightarrow 1s$ Übergang kann auch der $3p \rightarrow 1s$ Übergang auftreten, bei

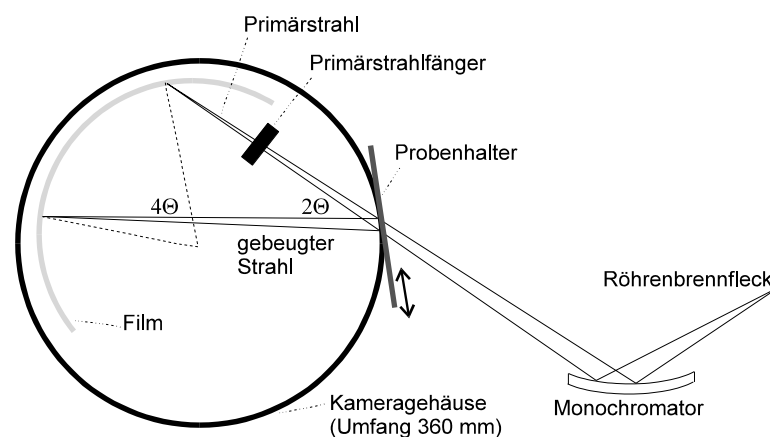


Abbildung 3.1 Strahlengang einer Guinierkamera [39].

dem ein Elektron der M-Schale die Elektronenlücke besetzt und $K\beta$ -Strahlung emittiert wird. Um die $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung von unerwünschten Wellenlängen abzutrennen, wird die entstehende Röntgenstrahlung monochromatisiert. Der Primärstrahl wird dazu auf einen α -Quarzkristall bei der Kamera des Typs FR-552 bzw. auf einen Germaniumeinkristall bei der Kamera des Typs G670 gelenkt, der in einem genau definierten Winkel zum Primärstrahl steht. Nur für diesen Winkel und die Wellenlänge von $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung ist die BRAGG'SCHE Gleichung erfüllt. Zusätzlich zur Monochromatisierung wird eine Fokussierung der Strahlung durch Krümmung des Monochromators erreicht. Um möglichst viele Kristallite in unterschiedlicher Orientierung möglichst oft in Reflexionsstellung zu bringen, wird der Probenhalter im Strahlengang während der Messung hin- und herbewegt. Die Anordnung von Kamera, Monochromator und Röhre bestimmt den Zusammenhang zwischen dem Beugungswinkel 4θ und dem Abstand eines Beugungsreflexes vom Primärstrahl auf dem abgerollten Film. 1 mm Abstand entspricht dabei genau 1° (in 4θ).

Als Detektor wird kein herkömmlicher fotografischer Film, sondern eine „imaging plate“ (IP) verwendet. Bei der genutzten IP für die Kamera der Firma Enraf Nonius handelt es sich um den Typ BAS-IP MS 2325 der Firma Fuji. Die IP-Technik basiert auf dem „*photostimulated luminescence*“-Phänomen (PSL) [40]. Die Folie enthält Eu^{2+} -dotiertes BaBrF. Durch auftreffende Röntgenquanten während der Belichtung erfolgt eine Oxidation von Eu^{2+} zu Eu^{3+} , wobei die Elektronen auf Zwischengitterplätzen eine Art Farbzentrum bilden und somit die Informationen über aufgetroffene Röntgenstrahlung durch Schwärzung des Films speichern.

Die Auswertung der Aufnahme erfolgt anschließend computergestützt. Der belichtete Film wird mit einem Scanner vom Typ BAS-1800 II der Firma Fuji mit dem Programm BASREADER 2.26 eingelesen. Rotes Laserlicht löst die Rekombination der Farbzentren unter Rückbildung von Eu^{2+} aus, wobei Licht im blaugrünen Wellenbereich emittiert und dessen Intensität durch eine Photozelle mit Photomultiplier gemessen wird. Nach dem Auslesen wird die IP mit Halogenlicht zur Beseitigung verbliebener Farbzentren für etwa zehn Minuten belichtet. Danach ist sie für weitere Aufnahmen wieder verwendbar. Mit dem Programm AIDA [41] werden die Intensitäten unterschiedlich stark geschwärzter Bereiche vermessen. Man erhält xy-Daten im ASCII-Format, in denen die absoluten Intensitäten den 4θ -Werten gegenübergestellt sind.

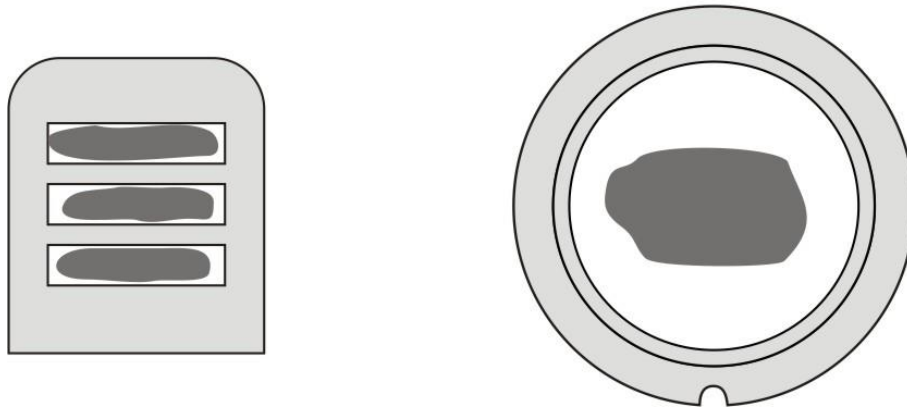


Abbildung 3.2 Probenträger für die Guinier-Kamera des Typs FR-552 (links) und für die Guinier-Kamera des Typs G670 (rechts).

Im Unterschied zur Guinier-Kamera der Firma Enraf Nonius verwendet die der Firma Huber eine fest eingebaute *IP* mit direkter computergestützter Auswertung. Die Funktionsweise und Detektortechnik sind analog zur Kamera der Firma Enraf Nonius: Die Kamera leitet das digitalisierte Signal an ein Verarbeitungsprogramm weiter, das die Daten in verschiedenen Formaten, wie beispielsweise *.asc oder *.gdf, speichern kann.

Für eine Guinier-Aufnahme muss zunächst ein sogenannter Guinierschieber vorbereitet werden (Abbildung 3.2). Einige mg der Probe werden in einem Achatmörser fein zerrieben, damit möglichst viele kleine Mikrokristallite entstehen. Für Messungen an der Kamera der Firma Enraf Nonius wird das Pulver anschließend in einem der drei Fenster des Guinierschiebers (Abbildung 3.2, links) auf einen röntgenamorphen Klebestreifen (Scotch Magic Transparentfilm) aufgetragen. Die Guinierschieber erlauben die gleichzeitige Messung von drei Proben. Probenträger für Messungen an der Guinier-Kamera der Firma Huber bestehen aus zwei Metallringen (Abbildung 3.2, rechts) zwischen die eine röntgenamorphe Folie (Mylar X-Ray Film TF-160, Fluxana GmbH) gespannt wird. Das fein verriebene Pulver wird in Ethanol dispergiert und großflächig auf der Folie verteilt. Messungen von einem Gemisch aus Probe und Tiefquarz als Standard dienen der Korrektur von Fehlern, die durch gerätebedingte Verzerrungen im Beugungsmuster auftreten. Die Reflexpositionen von Tiefquarz sind gut bekannt, weshalb anhand dieser Reflexe die Beugungswinkel der zu untersuchenden Phase korrigiert werden können.

3.1.2 Auswertung der Guinier-Filme

Die erhaltenen xy-Daten können zum Beispiel mit dem Programm ORIGIN [42] als Diffraktogramm graphisch dargestellt werden. Aus diesem Diffraktogramm kann die Zusammensetzung der Probe bestimmt werden. Dazu werden Simulationen von Diffraktogrammen bekannter Phasen berechnet. Die in dieser Arbeit benötigten Kristallstrukturdaten wurden der *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) [43,44] entnommen. Mit den Programmen LAZY-Pulverix [45] und GINA [46] werden aus diesen Daten Strichdiagramme der Beugungsmuster erstellt und mit den Diffraktogrammen der Probe verglichen. Desweiteren erlaubt das Programm MATCH! [47] eine computergestützte Auswertung der gemessenen Pulverdiffraktogramme. Zunächst wird im Programm eine Hintergrundkorrektur durchgeführt, anschließend besteht die Möglichkeit, die ausgelesenen Reflexe sowohl mit Strichdiagrammen aus dem *Powder Diffraction File* (PDF) [48] als auch mit Diagrammen in eigenen Datenbanken zu vergleichen. Die in der Probe enthaltenen Phasen können anhand des Intensitätsverhältnisses ihrer Reflexe quantifiziert werden.

Die Bestimmung der Gitterparameter einer Verbindung aus den Diffraktogrammen erfolgt mit Hilfe der Programme SOS1 und SOS2 [49]. Die Software SOS1 dient der Korrektur der Reflexpositionen der Substanz mittels der Standardreflexpositionen des Tiefquarzes. Mit SOS2 erfolgen die Verfeinerung der Gitterparameter und die vollständige Indizierung des Reflexmusters.

3.2 RIETVELD-Verfeinerung

Mit der von RIETVELD entwickelten Methode [50, 51] können Kristallstrukturverfeinerungen aus Pulverdaten durchgeführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden RIETVELD-Verfeinerungen an Pulverdiffraktogrammen von Verbindungen durchgeführt, die ausschließlich in mikrokristalliner Form dargestellt werden konnten. Die Aufnahmen der Pulverdiffraktogramme erfolgten an einem Zählrohrdiffraktometer des Typs PW1050 der Firma Philips mit Bragg-Brentano-Geometrie. Das Diffraktometer arbeitet mit $\text{CoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1,7905 \text{ \AA}$ [38]). Die Pulverdiffraktogramme wurden in einem Winkelbereich von $4 \leq 2\theta \leq 90^\circ$ aufgenommen.

Eine Voraussetzung für eine erfolgreiche Verfeinerung ist das Vorliegen eines Strukturmodells, da mit der RIETVELD-Methode keine Strukturlösung möglich ist. Es ist ein

Profilanpassungsverfahren für das gesamte experimentelle Beugungsdiagramm. Bei dem Verfahren werden sowohl strukturelle als auch instrumentelle Parameter durch Anpassung eines berechneten Profils an die gemessenen Daten verfeinert.

Die Anpassung des gesamten Beugungsbildes hat nach YOUNG [52] verschiedene Vorteile: So werden alle Reflexe in die Auswertung mit eingeschlossen; außerdem wird für den Untergrund eine kontinuierliche Funktion an das Beugungsdiagramm angepasst, wodurch dieser besser definiert wird. Durch die Verfeinerung entsprechender Parameter kann zudem der Einfluss von Textureffekten verringert werden.

Die Messpunkte n eines Pulverdiffraktogramms mit der gemessenen Intensität y_{no} werden mit analytischen Funktionen (berechnete Intensität y_{nc}) beschrieben, wobei die Funktionsparameter im Verfeinerungsprozess nach der Methode der kleinsten Quadrate zeitgleich angepasst werden [53]. Die freigegebenen Parameter werden so lange angepasst, bis die Funktion S_y aus Gleichung 3.1 einem Minimum zustrebt, d.h. bis die beste Übereinstimmung zwischen gemessenem und berechnetem Profil erreicht ist.

$$S_y = \sum w_n (y_{no} - y_{nc})^2 \quad (\text{Gleichung 3.1})$$

w_n Wichtungsfaktor

Nach Gleichung 3.2 erfolgt die Berechnung der n Messpunkte [53]:

$$y_{nc} = s \sum_K H_K \cdot L_K \cdot P_K \cdot A \cdot S_r \cdot E_X \cdot |F_K|^2 \cdot \Phi(2\theta_n - 2\theta_K) + y_{nb} \quad (\text{Gleichung 3.2})$$

s	Skalierungsfaktor	E_X	Extinktionsfaktor
K	hkl eines BRAGG-Reflexes	F_K	Strukturfaktor
H_K	Flächenhäufigkeitsfaktor	Φ	Reflexprofilfunktion
L_K	LORENTZ- und Polarisationsfaktor	$2\theta_K$	berechnete Position BRAGG-Peak
P_K	Texturfaktor	y_{nb}	Untergrundintensität am n -ten
A	Absorptionsfaktor		Messpunkt
S_r	Faktor für Oberflächenrauigkeit		

Breite und Form der Reflexprofile sind abhängig von θ , zahlreichen gerätespezifischen Parametern sowie von Probeneffekten. Deshalb gibt es eine Vielzahl analytischer Profilkfunktionen zur mathematischen Beschreibung der Reflexprofile. Gebräuchliche einparametrische Profilkfunktionen sind die GAUSS- und LORENTZ-Funktion. Zusätzlich gibt es noch zusammengesetzte, sogenannte mehrparametrische Funktionen wie PSEUDO-VOIGT oder PEARSON-VII. In der vorliegenden Arbeit wurde bei RIETVELD-Verfeinerungen die PSEUDO-VOIGT-Funktion, die eine Linearkombination von GAUSS- und LORENTZ-Funktion ist, verwendet.

Nach YOUNG [52] sind bei der Verfeinerung phasenspezifische Parameter und globale Parameter zu unterscheiden. Zu den phasenspezifischen Parametern gehören beispielsweise die Atomkoordinaten x_j, y_j, z_j für alle j Atome in der Elementarzelle, der Temperaturfaktor B_j , der Besetzungsfaktor N_j , Zellparameter, Parameter der probenbedingten Profilbreite oder der mittlere Temperaturfaktor der Probe. Zu den globalen Parametern zählen die Nullpunktverschiebung, die Profilsymmetrie, der Untergrund, die Wellenlänge, die Probenjustage und die Absorption.

Die Güte einer RIETVELD-Verfeinerung kann anhand der sogenannten R -Werte und dem χ^2 -Wert, die für jeden Verfeinerungsschritt berechnet werden, bewertet werden. Die Gleichungen 3.3 und 3.4 beschreiben die Profilübereinstimmungsindizes R_p und R_{wp} .

$$R_p = \frac{\sum_n |y_{no} - y_{nc}|}{\sum_n y_{no}} \quad (\text{Gleichung 3.3})$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_n w_n (y_{no} - y_{nc})^2}{\sum_n w_n (y_{no})^2}} \quad (\text{Gleichung 3.4})$$

Zwei weitere wichtige Gütefaktoren sind der Strukturfaktor- R -Wert R_F (Gleichung 3.5) und der BRAGG- R -Wert R_B (Gleichung 3.6), die analog in der Einkristallstrukturanalyse zur Gütebeurteilung verwendet werden (vgl. Gleichung 3.11 und 3.12).

$$R_F = \frac{\sum_k |\sqrt{I_{ko}} - \sqrt{I_{kc}}|}{\sum_k \sqrt{I_{ko}}} \quad (\text{Gleichung 3.5})$$

$$R_B = \frac{\sum_k |I_{ko} - I_{kc}|}{\sum_k I_{ko}} \quad (\text{Gleichung 3.6})$$

I_k integrale Intensitäten

Der Wert χ^2 wird auch als „Goodness of fit“ bezeichnet und berücksichtigt die zu minimierende gewichtete Fehlerquadratsumme S_y im Zähler. Neben R_{wp} ist es der wichtigste Wert zur Beurteilung der Verfeinerung [53].

$$\chi^2 = \sqrt{\frac{\sum_k w_n (y_{no} - y_{nc})^2}{N - P}} \quad (\text{Gleichung 3.7})$$

N Anzahl der Messpunkte

P Anzahl der verfeinerten Parameter

Zusätzlich zur quantitativen Gütebeurteilung anhand der R -Werte sollte eine qualitative Abschätzung anhand der Differenzkurve durchgeführt werden. Diese stellt die graphische Darstellung der Differenz von berechneter und beobachteter Kurve dar.

3.3 Einkristalluntersuchungen

3.3.1 Einkristallmessungen am κ -CCD

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Einkristalluntersuchungen an einem κ -CCD der Firma Nonius, (Delft) durchgeführt. Dieses enthält eine Molybdän-Röntgenröhre (Mo-K α -Strahlung; $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ [38]) und einen Graphitmonochromator. Als Detektor dient ein Flächenzähler, der mit einem CCD-Chip (= charge coupled device) ausgestattet und durch eine Fluoreszenzschicht für Röntgenstrahlung sensibilisiert ist. Der Vorteil gegenüber einem herkömmlichen Vierkreisdiffraktometer mit Zählrohr besteht darin, dass mit einem Flächendetektor viele Reflexe gleichzeitig aufgenommen werden können. Somit ist eine sehr

schnelle Registrierung der Reflexe möglich, problematisch ist allerdings das elektronisch bedingte Untergrundrauschen [54].

Mit der Messung soll eine möglichst große Zahl an Reflexen erfasst werden. Für jeden Reflex muss der Kristall so positioniert werden, dass für die entsprechende Netzebene (hkl) die Bragg'sche Gleichung erfüllt ist. Um den Kristall in „Reflexionsstellung“ bringen zu können, verfügt das Diffraktometer über drei Drehachsen, durch die der Kristall über rechnergesteuerte Motoren so im Raum bewegt wird, dass für die gewünschte Netzebene die Bragg'sche Gleichung erfüllt ist (Abbildung 3.3). Die Halterung des Gerätes ist um den horizontalen Kreis ω um 360° drehbar. Dazu senkrecht steht der κ -Kreis, auf dessen Innenseite der Goniometerkopf mit der Probe vertikal gefahren werden kann. Der Goniometerkopf dreht sich um die eigene Achse und bildet dadurch den φ -Kreis. Durch den ω -, κ - und φ -Kreis kann die Probe in jede räumliche Orientierung zum einstrahlenden Röntgenstrahl gebracht werden. Der Detektor befindet sich auf einem vierten Kreis, über den die Reflexposition angefahren werden kann.

Für die Messung wird der Probe ein Kristall entnommen, der bei Inspektion unter einem Polarisationsmikroskop betrachtet keine Verwachsungen oder Hinweise auf eine Verzwilligung aufweist und eine Kantenlänge von ca. 0,1 mm besitzt. Der Kristall wird mit Sekundenkleber (Firma UHU) auf einen dünnen Glasfaden aufgebracht; der Glasfaden wird mit Hilfe eines Wachsplättchens auf dem Probenhalter befestigt, der auf einem Goniometerkopf fixiert wird. Über zwei unabhängig voneinander verstellbaren Parallelschlitten, die orthogonal zueinander stehen, ist es möglich, den Kristall im

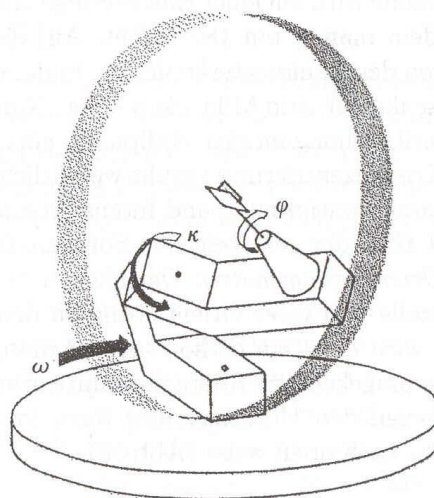


Abbildung 3.3 Skizze des κ -Achsdiffraktometers [54].

euzentrischen Punkt des Diffraktometers zu positionieren. Nachdem der Kristall in der Mitte des Goniometerkopfes zentriert wurde, werden zunächst Orientierungsaufnahmen gemacht, die über die Qualität des Kristalls, dessen Streukraft und Elementarzelle Auskunft geben. Dafür wird der Kristall in der Nullstellung des Goniometers um einen Winkelbetrag von $0,3 - 1^\circ$ um die vertikale Achse rotiert, wobei reziproke Gitterpunkte zum Schnitt mit der Ewald-Kugel (grauer Bereich in Abbildung 3.4) gebracht werden. Ein Vorteil von Flächendetektoren ist, dass der gesamte reziproke Raum mit der vollständigen Beugungsinformation des Kristalls erfasst wird. Die Aufnahmen enthalten Informationen zur Symmetrie, Auslöschungsbedingungen, Verzwillingung, Fremdreﬂexe, Satellitenreflexe und diffuse Streubeiträge. Im Unterschied zu Intensitätsmessungen mit dem Zählrohr erfolgt die Festlegung des reziproken Kristallgitters mit einer Integration der Intensitäten an den Gitterpunkten erst nach der Messung, was es ermöglicht, unter Umständen auch verschiedene Integrationen durchzuführen.

Hierzu wird eine Orientierungsmatrix durch erneute Reflexsuche mit vielen Aufnahmen verfeinert und im Anschluss computergestützt beugungswinkelabhängige Reflexprofile bestimmt. Damit wird für jeden hkl -Reflex berechnet, an welchen Positionen welcher Aufnahmen Beiträge zu diesem Reflex zu messen sind. Um die errechneten Positionen wird ein Kreis gelegt, dessen Radius vom Reflexprofil abhängig ist. Innerhalb dieses Kreises

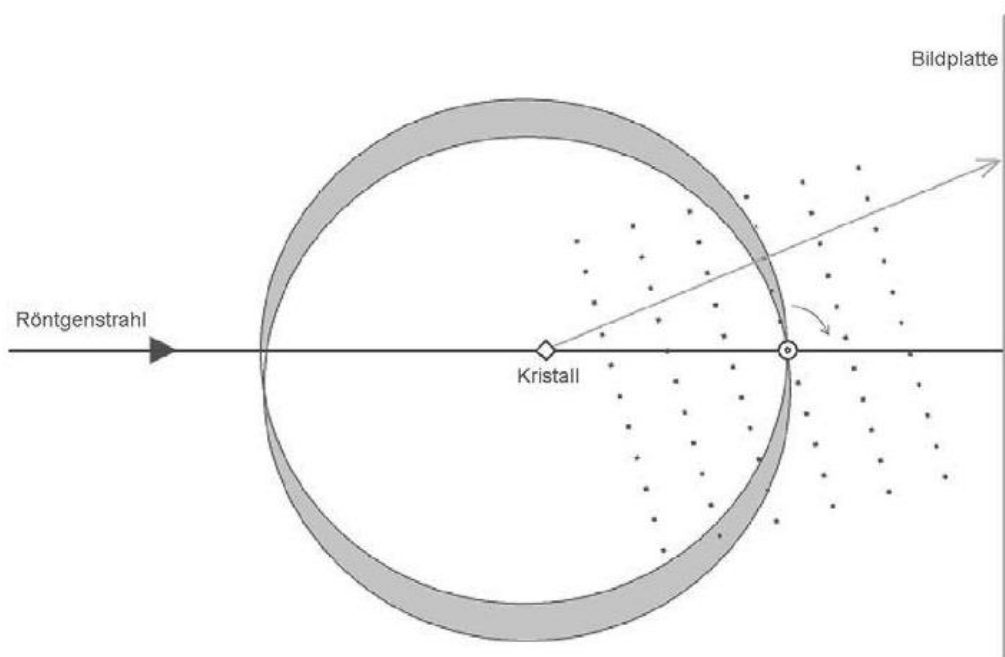


Abbildung 3.4 Messprinzip bei Flächendetektorsystemen im Bild der Ewald-Konstruktion [54].

werden die Pixelintensitäten zur Bruttointensität aufsummiert. Die Intensitäten auf der Randlinie werden als Untergrund gemessen, auf die Integrationsfläche hochgerechnet und im Anschluss von der Bruttointensität abgezogen. Nach der Datensammlung und –reduktion können die korrigierten Intensitäten in die Strukturfaktoren F_o umgerechnet werden. Diese sind dann direkt mit den F_c -Werten vergleichbar. Mit den so erhaltenen Daten werden anschließend mit dem Programm SHELXS-97 [55] über *Direkte Methoden* [56, 57] die Startpunktlagen für die Kristallstrukturverfeinerung ermittelt und anschließend mit SHELXL-97 [58] eine Strukturverfeinerung vorgenommen. Diese Programme sind im Programmpaket WinGX [59] enthalten.

3.3.2 Absorptionskorrektur

Auf dem Weg durch den Kristall wird der Röntgenstrahl durch verschiedene Absorptionsphänomene wie Streuung oder Ionisation geschwächt [54]. Diese Effekte erhöhen sich mit der vierten Potenz der Ordnungszahl und mit der dritten Potenz der Wellenlänge der Röntgenstrahlung und können nach Gleichung 3.8 über den linearen Absorptionskoeffizienten μ ausgedrückt werden.

$$\frac{dI}{I} = \mu dx \quad (\text{Gleichung 3.8})$$

dI/I	Absorption
x	Weg durch den Kristall [cm]
μ	linearer Absorptionskoeffizient [cm^{-1}]

Vor allem bei großen Kristallen oder solchen mit Schweratomen oder stark anisotroper Kristallmorphologie (Plättchen, Nadeln) ist eine Korrektur wichtig, da hier der ein- und ausfallende Röntgenstrahl unterschiedliche lange Wege durch den Kristall zurücklegt, was zu richtungsabhängigen Fehlern führt. Diese resultieren in falsch bestimmte Atompositionen. Bei Kristallen von annähernd isotroper Kristallgestalt und vorhandenen Schweratomen kann die Intensität durch Absorption stark geschwächt sein, wodurch fehlerhafte Auslenkungsellipsoide entstehen. In diesen Fällen ist eine Absorptionskorrektur der

gemessenen Intensitäten erforderlich, wofür es unterschiedliche Methoden gibt. Zum einen stehen numerische Methoden zur Verfügung, die sehr genau, jedoch auch sehr aufwendig sind, zum anderen gibt es die weniger aufwendigen und weit verbreiteten semiempirischen Absorptionskorrekturen.

Bei Flächendetektorsystem findet in der Regel die semiempirische Absorptionskorrektur mit äquivalenten Reflexen („*Multiscans*“) [60] Anwendung. Hierbei lässt sich ein richtungsabhängiges Absorptionsprofil dadurch ableiten, dass die meisten Reflexe bei unterschiedlichen Kristallstellungen doppelt gemessen werden, nämlich bei Ein- und Austritt des reziproken Gitterpunktes aus der Ewaldkugel und zusätzlich ihre symmetrieäquivalenten Reflexe im Datensatz vorhanden sind. Es werden sehr viele gut im Raum verteilte stärkere Reflexe mit jeweils wenigen äquivalenten benutzt. Diese Methode funktioniert umso besser, je höher die Lauesymmetrie ist [54].

3.3.3 Strukturlösung

Der Beugungsvorgang lässt sich so verstehen, dass die komplizierte dreidimensional periodische Elektronendichtefunktion des Kristalls, die die Interferenzerscheinungen auslöst, den kohärenten Röntgenstrahl durch eine Fouriertransformation in lauter Einzelwellen $F_o(hkl)$ zerlegt. Das intensitätsgewichtete reziproke Gitter, das Beugungsbild, ist als die Fouriertransformierte des Kristalls anzusehen. Sind die Einzelwellen, also die Strukturfaktoren F_o , mit ihren Phasen bekannt, so kann durch eine Fouriersynthese die Elektronendichtefunktion ρ und dadurch die Kristallstruktur zurückberechnet werden. Gleichung 3.9 beschreibt diese Fourier-Summation, mit der sich für jeden Punkt XYZ in der Elementarzelle die Elektronendichte berechnen lässt [54].

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot e^{-i2\pi(hx+ky+lz)} \quad (\text{Gleichung 3.9})$$

ρ_{xyz}	Elektronendichtefunktion über den Kristallraum
V	Volumen der Elementarzelle
F_{hkl}	Strukturfaktor
x, y, z	Koordinaten des Atoms in der Elementarzelle
h, k, l	Millersche Indizes

Allerdings können bei Messungen nur Intensitäten bestimmt werden. Es lässt sich nur der Betrag der Fourierkoeffizienten F_o experimentell bestimmen, wobei die Phaseninformation verloren geht. Dieses Phänomen ist als Phasenproblem der Röntgenstrukturanalyse bekannt. Zur Ableitung eines Strukturmodells gibt es zwei verschiedene methodische Ansätze: die PATTERSON-Methode und die *Direkten Methoden*.

Bei der PATTERSON-Methode [61] wird eine Fouriersynthese analog zur Elektronendichtefunktion verwendet, wobei zur Berechnung der Pattersonfunktion P_{uvw} (Gleichung 3.10) direkt die gemessenen F_o^2 -Werte als Fourierkoeffizienten eingesetzt werden.

$$P_{uvw} = \frac{1}{V^2} \sum_{hkl} F_{hkl}^2 \cdot \cos[2\pi(hu+kv+lw)] \quad (\text{Gleichung 3.10})$$

P_{uvw}	Pattersonfunktion
u, v, w	Koordinaten im Pattersonraum

Da in den F_o^2 -Werten keine Phaseninformation enthalten ist, wird in der Pattersonsynthese nur noch der in den Intensitäten verschlüsselte Teil an Informationen wirksam. Diese Methode ist für Strukturen geeignet, die nur wenige Schweratome enthalten.

Besteht eine Struktur aus vielen Atomen mit ähnlichen Atomformfaktoren, stößt die PATTERSON-Methode an ihre Grenzen. Hier ist die Verwendung der *Direkten Methoden* [57] von Vorteil. Diese Methode nutzt die Beziehungen zwischen den Intensitäten von Reflexgruppen und den benötigten Phasen. Von KARLE und HAUPTMAN wurde gezeigt, dass der normalisierte Strukturfaktor E_{a+b} ($a = h_1k_1l_1$, $b = h_2k_2l_2$) einer Netzebenenschar mit hoher Wahrscheinlichkeit sehr groß ist, wenn zwei relativ große Strukturfaktoren E_a und E_b mit gleichen Vorzeichen existieren. Sind die Vorzeichen entgegengesetzt, so ist der resultierende Strukturfaktor minimal. Bei zentrosymmetrischen Strukturen müssen somit nur noch die Vorzeichen bestimmt werden. Über Permutationszyklen kann die Phaseninformation mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit abgeleitet und so auf mögliche Atomlagen zurückgeschlossen werden.

Die Lösung der in dieser Arbeit verfeinerten Kristallstrukturen erfolgte mittels *Direkter Methoden*. Die Verfeinerung der daraus erhaltenen Atomkoordinaten wurde mit dem

Programm SHELXL-97 [58] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt. Um die Güte der Strukturverfeinerung beurteilen zu können, werden sogenannte Zuverlässigkeitsfaktoren bzw. R -Werte berechnet. Im Programm SHELXL-97 werden die R -Werte entsprechend der nachfolgenden Gleichungen berechnet (Gleichung 3.11, Gleichung 3.12). Das verwendete Wichtungsschema wird mit Gleichung 3.14 beschrieben.

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_c|} \quad (\text{Gleichung 3.11})$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}} \quad (\text{Gleichung 3.12})$$

$$w = \frac{1}{(\sigma^2(F_o^2) + (A \cdot P)^2 + B \cdot P)} \quad (\text{Gleichung 3.13})$$

$$P = \frac{1}{3} F_o^2 + \frac{2}{3} F_c^2 \quad (\text{Gleichung 3.14})$$

R_1	R -Wert
w	Wichtungsschema
wR_2	gewichteter R -Wert
F_o	beobachteter Strukturfaktor
F_c	berechneter Strukturfaktor
σ	Standardabweichung
A, B	Verfeinerungsparameter des Wichtungsschemas

Ein zusätzliches Qualitätsmerkmal ist der „Gütefaktor“ oder „Goodness of fit“ („Goof“-Wert). Bei richtiger Struktur und korrekter Gewichtung sollte er Werte um 1 annehmen. Er berücksichtigt auch den Grad der Übereinstimmung der verfeinerten Parameter wie Atomlagen, Schwingungstensoren etc.

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{m - n}} \quad (\text{Gleichung 3.15})$$

m Zahl der Reflexe

n Zahl der Parameter

4 Weitere Untersuchungsmethoden

4.1 Rasterelektronenmikroskopie

Mit einem Rasterelektronenmikroskop (Abbildung 4.1) (im Weiteren REM) [62, 63] ist es möglich, eine Oberfläche mittels eines sehr fein gebündelten Elektronenstrahls abzutasten. Durch Verwendung von beschleunigten Elektronen ($\lambda = 0,0087$ nm für eine Beschleunigungsspannung von 20 kV) anstelle von Licht erreicht man eine etwa hundertfach höhere Auflösung (ca. 5 nm) als mit einem Lichtmikroskop. Zur Messung wurden ein REM vom Typ DSM 940 der Firma Zeiss und eines vom Typ XL20 der Firma Philips verwendet.

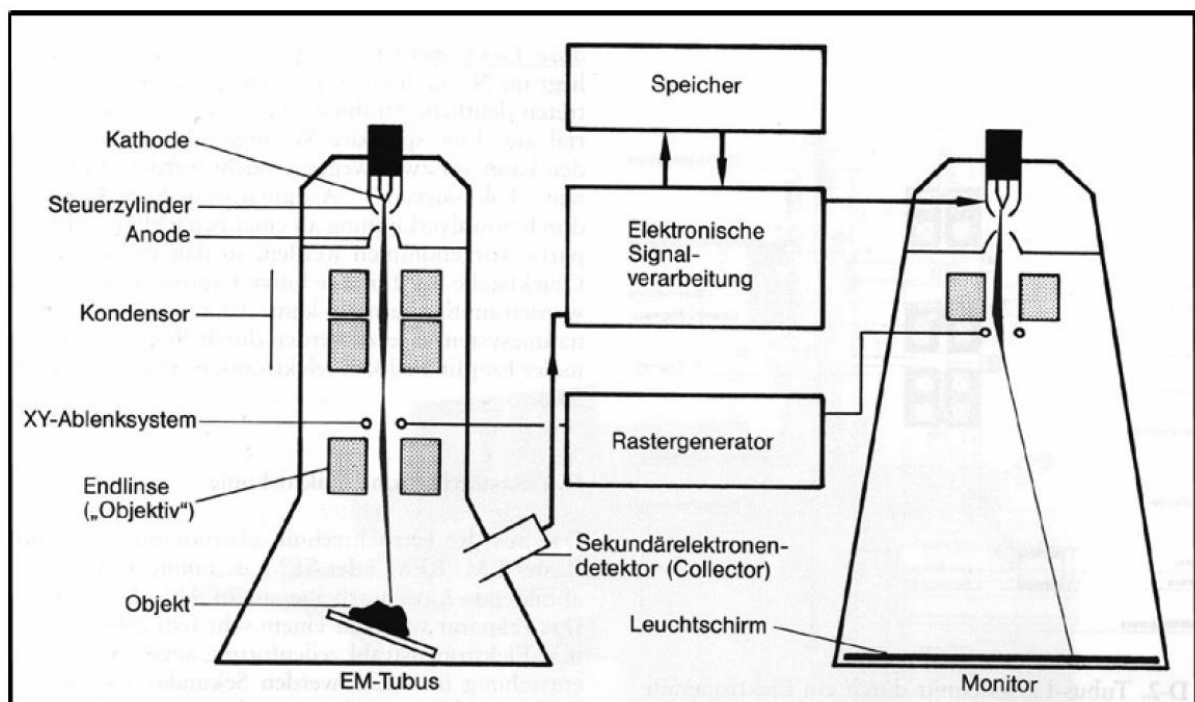


Abbildung 4.1 Funktionsweise eines Rasterelektronenmikroskops [62].

Energiereiche Elektronen werden mit Hilfe einer Elektronenkanone erzeugt, der Wolframdraht als Kathode dient. Erhitzt man den Draht, wird ein Primärelektronenstrahl erzeugt. Mit Hilfe eines Steuerzylinders, dem so genannten Wehneltzylinder, wird der Strahl fokussiert und durch eine Anode auf bis zu 30 keV beschleunigt.

Der Primärelektronenstrahl passiert elektromagnetische Linsen und wird dadurch auf einen Punkt gebündelt. Mit Hilfe eines XY-Ablenkspulensystems wird ein Zeilenraster erzeugt. Dies ermöglicht ein zeilenweises Abtasten der Oberfläche der Probe mit dem Elektronenstrahl.

Die Probe befindet sich auf einem speziellen Probenstisch, der sich in alle Raumrichtungen bewegen bzw. kippen lässt. Dadurch lassen sich die Oberflächen der Proben aus einer Vielzahl von Perspektiven betrachten.

Die Aufnahme eines rasterelektronenmikroskopischen Bildes findet im Hochvakuum statt, um Wechselwirkungen mit Atomen oder Molekülen in der Luft zu vermeiden. Der Strahlfokus erzeugt an der Stelle der Probe, an der er sich gerade befindet, unter anderem Sekundärelektronen, deren Intensität vom Neigungswinkel der Objektoberfläche abhängig ist. Die Sekundärelektronen werden von einem seitlich schräg über der Probe angebrachten Detektor aufgefangen und gezählt. Die Helligkeit der dargestellten Bildpunkte hängt von der Anzahl der von der betreffenden Stelle ausgehenden und vom Kollektor registrierten Sekundärelektronen ab. Aufgrund dessen asymmetrischer Lage schräg über der Probe erscheinen dem Detektor zugewandte Details heller als abgewandte, wodurch das Relief der Probe zu einem plastischen Bild vergrößert werden kann.

Am einfachsten sind elektrisch leitfähige Proben zu untersuchen, weil der ungehinderte Abfluss der Elektronen zur Erde Artefakte minimiert, die mit dem Aufbau von Ladung verbunden sind. Außerdem sind Proben mit guter elektrischer Leitfähigkeit gewöhnlich auch gute Wärmeleiter, was die Wahrscheinlichkeit ihres thermischen Zerfalls bei der Messung minimiert. Da gute elektrische Leitfähigkeit nicht bei allen Proben gegeben ist, bedürfen sie einer speziellen Vorbereitung. Hierzu wird auf doppelseitig klebender Graphitfolie eine geringe Menge der Probe aufgebracht, die anschließend mit Gold oder Kohlenstoff bedampft wird, um eine gute Leitfähigkeit zu gewährleisten.

Zur Charakterisierung der Elementzusammensetzung kleinster Probenbereiche wird im REM häufig die charakteristische Röntgenstrahlung genutzt, die mit der EDX-Analyse ausgewertet werden kann.

4.2 EDX-Analyse

EDX (energy dispersive X-Ray spectroscopy) ist ein Verfahren zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Pulvern oder einzelnen Kristallen. 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 die charakteristische Strahlung leichterer Elemente wie Lithium teilweise,

wodurch deren quantitative Bestimmung behindert wird. Optimierte quantitative Analysen erfordern eine entsprechende Kalibrierung mit Referenzsubstanzen.

Bei der EDX-Analyse wird die Probe mit einem Elektronenstrahl einheitlicher Energie bestrahlt, wodurch Elektronen aus kernnahen Schalen der Probenatome unter Ionisation herausgeschlagen werden. Die entstandenen Lücken werden durch Elektronen aus höheren Schalen unter Emission eines Röntgenquants besetzt, dessen Energie gleich der Energiedifferenz der beiden Niveaus ist. Dadurch entsteht ein elementspezifisches Röntgenspektrum. Die Röntgenquanten werden auf eine als Detektor dienende, mit Lithium dotierte Silicium-Diode gelenkt. Die Röntgenquanten lösen auf der Diode Stromimpulse aus, die verstärkt, gezählt und dann computergestützt ausgewertet werden. Man erhält somit ein für die in der Probe enthaltenen Elemente charakteristisches Spektrum. Die Integration der Peaks liefert zusätzliche Aussagen über die quantitative Zusammensetzung der Probe.

4.3 BET-Messungen

BET-Messungen werden zur Größenbestimmung der Oberfläche von pulverförmigen Proben mittels Gasadsorption durchgeführt. Der Name der Methode leitet sich von den Begründern des Modells im Jahre 1938 ab: Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett und Edward Teller [64]. Die Adsorption an Oberflächen wird in zwei Kategorien eingeteilt, die Chemisorption und die Physisorption. Chemisorption findet statt, wenn bei der Adsorption neue Bindungen zwischen Adsorbat (adsorbiertes Teilchen) und Adsorbens (Substrat) ausgebildet werden. Die Wechselwirkungen sind relativ stark, die freiwerdende Adsorptionswärme erreicht Größenordnungen von chemischen Reaktionen. Sind die Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbens hingegen schwach, spricht man von Physisorption. Die Teilchen werden über Van-der-Waals-Kräfte an der Oberfläche festgehalten. Physisorption führt zur Ausbildung von mehreren Schichten und ist grundsätzlich reversibel, wohingegen Chemisorption oftmals irreversibel stattfindet. Physisorption findet an allen Feststoffproben statt und ist nicht spezifisch, im Gegensatz dazu erfolgt Chemisorption nur an spezifischen Substraten mit entsprechend chemisch reaktiven Stoffen. Da bei Chemisorption die Aktivierungsenergiebarriere überwunden werden muss, erfolgt sie bevorzugt bei höheren Temperaturen, Physisorption geschieht bei tieferen Temperaturen.

Zur mathematischen Beschreibung der Adsorption werden sogenannte Adsorptionsisothermen verwendet, in denen die adsorbierte Menge an Gas auf der Oberfläche der Probe gegen den Gleichgewichtsdruck bei konstanter Temperatur aufgetragen wird. Brunauer, Emmett und Teller erweiterten und verallgemeinerten das bestehende Adsorptionsmodell von Langmuir [65, 66] insoweit, als dass Adsorption auf Oberflächen nicht nur als Monolage sondern in mehreren Schichten möglich ist [67]. Wie Langmuir konzentrierten sich Brunauer, Emmett und Teller auf die Bindungskräfte zwischen Adsorbat und Adsorbens, laterale Wechselwirkungen wurden nicht berücksichtigt. Zur Ableitung der BET-Gleichung ist die Annahme nötig, dass die Oberfläche energetisch homogen und nicht-porös ist. Das bedeutet, dass die Adsorptionswärmen für alle Stellen der Oberfläche gleich sind und die Adsorption lokalisiert stattfindet.

Ist der Sättigungsdampfdruck des Gases p_0 erreicht, kann laut BET-Modell eine unendliche große Anzahl an Lagen auf der Adsorbensoberfläche adsorbiert werden. Gleichung 4.1 beschreibt die von Brunauer, Emmett und Teller aufgestellte Multischicht-Adsorptionsisotherme [64].

$$v = \frac{v_m c p}{(p_0 - p)[1 + (c - 1)(p / p_0)]} \quad \text{(Gleichung 4.1)}$$

v beim Gleichgewichtsdruck p adsorbiertes Gasvolumen [m^3]

v_m adsorbiertes Gasvolumen einer Monoschicht [m^3]

c Proportionalitätskonstante; Maß für die Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens

p_0 Sättigungsdampfdruck des Gases [Pa]

p Gleichgewichtsdruck [Pa]

Gleichung 4.2 beschreibt die linearisierte BET-Gleichung. Wird $\frac{p / p_0}{v(1 - p / p_0)}$ gegen p / p_0

aufgetragen, ergibt sich für einen bestimmten Druckbereich eine Gerade, über deren Achsenabschnitt und Steigung das Volumen v_m bei Bedeckung einer Monoschicht und die Konstante c berechnet werden können. Aus experimentellen Bestimmungen mit Stickstoff

als Adsorbat geht hervor, dass für p/p_0 zwischen 0,05 und 0,35 in der Regel Linearität gegeben ist [67].

$$\frac{p/p_0}{v(1-p/p_0)} = \frac{c-1}{v_m \cdot c} \cdot (p/p_0) + \frac{1}{v_m c} \quad (\text{Gleichung 4.2})$$

Die Messungen wurden im Institut für Pharmazeutische Technologie der Universität Bonn an einem NOVA 3200 High Speed Gas Sorption Analyzer der Firma Quantachrome Corporation durchgeführt [68]. Zur Oberflächenbestimmung wird auf die zu untersuchende Probe ein inertes Gas, hier Stickstoff, physisorbiert. Die Messung findet bei 77 K, der Temperatur von flüssigem Stickstoff, statt.

4.4 Einkristall-UV/vis/NIR-Spektroskopie

Mit der UV/vis/NIR-Absorptionsspektroskopie werden Elektronenübergänge untersucht, die durch Absorption elektromagnetischer Wellen im Bereich des UV-Lichts (200 - 400 nm) über das sichtbare Spektrum des Lichts (400 - 800 nm) bis hin zum nahen Infrarot (800 - 1700 nm) angeregt werden können. Für die spektroskopischen Untersuchungen sind zwei Arten von Übergängen von Bedeutung: Zum einen die Anregung eines Elektrons in ein anderes Orbital höherer Energie des gleichen Atoms, wozu d-d-Elektronenübergänge in Übergangsmetallverbindungen gehören. In zentrosymmetrischen Chromophoren sind diese Laporte-verboden und haben in idealen Oktaedern eine geringe Intensität. Solche Übergänge zeigen eine noch geringere Intensität, wenn sie zusätzlich auch spinverboden sind. Zum anderen gibt es die Anregung eines Elektrons aus einem lokalisierten Zustand eines Atoms in einen energetisch höheren, lokalisierten Zustand eines Nachbaratoms. Die resultierende Absorptionsbande wird als *charge transfer*-Bande bezeichnet. Gemäß der spektroskopischen Auswahlregeln sind diese Banden erlaubt und daher als sehr intensive Banden im Spektrum zu erkennen.

Die Messungen wurden an einem an der Research School of Chemistry (Canberra, Australien) modifizierten Cary 17 Einkristall-Spektrophotometer durchgeführt [69, 70], dessen schematischer Aufbau in Abbildung 4.2 dargestellt ist.

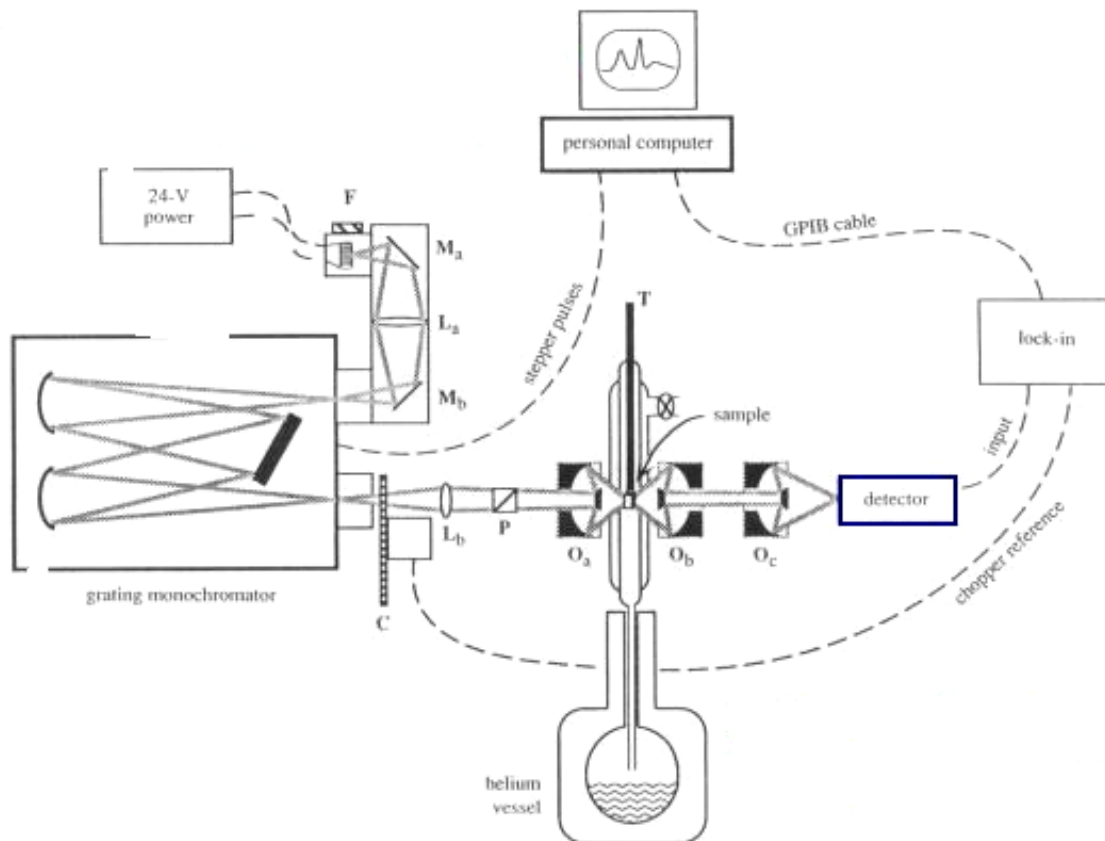


Abbildung 4.2 Mikroekristall-UV/vis-Spektralphotometer CARY 17 [69].

Im Einkristall-Spektrophotometer wird eine spannungsstabilisierte Halogenlampe als Lichtquelle verwendet. Als Detektor dient für den UV/vis-Bereich ($12000 - 30000 \text{ cm}^{-1}$) ein Photomultiplier, für den nahen Infrarotbereich ($6000 - 16000 \text{ cm}^{-1}$) ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Germanium-Halbleiterdetektor. Mit Hilfe eines drehbaren Polarisationsfilters können Messungen bei horizontaler oder vertikaler Polarisation des eingestrahlten Lichts durchgeführt werden.

Für die Messung wird unter dem Mikroskop ein möglichst klarer Kristall ausgesucht. Der Probenhalter wird mit Alufolie beklebt, damit die Löcher des Probenträgers abgedeckt sind. Unter dem Mikroskop werden anschließend zwei gleich große Löcher, Probenloch und Referenzloch, gestochen, die etwas kleiner als der Kristall sein sollten. Um den Kristall zu befestigen, wird um das Probenloch etwas Schliff fett aufgetragen und der Kristall vorsichtig aufgelegt. Da das Spektrometer nach dem Einstrahl-Prinzip funktioniert, erfolgen eine Probenmessung und eine Referenzmessung (Basislinienmessung) nacheinander und separat. Die Probenmessung und die Referenzmessung werden für jede Wellenlänge über das

LAMBERT-BEER'SCHE Gesetz [62] entsprechend der Gleichung 4.3 zueinander ins Verhältnis gesetzt.

$$E = -\log \frac{I}{I_0} \quad (\text{Gleichung 4.3})$$

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (\text{Gleichung 4.4})$$

I_0 Intensität des eingestrahlten Lichtes (Referenzmessung)

I Intensität des austretenden Lichtes (Probenmessung)

ε molarer spektraler Absorptionskoeffizient

c Konzentration (für Kristalle: $c = \frac{N(\text{Chromophore in Elementarzelle}) / N_A}{V(\text{Elementarzelle})}$)

l Schichtdicke

Das dimensionslose 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 beziehungsweise Wellenzahl aufgetragen.

4.5 Pulverremissionsspektroskopie

Bei der Remissionsspektroskopie wird die Lichtabsorption diffus streuender Stoffe untersucht, um die genauen Lagen der Absorptionsbanden dieser Verbindungen zu erhalten. Für die Messungen wurde ein von der Firma OLIS modifiziertes Spektralphotometer Cary 17 in einem Wellenlängenbereich von $185 \leq \lambda \leq 2600$ nm verwendet. Als Lichtquelle dient eine Halogenlampe, als Monochromator ein Gitter. Das aus dem Monochromator austretende Licht wird über einen Spiegel so abgelenkt, dass es unter einem Winkel von 45° auf die Probenfläche trifft. Das senkrecht zur Probe gestreute Licht trifft auf den Detektor. Im UV/vis-Bereich wird ein Photomultiplier und im IR-Bereich ein PbS-Halbleiter als Detektor eingesetzt. Der schematische Aufbau einer Ulbrichtkugel als Bestandteil eines Remissionsspektrometers ist in Abbildung 4.3 gezeigt.

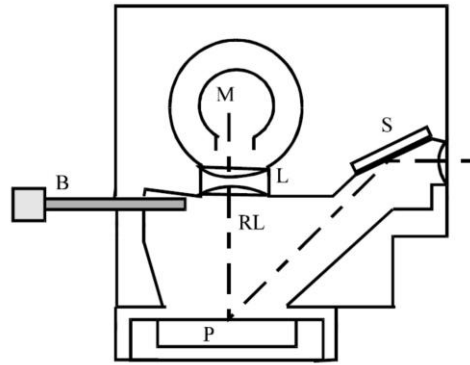


Abbildung 4.3 Schematischer Aufbau einer Ulbrichtkugel [71]. S = Spiegel, L = Linsensystem, M = Detektor, B = Blendenschieber, RL = gestreutes Licht, P = Probe.

Für die zur Messung notwendige Verdünnung wurde die Probe mit BaSO₄ (Reinheit p.A., Firma Merck) verrieben. Als Weißstandard wurde BaSO₄-Pulver verwendet. Mit Hilfe der KUBELKA-MUNK-Funktion [72] wird der Remissionsgrad nach Gleichung 4.5 berechnet. Dieser wird zur graphischen Darstellung gegen die Wellenlänge bzw. Wellenzahl aufgetragen.

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad \text{mit} \quad R_{\infty} = \frac{R_{Pr}}{R_{St}} \quad \text{(Gleichung 4.5)}$$

$F(R_{\infty})$ Reflexionsgrad

R_{Pr} Reflexion der Probe

R_{St} Reflexion des Standards

5 Ausgangsverbindungen

5.1 Kommerziell erhältliche Ausgangsverbindungen

Für die Durchführung der Versuche wurden die in Tabelle 5.1 aufgeführten, kommerziell erhältlichen bzw. im Bestand der Arbeitsgruppe vorhandenen Substanzen verwendet.

Tabelle 5.1 Kommerzielle Ausgangsverbindungen.

Substanz	Hersteller	Reinheit
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Merck, Darmstadt	> 99 %
$(\text{NH}_4)\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich, Steinheim	99,99 %
Aceton	Hoesch, Düren	99 %
Acetonitril	BDH Prolabo, Darmstadt	99,9 %
AgNO_3	Grüssing, Filsum	99,5 %
Argon	Air Products, Hattingen	99,996 %
Brom	Riedel de Haen, Seelze	99 %
Chrom (Pulver)	Carl Roth, Karlsruhe	99 %
Carbodihydrazid	TCI, Eschborn	> 98 %
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	Acros Organics, Geel	99 %
CrPO_4	S. Titlbach [73]	guinierrein
Diethylenglycol (DEG)	Sigma-Aldrich, Steinheim	99 %
Essigsäure	BDH Prolabo, Darmstadt	100 %,
Ethanol	Hoesch, Düren	99 %, technisch
Flusssäure	Merck, Darmstadt	38 – 40 %, reinst
Glycin	AppliChem, Darmstadt	98 %
Harnstoff	Carl Roth, Karlsruhe	99 %
Iod	Grüssing, Filsum	99,5 %
Kieselglas	GVB, Aachen	-
LiCH_3COO	Acros Organics, Geel	99 %
LiNO_3	Alfa Aesar, Karlsruhe	99,99 %
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Merck, Darmstadt	99 %
NaCH_3COO	Grüssing, Filsum	99 %
NaI	AppliChem, Darmstadt	99 %
NaOH	Sigma-Aldrich, Steinheim	98 %
NH_4Cl	Merck, Darmstadt	p.a.
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Riedel-de-Haën, Seelze	99 %

Fortsetzung Tabelle 5.1

NO_2BF_4	Alfa Aesar, Karlsruhe	96 %
Orthophosphorsäure	BDH Prolabo, Darmstadt	85 %, reinst
OsO_4	Acros Organics, Geel	99,9+ %
P_4O_{10}	Riedel de Haën, Seelze	98,5 %
Phosphor (rot)	Knapsack	Electronic Grade, 6 N
Polyethylenglycol 400 (PEG 400)	Alfa Aesar, Karlsruhe	-
Salpetersäure (65%)	Merck, Darmstadt	p.a.
Salzsäure (36 %)	BDH Prolabo, Darmstadt	p.a.
Sauerstoff	Air Products, Hattingen	99,9 %
SiO_2 (hochdispers)	Merck, Darmstadt	reinst
$\text{Ta}(\text{OCH}_3)_5$	abcr, Karlsruhe	99,99 %
Ta_2O_5	GfE, Nürnberg	99,9 %
$\text{TaC}_{13}\text{H}_{27}\text{O}_6^{\text{a)}}$	Alfa Aesar, Karlsruhe	99,99 %
Tetraethylenglycol (TTEG)	Merck Schuchardt, Hohenbrunn	97 %
Wasserstoff	Air Products, Hattingen	99,9 %
Zitronensäure Monohydrat	Merck, Darmstadt	p.a.

^{a)} Tantal(V)-tetraethoxy-acetylacetonat

5.2 Synthese von Edukten

5.2.1 Chrom(II)-acetat

Für die Synthese von nanoskaligen Lithium-chrom(III)-phosphaten (vgl. Abschnitt 6.4) wurde unter anderem Chrom(II)-acetat als Edukt verwendet.

Dieses wurde nach dem von BRAUER [76] beschriebenen Syntheseweg dargestellt. Es wurden 3 mL entmineralisiertes Wasser mit 0,4 mL 37%iger Salzsäure in einem 100 mL Dreihalskolben vorgelegt und die Reaktionsapparatur für 30 min mit Argon gespült. Unter Argonatmosphäre wurden anschließend 0,1 g (1,9 mmol) Chrom unter Rühren hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde unter konstantem Rühren für ca. 3 Stunden auf 75 °C erwärmt, bis sich alles Chrom gelöst hatte (Gleichung 5.1). Danach wurden der klaren himmelblauen Lösung langsam ein Überschuss von Natriumacetat (422 mg, 5,1 mmol), gelöst in 2 mL entmineralisiertem Wasser, mit einer Pipette zugetropft, wobei ein dunkelroter Niederschlag ausfiel (Gleichung 5.2). Dieser wurde über eine Glasfritte abfiltriert. Der erhaltene Feststoff wurde mittels *IP*-Guinier-Aufnahme auf Reinheit geprüft (Abbildung 5.1).

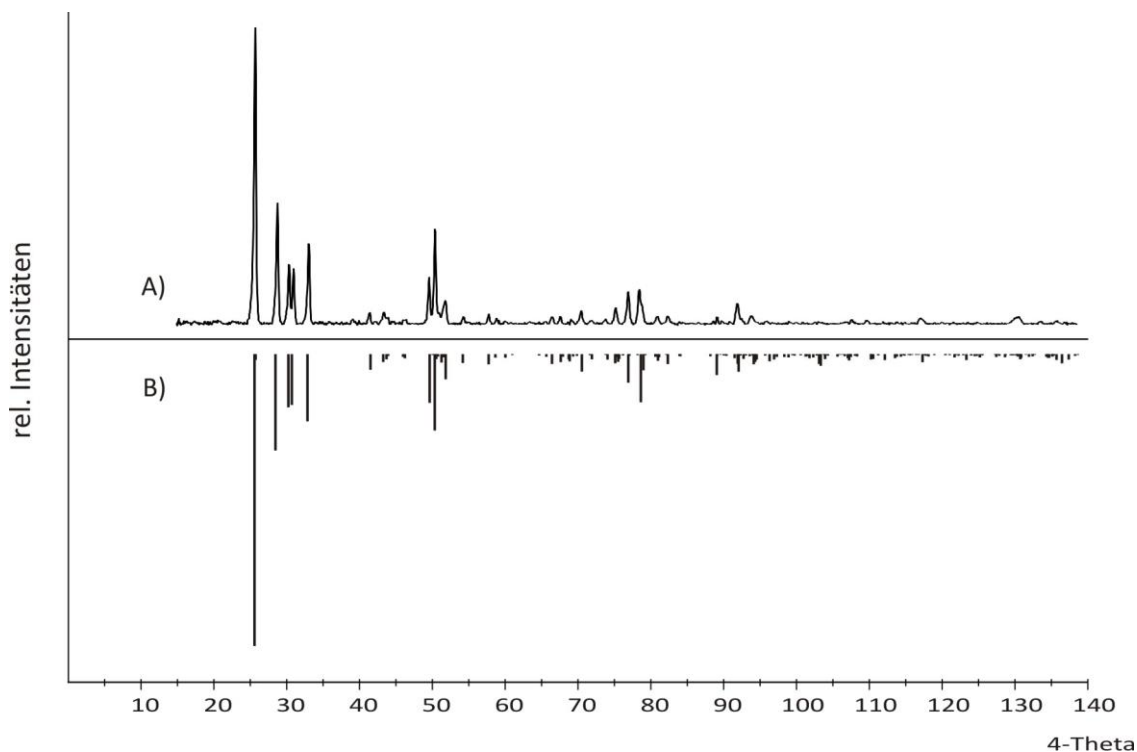
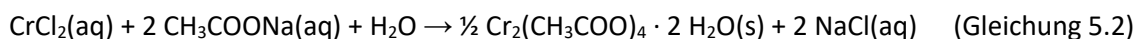


Abbildung 5.1 *IP*-Guinier-Aufnahme von Cr₂(CH₃COO)₄ · 2 H₂O (A) und Simulation nach [74, 75] (B).

5.2.2 Silber(I)-oxid

Silber(I)-oxid für die Synthese von Silber-chrom(III)-phosphaten (vgl. Abschnitt 9) wurde analog zu der bei BRAUER beschriebenen Methode [76] hergestellt. 3,40 g (0,02 mol) AgNO_3 wurden in 100 mL entmineralisiertem Wasser gelöst und unter ständigem Rühren zu einer Lösung von 0,80 g (0,02 mol) NaOH in 100 mL entmineralisiertem Wasser gegeben. Dabei fiel ein dunkelbrauner Niederschlag aus, der abfiltriert und bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet wurde. Das Produkt ist nach Ausweis der *IP*-Guinier-Aufnahme phasenrein (Abbildung 5.2).

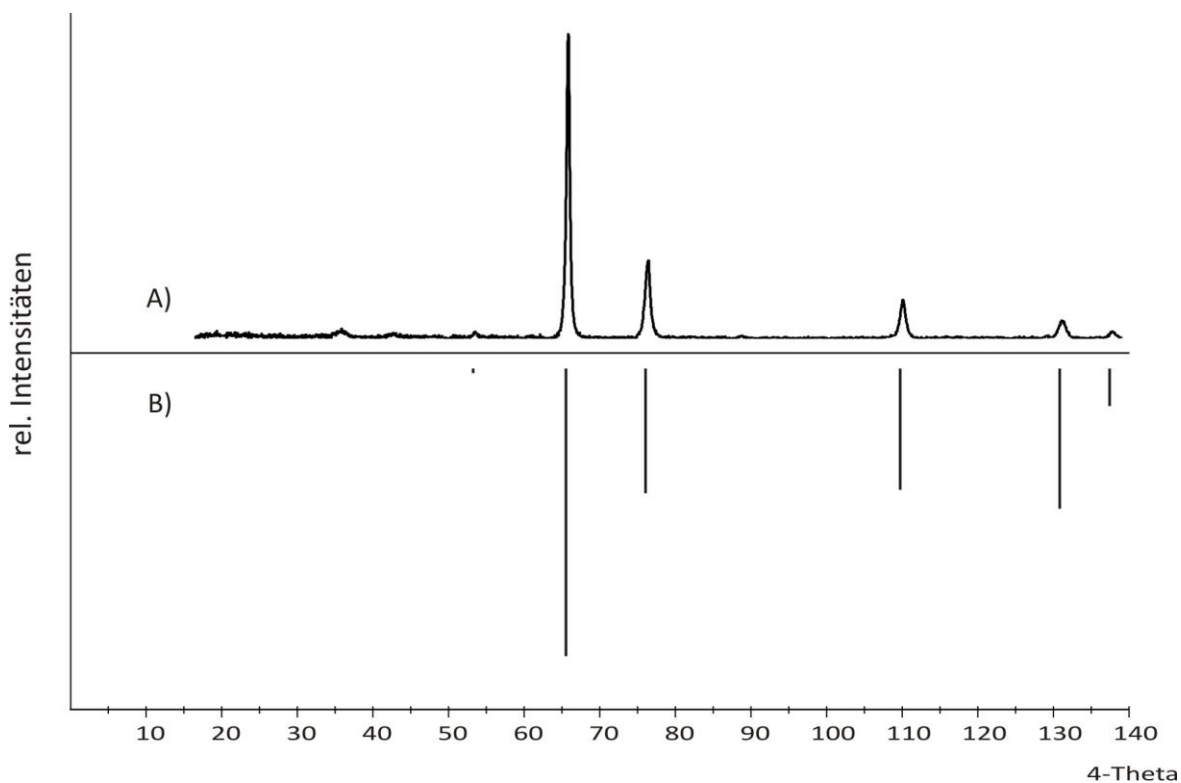
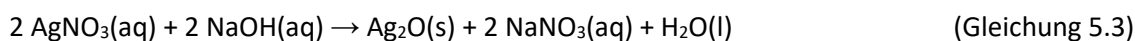


Abbildung 5.2 *IP*-Guinier-Aufnahme von Ag_2O (A) und Simulation nach [77] (B).

5.2.3 Silber(I)-orthophosphat

Zur Darstellung von Ag_3PO_4 für die Synthese von Silber-chrom(III)-phosphaten (vgl. Abschnitt 9) wurden 1,280 g (7,2 mmol) AgNO_3 in 20 mL entmineralisiertem Wasser gelöst, mit 5 mL 65 %iger Salpetersäure versetzt und im Anschluss 2,4 mL (2,4 mmol) 1 M Phosphorsäure

hinzugefügt. Die Lösung wurde bei ca. 150 °C auf der Heizplatte zur Trockne eingengt. Der erhaltene Rückstand wurde fein verrieben und bei 300 °C für einen Tag getempert, um flüchtige Nebenprodukte zu entfernen. Anschließend wurde das Pulver für sieben Tage bei 600 °C kalziniert. Es wurde gelbes, guinierreines Ag_3PO_4 erhalten.

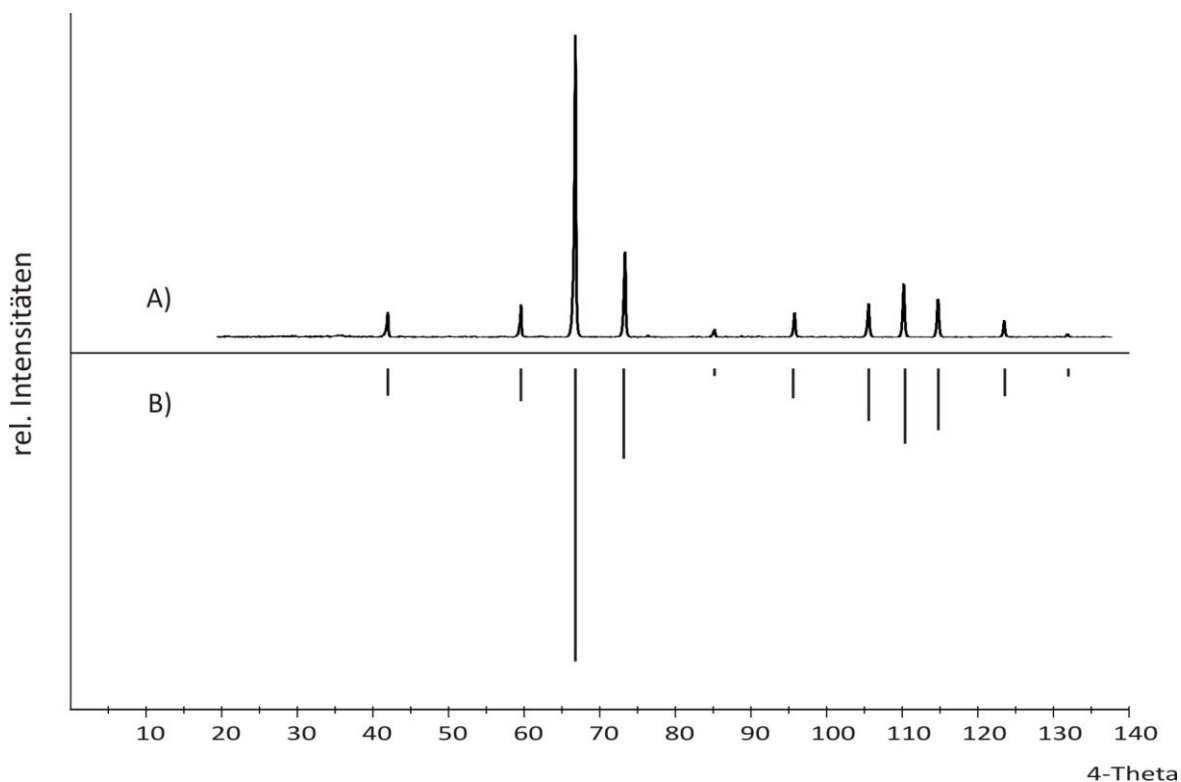
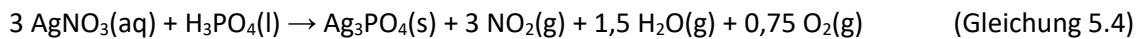


Abbildung 5.3 *IP*-Guinier-Aufnahme von Ag_3PO_4 (A) und Simulation nach [78] (B).

6 Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ mittels der Polyolmethode

6.1 Einführung

Bei elektrochemischen Testungen erwies sich monoklines $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, ein weiterer Vertreter des LISICON-Strukturtyps (**L**ithium **S**uper **I**onic **C**onductor), als potentieller Kandidat für ein neues Hochenergiekathodenmaterial, da es zwei Lademaxima und ein Entlademaximum im Bereich zwischen 4,7 V und 4,9 V gegenüber Li^+/Li aufweist [80]. Zudem kann davon ausgegangen werden, dass das Material über eine hohe Lithiumionenleitfähigkeit verfügt, die vergleichbar mit der des isotypen $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ sein sollte ($\sigma = 2 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$ [79]) [80]. Ein Nachteil der Phosphate mit LISICON-Struktur ist allerdings ihre geringe elektronische Leitfähigkeit. Eine Verbesserung der elektronischen Leitfähigkeit wird in der Regel durch Herstellung eines Kompositmaterials aus Aktivmaterial und Leitruß, welche innig miteinander vermischt werden, erreicht. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Partikelgröße des Aktivmaterials zu verringern, um die Wege für den Elektronentransport zu verkürzen.

Aus diesem Grund war es Ziel dieser Arbeit, Lithium-chrom(III)-phosphate, im Besonderen $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, mit Kristallitgrößen im Nanometerbereich zu synthetisieren. Neben der Erhöhung der elektronischen Leitfähigkeit sollten durch Minimierung der Partikelgröße zusätzlich Ermüdungserscheinungen des Kathodenmaterials während der Lithium-Interkalation bzw. -Deinterkalation vermieden werden. Diese Ermüdungserscheinungen äußern sich dadurch, dass Partikel von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, die über eine Festkörpersyntheseroute hergestellt wurden, nach dem Ladeprozess parallele Risse im Abstand von ca. 200 nm aufwiesen [80]. Dieses Phänomen wird auch bei anderen Kathodenmaterialien, wie zum Beispiel LiFePO_4 [81], beobachtet. Die Entstehung von Rissen ist abhängig von der Partikelgröße des Materials. Gefunden wurden Risse nach dem Lade- bzw. Entladeprozess in Teilchen mit Kristallitgrößen zwischen 300 und 600 nm [81], jedoch nicht bei Teilchen kleiner als 30 nm [82]. Somit sollte eine Minimierung der Kristallitgröße von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Partikeln zu einer Reduzierung der Mikrostrukturausbildung und daraus folgend zu einer Verringerung der „Amorphisierung“ führen.

6.2 Die Kristallstruktur von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$

$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Verfeinerung der Struktur aus Einkristalldaten gelang E. Mosymow im Rahmen ihrer Dissertation [28]. Zeitgleich wurde eine Strukturverfeinerung von Sun et al. veröffentlicht [83]. Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten mit zwei kristallographisch unabhängigen Lagen für Chrom und drei für Phosphor. Die Struktur besteht aus einem dreidimensionalen Netzwerk, in dem $[\text{CrO}_6]$ -Oktaeder über alle sechs Ecken mit $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern verknüpft sind. Innerhalb des ${}^3_{\infty}[\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}$ -Netzwerks (Abbildung 6.1) befinden sich Lithium-Ionen in Hohlräumen, die sich zick-zack-förmig entlang der kristallographischen a -Achse durch die Kristallstruktur ziehen. Alle sechs Lithiumlagen sind unvollständig besetzt, sodass insgesamt Ladungsneutralität gegeben ist.

Durch die strukturellen Gegebenheiten sollten die Lithium-Ionen in den Kanälen eine hohe Beweglichkeit besitzen, was eine wichtige Voraussetzung für hohe Lade- und Entladeströme ist. Weiterhin sorgt das dreidimensionale Gitter für eine Stabilisierung der Struktur beim Deinterkalieren des Lithiums, da alle Sauerstoffatome der $[\text{PO}_4]$ -Einheiten an Chromatome koordiniert sind und somit die Entstehung terminaler Sauerstoffatome beim Entfernen von Lithium vermieden wird.

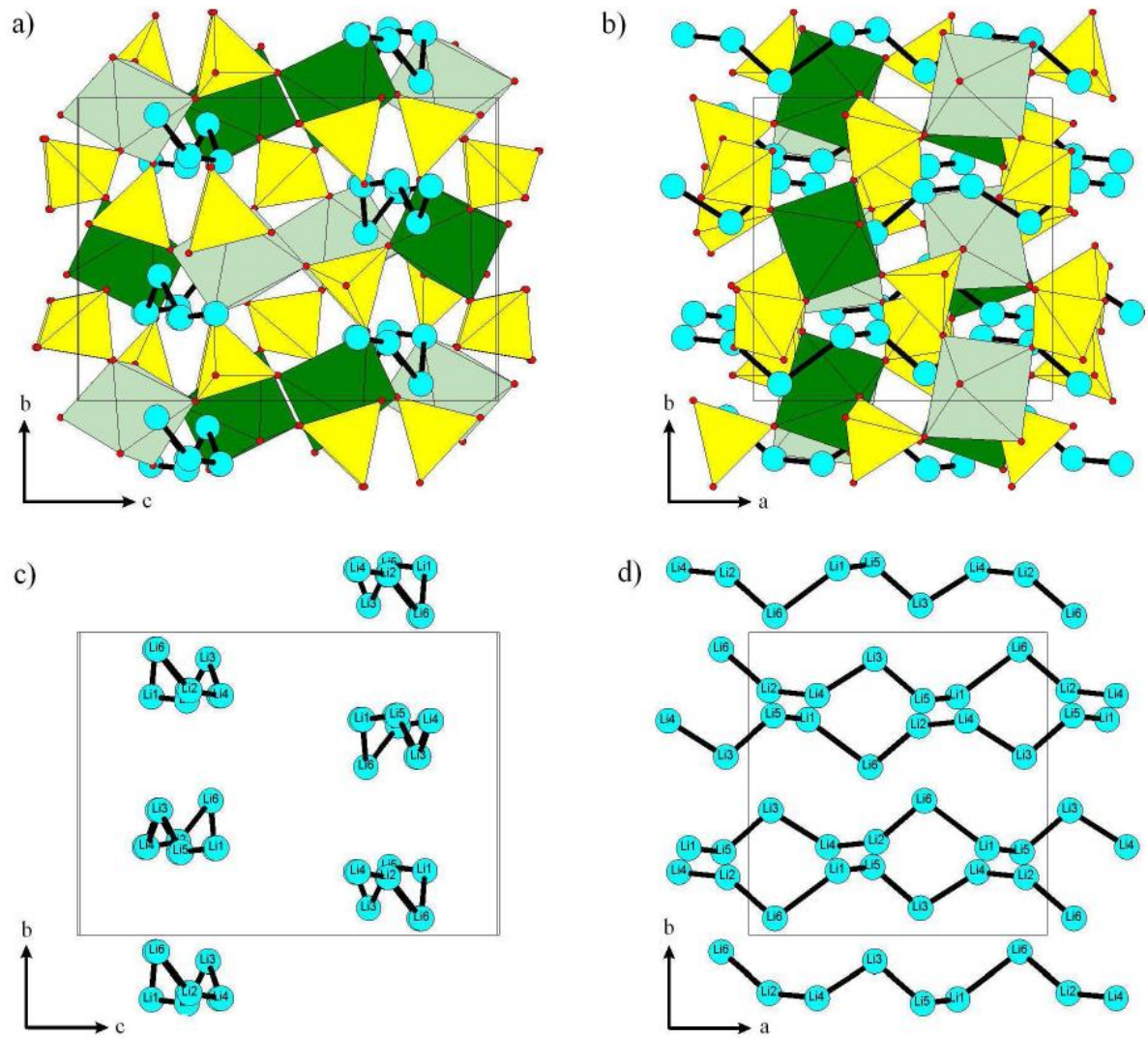


Abbildung 6.1 Projektionen der Struktur von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ entlang der kristallographischen a -Achse (a) und c -Achse (b) und Anordnung der Lithium-Ionen mit den kürzesten Abständen $d(\text{Li-Li})$ (c, d) [entnommen aus 28].

6.3 Untersuchungen zur Darstellung von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ausgehend von Chrom(III)-Verbindungen

Die Durchführung der Experimente erfolgte nach der in Abschnitt 2.2 beschriebenen Polyolmethode. Zunächst wurden 40 mL Diethylenglycol bzw. Tetraethylenglycol in einem 100 mL-Dreihalskolben vorgelegt und die entsprechende Menge an Chrom(III)-acetylacetonat ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) bzw. Chrom(III)-nitrat ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 140 °C unter Rückfluss erhitzt bis eine klare dunkelviolette Lösung entstand. Anschließend erfolgte die Zugabe einer heißen Lösung von LiCH_3COO (in 2 mL Ethylenglycol) und einer heißen Lösung des phosphorhaltigen Edukts, wodurch sich ein grüner Niederschlag bildete. Die Suspension wurde für mehrere Stunden bei 180 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und der Niederschlag abzentrifugiert, wobei eine farblose Mutterlauge zurück blieb. Der Niederschlag wurde zweimal in Ethanol und einmal in Aceton resuspendiert und jeweils erneut zentrifugiert, um Lösungsmittelreste vollständig zu entfernen. Der gewaschene Niederschlag wurde bei 100 °C für mehrere Stunden im Trockenschrank getrocknet. Die Produkte waren nach Ausweis der *IP*-Guinier-Aufnahmen röntgenamorph. Die Experimente sowie deren Ergebnisse sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Tabelle 6.1 Experimente zur Darstellung von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ausgehend von Chrom(III)-Verbindungen. Alle Experimente erfolgten bei 180 °C unter Rückfluss. t: Dauer, LM: Lösungsmittel, DEG: Diethylenglycol, TEG: Tetraethylenglycol.

Nr.	Edukte	Einwaage		t	LM	Produkt nach Tempern mit Mengenverhältnissen ^{a)}	
		(mg)	(mmol)			(<i>IP</i> -Guinier-Aufnahme) ^{b)}	(%) ^{c)}
Li1	$\text{Cr}(\text{acac})_3$	349,5	1,0	24	DEG	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	57
	LiCH_3COO	99,0	1,5			LiCrP_2O_7	43
	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4^{\text{c)}$	173,2	1,5				
Li2	$\text{Cr}(\text{acac})_3$	349,3	1,0	24	DEG	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	47
	LiCH_3COO	99,0	1,5			LiCrP_2O_7	53
	H_3PO_4 (1M)	1,5 mL	1,5				
Li3	$\text{Cr}(\text{acac})_3$	349,6	1,0	24	DEG	LiCrP_2O_7	100
	LiCH_3COO	99,0	1,5				
	H_3PO_4 (85%)	0,1 mL	1,5				

Fortsetzung Tabelle 6.1

Li4	$\text{Cr}(\text{acac})_3$	349,5	1,0	24	DEG	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	54
	LiCH_3COO	198,0	3,0			Li_3PO_4	28
	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4^{\text{d)}$	172,5	1,5			Cr_2O_3	18
Li5	$\text{Cr}(\text{acac})_3$	349,3	1,0	24	DEG	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	71
	LiCH_3COO	198,0	3,0			HT- $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	18
	H_3PO_4 (1M)	1,5 mL	1,5			Li_3PO_4	11
Li6	$\text{Cr}(\text{acac})_3$	349,9	1,0	24	DEG	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	45
	LiCH_3COO	199,0	3,0			LiCrP_2O_7	22
	H_3PO_4 (85%)	0,1 mL	1,5			$\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$	33
Li7	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	400,0	1,0	2	DEG	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	56
	LiCH_3COO	99,4	1,5			LiCrP_2O_7	30
	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4^{\text{c)}$	176,0	1,5			Cr_2O_3	14
Li8	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	400,5	1,0	2	DEG	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	44
	LiCH_3COO	99,6	1,5			LiCrP_2O_7	38
	H_3PO_4 (1 M)	1,5 mL	1,5			Cr_2O_3	18
Li9	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	400,4	1,0	24	DEG	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	35
	LiCH_3COO	99,5	1,5			LiCrP_2O_7	39
	H_3PO_4 (1 M)	1,5 mL	1,5			Cr_2O_3	26
Li10	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	400,1	1,0	24	DEG	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	80
	LiCH_3COO	264,0	4,0			LiCrP_2O_7	20
	H_3PO_4 (1 M)	1,5 mL	1,5				
Li11	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	400,1	1,0	24	DEG	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	86
	LiCH_3COO	198,0	3,0			LiCrP_2O_7	14
	H_3PO_4 (85%)	0,09mL	1,5				
Li12	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	400,4	1,0	24	TEG ^{e)}	HT- $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	100
	LiCH_3COO	99,1	1,5				
	H_3PO_4 (1 M)	1,5 mL	1,5				

^{a)} Die Quantifizierung erfolgte mit dem Programm Match! 2 [47].

^{b)} nach isothermem Tempern bei 800 °C für 2 Tage

^{c)} Massenprozent

^{d)} gelöst in 2 mL demineralisiertem Wasser

^{e)} Reaktionstemperatur 200 °C

Die röntgenamorphen Produkte wurden rasterelektronenmikroskopischen Messungen unterzogen. Zusätzlich wurden die fein verriebenen Pulver in offenen Kieselglas-Halbampullen bei 800 °C an Luft für zwei Tage getempert, um die Zusammensetzung der jeweiligen Produkte zu ermitteln. Von den getemperten Proben wurden ebenfalls *IP*-Guinier-Aufnahmen angefertigt.

Anhand der Pulveraufnahmen der getemperten Proben ist zu erkennen, dass in allen Experimenten, bis auf Experiment Li3, die Zielverbindung $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ jeweils als Hauptphase erhalten wurde. Bei stöchiometrischen Einwaagen der Edukte wurde außerdem wiederholt LiCrP_2O_7 [84] als Nebenprodukt, teilweise auch Cr_2O_3 [85], beobachtet. Dabei trat LiCrP_2O_7 unabhängig von der eingesetzten Chrom- bzw. Phosphorquelle als Nebenphase auf. Es entstehen vergleichbare Produktzusammensetzungen, ungeachtet dessen, ob $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ oder einmolare Phosphorsäure bei der Reaktion eingesetzt werden. Auch der Wechsel der Chromquelle von Chrom(III)-acetylacetonat zu Chrom(III)-nitrat (Li7 bis Li9) führte nicht zu einphasigen Produkten. Ebenso konnte durch Variation der Reaktionsdauer keine Änderung der Produktzusammensetzung erreicht werden, lediglich die Mengenverhältnisse der erhaltenen Reaktionsprodukte unterscheiden sich etwas voneinander.

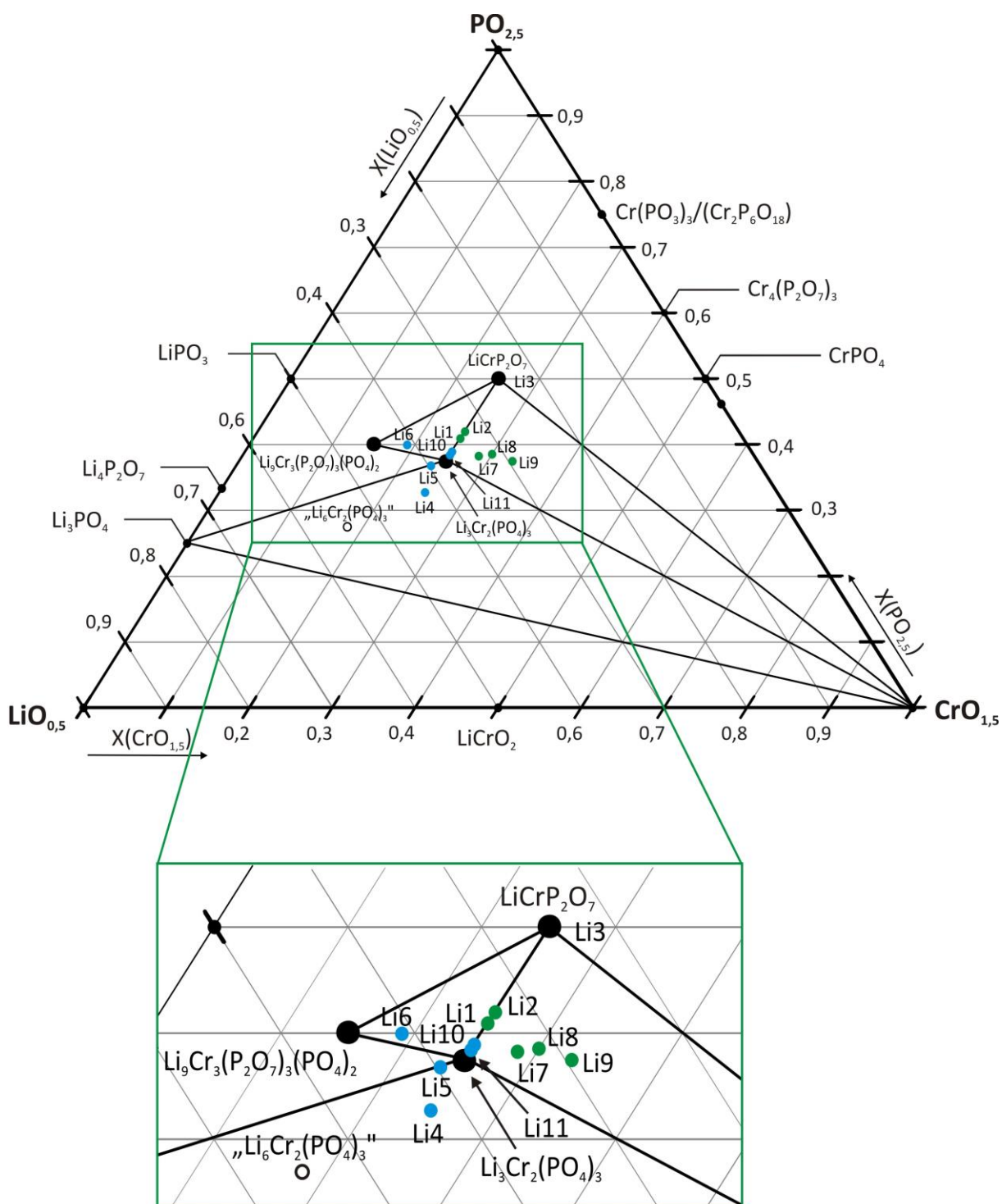


Abbildung 6.2 Polyolsynthese von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. Darstellung der Produktverhältnisse der bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ getemperten Proben im Phasendreieck $\text{LiO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$ [28]. Grüne Punkte: Ergebnisse der Experimente mit stöchiometrischer Einwaage; offener Kreis: Einwaage der Experimente (vgl. Tabelle 6.1) mit Lithium-Überschuss; blaue Punkte: Ergebnisse der Experimente mit Lithium-Überschuss; Koexistenzlinien sind in schwarz eingezeichnet.

In Abbildung 6.2 sind die aus den *IP*-Guinier-Aufnahmen bestimmten Produktzusammensetzungen graphisch im Phasendreieck des Systems $\text{LiO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$ dargestellt. Dabei sollte beachtet werden, dass das Phasendreieck streng genommen nur für geschlossene Systeme gilt, was bei einer Fällungssynthese nicht gegeben ist. Die grünen Punkte verdeutlichen die Ergebnisse der Experimente mit stöchiometrischen Einwaagen der Edukte. Es scheint, als würde während der Reaktion ein Teil der eingesetzten Lithiummenge in der Lösung verbleiben und nicht umgesetzt werden, eventuell aufgrund starker Komplexbildung der Lithium-Ionen durch das Lösungsmittel. Dies führt dazu, dass sich die Produktzusammensetzung in Richtung erhöhter Chrom- bzw. Phosphorgehalte verschiebt. Aus diesem Grund wurden Experimente durchgeführt, in denen Lithiumacetat im Überschuss eingesetzt wurde. Der Einwaagepunkt der Experimente mit zweifachem Lithiumüberschuss ist in Abbildung 6.2 als offener Kreis gekennzeichnet. Wie aus der Abbildung 6.2 und Tabelle 6.1 hervorgehen, liegen die Produktzusammensetzungen der Experimente Li4, Li5 und Li11 nicht auf dem Einwaagepunkt, sondern sind wie in den Experimenten mit stöchiometrischen Einwaagen hin zu geringeren Lithiumgehalten verschoben, d.h. in diesem Fall in Richtung der gewünschten Zielverbindung $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. Jedoch wurde auch in diesen Experimenten $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ nicht einphasig erhalten, als Nebenphasen wurden Li_3PO_4 [86] und Cr_2O_3 bzw. LiCrP_2O_7 und $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ [87] beobachtet. Die Experimente lassen keine Systematik in der Produktbildung erkennen; es entsteht keines der erhaltenen Produkte bevorzugt, was durch vergleichbare Löslichkeitsprodukte der Lithium-chrom(III)-phosphate und deren Randphasen bedingt sein könnte. Erwähnenswert ist, dass die hier gezeigten Ergebnisse mit den von MOSYMOV gefundenen Gleichgewichtsbeziehungen im quasiternären System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$ [28] übereinstimmen. LiCrP_2O_7 , Cr_2O_3 und $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ koexistieren ebenso miteinander wie $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, Li_3PO_4 und Cr_2O_3 bzw. $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, LiCrP_2O_7 und $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$.

In Experiment Li12 wurde anstelle von Diethylenglycol Tetraethylenglycol als Lösungsmittel verwendet, um den Einfluss des eingesetzten Lösungsmittels auf die resultierende Produktzusammensetzung bzw. die Morphologie der Kristallite des Produktes zu untersuchen. Die Verwendung von Tetraethylenglycol führte nicht zur monoklinen Modifikation von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, sondern zur rhomboedrischen, die auf dem NASICON-Strukturtyp basiert [88]. Bei dieser Modifikation handelt es sich um die Hochtemperaturform von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, die durch Phasenumwandlung der monoklinen Modifikation oberhalb von

1420 °C entsteht [88] oder mittels Ionenaustauschreaktion der analogen Natriumverbindung [89] aus einer Schmelze von Lithiumnitrat hergestellt werden kann. Interessant ist, dass die Verbindung mittels Polyolsynthese aus dem röntgenamorphen Produkt durch Nachtempern schon bei deutlich niedrigeren Temperaturen (800 °C) entsteht (vgl. dazu auch Abschnitt 6.5).

Um Informationen über die Größe und Gestalt der entstandenen Partikel zu erhalten, wurden von den ungetemperten Proben aus der Polyolsynthese rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt. Aufnahmen der Produkte aus ausgewählten Experimenten in Diethylenglycol werden in Abbildung 6.3 gezeigt; in Abbildung 6.4 werden REM-Aufnahmen von Experiment Li12 in Tetraethylenglycol wiedergegeben.

Wie auf den REM-Aufnahmen zu erkennen ist, wurden nanoskalige Partikel in keinem der durchgeführten Experimente erhalten. Bei den Synthesen entstanden Partikel von bis zu 100 μm mit inhomogener Größenverteilung. Allerdings treten auch deutlich kleinere Partikel mit Größen unterhalb von 5 μm auf. Aus Abbildung 6.3 wird deutlich, dass weder die Variation der Phosphorquelle noch der Reaktionsdauer einen signifikanten Unterschied in der Größe bzw. Form der entstehenden Teilchen hervorrufen. Ein Vergleich der Abbildung 6.3d und Abbildung 6.3f zeigt, dass sich sowohl bei einer Reaktionsdauer von zwei Stunden als auch bei einer Reaktionsdauer von 24 Stunden Teilchen größer 50 μm sowie Teilchen kleiner 2 μm bilden. Dies deutet darauf hin, dass während der Reaktion die Keimbildung über einen längeren Zeitraum stattfindet und somit Partikel von deutlich unterschiedlicher Größe entstehen können. Zudem ist es möglich, dass die Chelatisierung der Partikel durch das glycolische Lösungsmittel nicht ausreichend ist und somit das Partikelwachstum nicht erfolgreich eingeschränkt wird.

Bei der Reaktion in Tetraethylenglycol entstanden Partikel von bis zu 50 μm , wie Abbildung 6.4 zu entnehmen ist. Der Großteil der Teilchen besitzt jedoch eine Größe von weniger als 10 μm (Abbildung 6.4b). Im Vergleich zu den Experimenten in Diethylenglycol ist die Größenverteilung der entstandenen Partikel etwas homogener, was darauf hindeutet, dass die Komplexbildung der Teilchen durch Tetraethylenglycol besser gelingt als durch Diethylenglycol. Allerdings könnte die homogenere Größenverteilung auch auf die Einphasigkeit des Produktes zurückzuführen sein, die bei keinem der Experimente in Diethylenglycol gegeben war.

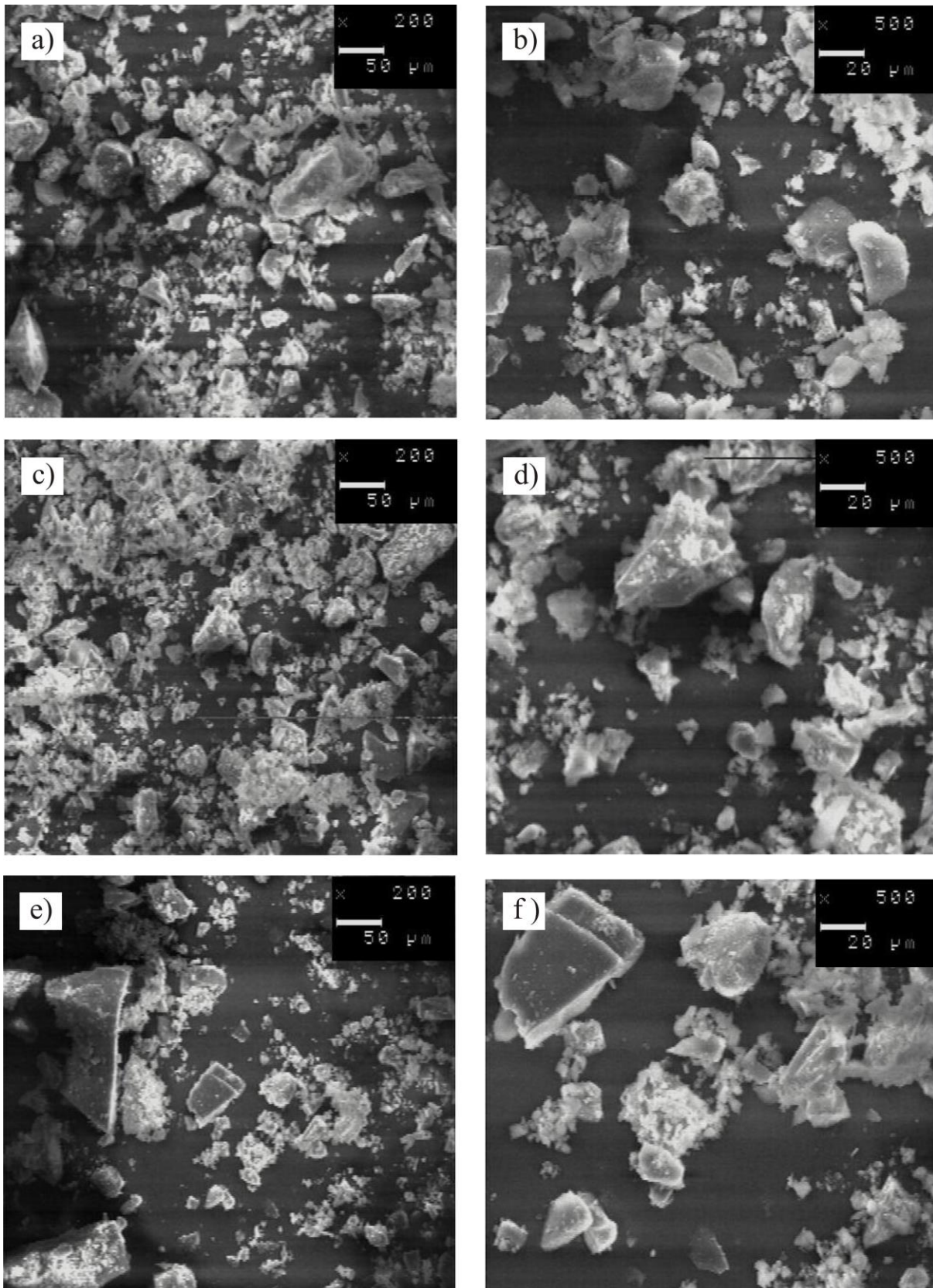


Abbildung 6.3 Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen der ungetemperten Produkte aus den Experimenten Li7 (a, b), Li8 (c, d) und Li9 (e, f) in jeweils zwei verschiedenen Vergrößerungen.

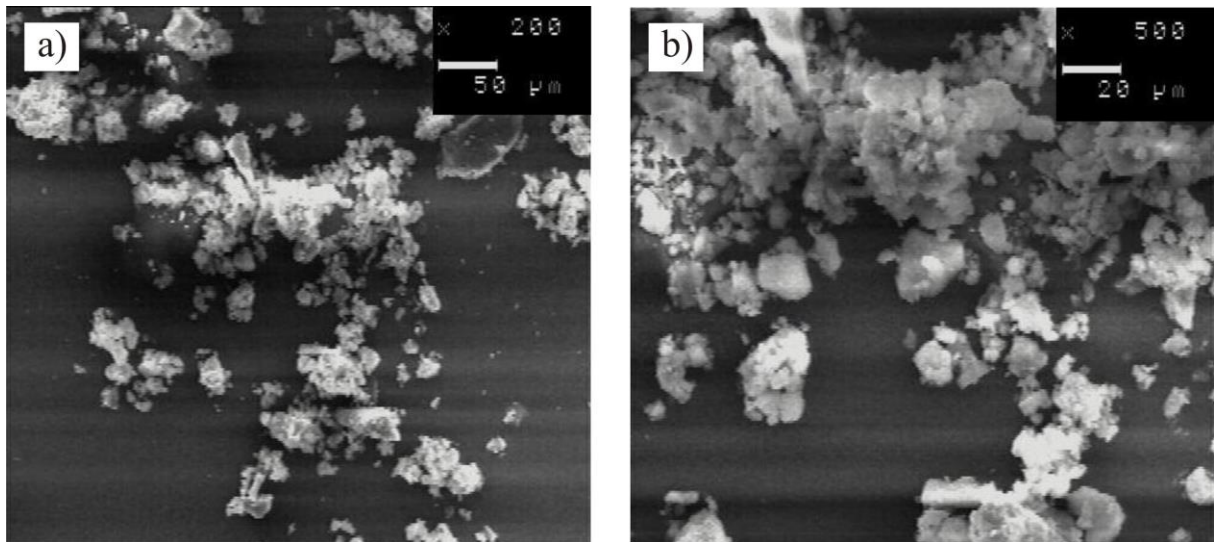


Abbildung 6.4 Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen des ungetemperten Produkts aus Experiment Li12 in zwei verschiedenen Vergrößerungen (a, b).

6.4 Untersuchungen zur Darstellung von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ausgehend von Chrom(II)-acetat

Bei der Verwendung von Chrom(III)-Verbindungen zur Darstellung von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ wurden in allen Experimenten Produkte mit inhomogener Partikelgrößenverteilung und Partikelgrößen von 50 μm und mehr beobachtet, was darauf schließen lässt, dass das Partikelwachstum ungleichmäßig über einen längeren Zeitraum stattfand und zudem die Chelatisierung der Partikel nicht ausreichend war. Das Partikelwachstum könnte dadurch beeinflusst werden, dass Chrom(III)-Verbindungen in der Regel eine geringe Auflösekinetik besitzen und leicht aus Lösung ausfallen. So ist beispielsweise CrCl_3 in reiner Form erst in Gegenwart eines Reduktionsmittels (z. B. Spuren eines Chrom(II)-Salzes) in Wasser löslich [90]. Chrom(II)-Verbindungen weisen im Vergleich dazu eine höhere Löslichkeit auf. Das Löslichkeitsprodukt von $\text{Cr}(\text{OH})_2$ beträgt $K_L = 2,0 \cdot 10^{-16} \text{ mol}^3/\text{L}^3$, das von $\text{Cr}(\text{OH})_3$ $K_L = 6,3 \cdot 10^{-31} \text{ mol}^4/\text{L}^4$.

Um eine gleichmäßigere Fällung und die Entstehung eines einphasigen Produkts zu erreichen, wurde bei den Synthesen des LISICONS Chrom(II)-acetat anstelle von Chrom(III)-Verbindungen nach der in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen Methode eingesetzt. Das entstandene dunkelrote Chrom(II)-acetat wurde nicht abgesaugt, sondern direkt weiter mit LiCH_3COO und einer phosphathaltigen Verbindung zur Reaktion gebracht. Die dunkelrote Suspension wurde im Argonstrom zunächst mit 40 mL Diethylenglycol versetzt und bei

140 °C erhitzt, bis sich der gesamte Niederschlag gelöst hatte. Im Anschluss wurde eine heiße Lösung von LiCH_3COO in 2 mL Ethylenglycol und heiße Phosphorsäure (1M bzw. 85 %ig) oder eine heiße Lösung von $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ in 2 mL demineralisiertem Wasser hinzugegeben. Bei Zugabe der beiden Lösungen fiel ein blau-grüner Niederschlag aus. Die Suspension wurde für zwei bzw. 24 Stunden bei 180 °C unter Rückfluss erhitzt, wobei mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe ein Luftstrom durch das Reaktionsgemisch geleitet wurde, um die Oxidation des zweiwertigen Chroms zum dreiwertigen zu gewährleisten. Zum Abtrennen des entstandenen Feststoffes vom Lösungsmittel wurde die abgekühlte Suspension nach beendeter Reaktion zentrifugiert. Der Rückstand wurde zweimal in Ethanol und einmal in Aceton resuspendiert und erneut zentrifugiert, um anhaftende Lösemittelreste vollständig zu entfernen. Anschließend wurde der Rückstand bei 100 °C im Trockenschrank für mehrere Stunden getrocknet. Die so erhaltenen Reaktionsprodukte waren laut *IP*-Guinieraufnahmen röntgenamorph. Von den amorphen Proben wurden jeweils rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt. Zudem wurden die Pulver für 2 Tage bei 800 °C in offenen Kieselglasampullen getempert, was zu einer Farbänderung der Pulver von blau-grün zu grasgrün führte. Im Anschluss wurde die Zusammensetzung der Produkte mittels *IP*-Guinieraufnahme bestimmt.

6.4.1 Orientierende Experimente

Tabelle 6.2 Orientierende Experimente zur Darstellung von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ausgehend von in-situ dargestelltem Chrom(II)-acetat. Die Experimente erfolgten in Diethylenglycol bei 180 °C unter Rückfluss.

Nr.	Edukte	Einwaage		t (h)	Produkt nach Tempern mit Mengenverhältnissen ^{a)}	
		(mg)	(mmol)		(<i>IP</i> -Guinier-Aufnahme) ^{b)}	(%) ^{c)}
Li13	Cr	100,0	1,92	24	NaCrP_2O_7	-
	NaCH_3COO	421,8	5,1		Cr_2O_3	
	LiCH_3COO	188,9	2,9		$\alpha\text{-CrPO}_4$	
	H_3PO_4 (1M)	2,9 mL	2,9			
Li14	Cr	100,1	1,92	24	LiCrP_2O_7	41
	LiCH_3COO	357,6	5,4		$\alpha\text{-CrPO}_4$	20
	H_3PO_4 (1M)	2,9 mL	2,9		$\beta\text{-CrPO}_4$	39

^{a)} Die Quantifizierung erfolgte mit dem Programm Match! 2 [47].

^{b)} nach isothermem Tempern bei 800 °C für 2 Tage

^{c)} Massenprozent

Chrom(II)-acetat wurde für die Experimente zunächst nach der von BRAUER beschriebenen Methode mit Natriumacetat hergestellt (vgl. Abschnitt 5.2.1). In diesen Reaktionen entstanden jedoch Natrium-chrom(III)-phosphate und nicht wie gewünscht die Zielverbindung (Experiment Li13). Bei der Synthese des Chrom(II)-acetats wurde in nachfolgenden Experimenten Lithiumacetat anstelle von Natriumacetat verwendet, um die Bildung von natriumhaltigen Phosphaten zu vermeiden.

Vom ungetemperten Produkt aus Experiment Li14 wurde ein Remissionsspektrum aufgenommen, um zu überprüfen, ob die eingesetzte Chrom(II)-Vorläuferverbindung während der Reaktion vollständig zu Cr^{3+} oxidiert wurde. Abbildung 6.5 zeigt das Spektrum, das die typischen Banden [71] für eine Chrom(III)-Verbindung mit Maxima bei $\tilde{\nu} \approx 16000 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} \approx 22500 \text{ cm}^{-1}$ aufweist.

Im vorliegenden Spektrum werden keine Banden einer Chrom(II)-Verbindung beobachtet, was bedeutet, dass das eingesetzte Cr^{2+} schon während der Polyolsynthese und nicht erst im nachfolgenden Kalzinierungsprozess wie gewünscht vollständig zu Cr^{3+} oxidiert.

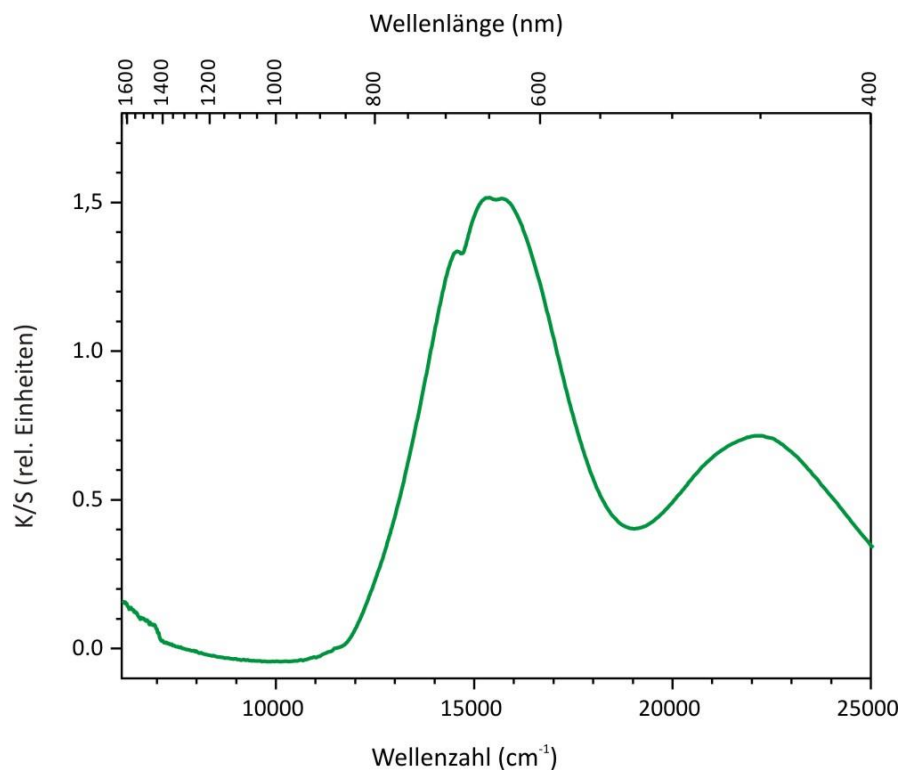


Abbildung 6.5 Pulverremissionsspektrum des ungetemperten, röntgenamorphen Produkts aus Experiment Li14 (Tabelle 6.2).

Abbildung 6.6 zeigt zwei repräsentative rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der ungetemperten Proben aus den Experimenten Li13 und Li14. Auf beiden Bildern sind kleine Partikel mit homogener Größenverteilung zu erkennen, die zu größeren Agglomeraten zusammengelagert sind. Die einzelnen Partikel besitzen Größen, die deutlich unterhalb von 1 μm liegen, im Bereich von 500 nm. Vergleicht man die beiden Aufnahmen der Abbildung 6.6 mit den Aufnahmen der Pulver aus den Experimenten mit Chrom(III)-Vorläuferverbindungen (Abbildung 6.3), so ist deutlich die gleichmäßigere Größenverteilung neben der geringeren Größe der Partikel zu erkennen. Die Homogenität der Größenverteilung lässt darauf schließen, dass die Keimbildung der Partikel während der Reaktion innerhalb eines geringen Zeitfensters ablief und im Anschluss ein gleichmäßiges Größenwachstum stattfand. Offensichtlich hat die höhere Löslichkeit der Chrom(II)-Verbindungen im Vergleich zu Chrom(III)-Verbindungen einen entscheidenden Einfluss auf die Keimbildung der Partikel und führt zu einer gleichmäßigen Fällung. Die Partikelgröße verringert sich dadurch drastisch von mehreren hundert auf deutlich weniger als einem Mikrometer.

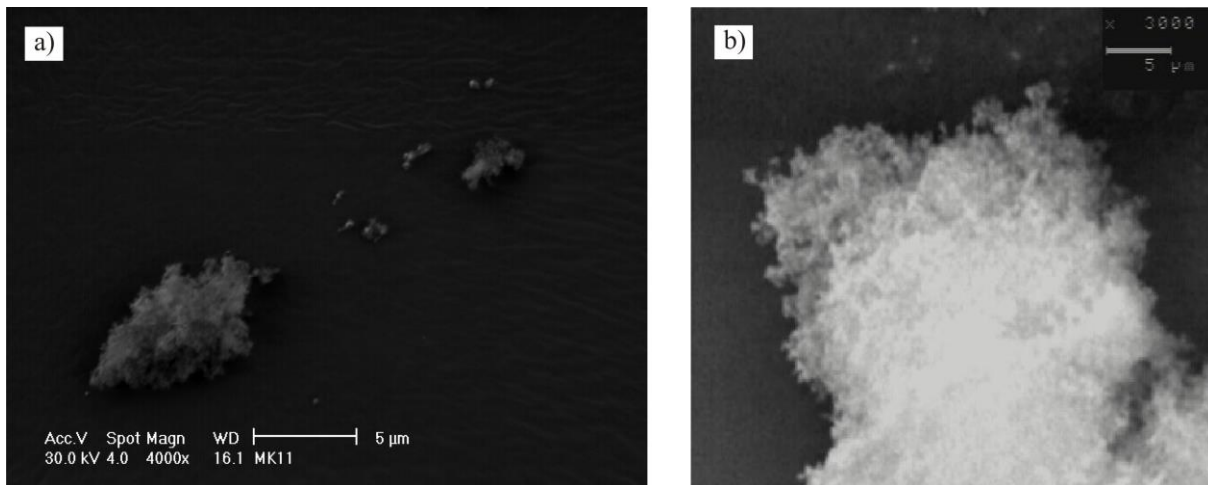


Abbildung 6.6 Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen der ungetemperten Produkte aus den Experimenten Li13 (a) und Li14 (b).

6.4.2 Synthesen mit Variation der Phosphorquelle und Reaktionszeit

Zunächst wurden Experimente durchgeführt, in denen die Phosphorquelle und die Reaktionszeit variiert wurden, um deren Einfluss auf die Reaktionsprodukte und deren Kristallinität zu untersuchen. Repräsentative Experimente und deren Ergebnisse sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst.

Tabelle 6.3 Experimente zur Darstellung von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ausgehend von in-situ dargestelltem Chrom(II)-acetat mit LiCH_3COO (514,0 mg, 7,8 mmol) und Variation der Phosphorquelle. Alle Experimente erfolgten in Diethylenglycol bei 180 °C unter Rückfluss.

Nr.	Phosphorquelle	Einwaage		t (h)	Produkt nach Tempern mit Mengenverhältnissen ^{a)} (<i>IP</i> -Guinier-Aufnahme) ^{b)}	(% ^{c)}
		(mg)	(mmol)			
Li15	H_3PO_4 (1M)	2,9 mL	2,9	2	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	57
					LiCrP_2O_7	36
					Cr_2O_3	7
Li16	H_3PO_4 (1M)	2,9 mL	2,9	24	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	89
					LiCrP_2O_7	11
Li17	H_3PO_4 (85%)	0,18 mL	2,9	2	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	87
					Cr_2O_3	13
Li18	H_3PO_4 (85 %)	0,18 mL	2,9	24	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	68
					Cr_2O_3	16
					LiCrP_2O_7	16
Li19	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	331,8	2,9	2	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	56
					Li_3PO_4	29
					Cr_2O_3	15
Li20	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	331,8	2,9	24	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	55
					Li_3PO_4	32
					Cr_2O_3	13
Li21	H_3PO_4 (85 %)	0,18 mL	2,9	2	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	79
					Cr_2O_3	13
					LiCrP_2O_7	8

^{a)} Die Quantifizierung erfolgte mit dem Programm Match! 2 [47].

^{b)} nach isothermem Tempern bei 800 °C für 2 Tage

^{c)} Massenprozent

Durch Verwendung eines Überschusses von LiCH_3COO wurde versucht, das Produktverhältnis in Richtung $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ zu verschieben. Wie Tabelle 6.3 zu entnehmen ist, entstand in den Experimenten die Zielverbindung $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ als Hauptkomponente, allerdings in keinem der Experimente phasenrein. Der prozentuale Anteil von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ lag in den Experimenten zwischen 55 und 90 %. Als Nebenphasen wurden neben LiCrP_2O_7 regelmäßig Cr_2O_3 und Li_3PO_4 beobachtet, analog zu den Produkten der in Abschnitt 6.3 beschriebenen Experimenten.

Ein direkter Einfluss der Reaktionsdauer sowie der Phosphorquelle auf die Produktzusammensetzung konnte nicht festgestellt werden. Zudem waren die Proben sowohl nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden als auch von 24 Stunden direkt nach der Trocknung in allen Fällen röntgenamorph. Die Kristallinität der Proben konnte demnach durch Erhöhung der Reaktionszeit nicht verbessert werden.

Vergleicht man die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 6.7) der ungetemperten Proben aus den Experimenten Li15, bei dem die Reaktionszeit zwei Stunden betrug, und Li16 mit einer Reaktionsdauer von 24 Stunden, so fällt auf, dass sich die Größen der einzelnen Partikel ähneln. Eine längere Reaktionszeit führte weder zu größeren Partikeln noch zu größeren Agglomeraten (vgl. Abbildung 6.7 c und d). In den einzelnen Bildern sind sowohl viele einzelne Partikel zu erkennen, die deutlich kleiner als $1\ \mu\text{m}$ sind und in homogener Verteilung vorliegen, als auch größere Agglomerate, die deutlich größer als $100\ \mu\text{m}$ sind und eine sehr feine Oberflächenstruktur aufweisen. Eine genaue Aussage über die Größe der einzelnen Partikel lässt sich im Rahmen der Arbeit nur schwer treffen, da aufgrund der geringen Auflösung des zur Verfügung stehenden Rasterelektronenmikroskops keine höhere Vergrößerung möglich war.

Dass die Partikelgrößen unabhängig von der Reaktionszeit sehr ähnlich sind, lässt auf eine gute Chelatisierung der Partikel während der Reaktion schließen. Dadurch wird das Partikelwachstum gehemmt und auch durch eine längere Reaktionsdauer nicht vorangetrieben. Die Agglomeration der einzelnen Partikel muss nicht während der Reaktion stattgefunden haben und könnte auch erst nach Entfernen des Lösemittels beim Trocknen des Produktes aufgetreten sein.

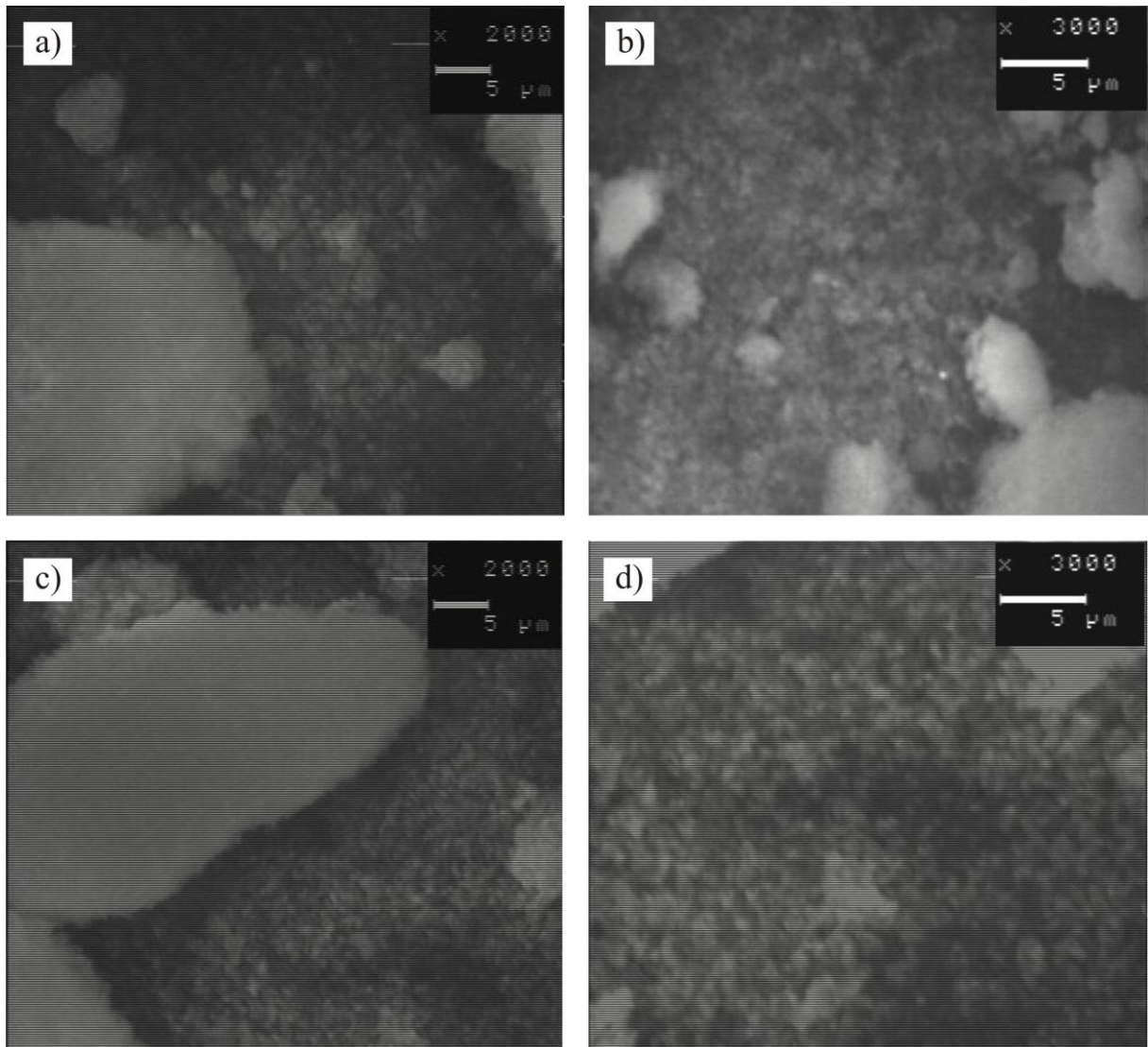


Abbildung 6.7 Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen der ungetemperten Produkte aus den Experimenten Li15 (a, b) und Li16 (c, d) in jeweils zwei verschiedenen Vergrößerungen.

6.4.3 Synthesen mit Variation der Einwaage an Lithiumacetat

Da in keinem der in Abschnitt 6.4.2 beschriebenen Experimente $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ phasenrein dargestellt werden konnte, wurde in weiteren Experimenten der eingesetzte Überschuss von Lithiumacetat variiert, um die Entstehung von LiCrP_2O_7 zu unterbinden. In den Experimenten hatte sich keine Phosphorquelle als besonders geeignet herausgestellt, weshalb in weiteren Untersuchungen ausschließlich 85%ige Phosphorsäure verwendet wurde, um die Menge an Wasser im Reaktionsgemisch zu verringern und so das Wachstum der Partikel zusätzlich einzuschränken. Die Experimente und ihre Ergebnisse sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst.

Tabelle 6.4 Experimente zur Darstellung von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ausgehend von in-situ dargestelltem Chrom(II)-acetat und 85 %iger H_3PO_4 (0,18 mL, 2,88 mmol) mit Variation der Lithiummenge. Alle Experimente erfolgten in Diethylenglycol für 24 Stunden bei 180 °C unter Rückfluss.

Nr.	Einwaage $\text{LiCH}_3\text{COO}^{\text{a)}$		Produkt nach Tempern mit Mengenverhältnissen ^{b)}	
	(mg)	(mmol)	(<i>IP</i> -Guinier-Aufnahme) ^{c)}	(%) ^{d)}
Li22	376,0	5,70	α - CrPO_4	29
			β - CrPO_4	19
			LiCrP_2O_7	52
Li23a	570,5	8,65	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	100
Li23b	570,2	8,65	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	73
			HT- $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	27
Li24 ^{e)}	1033,2	10,08	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	79
			Li_3PO_4	21
Li25	752,0	11,40	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	100
Li26	940,0	14,24	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	46 ^{f)}
			Li_3PO_4	54

^{a)} eine stöchiometrische Einwaage entspräche 2,9 mmol

^{b)} Die Quantifizierung erfolgte mit dem Programm Match! 2 [47].

^{c)} nach isothermem Tempern bei 800 °C für 2 Tage

^{d)} Massenprozent

^{e)} Verwendung von $\text{LiCH}_3\text{COO} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

^{f)} getemperte Probe wenig kristallin, was die Quantifizierung erschwerte

$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ entstand erst ab einem dreifachen Überschuss von LiCH_3COO : In Experiment Li23 wurde ein nahezu guinierreines Produkt erhalten. In der *IP*-Guinier-Aufnahme ist ein Reflex zwischen 55 und 60° in 4θ zu finden, der weder der Zielverbindung, noch einer der sonst möglichen Nebenphasen (Abbildung 6.8) zugeordnet werden kann. Der Versuch, das Ergebnis zu reproduzieren (Li23b), führte zu einem Produkt, das neben der Zielverbindung zusätzlich die Hochtemperaturphase von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ zu einem Anteil von 27 % enthielt (Abbildung 6.9).

Dies ist verwunderlich, da an den experimentellen Bedingungen nichts verändert wurde und die Hochtemperaturphase sonst nur in Experimenten mit Tetra- oder Polyethylenglycol als Lösungsmittel auftrat. Eine Reproduzierbarkeit von Experiment Li23 stellte sich als schwierig heraus. Eine mögliche Fehlerquelle, die zu solch nicht reproduzierbaren Ergebnissen geführt haben könnte, könnte eventuell das Abmessen des benötigten Phosphorsäurevolumens gewesen sein. Das benötigte Volumen von 0,18 mL ist so gering, dass kleine Abweichungen

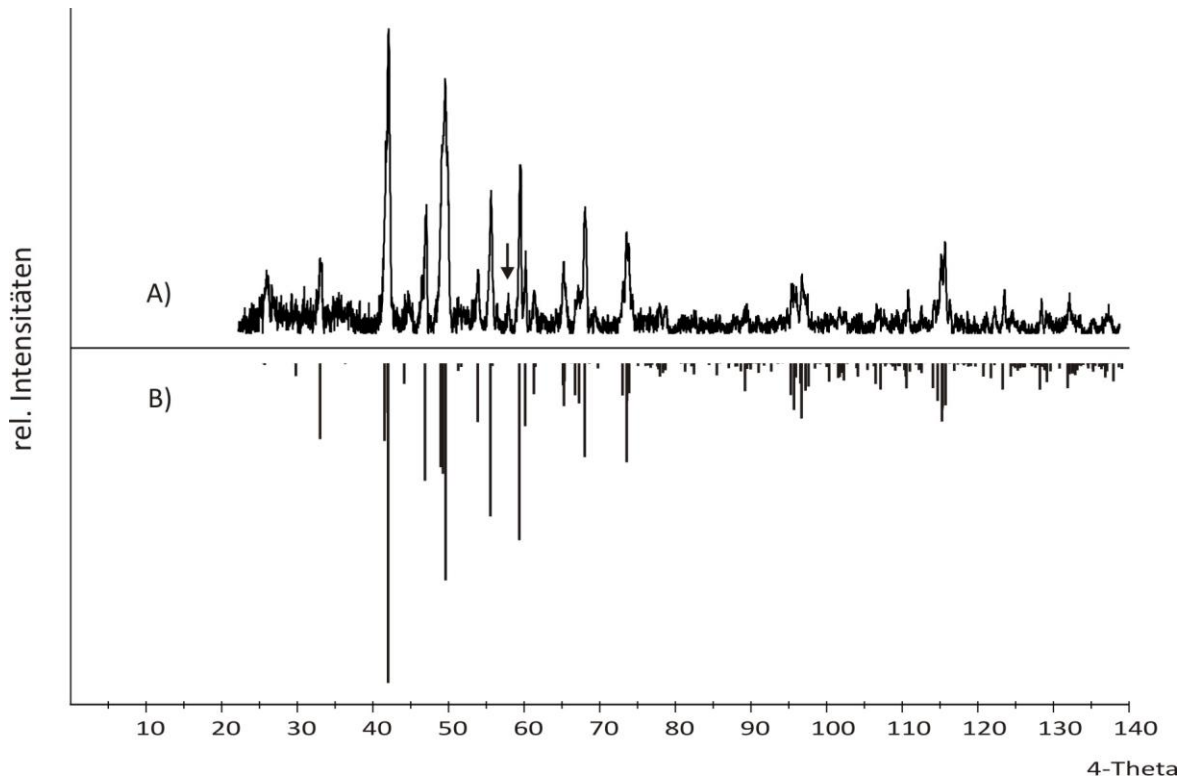


Abbildung 6.8 IP-Guinier-Aufnahme des getemperten Produkts aus Experiment Li23 (A) und Simulation von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ (B) [28]. Pfeil: nicht identifizierbarer Reflex.

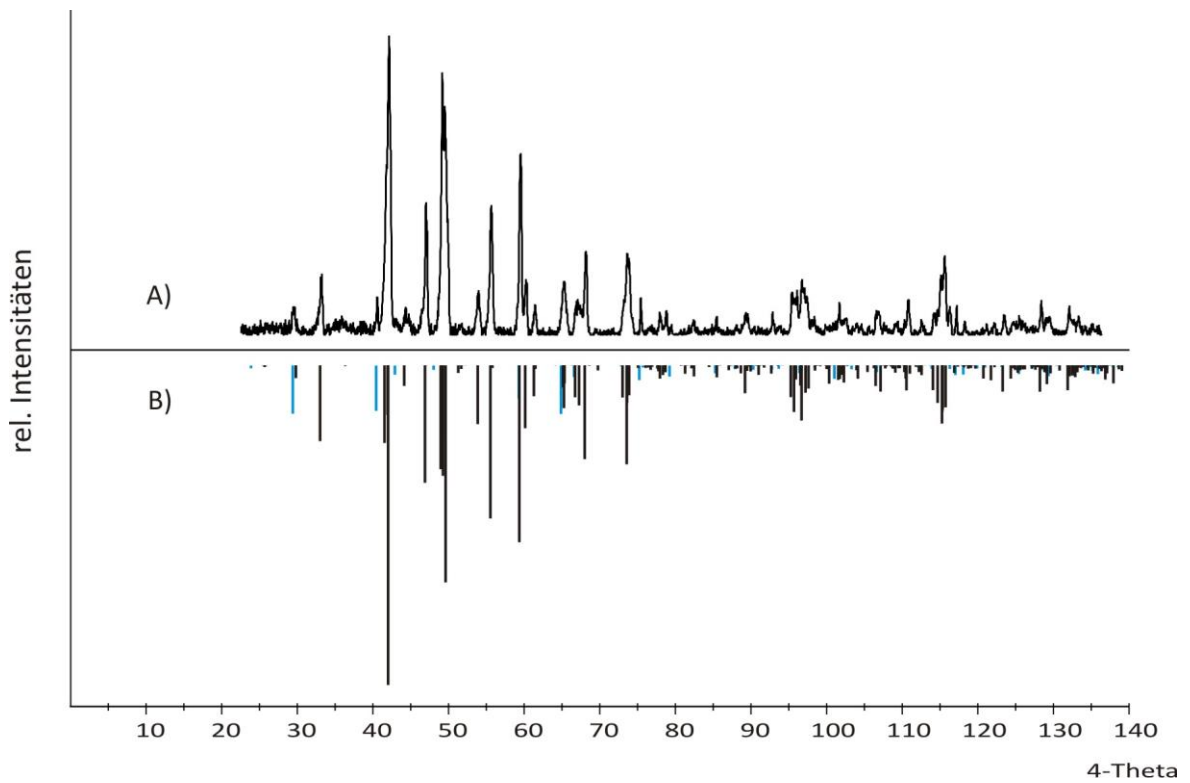


Abbildung 6.9 IP-Guinier-Aufnahme des getemperten Produkts von Experiment Li23b (A) und Simulationen von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ (schwarz) [28] und $\text{HT-Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ (blau) mit angepasster Skalierung (B).

in der Einwaage zu deutlichen Abweichungen in der tatsächlich eingesetzten Phosphorsäuremenge führen, was dann zu unterschiedlichen Produktzusammensetzungen führen kann. Dies könnte auch der Grund dafür sein, dass die Produktzusammensetzungen der Experimente Li22 bis Li26 nicht konsistent mit der Einwaage von Lithiumacetat sind.

Zur Vermeidung eventueller Einwaagefehler beim Abmessen der Phosphorsäure wurde in weiteren Experimenten versucht, die Synthese zu optimieren, indem eine einmolare Phosphorsäure-Lösung in Diethylenglycol verwendet wurde. Diethylenglycol wurde anstelle von Wasser eingesetzt, um zu gewährleisten, dass eine möglichst geringe Menge Wasser im Reaktionsgemisch vorlag. Weiterhin wurde das Chrom(II)-acetat nach der Darstellung über eine Schlenkfritte unter Argonatmosphäre abgesaugt, um das als Nebenprodukt entstandene Lithiumchlorid (analog zu Gleichung 5.2) und das bei der Synthese von Chrom(II)-acetat verwendete Wasser aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Dadurch sollte eine Limitierung des Partikelwachstums erreicht werden.

Chrom(II)-acetat wurde nach dem Absaugen auf der Fritte in 40 mL erwärmten Diethylenglycol gelöst, um einen Substanzverlust durch Überführen in einen Kolben zu vermeiden und in einem Dreihalskolben aufgefangen. Anschließend wurde die Lösung auf 140 °C erhitzt und eine heiße Lösung von LiCH_3COO in 2 mL Ethylenglycol und eine heiße Phosphorsäurelösung hinzugegeben. Dabei fiel ein grün-blauer Niederschlag aus. Die Suspension wurde für 24 Stunden bei 180 °C an Luft unter Rückfluss erhitzt und nach beendeter Reaktion wie in Abschnitt 2.4 beschrieben aufgearbeitet und getrocknet. Diese Experimente und deren Ergebnisse sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst.

Tabelle 6.5 Experimente zur Darstellung von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ausgehend von Chrom(II)-acetat (abgesaugt über Schlenkfritte) und 1M H_3PO_4 in DEG (2,9 mL, 2,9 mmol) mit Variation der Lithiummenge. Alle Experimente erfolgten in Diethylenglycol für 24 Stunden bei 180 °C unter Rückfluss.

Nr.	Einwaage LiCH_3COO		Produkt nach Tempern mit Mengenverhältnissen ^{a)}	
	(mg)	(mmol)	(<i>IP</i> -Guinier-Aufnahme) ^{b)}	(%) ^{c)}
Li27	570,8	8,64	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	20
			Li_3PO_4	80
Li28	570,4	8,64	Li_3PO_4	100
Li29	475,4	7,2	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	39
			Li_3PO_4	61

Fortsetzung Tabelle 6.5

Li30	474,7	7,2	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	14
			Li_3PO_4	86
Li31	380,0	5,76	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	44
			Li_3PO_4	49
			Cr_2O_3	7
Li32	285,6	4,32	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	24
			Li_3PO_4	18
			$\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$	58
Li33	190,3	2,88	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	37
			LiCrP_2O_7	30
			$\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$	33
Li34	190,2	2,88	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	31
			LiCrP_2O_7	43
			$\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$	26

^{a)} Die Quantifizierung erfolgte mit dem Programm Match! 2 [47].

^{b)} nach isothermem Tempern bei 800 °C für 2 Tage

^{c)} Massenprozent

Bis auf Experiment Li28 entstand in allen Experimenten die Zielverbindung $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, jedoch auch hier in keinem phasenrein. Bei allen durchgeführten Experimenten ist gegenüber der Einwaage ein deutlicher Verlust von Chrom zu verzeichnen (Abbildung 6.10). Der Verlust von Chrom erfolgte wahrscheinlich beim Absaugen des Chrom(II)-acetats bzw. beim anschließenden, eventuell unvollständigen Lösen der Verbindung in Diethylenglycol. Teilweise kam es zudem zu einem Lithiumverlust, was auch schon in den vorherigen beschriebenen Experimenten beobachtet wurde. Die Verluste sind jedoch weniger stark ausgeprägt als bei den Experimenten, in denen die Umsetzung von Chrom(II)-acetat ohne vorheriges Absaugen erfolgte. Dies könnte durch die Abwesenheit von LiCl im Reaktionsgemisch und einer besseren Reaktivität des Lithiumacetats bedingt sein.

Wie an den Experimenten mit jeweils gleicher Einwaage (Li27 und Li28, Li29 und Li30, Li33 und Li34) zu erkennen ist, war neben der phasenreinen Darstellung des LISICONS auch eine Reproduzierbarkeit der Synthesen nicht möglich. Die Produktzusammensetzungen weichen teilweise deutlich voneinander ab, was nur durch unterschiedliche Mengen der Edukte, die während der Synthese in Lösung verblieben, zu erklären ist.

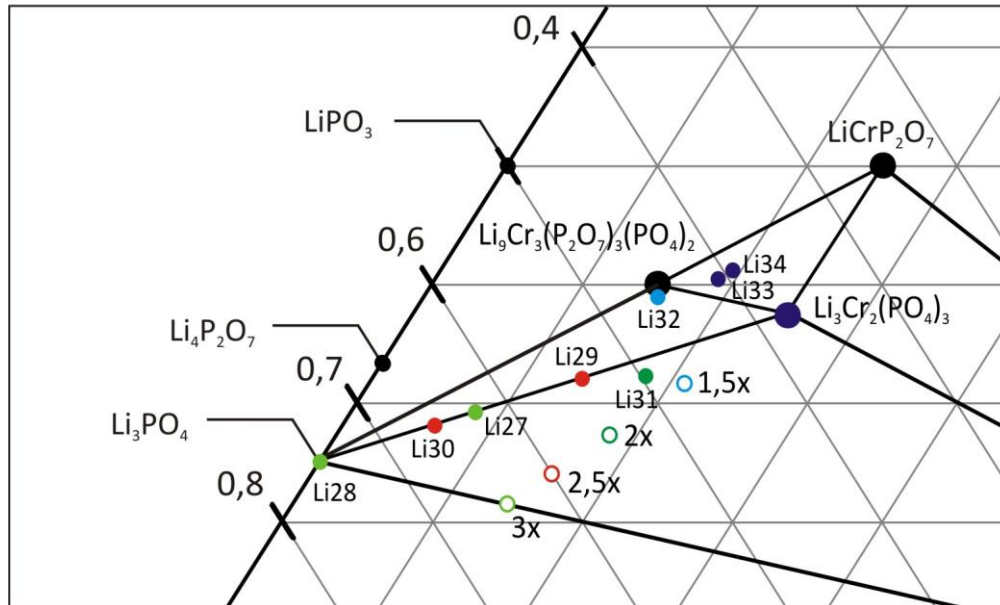


Abbildung 6.10 Experimente zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. Darstellung der Produktverhältnisse der bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ getemperten Proben in einem vergrößerten Ausschnitt des Phasendreiecks $\text{LiO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$. Die offenen Kreise geben die Einwaagepunkte der Experimente (vgl. Tabelle 6.5) mit dem jeweiligen Lithium-Überschuss an; gefüllte farbige Punkte repräsentieren die Ergebnisse der Experimente; Koexistenzlinien sind in schwarz eingezeichnet.

Von den ungetemperten Produkten wurden jeweils rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt. In Abbildung 6.11 werden zum Vergleich zwei Aufnahmen des Produktes aus Experiment Li27 (a, b), das unter nahezu wasserfreien Bedingungen hergestellt wurde, und zwei Aufnahmen des Produktes aus Experiment Li16 (c, d), in dem Wasser bei der Synthese verwendet wurde, in jeweils zwei verschiedenen Vergrößerungen gezeigt. Wie aus den Abbildungen zu entnehmen ist, unterscheiden sich die Partikelgrößen der verschiedenartig synthetisierten Proben nicht signifikant voneinander. Die verringerte Menge Wasser bei der Reaktion hat offensichtlich keinen maßgeblichen Einfluss auf die Beschränkung des Partikelwachstums.

Abbildung 6.12 zeigt das ungetemperte Produkt aus Experiment Li30 in einer 5000fachen Vergrößerung. Obwohl die Auflösung des Bildes nicht sonderlich hoch ist, ist noch besser als in den Aufnahmen aus Abbildung 6.11 zu erkennen, dass die Größe der Partikel deutlich unterhalb von einem Mikrometer im Bereich von wenigen hundert Nanometern liegt.

Ausschlaggebend für die geringe Partikelgröße ist offensichtlich der Einsatz einer Chrom(II)-Verbindung als Vorläuferverbindung. Eine Änderung weiterer Parameter wie Reaktionszeit, eingesetzte Wassermenge oder Phosphorquelle hat keinen sichtbaren Einfluss auf die Größe der Partikel.

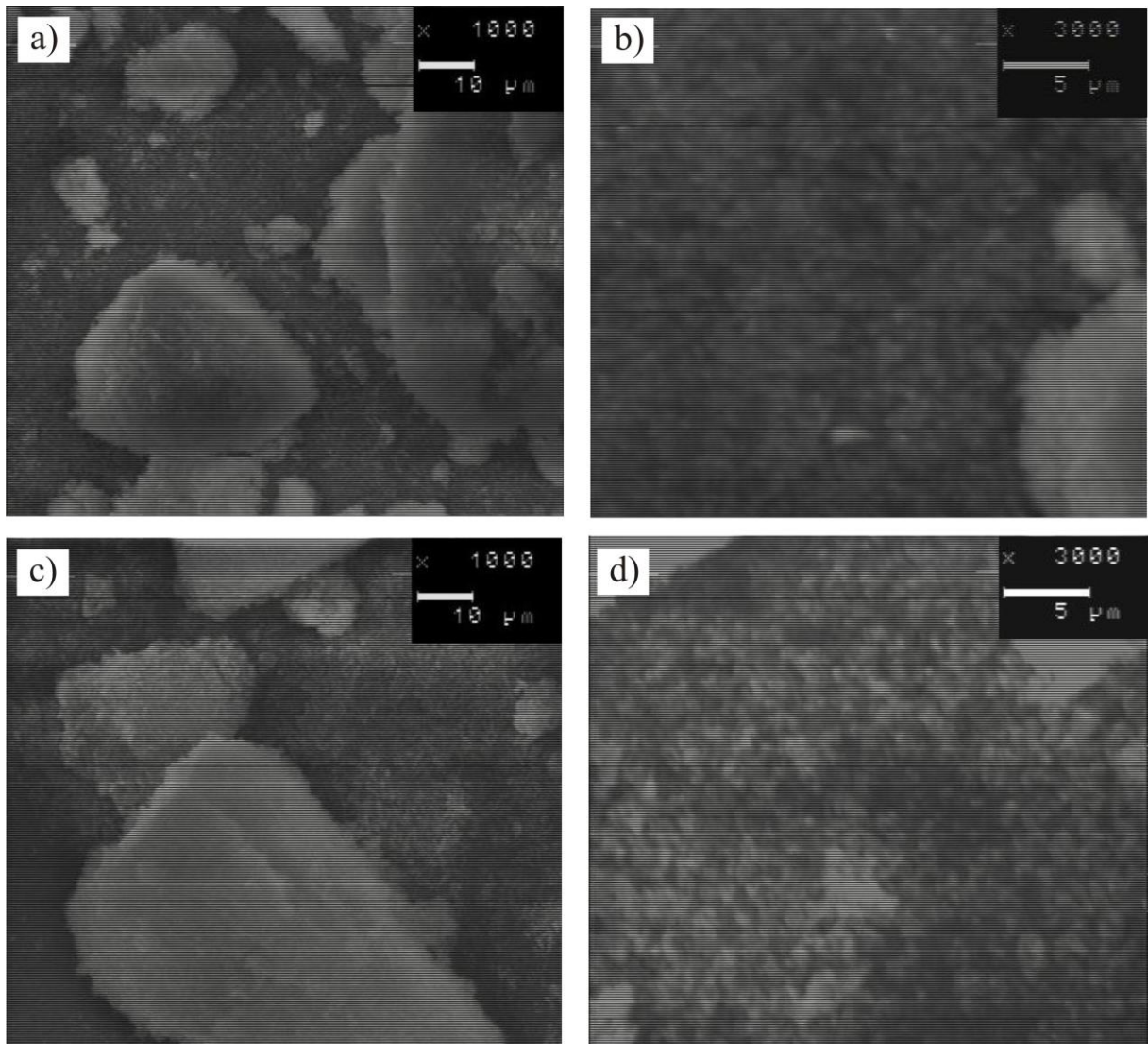


Abbildung 6.11 Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen der ungetemperten Produkte aus den Experimenten Li27 (a, b) und Li16 (c, d) in jeweils zwei verschiedenen Vergrößerungen.



Abbildung 6.12 Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahme des ungetemperten Produkts aus Experiment Li30.

6.5 Untersuchungen zur Darstellung von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ in Tetra- bzw. Polyethylenglycol

In einigen der durchgeführten Experimente wurde anstelle von Diethylenglycol Tetraethylenglycol bzw. eine Mischung aus Diethylenglycol und Polyethylenglycol 400 verwendet, um den Einfluss des Lösungsmittels auf die resultierende Partikelgröße zu untersuchen.

Die Experimente wurden analog zu der in Abschnitt 6.4 beschriebenen Synthesevorschrift durchgeführt. Eingesetzt wurden statt Diethylenglycol jedoch entweder 40 mL Tetraethylenglycol oder 40 mL Diethylenglycol mit einem bzw. zehn Äquivalenten Polyethylenglycol 400 bezogen auf die Stoffmenge von Chrom (Tabelle 6.6).

Tabelle 6.6 Experimente zur Darstellung von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ausgehend von Chrom(II)-acetat in Tetraethylenglycol bzw. in 40 mL Diethylenglycol mit Zusatz von Polyethylenglycol. Die Experimente erfolgten bei 180 °C für 24 Stunden unter Rückfluss. LM: Lösungsmittel.

Nr.	Edukte	Einwaage		LM	Produkt nach Tempern mit Mengenverhältnissen ^{a)}		
		(mg)	(mmol)		(<i>IP</i> -Guinier-Aufnahme) ^{b)}	(%) ^{c)}	
Li35	Cr	100,1	1,92	TEG ^{d)}	HT- $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	70	
	LiCH_3COO	570,9	8,64		Li_3PO_4	25	
	H_3PO_4 (85 %)	0,18 mL	2,88		Cr_2O_3	5	
Li36	Cr	100,0	1,92	DEG/PEG400	HT- $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	30	
	LiCH_3COO	564,0	8,5		(1,92 mmol)	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	70
	H_3PO_4 (85 %)	0,18 mL	2,88				
Li37	Cr	100,0	1,92	DEG/PEG400	HT- $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	32	
	LiCH_3COO	513,0	7,8		(1,92 mmol)	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	68
	H_3PO_4 (85 %)	0,18 mL	2,88				
Li38	Cr	100,0	1,92	DEG/PEG400	HT- $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	75	
	LiCH_3COO	752,0	11,4		(19,2 mmol)	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	10
	H_3PO_4 (85 %)	0,18 mL	2,88			Li_3PO_4	15
Li39	Cr	100,0	1,92	DEG/PEG400	HT- $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	23	
	LiCH_3COO	190,2	2,88		(19,2 mmol)	$\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$	77
	H_3PO_4 (1M)	2,9 mL	2,88				

^{a)} Die Quantifizierung erfolgte mit dem Programm Match! 2 [47].

^{b)} nach isothermem Tempern bei 800 °C für 2 Tage

^{c)} Massenprozent

^{d)} Reaktionstemperatur 250 °C

Es trat in allen so durchgeführten Experimenten die Hochtemperaturphase von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ auf, die im rhomboedrischen Kristallsystem kristallisiert; allerdings entstand in keinem der in Tabelle 6.6 aufgeführten Experimente die Hochtemperaturphase phasenrein. Phasenrein wurde rhomboedrisches $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ nur in Experiment Li12 (Abschnitt 6.3) erhalten, das mit einer Chrom(III)-Verbindung als Edukt und stöchiometrischen Eduktverhältnissen durchgeführt wurde. Die unterschiedlichen Zusammensetzungen in den Produkten sind wahrscheinlich auf die verschiedenen Einwaagen von LiCH_3COO zurückzuführen, die auch schon in zuvor beschriebenen Experimenten maßgeblich die Produktzusammensetzung beeinflussten.

Bemerkenswert ist, dass die Hochtemperaturphase schon bei Kalzinierungstemperaturen von 800 °C auftrat, obwohl sie bei klassischen Festkörperreaktionen sonst erst ab einer Temperatur von 1420 °C beobachtet wurde [88]. Die thermodynamisch stabile Modifikation bei 800 °C ist die monokline, die in den Experimenten mit ausschließlich Diethylenglycol als Lösungsmittel als einzige Modifikation des LISICONS in den Produktzusammensetzungen beobachtet wurde. Die Art des verwendeten Lösungsmittels beeinflusst offensichtlich die Produktbildung, höherwertige Glycole begünstigen die Bildung der rhomboedrischen Modifikation, während Diethylenglycol für die Bildung der monoklinen Modifikation günstig ist. Dies ist insofern bemerkenswert, da die getrockneten Proben aus der Polyolsynthese röntgenamorph waren. Erst nach Tempern bei 800 °C lagen kristalline Proben vor. Dies bedeutet, dass in den amorphen Produkten die verschiedenen Phasen wahrscheinlich schon in „präkristallinen“ Formen vorlagen, sonst ließe sich der Einfluss des Lösungsmittels auf die Produktbildung nicht erklären. Wahrscheinlich führen die verschiedenen Lösungsmittel aufgrund ihrer verschiedenen Anzahl an Ethoxy-Gruppen zu unterschiedlicher Chelatisierung der Teilchen im Reaktionsgemisch, was eine unterschiedliche Anordnung der Teilchen zueinander im amorphen Produkt bedingt.

In den repräsentativen rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Proben aus den Experimenten Li35 und Li36 ist zu erkennen, dass die Partikel wie schon bei zuvor gezeigten Proben agglomeriert vorliegen (Abbildung 6.13a und b). Die Größe der einzelnen Partikel scheint bei der Reaktion in Diethylenglycol mit Polyethylenglycol 400 (Abbildung 6.13a) etwas geringer auszufallen als bei der Reaktion in Tetraethylenglycol (Abbildung 6.13b). Die höhere Partikelgröße des Produktes aus der Reaktion in Tetraethylenglycol könnte eventuell auf die höhere Reaktionstemperatur von 250 °C zurückzuführen sein. Eventuell erfolgt auch

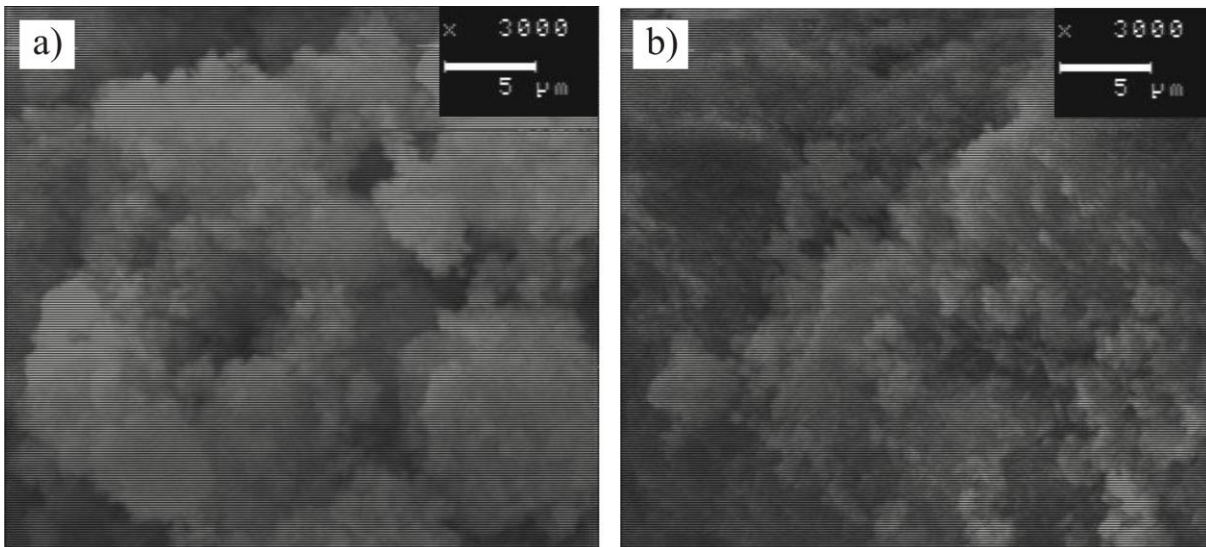


Abbildung 6.13 Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen der ungetemperten Produkte aus den Experimenten Li35 (a) und Li38 (b).

eine bessere Chelatisierung der Teilchen in Polyethylenglycol, was das Partikelwachstum während der Reaktion einschränken und zu kleineren Partikeln führen würde.

6.5.1 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von rhomboedrischem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$

Die rhomboedrische Modifikation von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ kristallisiert in einer NASICON-verwandten Struktur und ist isotyp zu $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ [91], welches in der Raumgruppe $R\bar{3}$ kristallisiert, und nicht wie von D'YVOIRE vorgeschlagen zur analogen Natriumverbindung [92], die in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ kristallisiert [88].

Das Beugungsbild des Lithium-eisen(III)-phosphats diente als Grundlage für die Indizierung des Produktes aus Experiment Li12. Die Indizierung des Beugungsdiagramms mit Bestimmung der Gitterparameter erfolgte aus der *IP*-Guinier-Aufnahme (Abbildung 6.14). Es konnten insgesamt 32 Reflexe im Bereich $29,35^\circ \leq 4\theta \leq 134,25^\circ$ indiziert werden (Tabelle 13.1 in Anhang B). Daraus ergaben sich die Gitterparameter $a = 8,2699(6) \text{ \AA}$ und $c = 22,192(2) \text{ \AA}$.

Eine Simulationsrechnung auf Basis der Lageparameter von $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ [92] mit der Raumgruppe $R\bar{3}c$ wurde ebenfalls durchgeführt, allerdings kann diese Raumgruppe für die rhomboedrische Modifikation von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ausgeschlossen werden, da der Reflex (303) bei ca. 80° in 4θ durch die Simulation nicht erklärt wird (Abbildung 6.15). Eine vergleichbare

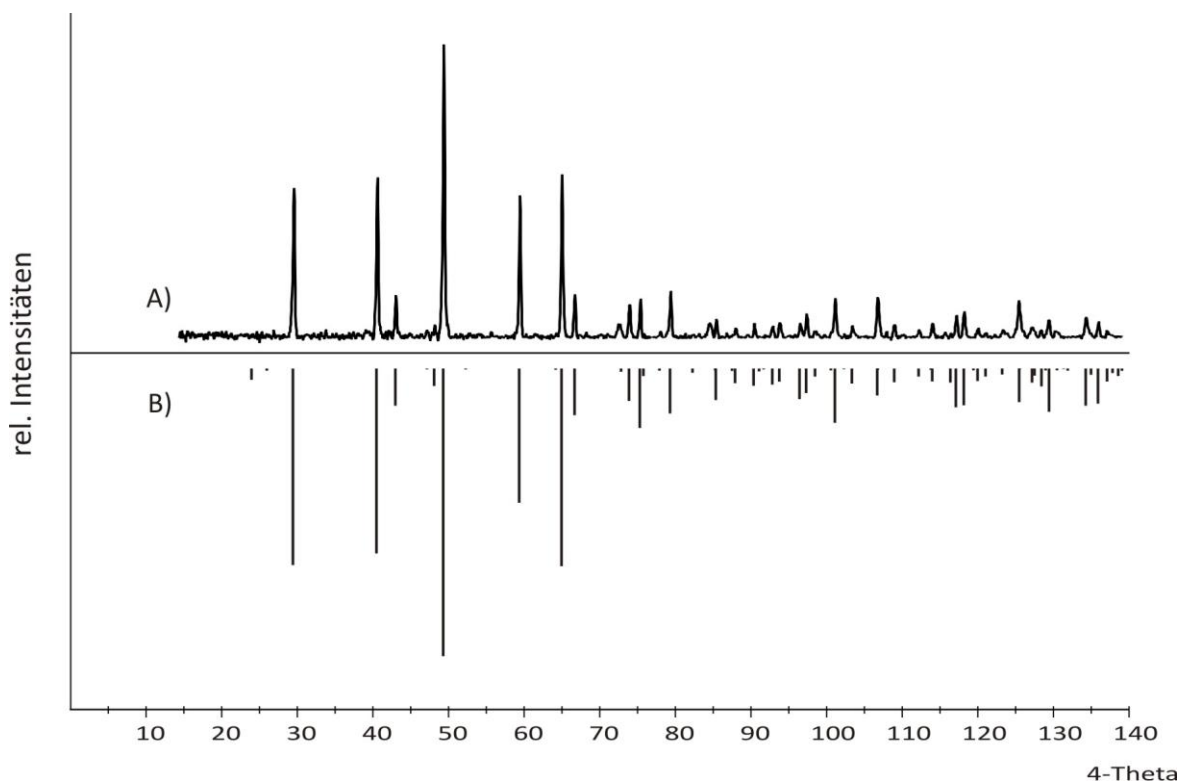


Abbildung 6.14 *IP*-Guinier-Aufnahme des getemperten Produkts aus Experiment Li12 (A) und Simulation von $\text{HT-Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($R\bar{3}$, $Z = 6$) nach Gitterparameterbestimmung unter Verwendung der Lageparameter von $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ [91] (B).

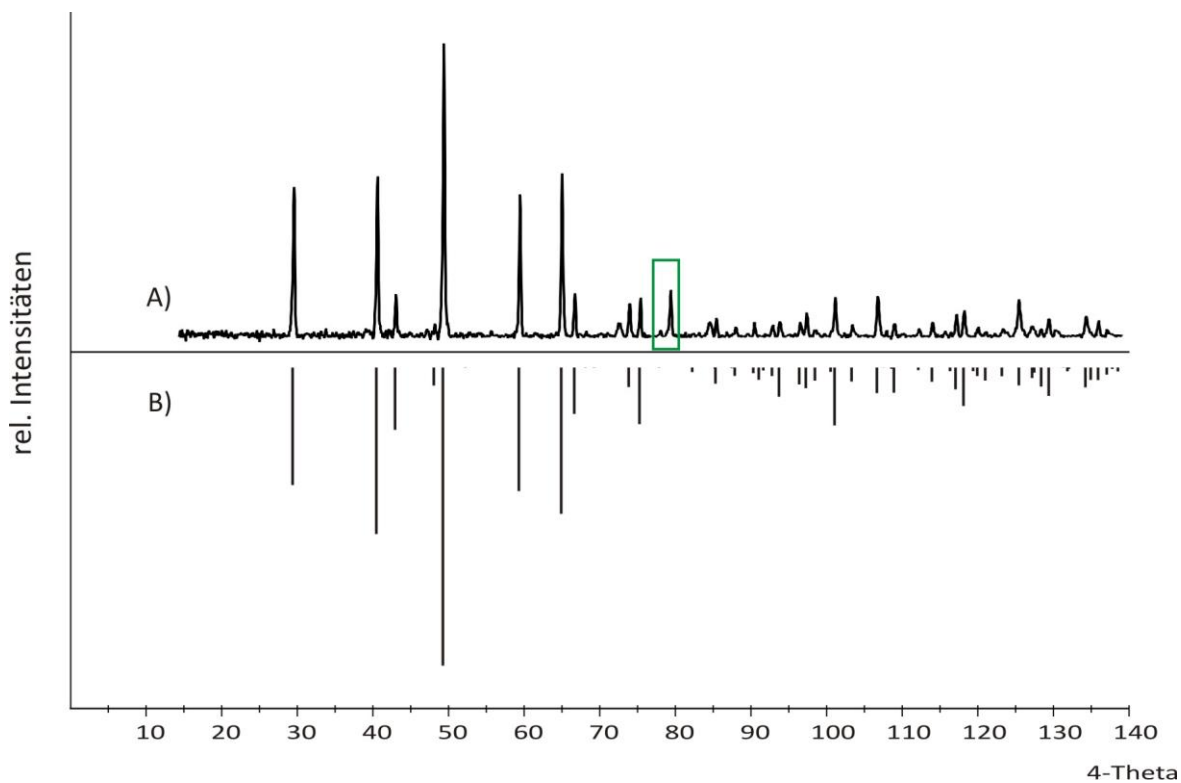


Abbildung 6.15 *IP*-Guinier-Aufnahme des getemperten Produkts aus Experiment Li12 (A) und Simulation von $\text{HT-Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($R\bar{3}c$, $Z = 6$) nach Gitterparameterbestimmung unter Verwendung der Lageparameter von $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ [92] (B). Die grüne Markierung zeigt den Reflex (303), der durch die Simulation nicht erklärt werden kann.

Beobachtung ist in der Literatur bei der Indizierung der rhomboedrischen Modifikation von $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ beschrieben worden [91].

6.6 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden eingehende Untersuchungen zur Synthese von nanoskaligen Partikeln von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ mittels Polyolmethode durchgeführt. Die Synthese von phasenreinem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ stellte sich bei allen Experimenten als schwierig heraus. Nur in vereinzelt Experimenten wurde die Zielverbindung nahezu guinierrein erhalten, wobei die Ergebnisse kaum reproduzierbar waren. Ein Einfluss der Phosphorquelle bzw. der Reaktionsdauer auf die Produktzusammensetzung wurde nicht beobachtet. Als notwendig erwies sich bei den Synthesen jedoch die Verwendung eines Überschusses an Lithiumacetat. Der stöchiometrische Einsatz der Edukte führte zu Produktgemischen, die wenig bzw. kein $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ enthielten. Erst ab einem dreifachen Überschuss von Lithiumacetat wurde bei Synthesen mit Chrom(II)-acetat als Chromquelle $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ erhalten. Es wurde keine Einwaage gefunden, bei der gezielt nur die Zielverbindung dargestellt werden konnte. Fällungssynthesen erwiesen sich nicht als die geeignete Synthesemethode zur Darstellung von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$.

Es konnte gezeigt werden, dass sich die Partikelgröße deutlich von 50 – 200 μm auf wenige hundert Nanometer verringern lässt, wenn bei der Reaktion eine Verbindung mit zweiwertigem Chrom anstelle einer Chrom(III)-Verbindung als Chromquelle eingesetzt wird (Abbildung 6.16). Neben geringeren Partikelgrößen wurden in diesen Produkten auch homogenere Größenverteilungen beobachtet. Beide Beobachtungen sind vermutlich auf die bessere Löslichkeit von Chrom(II)-Salzen zurückzuführen, welche eine gleichmäßigere und langsamere Fällung der Produkte zur Folge haben.

Ein Einfluss der Reaktionsdauer auf die Größen der Partikel konnte nicht festgestellt werden. Sowohl bei einer Reaktionsdauer von zwei Stunden als auch bei einer Reaktionsdauer von 24 Stunden liegen die Größen der einzelnen Partikel in einem vergleichbaren Bereich.

Die verwendeten Lösungsmittel, in denen die Synthesen durchgeführt wurden, hatten einen deutlichen Einfluss auf die Produktzusammensetzung nach dem Tempern. Bei Durchführung der Reaktion in Tetraethylenglycol bzw. Diethylenglycol mit Zusatz von Polyethylenglycol 400 wurde eine weitere Modifikation von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ beobachtet, die laut Literatur erst

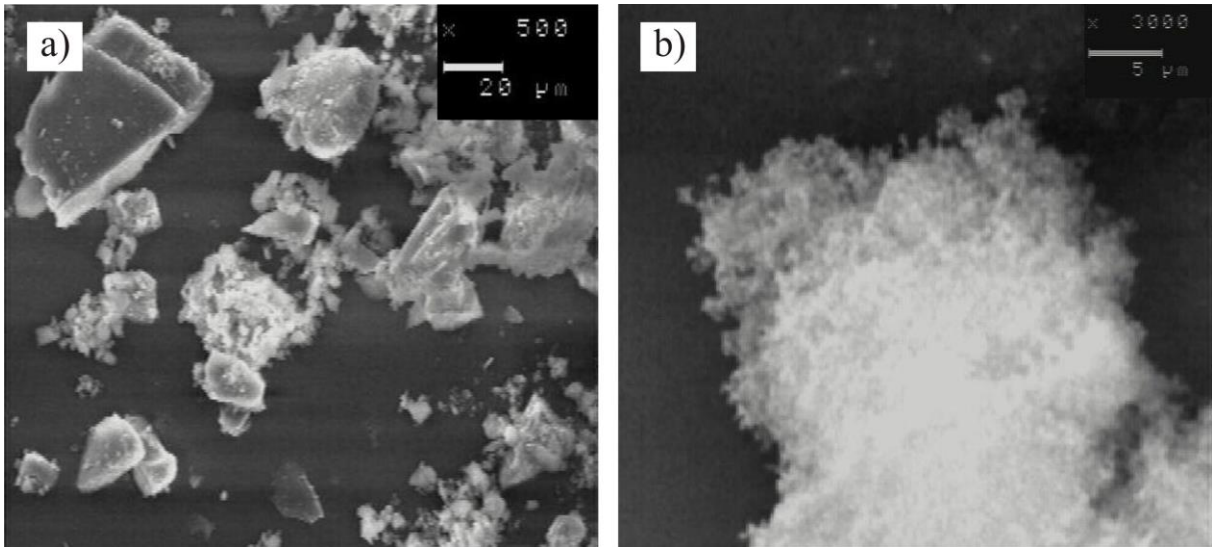


Abbildung 6.16 Vergleich der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme des ungetemperten Produktes einer Synthese mit einer Chrom(III)-Verbindung (a) mit der des ungetemperten Produktes einer Synthese mit einer Chrom(II)-Verbindung als Chromquelle (b).

oberhalb einer Temperatur von $1420\text{ }^\circ\text{C}$ entsteht [88] und im rhomboedrischen Kristallsystem kristallisiert.

Die rhomboedrische Modifikation wurde anhand ihrer Guinieraufnahme röntgenographisch charakterisiert. Durch Indizierung des Pulverdiffraktogramms konnte gezeigt werden, dass die Verbindung in der Raumgruppe $R\bar{3}$ kristallisiert und nicht wie von D'YVOIRE et al. postuliert in der Raumgruppe $R\bar{3}c$.

7 Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ und weiteren Lithium-chrom(III)-phosphaten mittels *Solution Combustion Synthesis*

7.1 Einführung

Neben der Polyolmethode ist die *Solution Combustion Synthesis* (SCS) eine weitere Methode zur Darstellung poröser Nanostrukturen. Die Grundlagen der Methode sind in Abschnitt 2.3 beschrieben. Der Vorteil der SCS gegenüber der Polyolmethode besteht darin, dass bei dieser Methode Fällungsreaktionen vermieden werden und die stöchiometrische Einwaage der Ausgangsmaterialien zu einem einphasigen Produkt führen sollte. Zudem besitzen die dargestellten Materialien aufgrund der hohen Menge während der Reaktion freiwerdender Gasteilchen eine große spezifische Oberfläche.

Die SCS hat sich zu einer gängigen Synthesemethode für Materialien entwickelt, bei denen hohe spezifische Oberflächen von Vorteil sind [93]. Unter anderem wird sie deshalb im Bereich der Hochleistungskeramiken [34], Katalysatormaterialien [32] und der Kathodenmaterialien (z. B. LiFePO_4) für Lithium-Ionen-Akkus [94] verwendet.

Aus diesem Grund war es nahe liegend, die Synthesemethode zur Darstellung von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ einzusetzen, nachdem dies mittels der Polyolmethode nicht phasenrein oder nicht ausreichend reproduzierbar gelungen war (vgl. Kapitel 6). Ziel der vorliegenden Untersuchungen waren neben der einphasigen Synthese von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ und weiterer Lithium-chrom(III)-phosphate Untersuchungen zum Einfluss der verschiedenen Reduktionsmittel/Treibmittel auf die Kristallitgröße bzw. Größe der Probenoberflächen. Zu diesem Zweck wurden Experimente mit unterschiedlichen Reduktionsmitteln durchgeführt sowie mit verschiedenen Stoffmengenverhältnissen der Reduktionsmittel zu den eingesetzten Edukten.

7.2 Untersuchungen zur Darstellung von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$

Die Synthesen wurden nach der in Abschnitt 2.5 beschriebenen Methode durchgeführt. Als Edukte wurden LiNO_3 (206,8 mg, 3,0 mmol), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (800,1 mg, 2,0 mmol) und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (396,2 mg, 3,0 mmol) in stöchiometrischen Mengen (für 410 mg (1,0 mmol) $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$) eingesetzt. Diese wurden in einem 150 mL-Becherglas in ca. 20 mL demineralisiertem Wasser suspendiert und im Anschluss mit wenig konzentrierter

Salpetersäure versetzt, um den Niederschlag vollständig zu lösen. Die Lösung nahm dabei eine blau-graue Farbe an. Anschließend wurde das Reduktionsmittel zur Lösung hinzugefügt und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur gerührt, bis eine homogene Lösung entstanden war. Als Reduktionsmittel wurden Harnstoff, Zitronensäure bzw. Glycin verwendet.

Die Lösung wurde auf der Heizplatte ($\vartheta \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$) eingeeengt, bis sich ein hochviskoses dunkelgrünes Gel gebildet hatte. Dieses wurde im vorgeheizten Laborkammerofen bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ zur Zündung gebracht und zehn Minuten bei dieser Temperatur im Ofen belassen. Während der Zündung wurde im Laborkammerofen ein Temperaturanstieg von bis zu $30 \text{ }^\circ\text{C}$ und ein Durchglühen des Materials bei gleichzeitiger Gasentwicklung beobachtet. Die Heftigkeit der Reaktion war dabei abhängig vom verwendeten Reduktionsmittel und vom Stoffmengenverhältnis des eingesetzten Reduktionsmittels zu den Edukten. Bei größeren Mengen an Reduktionsmittel war eine deutlich heftigere Reaktion zu beobachten als bei geringen Mengen.

Die nach der Verbrennung (combustion) erhaltenen Pulver waren von grünlicher bzw. schwarzer Farbe und meist röntgenamorph. Nur in einzelnen Fällen war das Reflexmuster von monoklinem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ schon schwach zu erkennen. Von den Proben wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt, um die Kristallitgrößen und Oberflächenbeschaffenheit zu bestimmen.

Zur Klärung der Produktzusammensetzung wurden die Pulver fein verrieben und in Kieselglas-Halbampullen für mehrere Stunden bei Temperaturen zwischen 600 und $800 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert. Von den getemperten Proben wurden *IP*-Guinier-Aufnahmen angefertigt.

Die Einwaagen der verwendeten Edukte, die Kalziniertemperaturen und -zeiten, sowie die Ergebnisse der Experimente sind in den Abschnitten 7.2.1 bis 7.2.3 tabellarisch zusammengefasst. Abweichungen vom oben beschriebenen Syntheseweg wurden in den jeweiligen Tabellen kenntlich gemacht.

7.2.1 Synthesen mit Harnstoff als Reduktionsmittel/Komplexbildner

Harnstoff (Tabelle 2.1) ist sowohl ein gängiges Reduktionsmittel bei der SCS von Oxiden [32, 93], als auch bei der Synthese von Phosphaten wie beispielsweise $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ [95] oder Calciumphosphat [96].

In Anlehnung an die Literatur wurden Experimente zur Darstellung von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ mit Harnstoff als Reduktionsmittel wie oben beschrieben durchgeführt. In den Experimenten wurden die Harnstoff-Einwaagen bezogen auf die Stoffmenge der Edukte variiert, um den Einfluss der Reduktionsmittelmenge auf die Morphologie des dargestellten Produktes zu untersuchen. Es wurden Experimente mit den Stoffmengenverhältnissen $n(\Sigma \text{Edukte}) : n(\text{Harnstoff})$ von 1:1, 1:2 und 1:3 durchgeführt; sämtliche dieser Reaktionen sind treibstoffreich (vgl. Abschnitt 2.3). Zusätzlich wurden sowohl Experimente mit stöchiometrischem Verhältnis o/f durchgeführt, wie auch solche im treibstoffarmen Bereich. Die Einwaagen und die Ergebnisse der Experimente sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

Tabelle 7.1 Experimente zur Darstellung von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ mit Harnstoff als Reduktionsmittel. Einwaage in allen Experimenten: LiNO_3 (206,8 mg, 3,0 mmol), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (800,1 mg, 2,0 mmol) und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (396,2 mg, 3,0 mmol). Die Zündung erfolgte jeweils bei 500 °C für 10 Minuten im Laborkammerofen. o/f: Verhältnis von Oxidationsmittel zu Reduktionsmittel.

Nr.	Einwaage Harnstoff (mg)	Harnstoff (mmol)	o/f	ϑ (°C)	t (h)	Produkt nach Tempern (IP-Guinier-Aufnahme)
Ha1	480,9	8,0	0,68	800	19	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$
Ha2	480,5	8,0	0,68	800	5	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ $\text{LiCrP}_2\text{O}_7^{\text{a)}$
Ha3	960,9	16,0	0,39	800	5	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ $\text{LiCrP}_2\text{O}_7^{\text{a)}$
Ha4	1441,4	24,0	0,28	800	4	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ $\text{LiCrP}_2\text{O}_7^{\text{a)}$
Ha5	1441,4	24,0	0,28	750	4	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ $\text{LiCrP}_2\text{O}_7^{\text{a)}$
Ha6	480,2	8,0	0,68	600	4	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$
Ha7	961,1	16,0	0,39	700	4	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ $\text{LiCrP}_2\text{O}_7^{\text{a)}$
Ha8	1441,6	24,0	0,28	600	4	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3^{\text{b)}$
Ha9	270,4	4,5	1,0	800	4	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ $\text{LiCrP}_2\text{O}_7^{\text{a)}$
Ha10	119,9	2,0	1,5	800	4	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ $\text{LiCrP}_2\text{O}_7^{\text{a)}$
Ha11	900,8	15,0	1,0 ^{c)}	800	4	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$

^{a)} weniger als 10 Massenprozent; Quantifizierung mit dem Programm Match! 2 [47]

^{b)} Produkt schlecht kristallin

^{c)} Zur Einstellung des stöchiometrischen Verhältnisses wurden 0,8 mL HNO_3 verwendet.

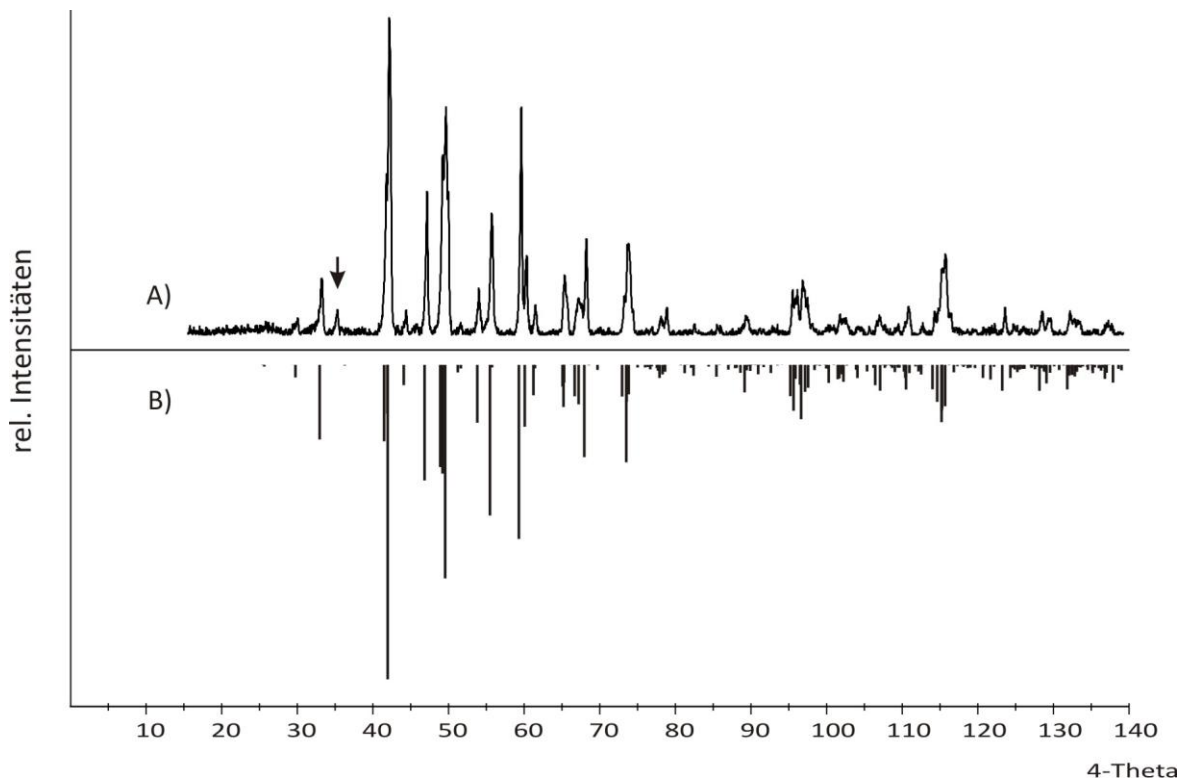


Abbildung 7.1 *IP*-Guinier-Aufnahme (A) des getemperten Produkts von Experiment Ha2 mit typischem Anteil an der Verunreinigung LiCrP_2O_7 (▼) und Simulation von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ (B).

Die Produkte aus der SCS waren in der Regel von blassgrüner Farbe mit einigen dunkleren Anteilen. Die dunkel gefärbten Bereiche lassen auf eine unvollständige Verbrennung des Treibmittels während der Reaktion und daraus resultierenden kohlenstoffhaltigen Rückständen schließen. Unvollständige Verbrennungen treten vor allem im treibstoffreichen Bereich auf, wo zur vollständigen Umsetzung zusätzlich Sauerstoff aus der Umgebung benötigt wird [101]. Die Rückstände wurden durch anschließendes Tempern vollständig entfernt. Nach dem Tempern waren die Produkte von grasgrüner Farbe.

In den Experimenten wurden nach dem Tempern häufig guinierreine Produkte beobachtet, allerdings auch solche, in denen LiCrP_2O_7 als Nebenphase auftrat. Die Quantifizierung mit Match! 2 [47] ergab, dass die Verunreinigungen im Bereich von 5 - 10 Massenprozent liegen. Im Vergleich zu den Experimenten, die mittels Polyolmethode durchgeführt wurden (vgl. Abschnitt 6), fallen die Verunreinigungen mit LiCrP_2O_7 also deutlich geringer aus.

Auffällig ist die gute Kristallinität der Proben nach vergleichsweise kurzer Temperzeit (Abbildung 7.1). $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, das über Synthesen aus nasschemischen Vorläuferverbindungen hergestellt wird, muss in der Regel mehrere Tage bei 800 °C

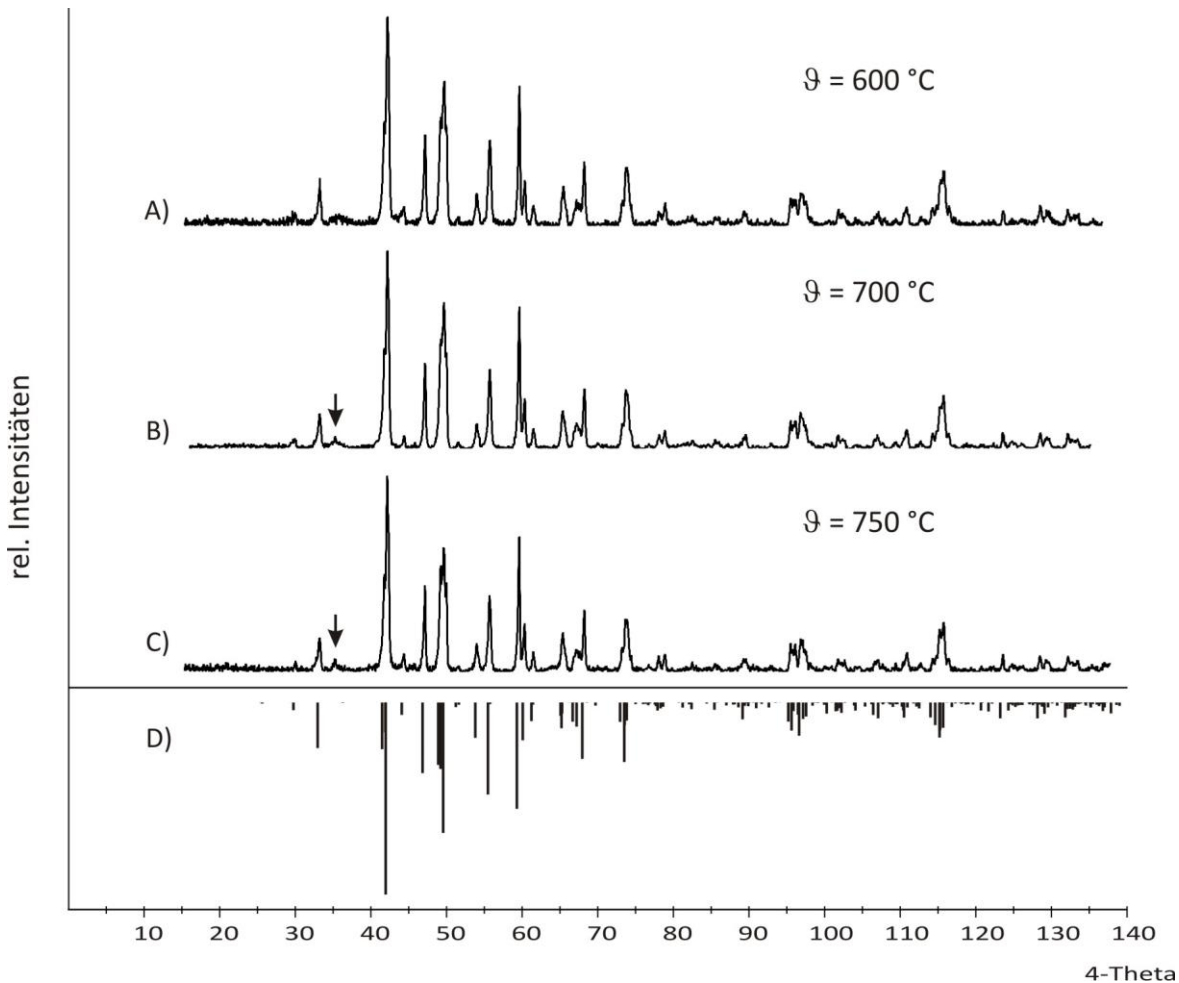


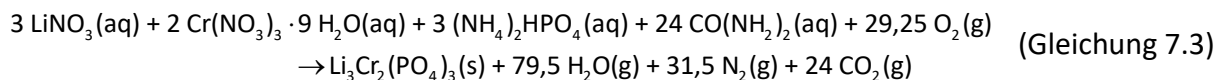
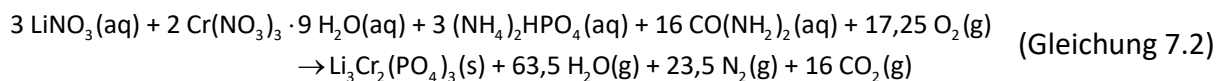
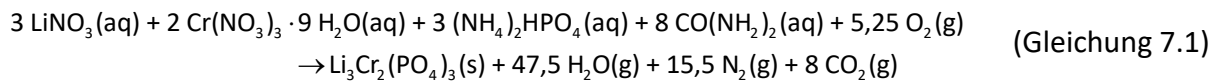
Abbildung 7.2 *IP*-Guinier-Aufnahmen der bei verschiedenen Temperaturen ($\vartheta = 600\text{ °C}$, 700 °C , 750 °C) getemperten Produkte der Experimente Ha6 (A), Ha7 (B), Ha5 (C) und Simulation von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ (D). Pfeil: Stärkster Reflex von LiCrP_2O_7 .

getempert werden, um eine vergleichbare Kristallinität zu erzielen [28]. Die kurzen Kalzinierungszeiten zur Erzielung mikrokristalliner Proben sprechen für das Vorliegen einer „präkristallinen“ Phase im röntgenamorphen Intermediat direkt nach der Verbrennungsreaktion.

Eine Kristallisation findet zudem auch schon bei Temperaturen unterhalb von 800 °C statt (Experimente Ha5 bis Ha8). Wie aus dem Pulverdiffraktogramm von Experiment Ha6 (Abbildung 7.2A) hervorgeht, ist die Kristallinität der bei 600 °C getemperten Probe vergleichbar mit der Kristallinität der Proben, die bei höheren Temperaturen kalziniert wurden (Abbildung 7.2B, C). In allen Diffraktogrammen der bei verschiedenen Temperaturen kalzinierten Proben liegt ein sehr gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis vor. Der amorphe Untergrund in den unbearbeiteten Diffraktogrammen ist gering (Abbildung 13.1), was ein weiterer Hinweis für das Vorliegen „präkristalliner“ Phasen im ungetemperten Produkt ist.

Somit ist die SCS nicht nur gut zur Darstellung poröser Nanostrukturen geeignet, sondern auch eine elegante Methode, um hochkristalline Proben mit deutlich geringerem Zeitaufwand darzustellen als über klassische Festkörpersynthesen.

Von den ungetemperten Pulvern, die direkt nach der Verbrennung erhalten wurden, wurden jeweils rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt. In den Abbildungen 7.3 bis 7.5 werden für die drei verwendeten treibstoffreichen Stoffmengenverhältnisse $n(\Sigma \text{ Edukte}) : n(\text{Harnstoff})$ jeweils zwei Aufnahmen in unterschiedlichen Vergrößerungen gezeigt. Wie in den Übersichtsaufnahmen (Abbildung 7.3a, 7.4a und 7.5a) zu erkennen ist, besitzen die einzelnen Proben eine inhomogene Größenverteilung der Partikel. Die Teilchengröße beträgt teilweise bis zu 100 μm . In den höheren Vergrößerungen (Abbildung 7.3b, 7.4b und 7.5b) ist gut zu erkennen, dass die Oberflächen der Partikel porös und von Poren und Rissen durchzogen sind, was auf die große Menge freierwerdender Gasteilchen bei der Zündung zurückzuführen ist. Je höher die eingesetzte Menge an Treibmittel ist, desto größer ist auch die Zahl der während des Zündvorgangs entstehenden Gasteilchen (Gleichungen 7.1 bis 7.3), was zu einer hohen Porosität der Probe führt (vgl. Abschnitt 2.3).



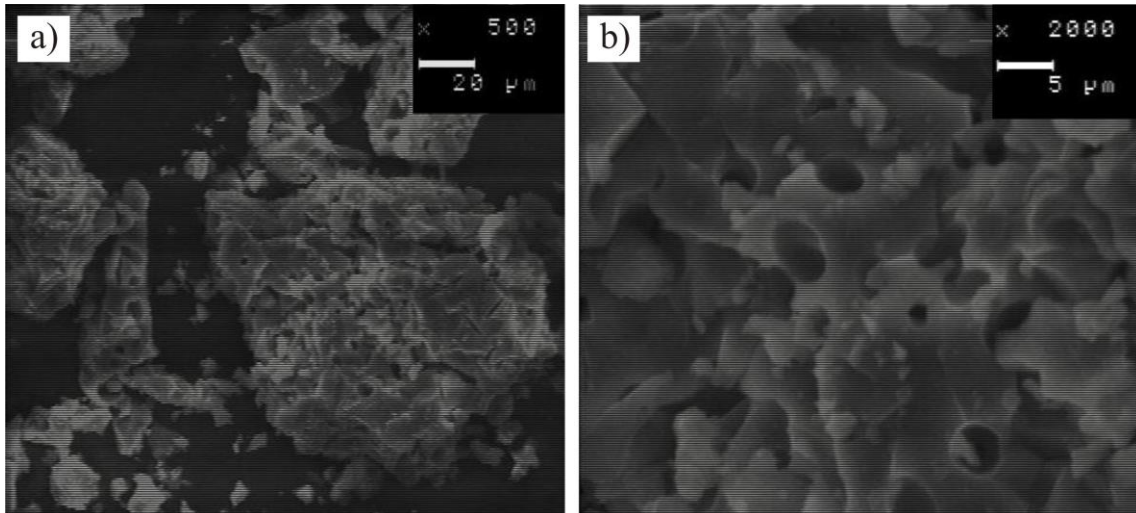


Abbildung 7.3 Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen des ungetemperten Produkts aus Experiment Ha2 mit $o/f = 0,68$ in zwei verschiedenen Vergrößerungen (a, b).

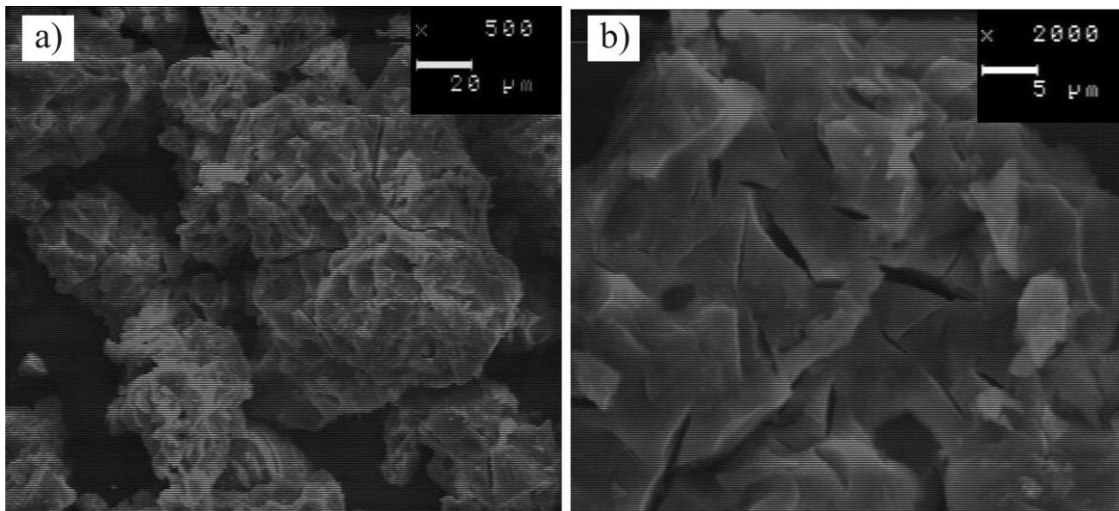


Abbildung 7.4 Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen des ungetemperten Produkts aus Experiment Ha3 mit $o/f = 0,39$ in zwei verschiedenen Vergrößerungen (a, b).

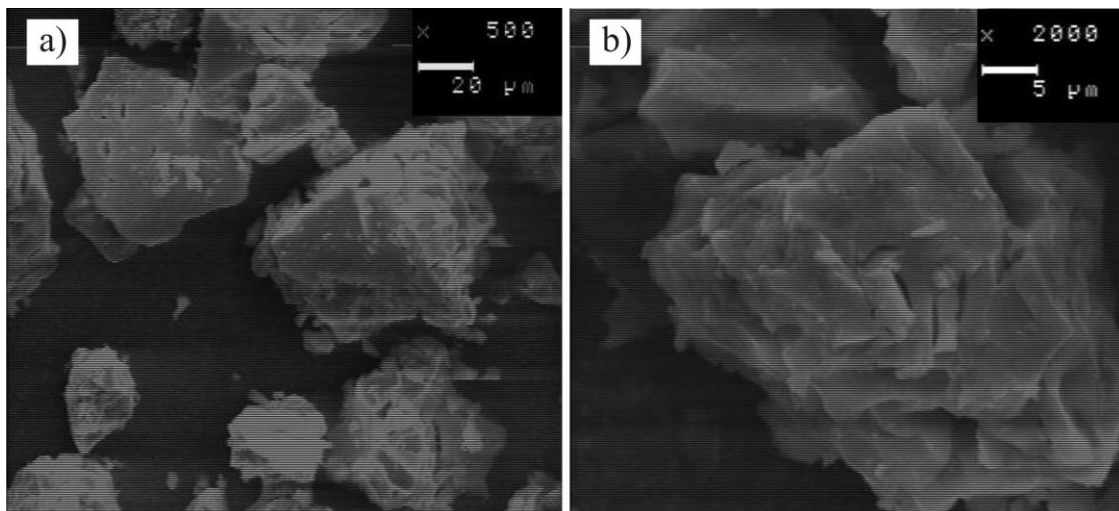


Abbildung 7.5 Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen des ungetemperten Produkts aus Experiment Ha4 mit $o/f = 0,28$ in zwei verschiedenen Vergrößerungen (a, b).

In den Abbildungen 7.3 bis 7.5 sind bezüglich der Porosität der Proben keine deutlichen Unterschiede zu erkennen. Die Partikel des Produkts aus Experiments Ha4 (Abbildung 7.5) erschienen etwas weniger porös als die der anderen beiden Experimente. Dies könnte daran liegen, dass neben der hohen Menge freiwerdender Gasteilchen bei der exothermen Reaktion auch eine große Energiemenge frei wird. Dadurch treten hohe Flammentemperaturen im Reaktionsgefäß auf, die eventuell zu einem Sintern der Partikel führen können, was in einer verringerten Oberfläche und Porosität resultiert [104].

Um eine Abschätzung der Reaktionswärmen und der adiabatischen Temperatur durchführen zu können, wurden für die in den Gleichungen 7.1 bis 7.3 beschriebenen Reaktionen die Reaktionsenthalpien gemäß Gleichung 2.1 berechnet und anhand dieser Werte die maximale Temperatur abgeschätzt (Abschnitt 2.3). Die dafür verwendeten Werte sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst, die berechneten Werte in Tabelle 7.3. Zusätzlich wurde die Gesamtmenge an freiwerdenden Gasteilchen während der einzelnen Reaktionen berechnet. Allerdings ist zu beachten, dass die beschriebenen Reaktionen idealisierte Reaktionen sind, da eventuell ablaufende Nebenreaktionen oder unvollständige Verbrennungsreaktionen nicht berücksichtigt wurden und die Zahl der freiwerdenden Gasteilchen sowie die

Tabelle 7.2 Standardbildungsenthalpien der Edukte und Produkte [97, 98] sowie die Wärmekapazitäten der Produkte [99].

Verbindung	$\Delta_B H^0$ (kJ·mol ⁻¹)	$C_{p,T}^0$ (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
Li ₃ Cr ₂ (PO ₄) ₃	-1956,9	419,9625 + 31,1125·10 ⁻³ T – 9,435·10 ⁶ T ⁻² a)
LiNO ₃ (s)	-485,9	-
Cr(NO ₃) ₃ ·9 H ₂ O (s)	-3448,9	-
(NH ₄) ₂ HPO ₄ (s)	-1557,2	-
HNO ₃ (l)	-174,1	-
H ₂ O (g)	-241,8	34,38 + 7,84·10 ⁻³ T – 0,42·10 ⁶ T ⁻²
CO ₂ (g)	-393,5	51,13 + 4,37·10 ⁻³ T – 1,47·10 ⁶ T ⁻²
N ₂ (g)	-	30,42 + 2,54·10 ⁻³ T – 0,24·10 ⁶ T ⁻²
O ₂ (g)	-	29,15 + 6,48·10 ⁻³ T – 0,18·10 ⁶ T ⁻² – 1,02·10 ⁻⁶ T ²
Glycin (s)	-528,5	-
Zitronensäure (s)	-1543,9	-
Harnstoff (s)	-333,1	-

a) berechnet aus den Koeffizienten der C_p -Funktion von Li₂O, Cr₂O₃ und P₄O₁₀ [99] anhand der Kopp-Neumann'schen Regel [100].

Tabelle 7.3 Berechnete Reaktionsenthalpien und abgeschätzte adiabatische Temperaturanstiege für die verschiedenen Verhältnisse $n(\Sigma \text{ Edukte}) : n(\text{Harnstoff})$ sowie die Menge an freiwerdenden Gasteilchen pro Mol $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$.

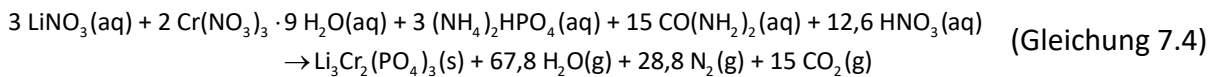
Verhältnis o/f	Rkts.nr.	Freiwerdende Gasteilchen (mol)	Reaktionsenthalpie $\Delta_R H^0$ (kJ)	T_{ad} (K) ^{a)}
0,28	7.1 (Ha4)	135	-9603	1900
0,39	7.2 (Ha3)	103	-5250	1450
0,68	7.3 (Ha2)	71	-1034	650
1,0	7.5 (Ha9)	57	1006	-
1,0 ^{b)}	7.4 (Ha11)	111,6	-4036	1150
1,5	7.6 (Ha10)	50,75	2364	-

^{a)} abgeschätzte maximale Temperatur während der Verbrennung (vgl. Abschnitt 2.3)

^{b)} stöchiometrisches Verhältnis wurde mit Salpetersäure eingestellt

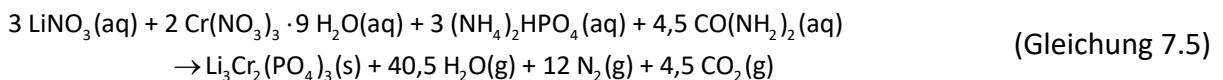
Reaktionsenthalpien und die adiabatischen Temperaturen in der Realität mit großer Wahrscheinlichkeit deutlich geringer sind [36]. Für einen Vergleich des Einflusses der Gasentwicklung und der freiwerdenden Energien auf die Beschaffenheit der Produkte bei unterschiedlichen verwendeten Treibmittelmengen sind die Reaktionen jedoch durchaus aussagekräftig. Tabelle 7.3 ist zu entnehmen, dass mit zunehmendem Einsatz an Treibmittel (sinkendes Verhältnis o/f) der Betrag der Reaktionsenthalpie kontinuierlich zunimmt, d.h. je treibstoffreicher eine Reaktion ist, desto mehr Energie wird während der Reaktion freigesetzt. Das führt dazu, dass auch die adiabatische Temperatur (vgl. Abschnitt 2.3) bis auf 1900 K ansteigt, wobei anzunehmen ist, dass die tatsächliche Temperatur deutlich niedriger ist [101]. Vermutlich wird die Probe aufgrund der hohen Temperatur während des Zündvorgangs im Ofen durch Sintern weniger porös, obwohl eine große Zahl an Gasteilchen frei wird. Dies ist gut in Abbildung 7.5b zu erkennen.

Die Experimente Ha9 bis Ha11 wurden mit einem stöchiometrischen Verhältnis o/f durchgeführt bzw. im treibstoffarmen Bereich mit einem Verhältnis von o/f = 1,5. In Experiment Ha11 wurde ein Verhältnis $n(\Sigma \text{ Metallionen}) : n(\text{Harnstoff})$ von 1:3 gewählt, um eine vollständige Komplexierung der Metallionen durch den Chelatliganden zu gewährleisten. Das stöchiometrische Verhältnis o/f = 1,0 wurde über den Zusatz der benötigten Menge Salpetersäure eingestellt. Die ablaufende Reaktion ist in Gleichung 7.4 wiedergegeben.



Durch die Verwendung von Salpetersäure als zusätzliches Oxidationsmittel wird kein Luftsauerstoff benötigt, um die eingesetzte Menge Harnstoff vollständig umzusetzen. Dadurch sollten unvollständige Verbrennungen minimiert werden.

Vergleicht man das Experiment Ha11 mit dem, in dem nur über die verwendete Menge von Harnstoff das stöchiometrische Verhältnis eingestellt wurde (Ha9, Gleichung 7.5), so fällt auf, dass bei letzterer Reaktion deutlich weniger Gasteilchen frei werden und die Reaktion zudem nicht mehr exotherm verläuft (Tabelle 7.3), was sich letztendlich auf die Morphologie der Kristallite auswirken sollte. Aufgrund der freiwerdenden Gasteilchen ist jedoch ein hoher Entropiegewinn zu verzeichnen, weshalb die Reaktion endergonisch ist und immernoch freiwillig abläuft.



In Abbildung 7.6 sind zwei Aufnahmen aus den Experimenten Ha9 ($o/f = 1,0$ ohne Salpetersäure) und Ha11 ($o/f = 1,0$ mit Salpetersäure) gegenübergestellt. Die Oberfläche der Probe aus Experiment Ha11 (Abbildung 7.6b) ist im Vergleich zur Oberfläche der Probe aus

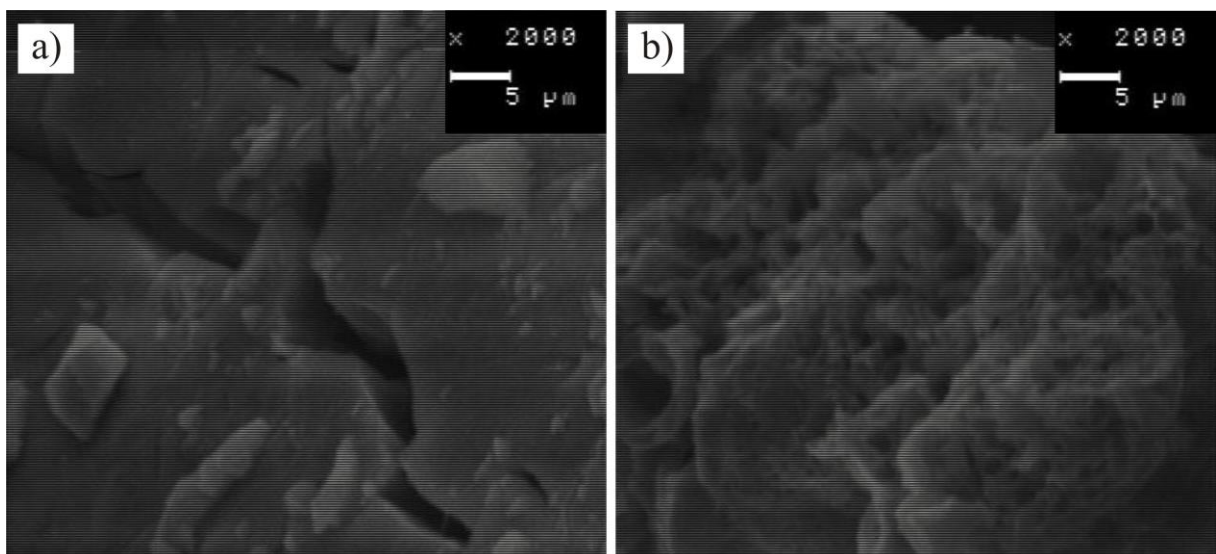


Abbildung 7.6 Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen der ungetemperten Produkte aus den Experimenten Ha9 (a) und Ha11 (b) mit $o/f = 1,0$.

Experiment Ha9 (Abbildung 7.6a) deutlich poröser, was aufgrund der größeren Menge freiwerdender Gasteilchen (Tabelle 7.3) nicht verwundert. Obwohl bei der Reaktion eine vergleichsweise hohe Menge an Energie frei wird und $T_{\text{ad}} = 1150 \text{ K}$ beträgt (Tabelle 7.3), scheint die Probe während der Reaktion nicht stark zu sintern. Sie erscheint zudem deutlich poröser als die Produkte aus den Experimenten Ha2 (Abbildung 7.3) und Ha3 (Abbildung 7.4). Eventuell könnte dies darauf zurückzuführen sein, dass bei diesem Experiment die Gasentwicklung höher ist als bei den Experimenten Ha2 und Ha3, die freiwerdende Energiemenge allerdings deutlich geringer ist und somit auch der Sintereffekt.

Die Reaktion im treibstoffarmen Bereich (Experiment Ha10) ist endotherm, aber endergonisch und ergibt lediglich eine geringe Menge freiwerdender Gasteilchen (Gleichung 7.6). Dennoch ist die Oberfläche des Produktes stark von Rissen durchzogen (Abbildung 7.7). In den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen fällt auf, dass die Partikel teilweise mehrere hundert Mikrometer groß sind. Im Vergleich zu den Produkten aus den treibstoffreichen Synthesen sind sie etwas größer, wahrscheinlich, wegen der geringeren Menge von frei werden Gasteilchen während der Zündung.

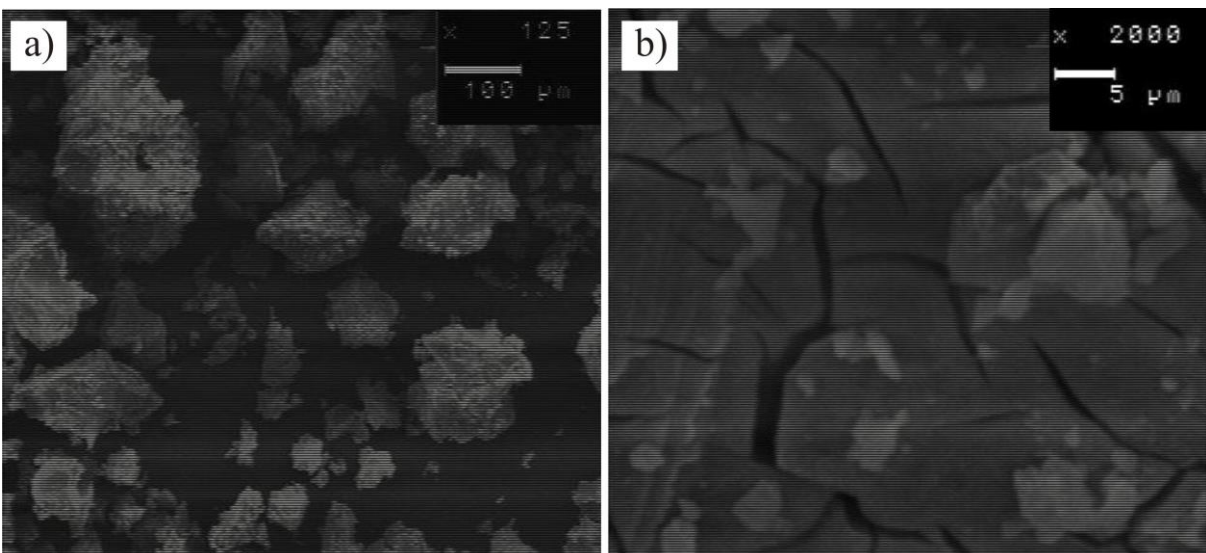
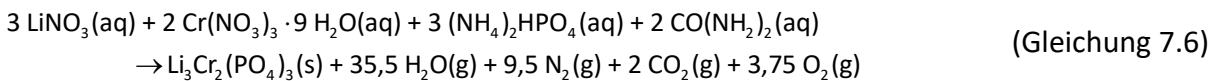


Abbildung 7.7 Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen des ungetemperten Produkts aus Experiment Ha10 mit $o/f = 1,5$ in zwei verschiedenen Vergrößerungen (a, b).

7.2.2 Synthesen mit Zitronensäure als Reduktionsmittel/Komplexbildner

Neben Harnstoff ist Zitronensäure ein Treibmittel, das regelmäßig in der SCS eingesetzt wird [101, 102], da sie zusätzlich zur reduzierenden Wirkung aufgrund der Carboxylatgruppen ähnlich wie Harnstoff ein guter Chelatbildner ist [103] (Tabelle 2.1).

Die Experimente mit Zitronensäure als Reduktionsmittel wurden analog zu den Synthesen mit Harnstoff durchgeführt. Um den Einfluss des Reduktionsmittels auf die Morphologie und Größe der Kristallite zu untersuchen, wurden auch hier die Stoffmengenverhältnisse $n(\Sigma \text{ Edukte}) : n(\text{Zitronensäure})$ variiert, vor allem im treibstoffreichen Bereich. Zudem wurden Experimente mit stöchiometrischem Verhältnis o/f durchgeführt sowie im treibstoffarmen Bereich. Die Einwaagen der einzelnen Experimente sowie deren Ergebnisse nach dem Tempern sind in Tabelle 7.4 zusammengefasst.

Tabelle 7.4 Experimente zur Darstellung von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ mit Zitronensäuremonohydrat als Reduktionsmittel. Einwaage in allen Experimenten: LiNO_3 (206,8 mg, 3,0 mmol), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (800,1 mg, 2,0 mmol) und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (396,1 mg, 3,0 mmol). Die Zündung erfolgte jeweils bei 500 °C für 10 Minuten im Laborkammerofen. o/f: Verhältnis von Oxidationsmittel zu Reduktionsmittel.

Nr.	Einwaage Zitronensäure (mg)	(mmol)	o/f	ϑ (°C)	t (h)	Produkt nach Tempern (IP-Guinier-Aufnahme)
Zi1	1682,0	8,0	0,28	800	19	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$
Zi2	1682,7	8,0	0,28	800	5	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ $\text{LiCrP}_2\text{O}_7^{\text{b)}$
Zi3	3363,9	16,0	0,15	800	5	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$
Zi4	5046,8	24,0	0,1	800	4	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$
Zi5 ^{a)}	1682,0	8,0	0,28	800	4	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ $\text{LiCrP}_2\text{O}_7^{\text{b)}$
Zi6 ^{a)}	3364,5	16,0	0,15	800	4	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$
Zi7 ^{a)}	5046,0	24,0	0,1	800	4	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$
Zi8	5045,8	24,0	0,1	750	5	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$
Zi9	5045,6	24,0	0,1	700	6	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$
Zi10	1682,3	8,0	0,28	600	4	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3^{\text{c)}$
Zi11	3363,6	16,0	0,15	700	4	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ $\text{LiCrP}_2\text{O}_7^{\text{b)}$
Zi12	5045,7	24,0	0,1	600	4	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$
Zi13	209,6	1,0	1,25	700	4	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ $\text{LiCrP}_2\text{O}_7^{\text{b)}$

Fortsetzung von Tabelle 7.4

Zi14	313,9	1,5	1,0	700	4	Li ₃ Cr ₂ (PO ₄) ₃ LiCrP ₂ O ₇ ^{b)}
Zi15	420,7	2,0	0,83	700	4	Li ₃ Cr ₂ (PO ₄) ₃ LiCrP ₂ O ₇ ^{b)}

a) Entzündung bei 400 °C für 10 Minuten

b) ca. 5 Massenprozent; Quantifizierung mit dem Programm Match! 2 [47]

c) Produkt wenig kristallin

Die direkt nach der Verbrennung erhalten Produkte, waren in allen Experimenten röntgenamorph, sehr voluminös und schwarz. Die Farbe ist auf kohlenstoffhaltige Rückstände zurückzuführen, die bei unvollständiger Verbrennung des Treibstoffs entstehen (Gleichung 7.7).



Bei den Experimenten mit Harnstoff waren Hinweise auf unvollständige Verbrennung kaum beobachtet worden (vgl. Abschnitt 7.2.1). Kohlenstoffhaltige Rückstände treten nach Literaturangaben vermehrt bei der Verwendung von längerkettigen organischen Molekülen auf [32]. Die Verbrennungsreaktion bei Zitronensäure verläuft deutlich rascher und heftiger als bei Harnstoff, was zu einer unvollständigen Verbrennung führt und einer großen Menge kohlenstoffhaltiger Rückstände, wie sie hier in den Experimenten beobachtet wurden. Durch anschließendes Tempern wurden die Rückstände jedoch vollständig entfernt. Nach dem Temperprozess hatten die Produkte die typische grüne Farbe von Chrom(III)-Verbindungen. Ähnlich wie in den Experimenten mit Harnstoff (Abschnitt 7.2.1) finden sich in den getemperten Produkten einiger Experimente geringe Verunreinigungen von LiCrP₂O₇. Diese liegen im Bereich von ca. 5 %.

Auch bei den Experimenten mit Zitronensäure als Reduktionsmittel setzt die Kristallisation der amorphen Verbrennungsprodukte aus der SCS schon bei deutlich niedrigeren Temperaturen als 800 °C ein (Abbildung 7.8). Anders als bei den bei 600 °C getemperten Proben der Experimente mit Harnstoff ist hier bei der bei 600 °C getemperten Probe (Abbildung 7.8A) das Signal-zu-Rausch-Verhältnis etwas schlechter. Teilweise waren die getemperten Proben nahezu röntgenamorph und die Reflexe von Li₃Cr₂(PO₄)₃ deuteten sich

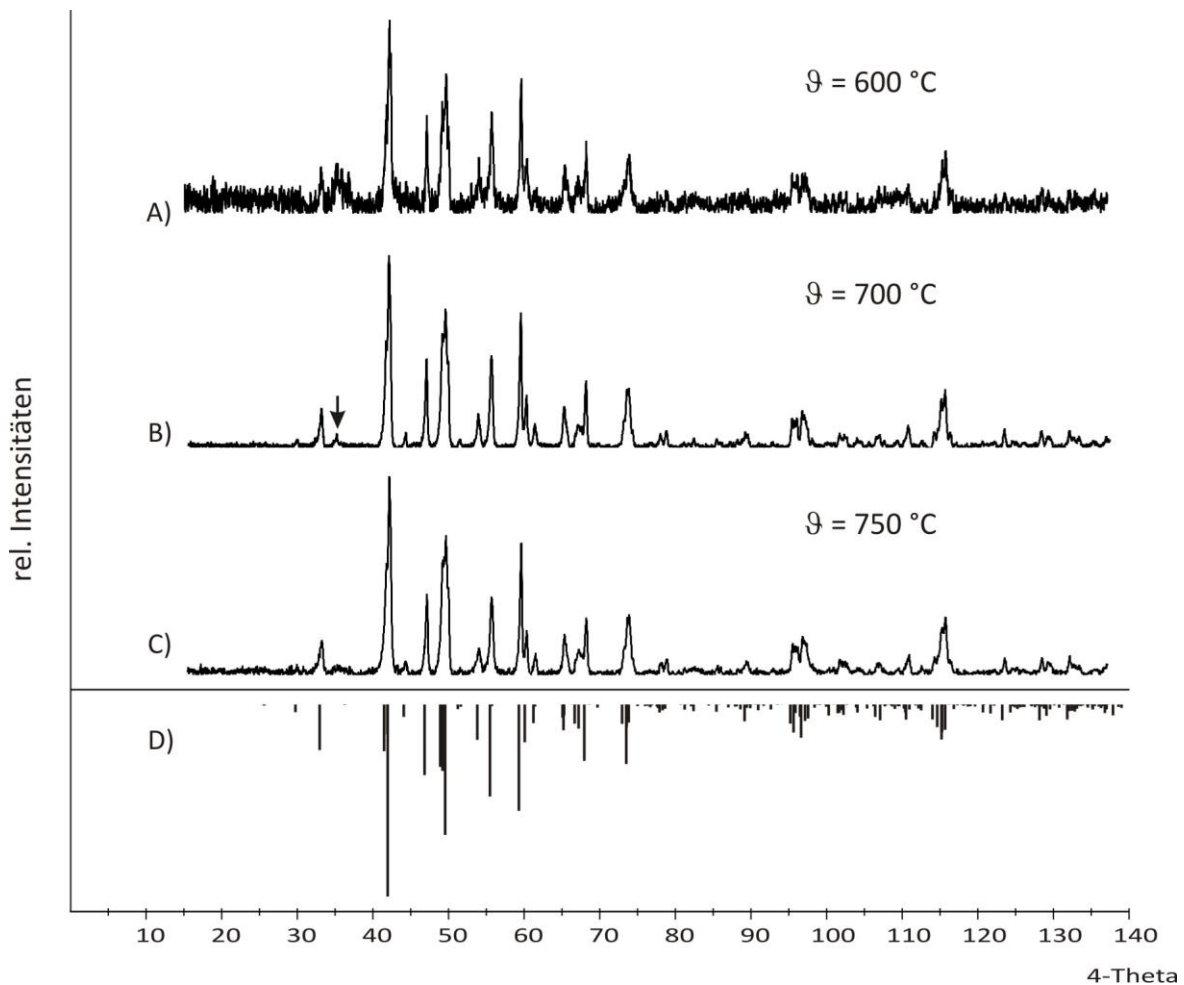


Abbildung 7.8 *IP*-Guinier-Aufnahmen der bei verschiedenen Temperaturen ($\vartheta = 600\text{ °C}$, 700 °C , 750 °C) getemperten Produkte von den Experimenten Zi12 (A), Zi11 (B), Zi8 (C) und Simulation von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ (D). Pfeil: Stärkster Reflex von LiCrP_2O_7 .

lediglich an. Warum dies so ist, konnte bislang nicht geklärt werden. Beim Nachtempern rekristallisieren die Proben jedoch auch schon nach kurzer Temperzeit und Temperaturen ab 700 °C (Abbildung 7.8B und C).

Auf den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der treibstoffreichen Experimente Zi2 bis Zi4 (Abbildung 7.9 bis 7.11) ist zu erkennen, dass die Oberflächenbeschaffenheit der Produkte aus der SCS stark vom eingesetzten Stoffmengenverhältnis $n(\Sigma \text{ Edukte}) : n(\text{Zitronensäure})$ abhängt. Die Proben mit einem größeren Verhältnis von 1:2 und 1:3 (Abbildung 7.10 und 7.11) haben eine deutlich feinere Oberflächenbeschaffenheit als die Probe aus dem Experiment mit einem Verhältnis von 1:1 (Abbildung 7.9). Anders als bei den Experimenten mit Harnstoff sind viele kleine Partikel mit Größen unter einem Mikrometer in der Probe vorhanden, die zu größeren Agglomeraten zusammengelagert sind. Poren oder Risse sind bei den Agglomeraten nicht zu erkennen.

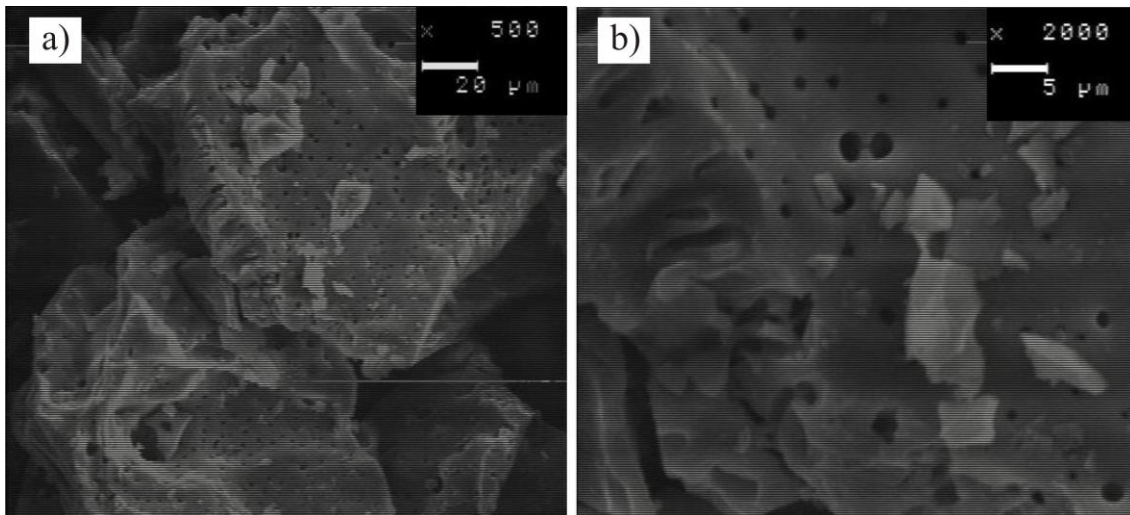


Abbildung 7.9 Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen des ungetemperten Produkts aus Experiment Zi2 mit $o/f = 0,28$ in zwei verschiedenen Vergrößerungen (a, b).

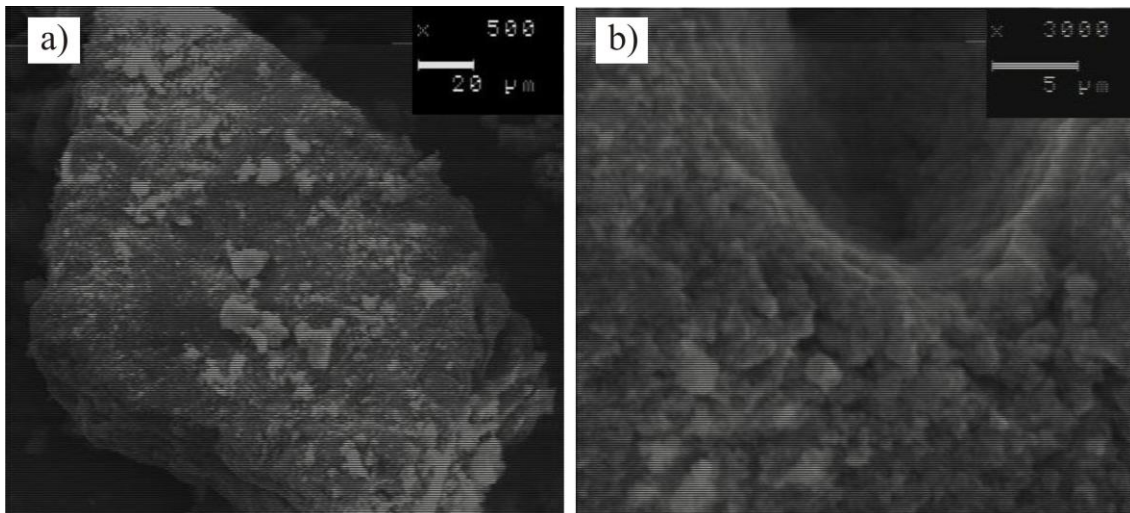


Abbildung 7.10 Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen des ungetemperten Produkts aus Experiment Zi3 mit $o/f = 0,15$ in zwei verschiedenen Vergrößerungen (a, b).

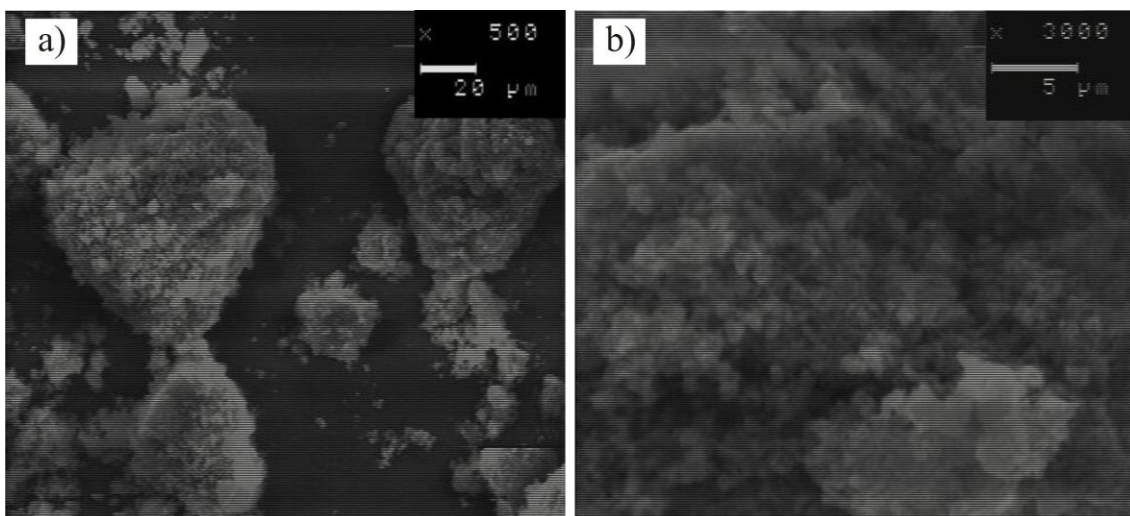
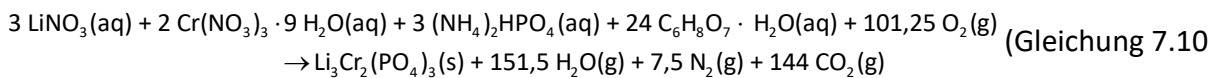
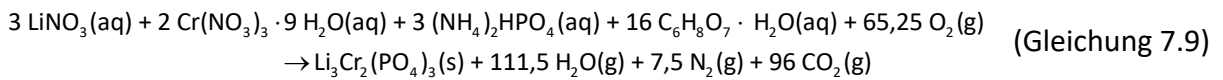
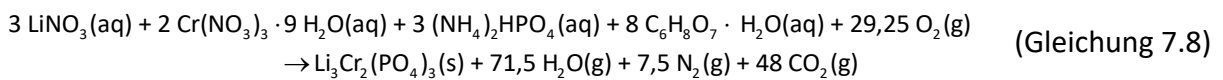


Abbildung 7.11 Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen des ungetemperten Produkts aus Experiment Zi4 mit $o/f = 0,1$ in zwei verschiedenen Vergrößerungen (a, b).

Bei der Probe aus Experiment Zi2 mit einem Stoffmengenverhältnis $n(\Sigma \text{ Edukte}) : n(\text{Zitronensäure})$ von 1:1 sind Teilchen mit einer sehr glatten Oberfläche entstanden, die von feinen Kanälen durchzogen ist. Besonders in der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme mit höherer Vergrößerung (Abbildung 7.9b) ist gut zu erkennen, dass die Kanäle die Probe bis ins Innere durchziehen. Diese Kanäle sind auf die große Menge freierwerdender Gasteilchen während der SCS zurückzuführen. Die Reaktionen im treibstoffreichen Bereich sind in den Gleichungen 7.8 bis 7.10 wiedergegeben.



Wie zu erwarten, ist die Zahl der freiwerdenden Gasteilchen bei den Experimenten mit höheren Stoffmengenverhältnissen $n(\Sigma \text{ Edukte}) : n(\text{Zitronensäure})$ deutlich größer als bei niedrigen Verhältnissen (Tabelle 7.5). Anders als bei Harnstoff als Reduktionsmittel führt dies

Tabelle 7.5 Berechnete Reaktionsenthalpien und abgeschätzte adiabatische Temperaturen für die verschiedenen Verhältnisse $n(\Sigma \text{ Edukte}) : n(\text{Zitronensäure})$ sowie die Menge an freiwerdenden Gasteilchen pro Mol $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$.

Verhältnis o/f	Rkts.nr.	Freiwerdende Gasteilchen (mol)	Reaktionsenthalpie ΔH_R^0 (kJ/mol) ^{a)}	T_{ad} (K) ^{b)}
0,1	7.8 (Zi4)	303	-45173	3100
0,15	7.9 (Zi3)	215	-29171	2875
0,28	7.10 (Zi2)	127	-12922	2300
1,0	7.11 (Zi14)	55,5	414	-
1,25	7.12 (Zi13)	52,25	1427	-

^{a)} berechnet anhand der Werte aus Tabelle 7.2

^{b)} abgeschätzte maximale Temperatur während der Verbrennung (vgl. Abschnitt 2.3)

bei Zitronensäure offensichtlich dazu, dass viele kleine Partikel entstehen, die sich zu Agglomeraten zusammenlagern (Abbildung 7.10 und 7.11).

Wie schon in Abschnitt 7.2.1 erwähnt, ist die tatsächliche Menge an freiwerdenden Gasteilchen in der Regel aufgrund unvollständig ablaufender Reaktionen deutlich geringer als aus der Reaktionsgleichung für die vollständige Verbrennung hervorgeht. Auch die schwarze Farbe der Produkte aus der SCS deutet auf unvollständige Verbrennung hin. Die resultierende Reaktionsenthalpie ist dadurch ebenfalls kleiner und somit nur als maximal mögliche Temperatur anzusehen [101]. Dies könnte auch der Grund dafür sein, dass die Oberflächen der Produkte mit hohen Stoffmengenverhältnissen $n(\Sigma \text{ Edukte}) : n(\text{Zitronensäure})$ augenscheinlich trotz hoher theoretisch möglich freierwerdender Energie und adiabatischer Temperatur während der Reaktion (Tabelle 7.5) kaum gesintert sind. Es ist außerdem möglich, dass die abgegebenen Gasteilchen die entstehende Wärmemenge gut ableiten und somit ein Sintern der Pulveroberfläche verhindern [101].

Bei den Experimenten Zi5 bis Zi7 wurden die SCS bei 400 °C durchgeführt, d.h. die Zündung erfolgte bei deutlich niedrigerer Temperatur als bei den sonstigen Experimenten. Auf den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der ungetemperten Proben (Abbildung 7.12) ist gut zu erkennen, dass sich die Proben analog zu den bei 500 °C synthetisierten Proben verhalten. Die Probe Zi5, die mit einer im Vergleich zu den anderen Experimenten geringeren Treibstoffmittelmenge hergestellt wurde (Abbildung 7.12a), enthält viele sichtbare Poren, die die Partikel durchziehen; die beiden anderen Proben bestehen hingegen (Abbildung 7.12b und c) aus einer Vielzahl kleiner agglomerierter Teilchen. Daraus lässt sich schließen, dass die Zündtemperatur weniger Einfluss auf die Beschaffenheit

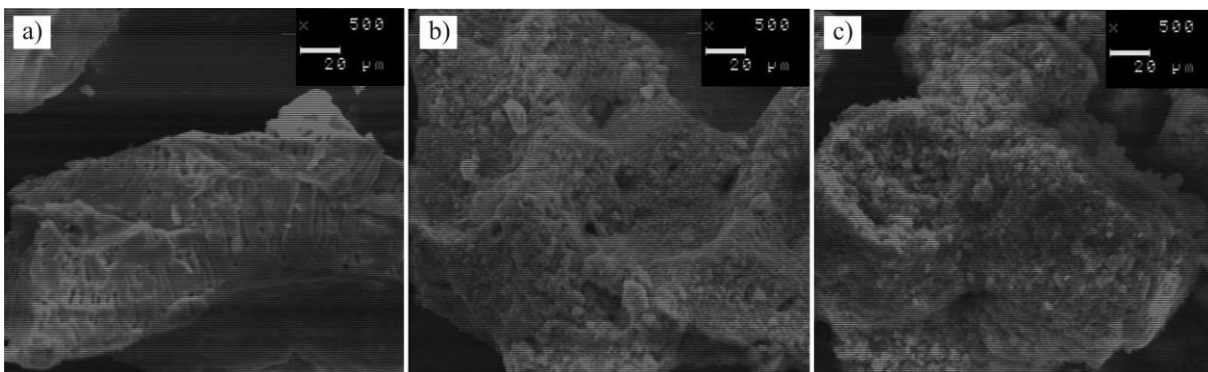
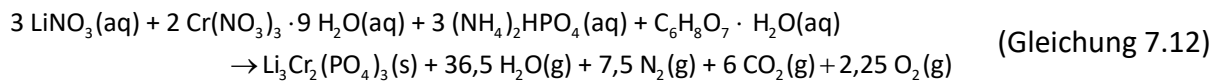
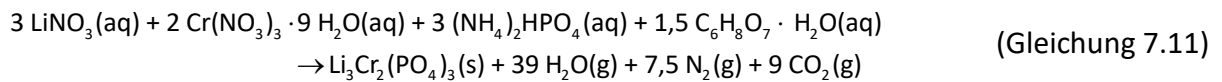


Abbildung 7.12 Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen der ungetemperten Produkte aus den Experimenten Zi5 (a) Zi6 (b) und Zi7 (c) mit unterschiedlichen o/f-Verhältnissen im treibstoffreichen Bereich.

der Probenoberfläche hat als beispielsweise die eingesetzte Reduktionsmittelmenge.

Die Gleichungen 7.11 und 7.12 beschreiben die Redoxreaktionen bei Verhältnissen $o/f = 1$ („stöchiometrisch“) und $o/f = 1,25$ (treibstoffarm).



Wie Tabelle 7.5 und den beiden Gleichungen zu entnehmen ist, ist die Zahl freiwerdender Gasteilchen in beiden Fällen deutlich geringer als bei den eingesetzten treibstoffreichen Verhältnissen. Die Reaktionen verlaufen zudem endotherm. Dieses Verhalten ist analog zu den Ergebnissen der Experimente mit Harnstoff als Reduktionsmittel.

Auf den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 7.13) sind in beiden Fällen kaum Kanäle in den Produkten zu sehen, was wegen der vergleichsweise geringen Gasentwicklung während der SCS nicht erstaunlich ist. Allerdings weisen beide Proben eine feine Oberflächenstruktur auf. Es handelt sich augenscheinlich um kleine Partikel, die zu Agglomeraten zusammengelagert sind. Es scheint, als seien die einzelnen Partikel deutlich kleiner als bei den Produkten der Reaktionen im treibstoffreichen Bereich.

Dies könnte wiederum auf die geringeren Reaktionstemperaturen im treibstoffarmen Bereich zurückzuführen sein, was grundsätzlich ein geringes Sintern zur Folge hat.

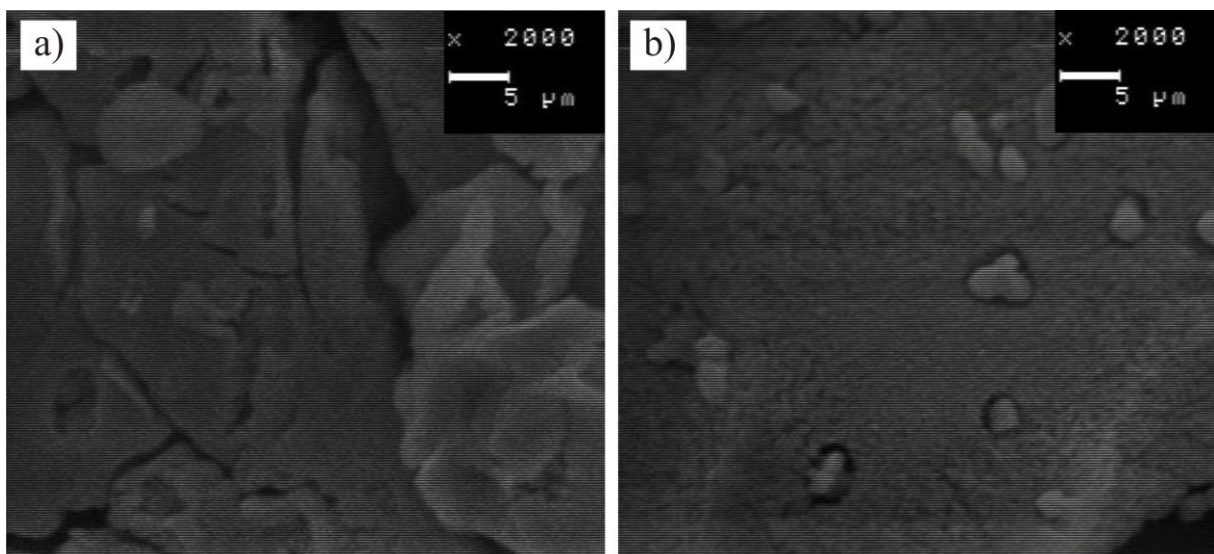


Abbildung 7.13 Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen der ungetemperten Produkte aus den Experimenten Zi14 mit $o/f = 1,25$ (a) und Zi13 mit $o/f = 1,0$ (b).

7.2.3 Synthesen mit Glycin als Reduktionsmittel/Komplexbildner

Ein weiterer häufig eingesetzter Treibstoff und Chelatbildner in der SCS, insbesondere auch bei der Synthese von Phosphaten, ist Glycin (Tabelle 2.1). Untersucht wurde z.B. die Darstellung von nanoskaligem LiFePO_4 [94] im Hinblick auf den Einsatz als Kathodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien. Eine Reihe von Verbindungen, die intensiv untersucht wurden, sind solche vom NASICON-Strukturtyp oder davon abgeleiteten Strukturen. Dazu gehören $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ [104, 98], die Molybdate $\text{Li}_2\text{M}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Ni}$ [105], Co [106]) und das monokline $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ [107], das isotyp zu $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ist.

Glycin ist die kleinste α -Aminosäure und wirkt in den SCS wie Harnstoff und Zitronensäure als Reduktionsmittel/Treibmittel und als Chelatligand zur Komplexierung der Metallionen. Dabei können sowohl die Carboxylatgruppe als auch die Aminogruppe an der Komplexierung der Ionen teilnehmen.

Die Synthesen erfolgten analog zu den Experimenten mit Harnstoff und Zitronensäure (Abschnitte 7.2.1 und 7.2.2). Auch in den folgenden Experimenten wurde wie schon bei den zuvor beschriebenen Experimenten die Stoffmengenverhältnisse $n(\Sigma \text{ Edukte}) : n(\text{Glycin})$ variiert, um den Einfluss der Reduktionsmittelmenge auf die Morphologie und Partikelgrößen der Produkte zu untersuchen. Ein Großteil der Experimente erfolgte im treibstoffreichen Bereich ($o/f < 1$). Die Experimente und ihre Ergebnisse sind in Tabelle 7.6 zusammengefasst.

Tabelle 7.6 Experimente zur Darstellung von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ mit Glycin als Reduktionsmittel im treibstoffreichen Bereich mit $o/f < 1$. Einwaage in allen Experimenten: LiNO_3 (206,8 mg, 3,0 mmol), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (800,1 mg, 2,0 mmol) und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (396,1 mg, 3,0 mmol). Die Zündung erfolgte jeweils bei 500 °C für 10 Minuten im Laborkammerofen. o/f : Verhältnis von Oxidationsmittel zu Reduktionsmittel.

Nr.	Einwaage Glycin (mg)	Glycin (mmol)	o/f	ϑ (°C)	t (h)	Produkt nach Tempern (<i>IP</i> -Guinier-Aufnahme)
GI1	600,9	8,0	0,5	800	19	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$
GI2	600,4	8,0	0,5	800	5	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ $\text{LiCrP}_2\text{O}_7^{\text{a)}$
GI3	1201,2	16,0	0,28	800	5	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ $\text{LiCrP}_2\text{O}_7^{\text{a)}$
GI4	1801,0	24,0	0,19	800	4	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ $\text{LiCrP}_2\text{O}_7^{\text{a)}$

Fortsetzung Tabelle 7.6

GI5	1801,8	24,0	0,19	750	4	Li ₃ Cr ₂ (PO ₄) ₃ LiCrP ₂ O ₇ ^{a)}
GI6	600,5	8,0	0,5	600	4	Li ₃ Cr ₂ (PO ₄) ₃ LiCrP ₂ O ₇ ^{a)}
GI7	1200,8	16,0	0,28	700	4	Li ₃ Cr ₂ (PO ₄) ₃ LiCrP ₂ O ₇ ^{a)}
GI8	1801,9	24,0	0,19	600	4	Li ₃ Cr ₂ (PO ₄) ₃ ^{b)}

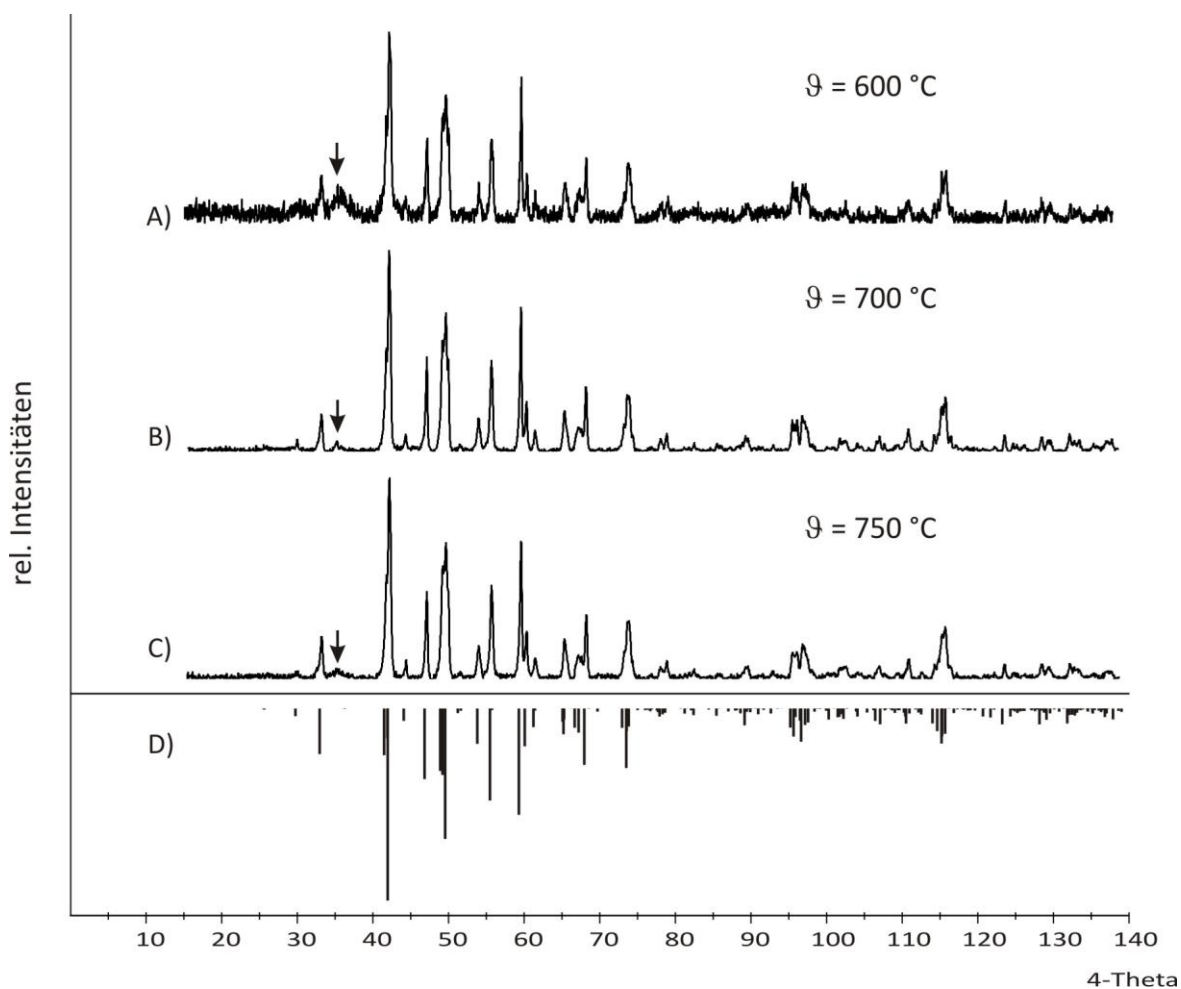
^{a)} 4 – 8 Massenprozent; Quantifizierung mit dem Programm Match! 2 [47]^{b)} Produkt wenig kristallin

Abbildung 7.14 IP-Guinier-Aufnahmen der bei verschiedenen Temperaturen ($\vartheta = 600\text{ °C}$, 700 °C , 750 °C) getemperten Produkte von Experiment GI6 (A), GI7 (B), GI5 (C) und Simulation von Li₃Cr₂(PO₄)₃ (D). Pfeil: Stärkster Reflex von LiCrP₂O₇.

Wie erwartet waren auch bei diesen Experimenten die Produkte direkt nach der Verbrennung röntgenamorph. Es wurde bei den Proben eine geringere Volumenzunahme beobachtet als bei den Produkten aus Synthesen mit Zitronensäure. Die Proben besaßen eine dunkelgrüne Färbung mit teilweise schwarzen Bereichen; die Schwarzfärbung spricht für kohlenstoffhaltige Rückstände und eine unvollständige Verbrennung des Glycins. Nach dem Tempern waren die Produkte von hellgrüner Farbe.

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, waren die Produkte zum Teil mit LiCrP_2O_7 verunreinigt. Die Verunreinigungen durch die Nebenphase betragen zwischen 4 und 8 % laut Quantifizierung mit Match! 2 [47].

Abbildung 7.14 zeigt die Pulverdiffraktogramme von drei Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniert wurden. Die Ergebnisse sind vergleichbar mit denen aus den Experimenten mit Zitronensäure als Reduktionsmittel.

Die Abbildungen 7.15 bis 7.17 zeigen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Experimente GI2 bis GI4, in denen unterschiedliche treibstoffreiche Stoffmengenverhältnisse $n(\Sigma \text{ Edukte}) : n(\text{Glycin})$ eingesetzt wurden. Auf den Aufnahmen des Produkts aus Experiment GI2 mit einem Stoffmengenverhältnis $n(\Sigma \text{ Edukte}) : n(\text{Glycin})$ von 1:1 sind viele Spalten auf der Oberfläche der Probe zu erkennen, die aufgrund der hohen Gasentwicklung während der SCS entstanden sind. Die Gleichung 7.13 gibt die ablaufende Reaktion wieder. Pro Mol $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ entstehen 79 Mol Gasteilchen (Tabelle 7.7). Da die Reaktion treibstoffreich ist, wird zusätzlich zur vollständigen Umsetzung von Glycin Sauerstoff aus der Umgebung benötigt.

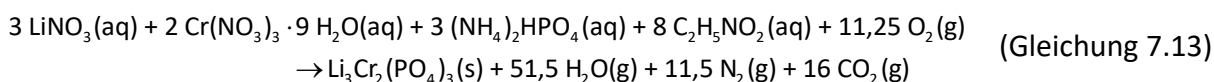


Tabelle 7.7 Berechnete Reaktionsenthalpien und abgeschätzte adiabatische Temperaturen für die verschiedenen treibstoffreichen Stoffmengenverhältnisse $n(\Sigma \text{ Edukte}) : n(\text{Glycin})$ sowie die Menge an freiwerdenden Gasteilchen pro Mol $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$.

Verhältnis o/f	Rkts.nr.	Freiwerdende Gasteilchen (mol)	Reaktionsenthalpie ΔH_{R}^0 (kJ/mol) ^{a)}	T_{ad} (K) ^{b)}
0,19	7.15 (GI4)	150	-17259	2600
0,28	7.14 (GI3)	119	-10355	2100
0,5	7.13 (GI2)	79	-3585	1300

^{a)} berechnet anhand der Werte aus Tabelle 7.2

^{b)} abgeschätzte maximale Temperatur während der Verbrennung (vgl. Abschnitt 2.3)

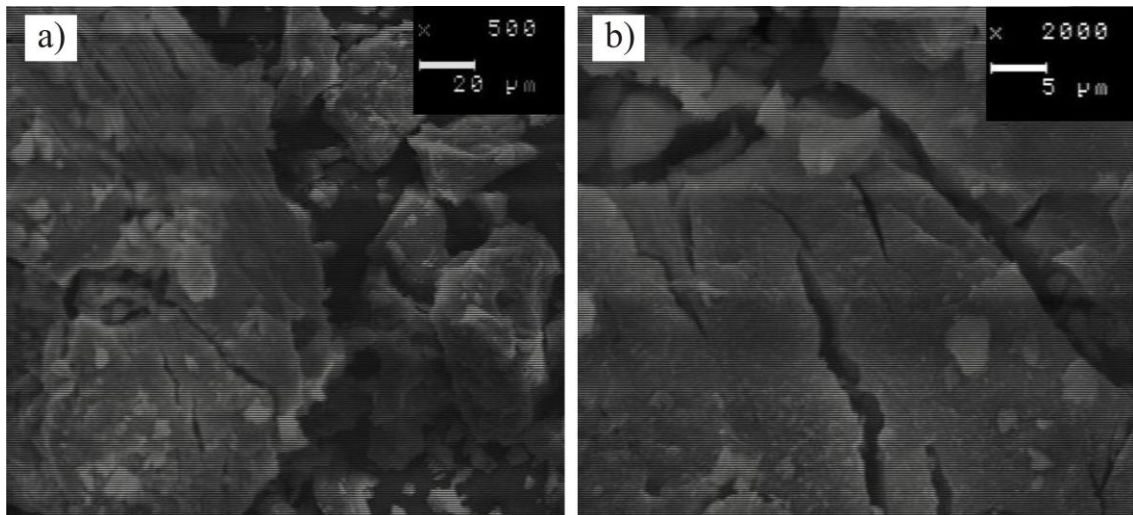


Abbildung 7.15 Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen des ungetemperten Produkts aus dem Experiment GI2 mit $o/f = 0,5$ in zwei verschiedenen Vergrößerungen (a, b).

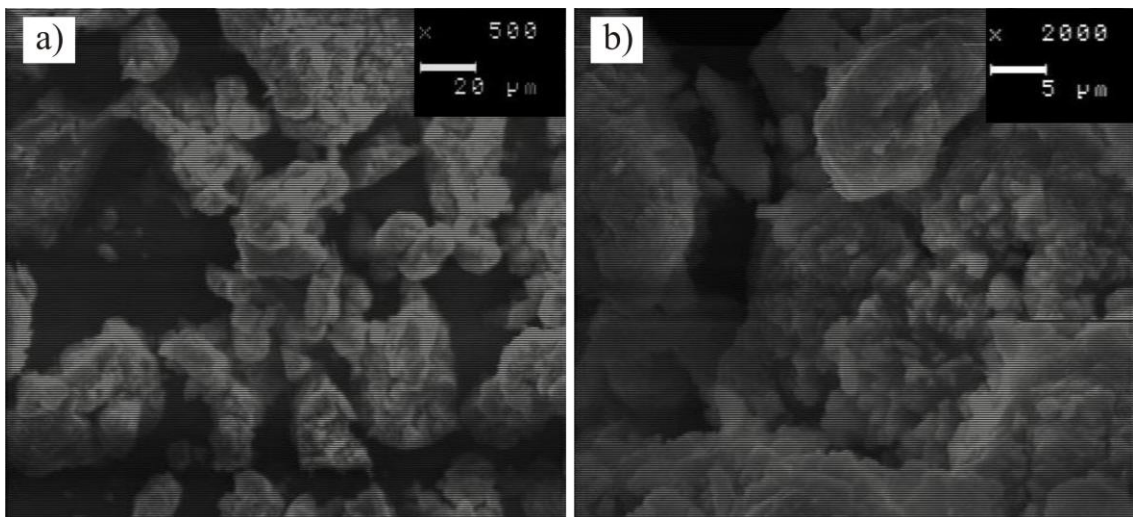


Abbildung 7.16 Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen des ungetemperten Produkts aus dem Experiment GI3 mit $o/f = 0,28$ in zwei verschiedenen Vergrößerungen (a, b).

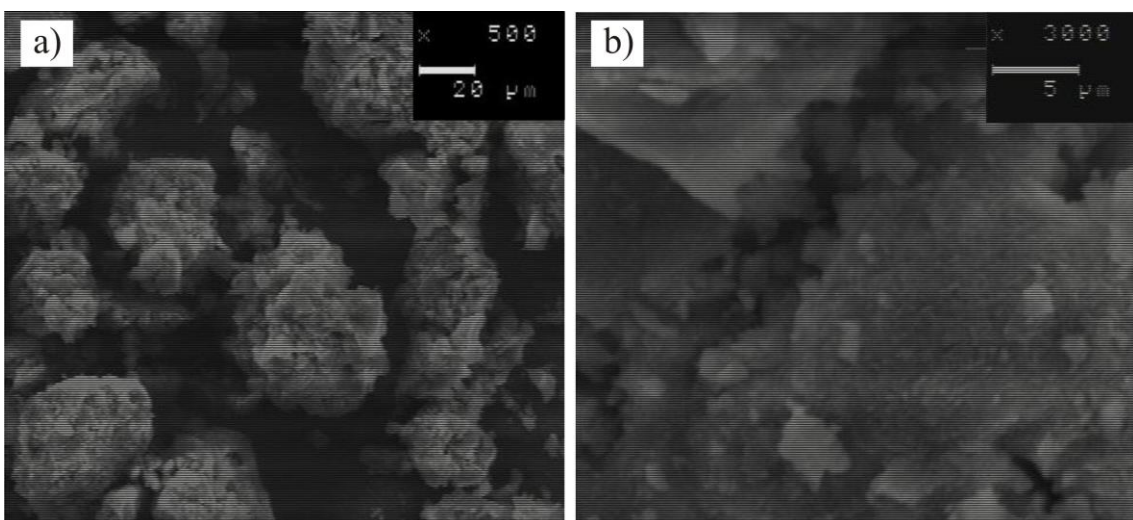
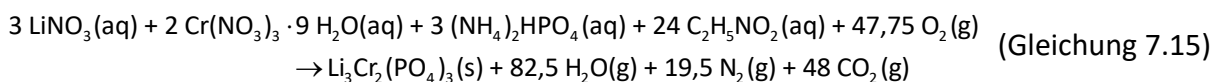
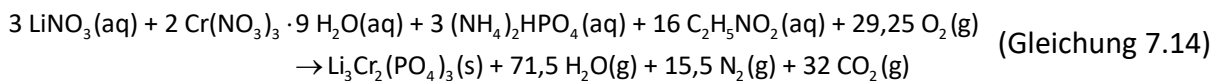


Abbildung 7.17 Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen des ungetemperten Produkts aus dem Experiment GI4 mit $o/f = 0,19$ in zwei verschiedenen Vergrößerungen (a, b).

Die benötigte Menge Sauerstoff für die vollständige Verbrennung von Glycin ist deutlich geringer als die für die vollständige Verbrennung von Zitronensäure notwendige Menge (vgl. Abschnitt 7.2.2). Die Verbrennungsreaktion verläuft weniger heftig und bei den Experimenten mit Glycin wurde in der Regel deutlich weniger kohlenstoffhaltiger Rückstand beobachtet.

Die Produkte aus den Experimenten mit höheren Stoffmengenverhältnissen $n(\Sigma \text{ Edukte}) : n(\text{Glycin})$ (Abbildung 7.16 und 7.17) enthalten trotz der größeren Menge freiwerdender Gasteilchen (Gleichung 7.14 und 7.15) bei der Zündung weder sichtbare Kanäle noch Spalten.



Diese Beobachtung wurde schon bei Experimenten mit hohen Stoffmengenverhältnissen $n(\Sigma \text{ Edukte}) : n(\text{Zitronensäure})$ (vgl. Abschnitt 7.2.2) gemacht. Dass keine sichtbaren Spalten auftreten, könnte zum einen daran liegen, dass aufgrund der höheren Gasentwicklung viele kleine Partikel entstehen, die sich zu größeren Agglomeraten zusammenlagern und sich keine großen Kristallite bilden. Zum anderen werden durch die höhere Menge an Gasteilchen auch der Betrag der freiwerdenden Energie sowie die adiabatische Temperatur höher, was zu Sinterungen während der Synthese führen kann.

Sowohl die Menge freiwerdender Gasteilchen als auch die Energie, die während der Reaktion frei wird, haben einen großen Einfluss auf die Partikelgrößen der Produkte, womit systematische Voraussagen über den Einfluss der verwendeten Reduktionsmittelmenge auf die Partikelgrößen erschwert werden. Weitere Faktoren wie eventuell ablaufende Nebenreaktionen, beispielsweise unvollständige Verbrennungen und damit einhergehende niedrigere tatsächliche Flammentemperaturen, beeinflussen die Reaktion und die entstehenden Partikel zusätzlich.

Neben den Synthesen im treibstoffreichen Bereich wurden Experimente mit einem stöchiometrischen Verhältnis $o/f = 1$ sowie im treibstoffarmen Bereich durchgeführt (Tabelle 7.8). In den Experimenten Gl12 und Gl13 wurde ein Stoffmengenverhältnis

$n(\Sigma \text{ Edukte}) : n(\text{Glycin})$ von 1:3 bzw. ein Stoffmengenverhältnis $n(\Sigma \text{ Metall}) : n(\text{Glycin})$ von 1:3 für eine optimale Komplexierung der Metallionen während der Reaktion eingesetzt. Das stöchiometrische Verhältnis o/f wurde mit Salpetersäure, die als zusätzliches Oxidationsmittel fungiert, eingestellt. Wie schon bei vorherigen Experimenten beobachtet wurde, entstand keines der Produkte phasenrein. Auch hier trat LiCrP_2O_7 als Nebenphase auf, teilweise bis zu 20 %.

Tabelle 7.8 Experimente zur Darstellung von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ mit Glycin als Reduktionsmittel. Die Zündung erfolgte jeweils bei 500 °C für zehn Minuten im Laborkammerofen. o/f : Verhältnis von Oxidationsmittel zu Reduktionsmittel.

Nr.	Edukte	Einwaage		o/f	ϑ	t	Produkt nach Tempern (<i>IP</i> -Guinier-Aufnahme)
		(mg)	(mmol)		(°C)	(h)	
GI9	LiNO_3	620,5	9,0	1,0	800	2	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ LiCrP_2O_7
	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	2401,1	6,0				
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1188,5	9,0				
	Glycin	675,3	9,0				
GI10	LiNO_3	620,8	9,0	1,25	800	2	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ LiCrP_2O_7
	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	2400,9	6,0				
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1188,2	9,0				
	Glycin	450,4	6,0				
GI11	LiNO_3	468,8	6,8	0,83	800	2	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ LiCrP_2O_7
	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	1814,1	4,5				
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	897,9	6,8				
	Glycin	680,8	9,1				
GI12	LiNO_3	413,3	6,0	1,0	800	4	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ LiCrP_2O_7
	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	1600,0	4,0				
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	792,4	6,0				
	Glycin	3602,7	48,0				
	HNO_3 (65%)	5,0 mL	75,6				
GI13	LiNO_3	413,6	6,0	1,0	800	4	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ LiCrP_2O_7
	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	1600,1	4,0				
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	792,6	6,0				
	Glycin	2252,1	30,0				
	HNO_3 (65 %)	3,0 mL	43,2				

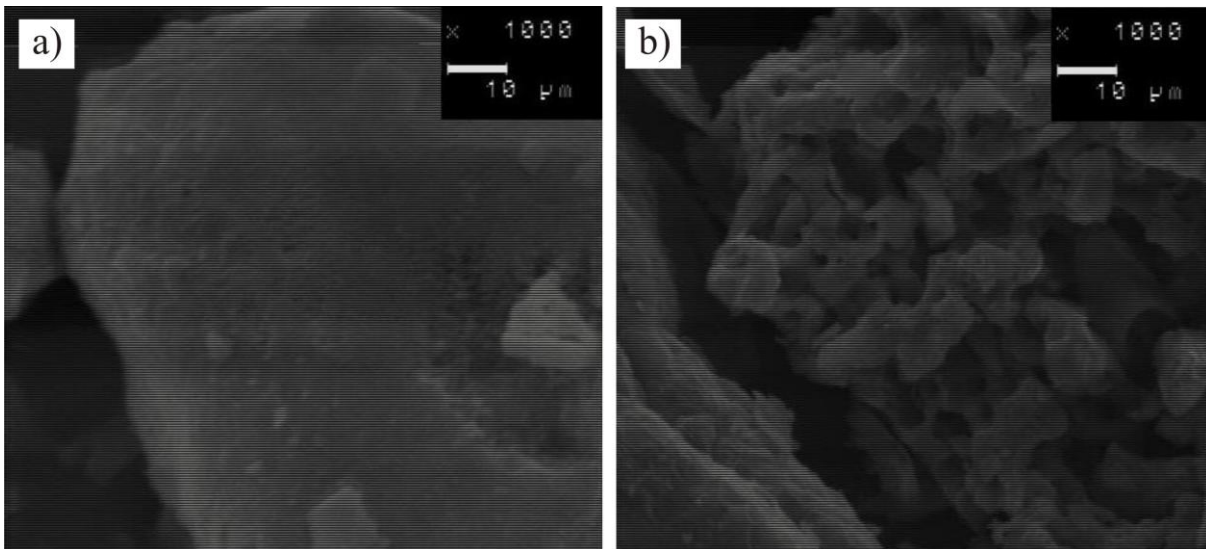
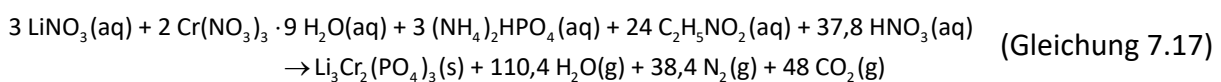
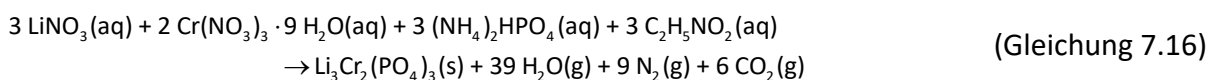


Abbildung 7.18 Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen der ungetemperten Produkte aus den Experimenten GI9 (a) und GI12 (b) mit $o/f = 1,0$.

Abbildung 7.18 zeigt je eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der ungetemperten Produkte der Experimente GI9 (Abbildung 7.18a) und GI12 (Abbildung 7.18b), in denen das Verhältnis o/f 1,0 betrug. In letzterem Experiment wurde allerdings achtmal mehr Glycin verwendet und das stöchiometrische Verhältnis durch Zugabe von Salpetersäure eingestellt. Das Produkt aus Experiment GI12 ist deutlich poröser als das von Experiment GI9, wahrscheinlich aufgrund der höheren Gasentwicklung während der SCS. Aus den Gleichungen 7.16 und 7.17 wird deutlich, dass die Gasentwicklung in der Reaktion mit Salpetersäure viermal so hoch ist wie in der ohne.



Diese Tatsache erklärt die viel höhere Porosität der Probe. Allerdings scheint es, als würde die Probe aus Experiment GI9 eine deutlich feinere Oberflächenstruktur aufweisen als das Produkt aus Experiment GI12. Dies könnte wiederum darauf zurückzuführen sein, dass bei dem Experiment, in dem Salpetersäure verwendet wurde, eine große Energiemenge frei wird (Tabelle 7.9) und die Partikel während des Verbrennungsvorgangs sintern. Im Vergleich dazu ist die Reaktion ohne Salpetersäure endotherm, die Flammentemperatur während der

Reaktion sollte also deutlich geringer sein und damit auch die Wahrscheinlichkeit, dass die Partikel sintern.

Auch die Reaktion im treibstoffarmen Bereich mit $o/f = 1,25$ ist endotherm (Tabelle 7.9) und setzt zudem eine geringe Menge Gasteilchen frei (Gleichung 7.18). Aus diesem Grund weist das ungetemperte Produkt aus Experiment GI10 nur wenige Spalten auf der Oberfläche auf; die Probe ist zudem nicht sonderlich porös (Abbildung 7.19).

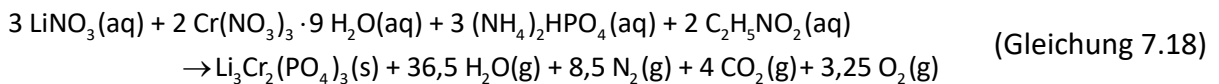


Tabelle 7.9 Berechnete Reaktionsenthalpien und abgeschätzte adiabatische Temperaturen für die verschiedenen Stoffmengenverhältnisse $n(\Sigma \text{Edukte}) : n(\text{Glycin})$ sowie die Menge an freiwerdenden Gasteilchen pro Mol $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$.

Verhältnis o/f	Rkts.nr.	Freiwerdende Gasteilchen (mol)	Reaktionsenthalpie ΔH_R^0 (kJ/mol) ^{a)}	T_{ad} (K) ^{c)}
1,0	7.16 (GI9)	54	865	-
1,0 ^{b)}	7.17 (GI12)	196,8	-15248	2000
1,25	7.18 (GI10)	52,25	1727,5	-

^{a)} berechnet anhand der Werte aus Tabelle 7.2

^{b)} stöchiometrisches Verhältnis wurde mit Salpetersäure eingestellt

^{c)} abgeschätzte maximale Temperatur während der Verbrennung (vgl. Abschnitt 2.3)

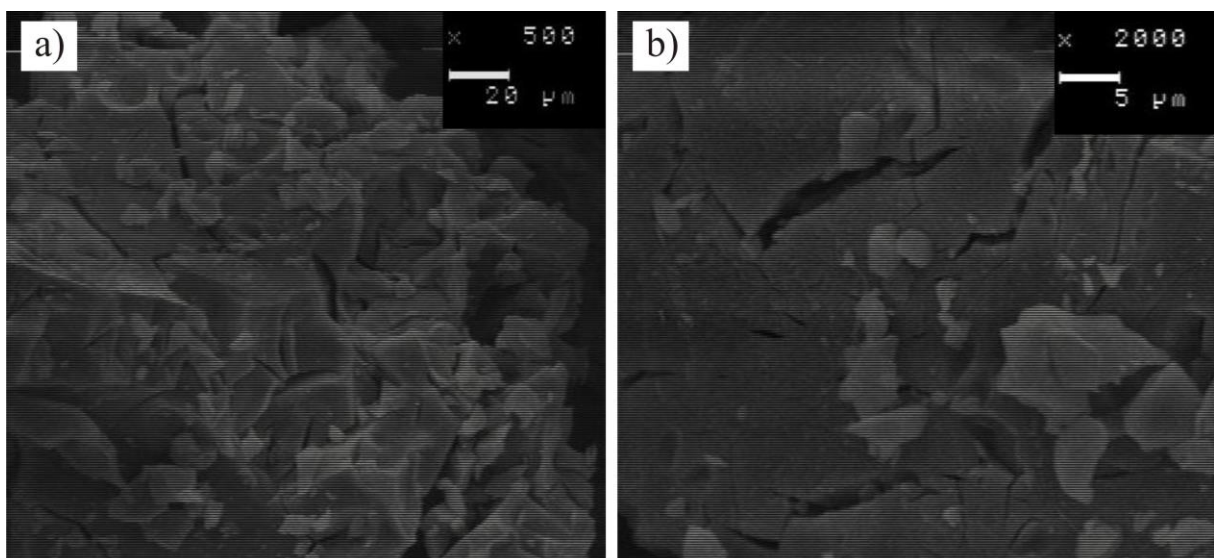


Abbildung 7.19 Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen des ungetemperten Produkts aus Experimenten GI10 mit $o/f = 1,25$ in zwei verschiedenen Vergrößerungen (a, b).

7.2.4 BET-Messungen an ausgewählten Proben

An ausgewählten Proben der Experimente aus den Abschnitten 7.2.2 bis 7.2.4 wurden die in Abschnitt 4.3 beschriebenen BET-Messungen durchgeführt, um nicht nur einen qualitativen Eindruck der Probenoberflächen aus rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zu bekommen, sondern diese auch quantifizieren zu können. Für die Messungen wurden Proben verwendet, die keiner nachträglichen Kalzinierung unterzogen worden waren.

Die Zusammenfassung der gemessenen Proben mit ihren spezifischen Oberflächen zusammen mit der Zahl der freiwerdenden Gasteilchen pro Mol $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ und der Reaktionsenthalpie ist in Tabelle 7.10 zu finden. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der gemessenen Proben sind in den Abbildungen 7.20 bis 7.22 wiedergegeben.

Tabelle 7.10 Gemessene spezifische Oberflächen ausgewählter Proben mit bei der Reaktion freiwerdender Menge an Gasteilchen und Reaktionsenthalpie.

Nr.	o/f	Freiwerdende Gasteilchen (mol)	Reaktionsenthalpie ΔH_R^0 (kJ/mol)	Spezifische Oberfläche (m^2/g)
Ha6	0,68	71	-1034	32,8
Ha7	0,39	103	-8510	42,3
Ha8	0,28	135	-9603	44,3
Zi14	1,5	52,25	1427	31,4
Zi13	1,0	55,5	414	48,9
Zi10	0,28	127	-12922	42,2
Zi11	0,15	215	-29171	33,8
Zi12	0,1	303	-45173	30,6
Gl10	1,25	52,25	1728	58,0
Gl9	1,0	54	865	52,2
Gl13	1,0	135,6	-8342	46,2
Gl12	1,0	196,8	-15248	36,6
Gl11	0,83	59	1,5	39,5
Gl6	0,5	79	-3585	48,2
Gl7	0,28	119	-10355	57,2
Gl8	0,19	150	-17259	50,3
Referenz ^{a)}				0,34

^{a)} $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ aus Festkörpersynthese, getempert bei 800 °C für 7 Tage [28]

Die gemessenen spezifischen Oberflächen der Proben liegen zwischen 30,6 und 58,0 m²/g und sind vergleichbar mit den in der Literatur berichteten Werten für multinäre Oxide, die mittels SCS dargestellt wurden. So wurden beispielsweise im System MnO_x-CeO₂ bei SCS mit Glycin als Treibmittel spezifische Oberflächen zwischen 32 und 67 m²/g beobachtet, mit Zitronensäure als Treibmittel betragen die spezifischen Oberflächen 39 – 90 m²/g [108]. Phosphate mit NASICON-Struktur M_xZr₂(PO₄)₃ (M = Na, K, Ca, Zr) wurden mittels SCS mit spezifischen Oberflächen zwischen 8 und 28 m²/g dargestellt [109].

Im Vergleich zur Referenz, einer Probe, die über eine Festkörpersyntheseroute dargestellt wurde, weisen alle über SCS hergestellten Proben eine sehr viel größere spezifische Oberfläche auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Reaktionsgemische bei der SCS im Vergleich mit der Referenz für deutlich kürzere Zeitspannen hohen Temperaturen im Ofen ausgesetzt sind und deshalb weniger stark sintern.

Die größten spezifischen Oberflächen wurden bei Proben beobachtet, die mit Glycin als Treibmittel synthetisiert worden waren. Die Probe aus Experiment GI10 mit einem Verhältnis o/f = 1,25 weist mit einem Wert von 58,0 m²/g die höchste spezifische Oberfläche aller gemessenen Proben auf (vgl. Abbildung 7.19 in Abschnitt 7.2.4). Dies erstaunt insofern, weil die Probe auf den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wenig porös erschien und wenige Risse und Poren aufwies. Andererseits wird in der Literatur beschrieben, dass die spezifischen Oberflächen der Pulver in der Regel größer sind, wenn weniger Treibstoff eingesetzt wird, da eine geringe Wärmeabgabe während der Reaktion zu verzeichnen ist [32, 108] bzw. der Verbrennungsvorgang kürzer ist und weniger hohe Temperaturen liefert [36]. Hierdurch wird das Partikelwachstum beschränkt. Diese Beobachtung wird auch bei den Experimenten GI9, GI12 und GI13 gemacht, in denen zwar jeweils ein stöchiometrisches Verhältnis o/f eingesetzt wurde, die eingesetzte Glycinmenge jedoch variiert und das Verhältnis über den Zusatz von Salpetersäure als weiteres Oxidationsmittel eingestellt wurde. Die unterschiedlichen Glycin- und Salpetersäuremengen hatten sowohl Einfluss auf die Menge der freiwerdenden Gasteilchen als auch auf die Reaktionsenthalpie. Je weniger Glycin eingesetzt wurde, desto geringer war die Wärmeabgabe und umso höher die spezifischen Oberflächen der Produkte.

Auch bei den Experimenten mit Zitronensäure als Reduktionsmittel besitzt die Probe aus dem Experiment Zi14 mit dem größten Verhältnis o/f, d.h. der geringsten eingesetzten Treibmittelmenge, mit 48,9 m²/g die größte spezifische Oberfläche (vgl. Abbildung 7.13a).

Das Experiment ist innerhalb der Reihe von Experimenten mit Zitronensäure dasjenige mit der geringsten Gasentwicklung und somit auch mit einer geringen Wärmeentwicklung.

Vergleicht man die spezifischen Oberflächen der Produkte aus den Experimenten im treibstoffreichen Bereich ($o/f < 1$), so fällt auf, dass bei den Experimenten mit Harnstoff (Ha6 bis Ha8) und Glycin (Gl6 bis Gl8) die Oberflächen der Proben mit steigender

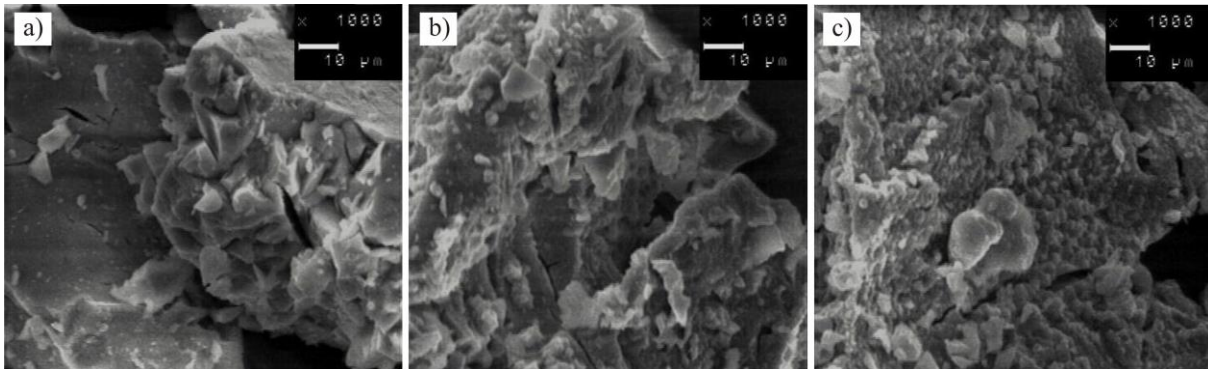


Abbildung 7.20 Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen der ungetemperten Produkte aus den Experimenten Ha6 (a) Ha7 (b) und Ha8 (c) mit unterschiedlichen o/f -Verhältnissen im treibstoffreichen Bereich.

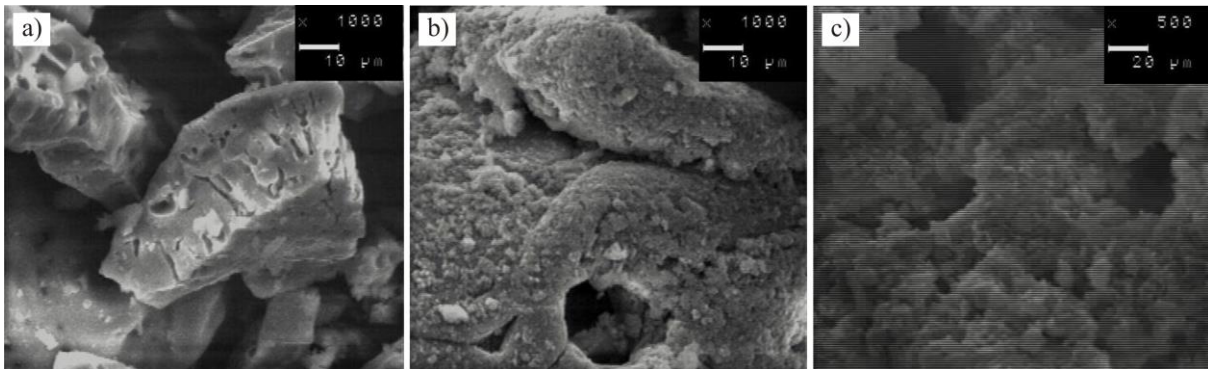


Abbildung 7.21 Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen der ungetemperten Produkte aus den Experimenten Zi10 (a) Zi11 (b) und Zi12 (c) mit unterschiedlichen o/f -Verhältnissen im treibstoffreichen Bereich.

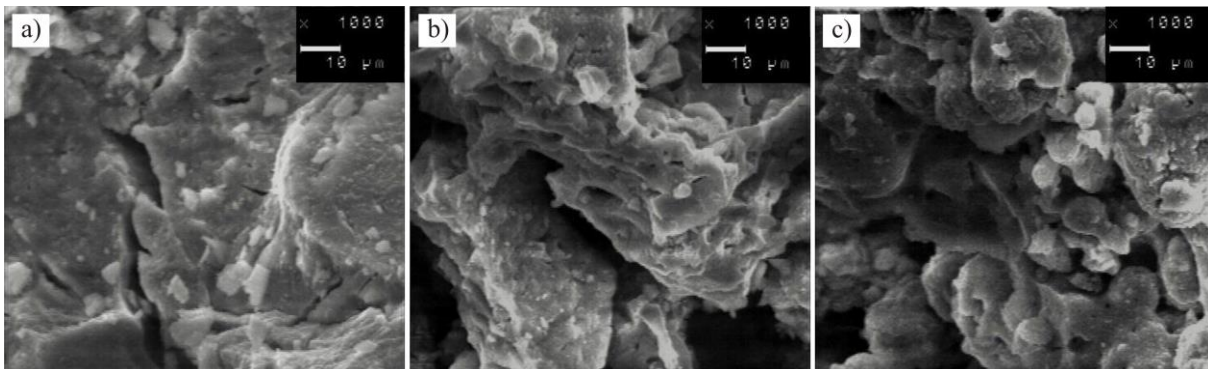


Abbildung 7.22 Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen der ungetemperten Produkte aus den Experimenten Gl6 (a) Gl7 (b) und Gl8 (c) mit unterschiedlichen o/f -Verhältnissen im treibstoffreichen Bereich.

Treibmittelmenge zunehmen, was sich auch auf den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen andeutet (Abbildung 7.20 und 7.22). Bei den Experimenten mit Zitronensäure (Zi10 bis Zi12) nehmen die spezifischen Oberflächen jedoch ab, obwohl die Probenoberflächen bei den Experimenten mit höherer Treibmittelmenge in den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen deutlich poröser und feinteiliger wirken (Abbildung 7.21b und c) als bei geringerer verwendeter Treibmittelmenge (Abbildung 7.21). Die größer werdenden Oberflächen der Proben bei steigender Treibmittelmenge scheinen im Widerspruch mit den Beobachtungen zu stehen, nach denen höhere spezifische Oberflächen bei Proben, die mit weniger Treibmittel ($o/f > 1$) hergestellt werden, auftreten. In der Literatur gibt es allerdings auch Beispiele, die diese Beobachtung bestätigen [36, 101]. Als Begründung für die hohen spezifischen Oberflächen bei Proben aus Reaktionen im treibstoffreichen Bereich wird angeführt, dass durch unvollständige Verbrennung des Reduktionsmittels die Flammentemperatur gesenkt wird und durch die hohe Gasentwicklung und die damit verbundene Wärmeableitung ein Sintern der Partikel verhindert wird.

Dass in den gemessenen spezifischen Oberflächen der Proben in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge an Reduktionsmittel und den damit einhergehenden Verhältnissen o/f keine eindeutige Systematik zu erkennen ist, liegt sicherlich daran, dass die Morphologie der entstehenden Produkte während der SCS von einer Vielzahl Faktoren wie der Flammentemperatur, der Gasentwicklung oder ablaufender Nebenreaktionen beeinflusst wird, deren Wechselspiel nicht geklärt ist.

7.2.5 UV/vis-spektroskopische Untersuchungen

Zur weiteren Charakterisierung der röntgenamorphen Pulver aus den SCS wurden Remissionsspektren von Proben aus den treibstoffreichen Experimenten mit allen drei verwendeten Reduktionsmitteln Harnstoff, Zitronensäure und Glycin aufgenommen. Auswertbare Spektren wurden nur von Proben erhalten, bei denen kaum kohlenstoffhaltige Rückstände aufgetreten waren.

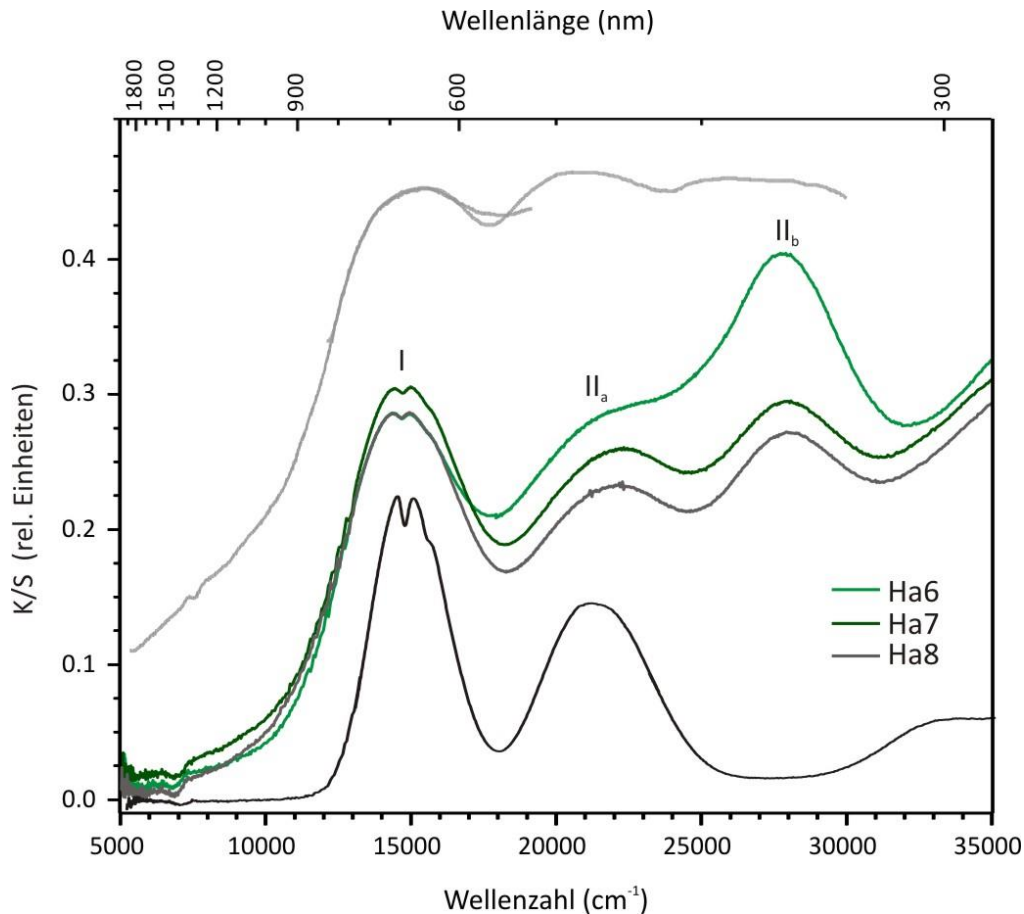


Abbildung 7.23 Pulveremissionsspektren der ungetemperten Produkte aus den Experimenten Ha6 (hellgrün), Ha7 (dunkelgrün) und Ha8 (grau) (vgl. Tabelle 7.1). Spektren von β -CrPO₄ (hellgrau, [1]) und kristallinem Li₃Cr₂(PO₄)₃ (dunkelgrau) zum Vergleich.

In Abbildung 7.23 sind neben den Spektren von β -CrPO₄ [1] und kristallinem Li₃Cr₂(PO₄)₃ die drei gemessenen Spektren der Pulver aus den Experimenten mit Harnstoff abgebildet. Ein Vergleich mit dem Spektrum von kristallinem Li₃Cr₂(PO₄)₃ zeigt, dass die Spektren deutlich voneinander abweichen. Bei den Spektren der röntgenamorphen Intermediaten aus den SCS wird bei $\tilde{\nu} \approx 28000 \text{ cm}^{-1}$ ein dritter Übergang beobachtet, der nicht in Übereinstimmung mit den typischen Übergängen für ein ideal oktaedrisch koordiniertes Cr³⁺-Ion ist [71].

Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass in den Produkten aus der SCS stark verzerrte [CrO₆]-Oktaeder vorliegen. Die Spektren der Produkte sind vergleichbar mit dem von β -CrPO₄ [1, 71], welches gestauchte [CrO₆]-Oktaeder in der Kristallstruktur aufweist. Dies führt zu einer dreifachen Symmetrierniedrigung, einer radialen und angularen Verzerrung und einer anisotropen π -Wechselwirkung [1]. Daraus folgt eine weitere Aufspaltung der Elektronenzustände, wodurch zusätzliche spinerlaubte Elektronenübergänge möglich sind (Abbildung 7.24).

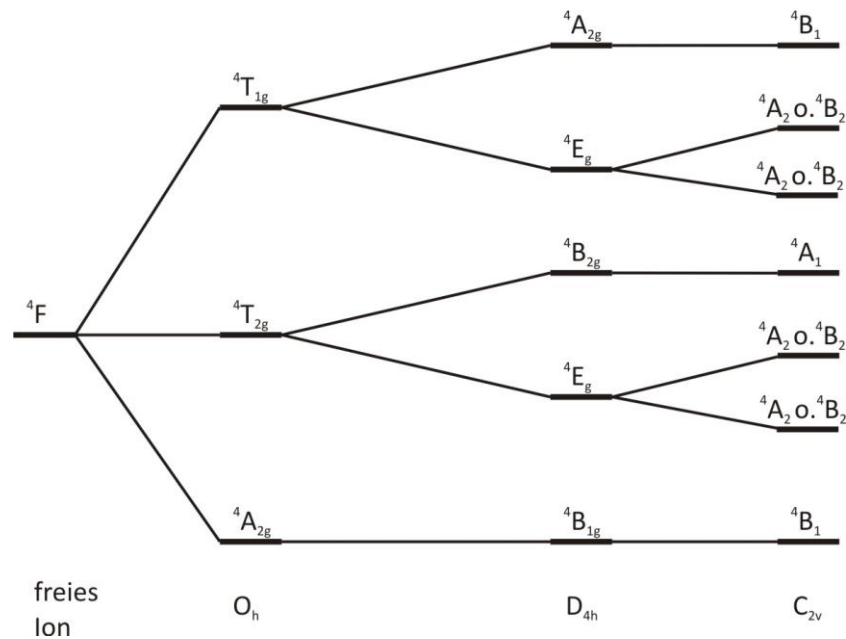


Abbildung 7.24 Korrelationsdiagramm für die Elektronenzustände von Cr^{3+} in Koordinationspolyedern mit O_h -, D_{4h} und C_{2v} -Symmetrie (gestauchter Oktaeder; energetisch nicht maßstäblich) [1].

Die drei Übergänge in den Spektren können wie folgt zugeordnet werden:

$$\begin{array}{l}
 {}^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_g, {}^4B_{2g} \quad E(I) = 14923 \text{ cm}^{-1} \\
 {}^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_g \quad E(II_a) = 21697 \text{ cm}^{-1} \\
 {}^4B_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g} \quad E(II_b) = 27938 \text{ cm}^{-1}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \\ \\ \end{array}} \right\} \text{Schwerpunkt } E(II) = 23777 \text{ cm}^{-1}$$

Von den beiden Übergangsenergien $E(II_a)$ und $E(II_b)$ wurde zunächst der Schwerpunkt berechnet. Mittels Tanabe-Sugano-Diagramm für die d^3 -Konfiguration wurde im Anschluss aus dem Verhältnis $E(II)/E(I)$ graphisch das Verhältnis $\Delta_0/B = 17,6$ bestimmt. Aus den zugehörigen Ordinatenabschnitten lässt sich der Racahparameter B als Quotient der Energie des Übergangs und dem Ordinatenabschnitt bestimmen:

$$\frac{E(I)}{B} = 17,7 \quad B_1 = 845 \text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{E(II)}{B} = 27 \quad B_2 = 881 \text{ cm}^{-1}$$

Durch Multiplikation des Mittelwerts für B und dem Abszissenabschnitt ergibt sich die Ligandenfeldaufspaltung Δ_0 :

$$\Delta_0 = x \cdot \bar{B} = 17,6 \cdot 863 \text{ cm}^{-1} = 15189 \text{ cm}^{-1}$$

Dieser Wert liegt im erwarteten Bereich für Cr^{3+} in oktaedrischer Umgebung [1].

Aus dem Mittelwert von B und dem Racah-Parameter B für das freie Ion [110] lässt sich zudem das nephelauxetische Verhältnis β , welches ein Maß für die Kovalenz einer Bindung ist, bestimmen:

$$\beta = \frac{\bar{B}}{B} = \frac{863 \text{ cm}^{-1}}{1030 \text{ cm}^{-1}} = 0,84$$

Von den Spektren der Produkte aus den Experimenten mit Zitronensäure und Glycin konnten lediglich die Spektren der Proben mit den kleinsten Stoffmengenverhältnissen $n(\Sigma \text{ Edukte}) : n(\text{Komplexbildner})$ für eine Auswertung herangezogen werden, da die restlichen Spektren keine erkennbaren Übergänge aufwiesen.

Das Remissionsspektrum des Pulvers aus Experiment Zi10 (Abbildung 7.25) weist ebenso wie die Spektren der Experimente mit Harnstoff den ersten Übergang $\tilde{\nu}_I$ (${}^4\text{B}_{1g} \rightarrow {}^4\text{E}_g, {}^4\text{B}_{2g}$) bei ca. 15000 cm^{-1} auf und den dritten Übergang $\tilde{\nu}_{IIIb}$ (${}^4\text{B}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$) bei ungefähr 28000 cm^{-1} . Allerdings sind die Banden nicht deutlich ausgeprägt, der zweite Übergang $\tilde{\nu}_{IIa}$ ist zudem kaum zu erkennen. Eine Auswertung ist aus diesem Grund nicht möglich.

In Abbildung 7.26 wird das Pulverremissionsspektrum des Produktes aus dem Experiment Gl6 wiedergegeben. Dieses Spektrum ist mit dem von Experiment Ha6 vergleichbar und weist ebenso die drei Übergänge für Cr^{3+} mit gestaucht-oktaedrischer Koordination auf.

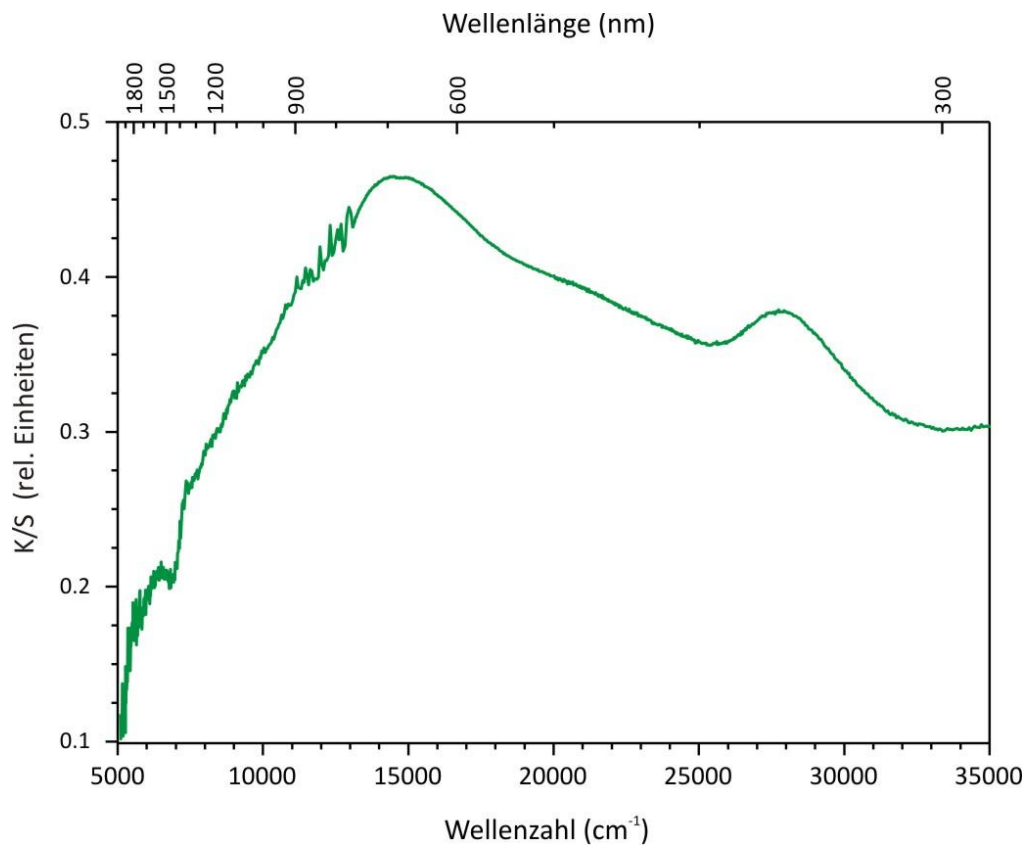
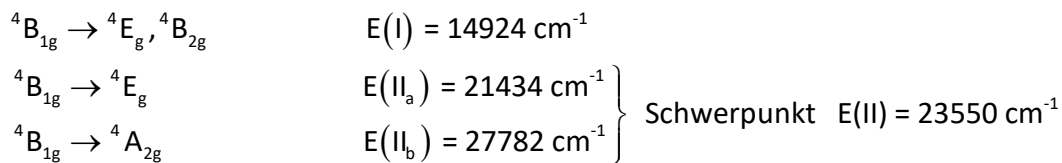


Abbildung 7.25 Pulverremissionsspektrum des ungetemperten Produkts aus Experiment Zi10 (vgl. Tabelle 7.4).



Für das Produkt aus Experiment Gl6 berechnet sich die Ligandenfeldaufspaltung zu $\Delta_0 = 15092 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert ist nur minimal kleiner als der für das Produkt aus Experiment Ha8.

Alle Spektren der Produkte aus der SCS weisen Elektronenübergänge auf, die auf einen gestauchten $[\text{CrO}_6]$ -Oktaeder in der Struktur hindeuten, vergleichbar mit dem in $\beta\text{-CrPO}_4$. $\beta\text{-CrPO}_4$ enthält Ketten von $[\text{CrO}_6]$ -Oktaedern, die kantenverknüpft sind, während die $[\text{CrO}_6]$ -Oktaeder in kristallinem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ mit sechs $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern eckenverknüpft sind. Die Ähnlichkeit der Spektren von $\beta\text{-CrPO}_4$ und den röntgenamorphen Produkten geben Grund zur Annahme, dass in den röntgenamorphen Produkten wahrscheinlich ein etwas anderes Verknüpfungsmuster der Polyeder vorliegt als in den kristallinen Produkten. In $\beta\text{-CrPO}_4$ sind

die $[\text{CrO}_6]$ -Oktaeder kantenverknüpft und bilden Stränge entlang der kristallographischen c -Achse aus (vgl. Abbildung 9.9 in Abschnitt 9.4.3), während in $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ die $[\text{CrO}_6]$ -Oktaeder ausschließlich mit Phosphat-Tetraedern über Ecken verknüpft sind (vgl. Abbildung 6.1. in Abschnitt 6.2). Beim Tempern der röntgenamorphen Pulver erfolgt folglich eine Umordnung der Struktur.

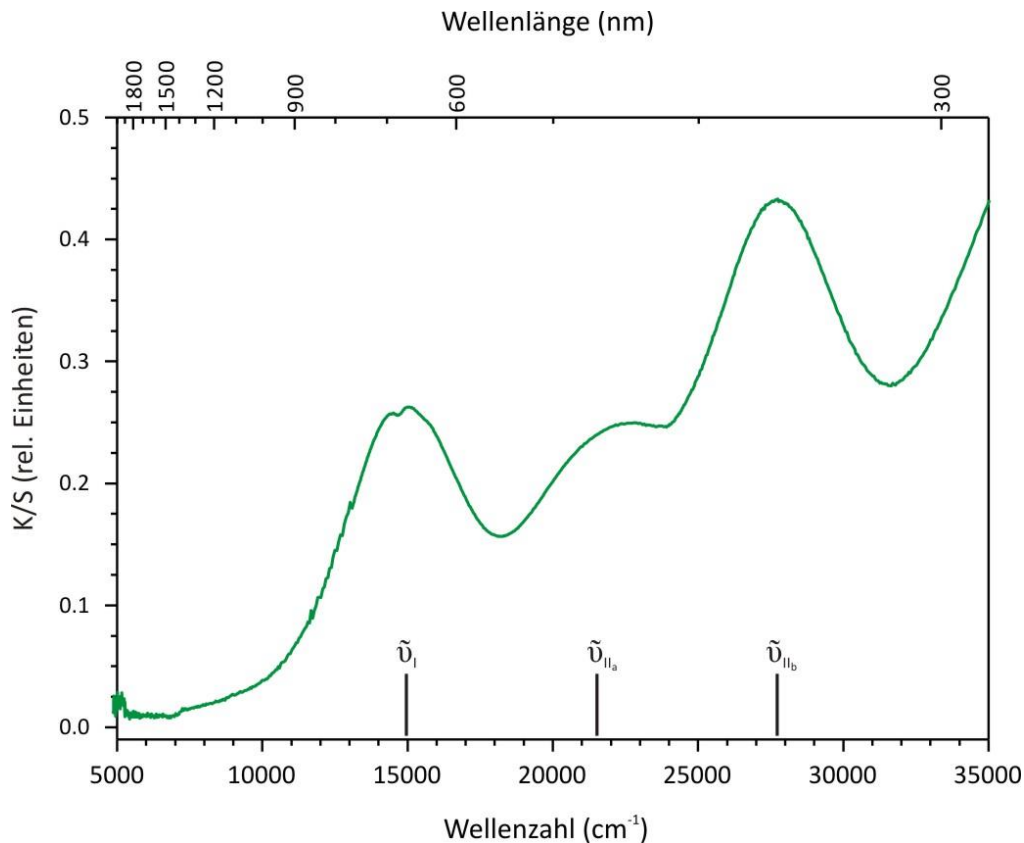


Abbildung 7.26 Pulverremissionsspektrum des ungetemperten Produkts aus Experiment Gl6 (vgl. Tabelle 7.6). Die Markierungen geben die abgeschätzten Energien der Übergänge an.

7.3 Untersuchungen zur Darstellung weiterer Lithium-chrom(III)-phosphate

Neben den Untersuchungen zur Darstellung von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ wurden Experimente zur Darstellung von $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ und LiCrP_2O_7 durchgeführt, zwei weiteren kristallographisch charakterisierten Lithium-chrom(III)-phosphaten [111, 84].

Die Synthesen erfolgten analog zu den Experimenten aus Abschnitt 7.2 und wurden jeweils mit Zitronensäure, Harnstoff und Glycin als Reduktionsmittel durchgeführt. Die Zündung erfolgte bei 500 °C für zehn Minuten im Laborkammerofen.

Die erhaltenen Pulver waren von grünlicher bzw. schwarzer Farbe und stets röntgenamorph. Von den Proben wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt, um die Kristallitgrößen und die Oberflächenbeschaffenheiten zu bestimmen.

Zur Kristallisation wurden die Pulver fein verrieben und in Kieselglas-Halbampullen für mehrere Stunden bei 800 °C getempert. Von den getemperten Proben wurden *IP*-Guinier-Aufnahmen angefertigt.

7.3.1 $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$

$\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $\bar{P}3c1$ und ist isotyp zu den quarternären Phosphaten der Formel $\text{Li}_9M_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ ($M = \text{Al}$ [112], Fe [112], Ga [113], V [114]). Die Struktur besteht aus Schichten von $[\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2]$ -Einheiten innerhalb der *ab*-Ebene. Die Einheiten bestehen aus $[\text{CrO}_6]$ -Oktaedern, die über alle sechs Ecken mit $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Gruppen bzw. $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern verknüpft sind. Zwischen den Schichten befinden sich Lithium-Ionen auf drei kristallographisch unabhängigen Lagen.

Experimente wurden mit den drei Reduktionsmitteln Zitronensäure, Harnstoff und Glycin durchgeführt, jeweils mit Stoffmengenverhältnissen $n(\Sigma \text{Edukte}) : n(\text{Treibmittel})$ von 1:1, 1:2 und 1:3. All diese Experimente besitzen ein o/f-Verhältnis < 1 und liegen somit im treibstoffreichen Bereich.

Die durchgeführten Experimente und die Ergebnisse nach Tempern sind in Tabelle 7.11 zusammengefasst.

In den Experimenten wurden aus der SCS röntgenamorphe Pulver erhalten, nach Tempern waren die Produkte nahezu guinierrein. In allen Experimenten wurde die Zielverbindung $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ als Hauptphase beobachtet, die Verunreinigungen mit LiCrP_2O_7 lagen im Bereich von 5 – 12 %.

Ähnlich wie die getemperten Produkte aus den Experimenten zur Darstellung von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ waren auch die Produkte der Experimente zur Synthese von $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ bereits nach kurzer Temperzeit bei 800 °C hochkristallin (Abbildung 7.27). Proben von $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$, die über eine Festkörpersyntheseroute dargestellt werden, müssen in der Regel mehrere Tage bei 800 °C getempert werden, um eine vergleichbare Kristallinität zu erzielen.

Tabelle 7.11 Experimente zur Darstellung von $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ im treibstoffreichen Bereich mit verschiedenen Reduktionsmitteln. Die Zündung erfolgte jeweils bei 500 °C für zehn Minuten im Laborkammerofen. Anschließendes Tempern erfolgte bei 800 °C für vier Stunden. o/f: Verhältnis von Oxidationsmittel zu Reduktionsmittel.

Nr.	Edukte	Einwaage		o/f	Produkt nach Tempern (<i>IP</i> -Guinier-Aufnahme)
		(mg)	(mmol)		
Li35	LiNO_3	620,5	9,0	0,22	$\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ LiCrP_2O_7
	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	1200,0	3,0		
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1056,5	8,0		
	Zitronensäure	4202,5	20,0		
Li36	LiNO_3	310,3	4,5	0,12	$\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ LiCrP_2O_7
	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	600,4	1,5		
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	528,5	4,0		
	Zitronensäure	4207,8	20,0		
Li37	LiNO_3	206,8	3,0	0,08	$\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ LiCrP_2O_7
	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	399,9	1,0		
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	352,7	2,67		
	Zitronensäure	4208,4	20,0		
Li38	LiNO_3	620,3	9,0	0,39	$\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ LiCrP_2O_7
	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	1200,0	3,0		
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1056,6	8,0		
	Glycin	1501,2	20,0		
Li39	LiNO_3	310,4	4,5	0,22	$\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ LiCrP_2O_7
	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	600,2	1,5		
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	528,3	4,0		
	Glycin	1501,6	20,0		
Li40	LiNO_3	207,2	3,0	0,15	$\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ LiCrP_2O_7
	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	400,3	1,0		
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	352,7	2,67		
	Glycin	1501,0	20,0		
Li41	LiNO_3	620,5	9,0	0,54	$\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ LiCrP_2O_7
	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	1200,7	3,0		
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1056,6	8,0		
	Harnstoff	1201,2	20,0		
Li42	LiNO_3	310,4	4,5	0,31	$\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ LiCrP_2O_7
	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	600,1	1,5		
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	528,4	4,0		
	Harnstoff	1201,1	20,0		

Fortsetzung Tabelle 7.11

Li43	LiNO ₃	206,5	3,0	0,22	Li ₉ Cr ₃ (P ₂ O ₇) ₃ (PO ₄) ₂
	Cr(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	400,3	1,0		LiCrP ₂ O ₇
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	352,5	2,67		
	Harnstoff	1201,3	20,0		

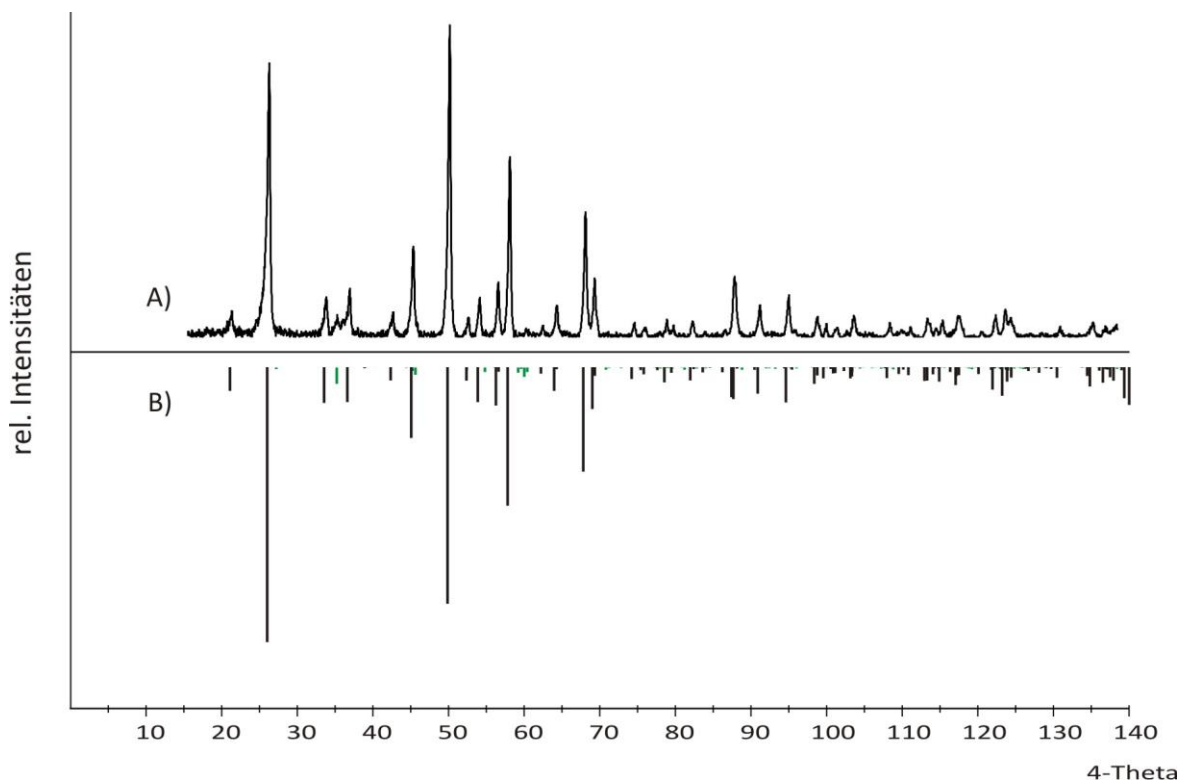


Abbildung 7.27 *IP*-Guinier-Aufnahme des getemperten Produkts von Experiment Li35 (A) und Simulationen von Li₉Cr₃(P₂O₇)₃(PO₄)₂ (schwarz) und LiCrP₂O₇ (grün, Gehalt ca. 7 Gew.-%) (B).

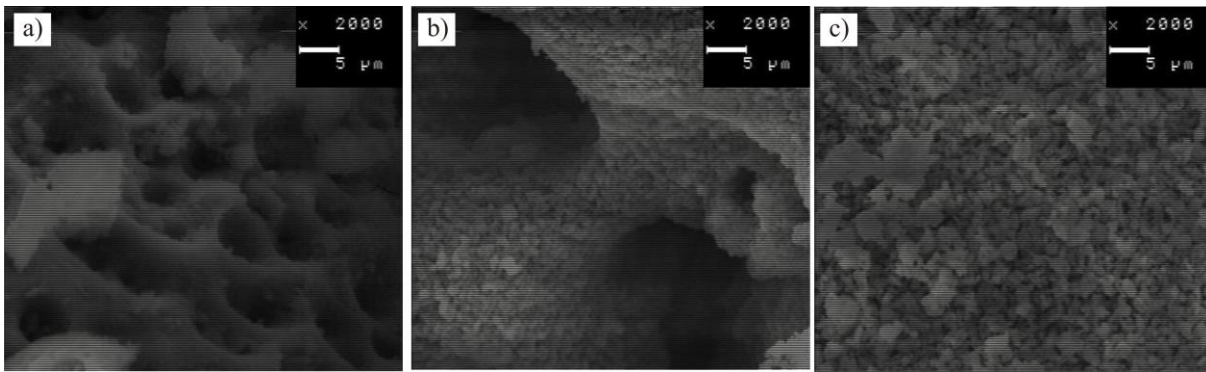


Abbildung 7.28 Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$. REM-Aufnahmen der ungetemperten Produkte aus den Experimenten Li35 (a) Li36 (b) und Li37 (c) mit Zitronensäure als Reduktionsmittel und unterschiedlichen o/f-Verhältnissen im treibstoffreichen Bereich.

Von den ungetemperten Pulvern aus der SCS wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt, von denen die Abbildungen 7.27 bis 7.29 repräsentative Aufnahmen wiedergeben.

Auf den Aufnahmen der Produkte aus den Experimenten, in denen Zitronensäure als Reduktionsmittel verwendet wurde (Abbildung 7.28), sind deutlich Kanäle zu erkennen, die sich aufgrund der Gasentwicklung während der Synthese gebildet haben. Mit steigender Treibmittelmenge werden die Kanäle deutlich größer (Abbildung 7.28b), ihre Zahl nimmt jedoch im Vergleich zu den Proben, die mit geringerer Treibmittelmenge hergestellt wurden, ab. Bei der höchsten Treibmittelmenge bezogen auf die eingesetzte Menge an Edukten (Li37), d.h. dem geringsten o/f-Verhältnis, sind keine einzelnen Kanäle mehr auszumachen, das Produkt besteht aus vielen einzelnen kleinen Partikeln, die zu großen Agglomeraten zusammengelagert sind (Abbildung 7.28c).

Etwas anders verhält es sich bei den Produkten aus den SCS mit Glycin als Reduktionsmittel (Abbildung 7.29). Bei dem Produkt aus der Synthese mit dem kleinsten Stoffmengenverhältnis $n(\Sigma \text{Edukte}) : n(\text{Glycin})$ (Li38) sind keine einzelnen Kanäle zu erkennen, es liegen viele kleine agglomerierte Partikel vor (Abbildung 7.29a). Bei höherem Verhältnis der Edukte zum Treibmittel (Li39) sind große Agglomerate kleiner Partikel zu erkennen, die von großen Kanälen durchzogen sind (Abbildung 7.29b). Anders als bei den Experimenten mit Zitronensäure scheint das Produkt aus der Synthese mit der größten Treibmittelmenge (Li40) stark gesintert zu sein: Es sind lediglich kleine Kanäle zu erkennen, einzelne Partikel sind nicht auszumachen (Abbildung 7.29). Das Sintern der einzelnen Partikel ist möglicherweise auf eine starke Wärmeentwicklung während der SCS zurückzuführen.

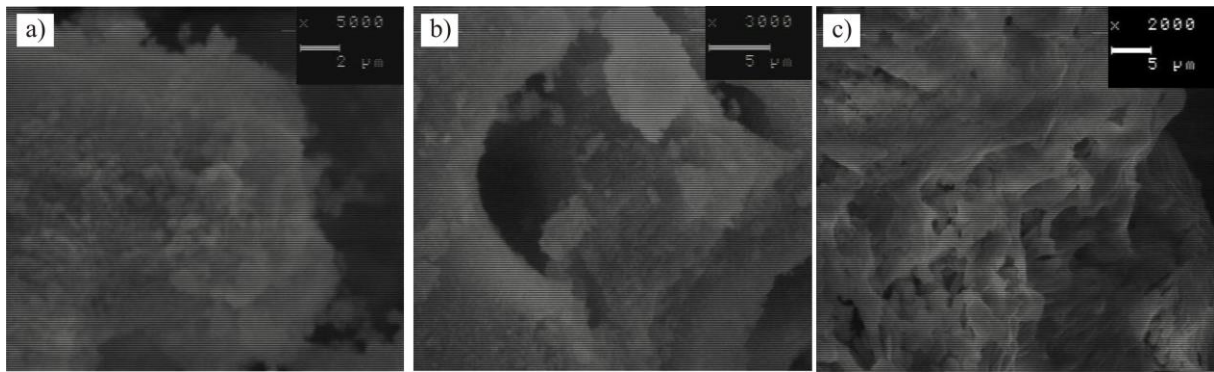


Abbildung 7.29 Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$. REM-Aufnahmen der ungetemperten Produkte aus den Experimenten Li38 (a) Li39 (b) und Li40 (c) mit Glycin als Reduktionsmittel und unterschiedlichen o/f-Verhältnissen im treibstoffreichen Bereich.

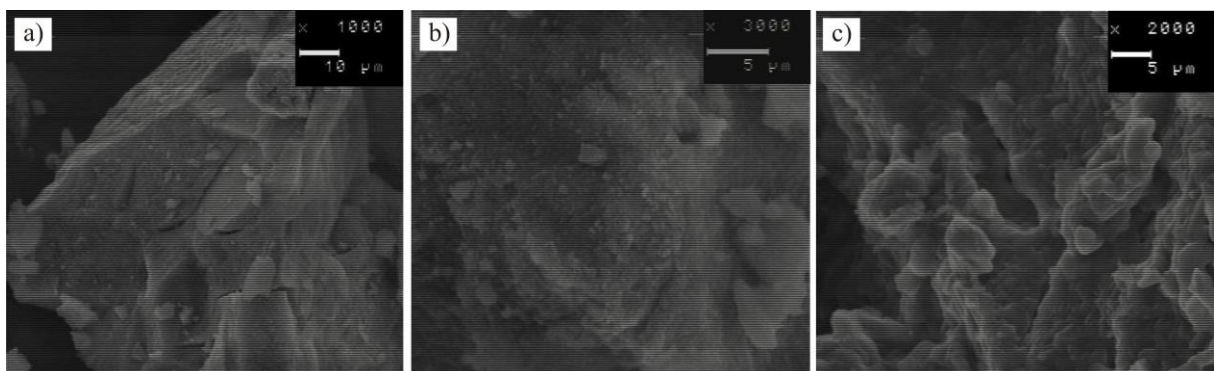


Abbildung 7.30 Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$. REM-Aufnahmen der ungetemperten Produkte aus den Experimenten Li41 (a) Li42 (b) und Li43 (c) mit Harnstoff als Reduktionsmittel und unterschiedlichen o/f-Verhältnissen im treibstoffreichen Bereich.

Die Produkte aus den SCS mit Harnstoff als Reduktionsmittel weisen anders als die Produkte mit Zitronensäure und Glycin deutlich weniger Kanäle auf (Abbildung 7.30). Auf der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme des ungetemperten Produkts aus der Synthese mit der bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge an Edukten geringsten Treibmittelmenge (Li41) sind wenige kleine Kanäle auf der Probenoberfläche zu erkennen (Abbildung 7.30a), insbesondere deutlich weniger als bei dem Produkt aus der vergleichbaren Synthese mit Zitronensäure (Abbildung 7.28a). Mit steigender Treibmittelmenge (Li42) weist das Produkt keine Kanäle mehr auf, es liegen einzelne Partikel in agglomerierter Form vor (Abbildung 7.30b). Ähnlich wie bei dem Produkt aus der Synthese mit der höchsten Glycinmenge sind die Partikel des Produkts aus der Synthese mit der höchsten eingesetzten Harnstoffmenge (Li43) stark gesintert (Abbildung 7.30c): Es sind keine einzelnen Partikel mehr zu erkennen. Auch hier wird wahrscheinlich der Grund für das Sintern der Probe in der hohen Wärmeentwicklung während der SCS liegen.

7.3.2 LiCrP₂O₇

Eine weitere thermodynamisch stabile quarternäre Verbindung aus dem System LiO_{0,5} / CrO_{1,5} / PO_{2,5} ist LiCrP₂O₇ [84]. LiCrP₂O₇ kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe *P*2₁ und gehört zu der Gruppe der Phosphate mit der allgemeinen Summenformel LiMP₂O₇ (*M* = Fe [115], Mn [116], Mo [117], V [118], Sc [119], In [120]).

LiCrP₂O₇ ist aus einem dreidimensionalen Netzwerk aus [CrO₆]-Oktaedern und [P₂O₇]-Einheiten aufgebaut, in dem die Baueinheiten über Ecken miteinander verknüpft sind. Jeder [CrO₆]-Oktaeder wird chelatartig von einer Pyrophosphatgruppe und je einem endständigen Sauerstoffatom von vier weiteren [P₂O₇]-Einheiten koordiniert. In der Struktur entstehen entlang der kristallographischen *c*-Achse große Kanäle, in denen sich die Lithium-Ionen auf einer kristallographisch unabhängigen Lage befinden.

Experimente zur Synthese von LiCrP₂O₇ wurden mit den drei Reduktionsmitteln Zitronensäure, Harnstoff und Glycin wie in Abschnitt 2.5 beschrieben durchgeführt, die Experimente mit Zitronensäure im treibstoffreichen Bereich mit unterschiedlichen O/F-Verhältnissen. Die Experimente mit Glycin und Harnstoff als Reduktionsmittel wurden im treibstoffreichen Bereich mit *o/f* < 1, bei einem stöchiometrischen O/F-Verhältnis und im treibstoffarmen Bereich mit *o/f* > 1 durchgeführt. Mit konzentrierter Salpetersäure wurde das stöchiometrische Verhältnis von *o/f* = 1 eingestellt.

Die Experimente und ihre Ergebnisse nach Tempern sind in Tabelle 7.12 zusammengefasst.

In allen Experimenten waren die Produkte aus der SCS röntgenamorph, nach dem Tempern wurde die Zielverbindung LiCrP₂O₇ guinierrein erhalten. Ebenso wie bei den zuvor beschriebenen Experimenten waren für die Kristallisation der röntgenamorphen Proben aus der SCS lediglich kurze Temperzeiten bei 750 bzw. 800 °C nötig, um eine hohe Kristallinität der Proben zu erreichen (Abbildung 7.31).

Tabelle 7.12 Experimente zur Darstellung von LiCrP_2O_7 mit verschiedenen Reduktionsmitteln. Einwaage in allen Experimenten: LiNO_3 (68,9 mg, 1,0 mmol), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (400,1 mg, 1,0 mmol) und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (264,1 mg, 2,0 mmol). Die Zündung erfolgte jeweils bei 500 °C für zehn Minuten im Laborkammerofen. o/f: Verhältnis von Oxidationsmittel zu Reduktionsmittel.

Nr.	Reduktionsmittel	Einwaage (mg)	(mmol)	o/f	ϑ (°C)	t (h)	Produkt nach Tempern (<i>IP</i> -Guinier-Aufnahme)
Li44	Zitronensäure	840,1	4,0	0,24	750	4	LiCrP_2O_7
Li45	Zitronensäure	1681,7	8,0	0,13	750	4	LiCrP_2O_7
Li46	Zitronensäure	2521,7	12,0	0,09	750	4	LiCrP_2O_7
Li47	Glycin	450,6	6,0	0,3	800	4	LiCrP_2O_7
Li48	Glycin	450,3	6,0	1,0 ^{a)}	800	4	LiCrP_2O_7
Li49	Glycin	37,7	0,5	1,2	800	4	LiCrP_2O_7
Li50	Harnstoff	360,6	6,0	0,42	800	4	LiCrP_2O_7
Li51	Harnstoff	360,4	6,0	1,0 ^{b)}	800	4	LiCrP_2O_7
Li52	Harnstoff	30,5	0,5	1,33	800	4	LiCrP_2O_7

^{a)} Zur Einstellung des stöchiometrischen Verhältnisses wurden 0,6 mL HNO_3 verwendet.

^{b)} Zur Einstellung des stöchiometrischen Verhältnisses wurden 0,4 mL HNO_3 verwendet.

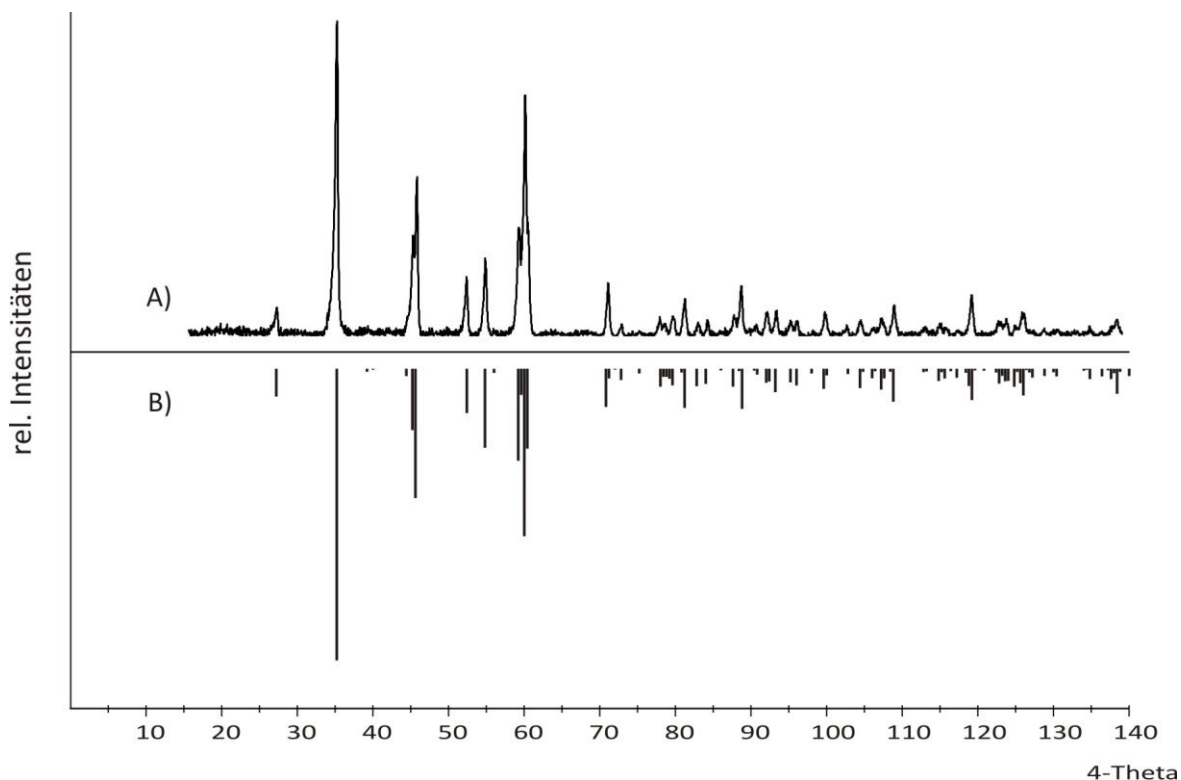


Abbildung 7.31 *IP*-Guinier-Aufnahme des getemperten Produkts von Experiment Li44 (A) und Simulation von LiCrP_2O_7 (B).

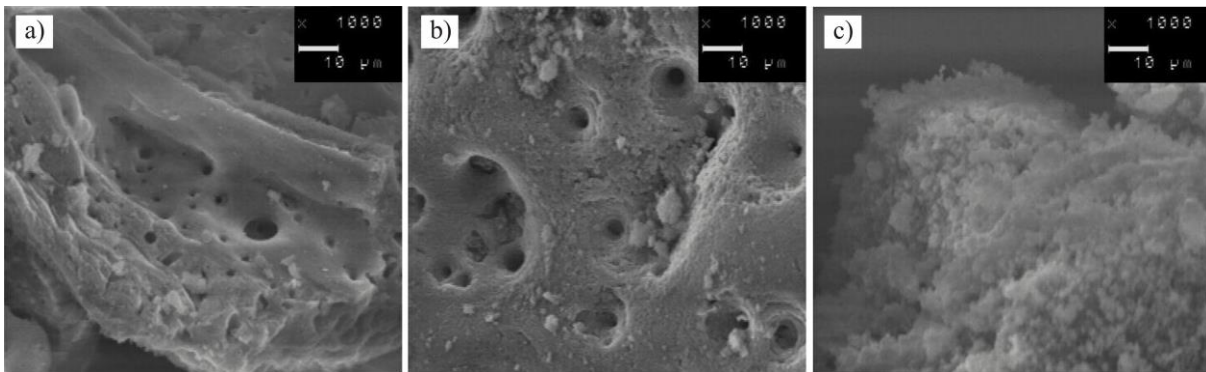


Abbildung 7.32 Versuche zur Synthese von nanoskaligem LiCrP_2O_7 . REM-Aufnahmen der ungetemperten Produkte aus den Experimenten Li44 (a) Li45 (b) und Li46 (c) mit Zitronensäure als Reduktionsmittel und unterschiedlichen o/f-Verhältnissen im treibstoffreichen Bereich.

Die Abbildungen 7.31 bis 7.33 zeigen repräsentative rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der ungetemperten Proben aus den SCS mit den drei eingesetzten Reduktionsmitteln.

Auf Abbildung 7.32 ist zu erkennen, dass mit auf die eingesetzte Stoffmenge der Edukte bezogen zunehmender Zitronensäuremenge bei der Reaktion die Größe der entstandenen Kanäle im Produkt zunimmt, was auf die höhere Zahl an freiwerdenden Gasteilchen während der Verbrennungsreaktion zurückzuführen ist. Zudem weisen die Teilchen in den Proben, bei denen eine höhere Zitronensäuremenge verwendet wurde, eine deutlich feinere Oberflächenstruktur auf (Abbildung 7.32b und c). Die Probe Li46 besteht aus vielen kleinen Partikeln, die zu Agglomeraten zusammengelagert sind. Einzelne Kanäle sind auf der Probenoberfläche nicht zu erkennen (Abbildung 7.32c).

In Abbildung 7.33 sind die Aufnahmen der ungetemperten Produkte aus den Experimenten mit Glycin bei $o/f < 1$ (a), $o/f = 1$ (b) und $o/f > 1$ (c) wiedergegeben. In allen drei Aufnahmen sind bezüglich der Oberflächenbeschaffenheit der Proben keine signifikanten Unterschiede zu erkennen. Alle Proben weisen einige wenige Kanäle und Spalten auf, die Oberflächen der Proben sind im Unterschied zu den Oberflächen der Proben aus den Synthesen mit Zitronensäure verhältnismäßig glatt, was eventuell auf die geringe Menge Treibmittel bei der Reaktion zurückzuführen ist. Bei Einsatz von Glycin als Reduktionsmittel scheint nach einer qualitativen Abschätzung die verwendete Reduktionsmittelmenge keinen starken Einfluss auf die resultierende Oberfläche der Probe zu haben.

Ähnlich verhält es sich bei den Proben aus den Synthesen mit Harnstoff als Reduktionsmittel (Abbildung 7.34). Die Proben weisen wenige kleine Kanäle auf, sind jedoch nicht sehr porös.

In Experiment Li52 wurde eine geringere Menge Harnstoff bei der Synthese eingesetzt als bei den Experimenten Li50 und Li51, weshalb die Oberfläche der Probe wahrscheinlich weniger Kanäle aufweist als die Oberflächen der beiden anderen Proben. Keine der Proben besitzt eine feine Oberflächenstruktur, was vermutlich wie bei den Experimenten mit Glycin als Reduktionsmittel auf die geringe Menge an eingesetztem Reduktionsmittel zurückzuführen ist.

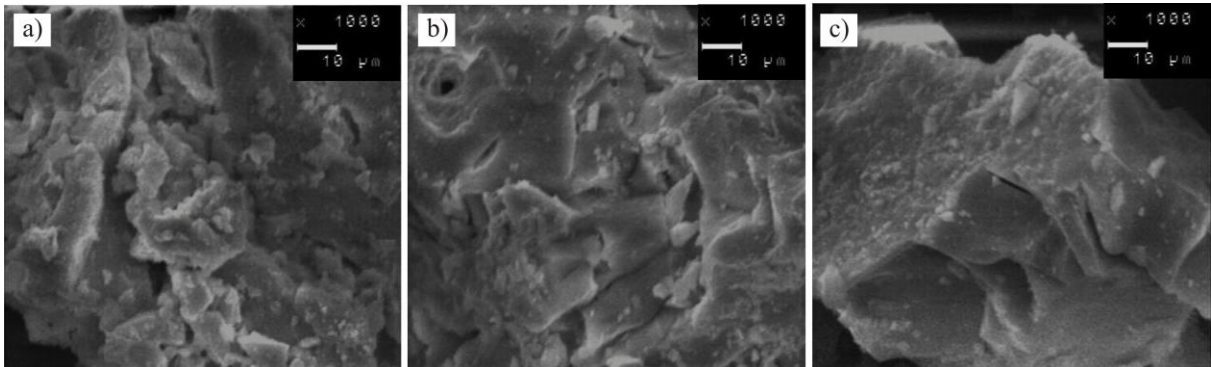


Abbildung 7.33 Versuche zur Synthese von nanoskaligem LiCrP_2O_7 . REM-Aufnahmen der ungetemperten Produkte aus den Experimenten Li47 (a) Li48 (b) und Li49 (c) mit Glycin als Reduktionsmittel und unterschiedlichen o/f-Verhältnissen.

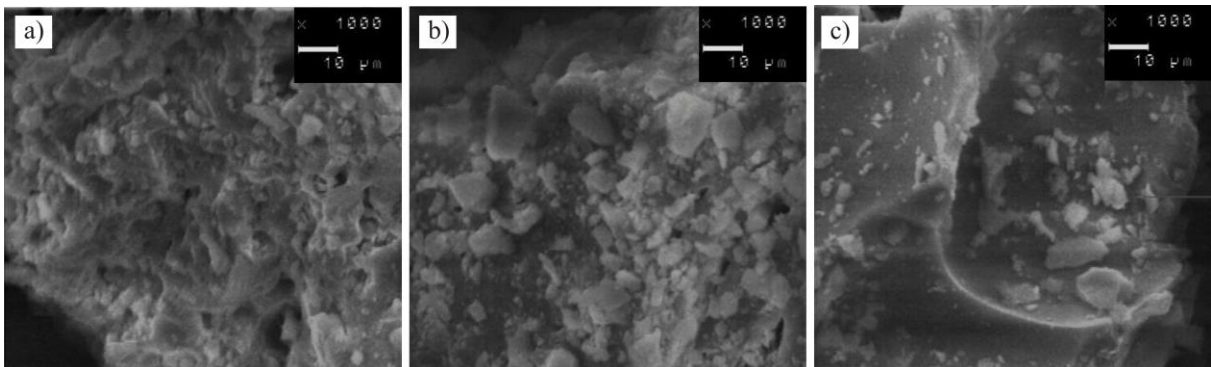


Abbildung 7.34 Versuche zur Synthese von nanoskaligem LiCrP_2O_7 . REM-Aufnahmen der ungetemperten Produkte aus den Experimenten Li50 (a) Li51 (b) und Li52 (c) mit Harnstoff als Reduktionsmittel und unterschiedlichen o/f-Verhältnissen.

7.4 Zusammenfassung

Es wurden eingehende Untersuchungen mittels SCS zur Darstellung von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ und weiteren Lithium-chrom(III)-phosphaten durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, dass mit dieser Methode bei der Synthese von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ deutlich homogenere Produktzusammensetzungen erreicht werden können als bei Synthesen nach der Polyolmethode (vgl. Abschnitt 6). So wurden lediglich geringe Verunreinigungen durch

LiCrP_2O_7 beobachtet. Ähnliche Ergebnisse wurden bei den Synthesen von $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_3$ erzielt. Als leichte Verunreinigung (bis ca. 10 Gew.-%) wurde auch hier LiCrP_2O_7 in circa einem Viertel der Produkte identifiziert. LiCrP_2O_7 hingegen konnte guinierrein dargestellt werden. Offensichtlich ist die Bildung von LiCrP_2O_7 sowohl thermodynamisch als auch kinetisch begünstigt. Allerdings konnte auch bei den Synthesen mittels SCS kein nanoskaliges $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ dargestellt werden.

Die SCS liefert röntgenamorphe Verbrennungsprodukte, die erst beim Nachtempern rekristallisieren. Bemerkenswert ist, dass die Produkte aus der SCS mit allen verwendeten Reduktionsmitteln nach einer vergleichsweise kurzen Temperzeit von wenigen Stunden kristallin waren. Auch bei Kalzinertemperaturen unterhalb von 800 °C wiesen die Produkte eine gute Kristallinität auf. Proben, die bei 600 °C für vier Stunden getempert worden waren, besaßen ebenfalls schon eine vergleichsweise hohe Kristallinität. Das legt die Vermutung nahe, dass in den röntgenamorphen Proben aus der SCS die Phasen bereits in „präkristalliner“ Form vorliegen und der Kalzinierungsschritt aus diesem Grund deutlich verkürzt werden kann. Dies führt zu einer erheblichen Zeitersparnis bei der Durchführung der Synthesen. Die spektroskopischen Untersuchungen zeigen allerdings, dass in den röntgenamorphen Produkten ein verzerrtes Ligandenfeld der Cr^{3+} -Ionen in Form von gestauchten $[\text{CrO}_6]$ -Oktaedern mit einem vergleichbaren Verknüpfungsmuster wie in β - CrPO_4 vorliegt und keine regulären Oktaeder wie in $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, die ausschließlich mit $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern verknüpft sind. Während des Kalzinierungsprozesses kommt es folglich noch zu einer Umordnung der Struktur.

Die qualitative Auswertung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der mit verschiedenen Reduktionsmitteln hergestellten Proben von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ergab, dass die Pulver mit bezogen auf die Einwaage der Edukte steigender eingesetzter Reduktionsmittelmenge eine feinere Oberflächenstruktur aufweisen. Wenig signifikant sind die Unterschiede bei den Produkten, die mit Harnstoff als Reduktionsmittel hergestellt wurden. Die Produkte weisen eine glatte Oberfläche auf, die von Kanälen und Spalten überzogen ist. Bei den Proben, die mit Zitronensäure und Glycin hergestellt wurden, wirken die Partikel feinteiliger je mehr Reduktionsmittel bei der Synthese eingesetzt wurde. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass bei der Reaktion mit einer größeren Menge Reduktionsmittel eine höhere Zahl an Gasteilchen frei wird. Dadurch werden die Proben poröser und feinteiliger.

Anhand der Bestimmung der spezifischen Oberflächen einiger ausgewählter Proben konnte gezeigt werden, dass die Werte für die über SCS hergestellten Produkte ($30 - 60 \text{ m}^2/\text{g}$) um ein Vielfaches höher sind als die spezifische Oberfläche der Referenz ($0,3 \text{ m}^2/\text{g}$), einer Probe, die über eine Festkörpersyntheseroute dargestellt wurde. Dies erstaunt wenig, da die Proben bei der SCS deutlich kürzer hohen Temperaturen ausgesetzt sind.

Die größten spezifischen Oberflächen wurden bei Proben gemessen, die mit Glycin als Reduktionsmittel dargestellt worden waren, einmal im treibstoffarmen Bereich mit $o/f = 1,25$ und einmal im treibstoffreichen Bereich mit $o/f = 0,28$. Bei beiden Proben betrug die spezifische Oberfläche ungefähr $58 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Größe der spezifischen Oberfläche lässt sich somit offensichtlich nicht direkt aus der Menge der freiwerdenden Gasteilchen und der Reaktionsenthalpie bzw. der adiabatischen Temperatur ableiten. Allgemein lassen die Messungen keinen Trend bei den Größen der spezifischen Oberflächen erkennen. Es scheint, als würde ab einer gewissen Menge Reduktionsmittel die Reaktionsenthalpie so hoch werden, dass Sintereffekte zu einer geringeren spezifischen Oberfläche führen. Dies ist sicherlich abhängig vom jeweiligen eingesetzten Reduktionsmittel.

Die besten Synthesebedingungen für $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ mit möglichst hoher spezifischer Oberfläche liegen vor, wenn Glycin als Reduktionsmittel verwendet wird, entweder mit einem hohen o/f -Verhältnis von $1,25$ oder einem niedrigen von $0,28$.

8 Das System $\text{AgO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$

8.1 Einführung

Silber-übergangsmetall-phosphate stellen eine interessante Substanzklasse als Ausgangsverbindungen für Deinterkalationsexperimente dar, da die ionische Leitfähigkeit von Ag^+ mit der von Li^+ und Na^+ vergleichbar ist [88]. Das Redoxpotential von Ag/Ag^+ ist jedoch im Vergleich zu Li/Li^+ deutlich geringer, was vorteilhaft für den Deinterkalationsprozess sein sollte.

In der Literatur finden sich eine ganze Reihe von strukturell charakterisierten Silber-übergangsmetall-phosphaten, wie beispielsweise AgMnPO_4 [121], $\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [122], $\text{AgMn}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{P}_3\text{O}_{10})$ [123], $\text{AgMn}(\text{PO}_3)_3$ [124], AgFeP_2O_7 [125], $\text{Ag}_7\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ [126], AgCoPO_4 [127], $\text{Ag}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [122], $\text{AgV}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ [128], $\text{Ag}_2(\text{VO}_2)(\text{PO}_4)$ [129], $\text{Ag}_2(\text{VO})(\text{P}_2\text{O}_7)$ [130], $\text{Ag}_2\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ [131] und $\text{AgFeTa}(\text{PO}_4)_3$ [132].

Im quasi-ternären System $\text{AgO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$ lagen zu Beginn der vorliegenden Arbeit die Randphasen Ag_3PO_4 [133], $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [134], AgPO_3 [135], AgCrO_2 [136], $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ [137], $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ [138] und CrPO_4 in einer α - [139] und β -Modifikation [140] vor. Zudem war eine quarternäre, kristallographisch charakterisierte Verbindung bekannt, $\text{AgCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ [141], die isotyp zu $\text{AgV}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ ist und in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ kristallisiert. Ein zweites Silber-chrom(III)-phosphat, AgCrP_2O_7 , das isotyp zu AgFeP_2O_7 ist, wird in der Literatur lediglich mit Gitterparametern erwähnt [122, 142], ebenso wie $\text{Ag}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ [88]. In der Gruppe der Phosphate der NASICON-Strukturfamilie wurde $\text{AgCrTa}(\text{PO}_4)_3$ [132] bereits synthetisiert und strukturell charakterisiert.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Erfassung des Phasenbestands und die Bestimmung der Gleichgewichtsbeziehungen im System $\text{AgO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$ einschließlich der Identifizierung neuer Silber-chrom(III)-phosphate und deren vollständige Charakterisierung. Zudem sollten sie als Ausgangsverbindungen in Deinterkalationsexperimenten eingesetzt werden.

8.2 Synthese und Gleichgewichtsuntersuchungen

Die Gleichgewichtsuntersuchungen im System $\text{AgO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$ wurden über eine nasschemische Vorläufersyntheseroute durchgeführt. Dafür wurden die Edukte AgNO_3 ,

$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ in den entsprechenden Stoffmengenverhältnissen in verdünnter Salpetersäure gelöst. Die Lösungen wurden bei $\vartheta \approx 150 \text{ }^\circ\text{C}$ zur Trockne eingeeengt. Die so erhaltenen grünen Rückstände wurden in einem Achatmörser verrieben und in offene Kieselglasampullen überführt. Mit einer Heizrate von $50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ wurden sie zunächst auf $300 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Diese Temperatur wurde über mehrere Stunden gehalten, um flüchtige Komponenten vollständig auszutreiben. Anschließend wurden die Proben bei Temperaturen zwischen 500 und $850 \text{ }^\circ\text{C}$ für mehrere Tage getempert. Nach jedem Tempersschritt wurden die Proben erneut fein verrieben und von den Pulvern *IP*-Guinier-Aufnahmen angefertigt, um die Gleichgewichtsphasen zu identifizieren.

Die Einwaagen der Edukte, Kalzinierungstemperaturen und –zeiten, sowie die Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchungen sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Die Experimente sind als Punkt mit der entsprechenden Nummer in der graphischen Darstellung der Gleichgewichtsexperimente im Phasendreieck (Abbildung 8.1 und 8.2) wiedergegeben.

Tabelle 8.1 Gleichgewichtsexperimente im System $\text{AgO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$. Nr.: Nummer des Experiments und Lage im Phasendreieck; ϑ : Temperatur; t: Temperdauer.

Nr.	Einwaage (mg / mmol)			ϑ ($^\circ\text{C}$); t (d)	Produkt nach Tempern (<i>IP</i> -Guinier-Aufnahme)
	AgNO_3	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$		
Ag1.1	507,5 (2,99)	1201,7 (3,0)	792,9 (6,0)	300; 5	amorph
				400; 4	amorph
				500; 4	amorph
				600; 7	AgCrP_2O_7 , unbekannte Phase I ^{c)}
				700; 6	AgCrP_2O_7 , unbekannte Phase I
				800; 3	AgCrP_2O_7
Ag1.2	510,7 (3,0)	1201,9 (3,0)	793,7 (6,0)	400; 1	-
				800; 7	AgCrP_2O_7
Ag2.1	353,3 (2,08)	1664,9 (4,16)	824,0 (6,24)	400; 4	amorph
				600; 7	amorph
				650; 7	$\text{AgCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$
Ag2.2	176,5 (1,04)	832,2 (2,08)	411,7 (3,12)	400; 10	amorph
				500; 5	amorph
				550; 5	amorph
				600; 7	amorph
				650; 6	$\text{AgCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$
				700; 5	$\text{AgCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$
				750; 5	$\text{AgCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$
				800; 6	$\text{AgCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$
850; 6	$\text{AgCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$				

Fortsetzung Tabelle 8.1

Ag3.1	902,1 (5,31)	708,0 (1,77)	467,3 (3,54)	400; 1 - 800; 7 $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, Ag_3PO_4
Ag3.2	451,6 (2,66)	354,2 (0,89)	233,8 (1,77)	400; 10 $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2^{\text{a)}}$ 500; 5 $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ 550; 5 $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ 600; 7 $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ 650; 6 $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$, (Ag_3PO_4) 700; 5 $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, Ag_3PO_4 750; 5 $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, Ag_3PO_4 800; 6 $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, Ag_3PO_4 850; 6 Schmelze
Ag4	356,4 (2,1)	560,2 (1,4)	277,5 (2,1)	400; 10 amorph 500; 5 $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ 550; 5 $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ 600; 7 $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ 650; 6 $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ 700; 5 $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, Ag_3PO_4 750; 5 $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, Ag_3PO_4 800; 6 $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, Ag_3PO_4 850; 6 $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, Ag_3PO_4
Ag5.1	591,5 (3,48)	1392,7 (3,48)	612,9 (4,64)	400; 1 - 800; 7 $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ 900; 9 $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ 1000; 7 $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ 1100; 3 $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$
Ag5.2	295,8 (1,74)	696,2 (1,74)	306,4 (2,32)	400; 10 amorph 500; 5 amorph 550; 5 $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4^{\text{a)}}$ 600; 7 $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ 650; 6 $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ 700; 5 $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ 750; 5 $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ 800; 6 $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ 850; 6 $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$

Fortsetzung Tabelle 8.1

Ag6	322,4 (1,90)	1012,3 (2,53)	417,2 (3,16)	400; 6	amorph
				500; 4	amorph
				550; 8	$\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, α - CrPO_4
				600; 6	$\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, α - CrPO_4
				650; 7	$\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, α - CrPO_4
				700; 4	$\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, α - CrPO_4
				750; 4	$\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, α - CrPO_4
				800; 6	$\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, α - CrPO_4
Ag7	326,5 (1,92)	384,0 (0,96)	380,3 (2,88)	400; 10	amorph
				500; 5	amorph
				550; 5	AgCrP_2O_7
				600; 7	AgCrP_2O_7
				650; 6	AgCrP_2O_7
				700; 5	AgCrP_2O_7
				750; 5	AgCrP_2O_7
				800; 6	AgCrP_2O_7
Ag8	170,0 (1,0)	1600,9 (4,0)	660,3 (5,0)	400; 6	amorph
				500; 4	amorph
				550; 8	amorph
				600; 6	amorph
				650; 7	α - CrPO_4 , $\text{AgCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$
				700; 4	α - CrPO_4 , $\text{AgCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$
				750; 4	α - CrPO_4 , $\text{AgCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$
				800; 6	α - CrPO_4 , $\text{AgCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$
Ag9.1	831,6 (4,90)	653,0 (1,63)	574,7 (4,35)	350; 7	amorph
				500; 25	$\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$, $(\text{AgCrP}_2\text{O}_7)$
Ag9.2	415,4 (2,45)	326,8 (0,82)	287,3 (2,18)	400; 10	amorph
				500; 5	$\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$, AgCrP_2O_7
				550; 5	$\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$, AgCrP_2O_7 , Ag_3PO_4
				600; 7	AgCrP_2O_7 , Ag_3PO_4
				650; 6	AgCrP_2O_7 , Ag_3PO_4
				700; 5	AgCrP_2O_7 , Ag_3PO_4
Ag10	416,7 (2,45)	217,9 (0,55)	324,2 (2,45)	400; 6	amorph
				500; 4	AgCrP_2O_7 , $(\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7)^{\text{a)}}$
				550; 8	AgCrP_2O_7
				600; 6	Schmelze

Fortsetzung Tabelle 8.1

Ag11	323,0 (1,9)	760,4 (1,9)	250,6 (1,9)	400; 6	amorph
				500; 4	Ag ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄
				550; 8	Ag ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄
				600; 6	Ag ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ , Cr ₂ O ₃
				650; 7	Ag ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ , Cr ₂ O ₃ , Ag ₃ Cr(PO ₄) ₂
				700; 4	Ag ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ , Cr ₂ O ₃ , Ag ₃ PO ₄
				750; 4	Ag ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ , Cr ₂ O ₃ , Ag ₃ PO ₄
				800; 6	Ag ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ , Cr ₂ O ₃ , Ag ₃ PO ₄
				850; 4	Ag ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ , Cr ₂ O ₃ , Ag ₃ PO ₄
Ag12	169,9 (1,0)	1200,6 (3,0)	792,2 (6,0)	400; 6	amorph
				500; 4	amorph
				550; 8	amorph
				600; 6	amorph
				650; 7	amorph
				700; 4	amorph
				750; 4	AgCrP ₂ O ₇ ^{a)}
				800; 6	AgCrP ₂ O ₇ , Cr(PO ₃) ₃ , Cr ₄ (P ₂ O ₇) ₃ ^{a)}
				850; 4	AgCrP ₂ O ₇ , Cr(PO ₃) ₃ , Cr ₄ (P ₂ O ₇) ₃
Ag13	169,7 (1,0)	1400,7 (3,5)	726,3 (5,5)	400; 2	amorph
				600; 9	amorph
				800; 6	AgCrP ₂ O ₇ , AgCr ₂ (P ₂ O ₇)(PO ₄), Cr ₄ (P ₂ O ₇) ₃
Ag14	169,9 (1,0)	2400,9 (6,0)	396,5 (3,0)	400; 6	(Cr ₂ O ₃) ^{a)}
				500; 4	(Cr ₂ O ₃) ^{a)}
				550; 8	(Cr ₂ O ₃) ^{a)}
				600; 6	α-CrPO ₄ , Cr ₂ O ₃ , Ag ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄
				650; 7	α-CrPO ₄ , Cr ₂ O ₃ , Ag ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄
				700; 4	α-CrPO ₄ , Cr ₂ O ₃ , Ag ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄
				750; 4	α-CrPO ₄ , Cr ₂ O ₃ , Ag ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄
				800; 6	α-CrPO ₄ , Cr ₂ O ₃ , Ag ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄
				850; 4	α-CrPO ₄ , Cr ₂ O ₃ , Ag ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄
Ag15.1	417,2 (2,46)	1474,3 (3,68)	811,0 (6,14)	400; 1	-
				800; 7	AgCrP ₂ O ₇ , α-CrPO ₄ , unbekannte Phase I

Fortsetzung Tabelle 8.1

Ag15.2	417,0 (2,46)	1474,6 (3,68)	810,8 (6,14)	400; 6	amorph
				500; 4	amorph
				550; 8	amorph
				600; 6	$\text{AgCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$, unbekannte Phase I
				650; 7	$\text{AgCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$, $(\text{AgCrP}_2\text{O}_7)$, unbekannte Phase I
				700; 4	$\text{AgCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$, AgCrP_2O_7 , unbekannte Phase I
				750; 4	$\text{AgCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$, AgCrP_2O_7 , unbekannte Phase I
				800; 6	$\text{AgCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$, AgCrP_2O_7
				850; 4	$\text{AgCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$, AgCrP_2O_7
				Ag16	452,2 (2,66)
500; 4	$\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$, AgCrP_2O_7				
550; 8	Schmelze				
Ag17	1019,24 (6,0)	200,04 (0,5)	462,13 (3,5)	400; 5	$\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Ag_3PO_4 , $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$
				600; 4	Schmelze
Ag18	424,63 (2,5)	1200,52 (3,0)	594,19 (4,5)	400; 5	amorph
				600; 4	AgCrP_2O_7 , $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{AgCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$
				800; 8	AgCrP_2O_7 , $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{AgCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$
Ag19	254,9 (1,5)	800,3 (2,0)	198,1 (1,5)	400; 1	-
				650; 7	Cr_2O_3 , $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, Ag_3PO_4
				800; 11	Cr_2O_3 , $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, Ag_3PO_4
Ag20	509,6 (3,0)	300,1 (0,75)	165,0 (1,25)	400; 1	-
				650; 7	$\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$, Ag_3PO_4 , AgCrO_2
				800; 11	Ag_3PO_4 , Cr_2O_3
Ag21	254,8 (1,5)	1000,4 (2,5)	132,0 (1,0)	400; 1	-
				650; 7	Ag_3PO_4 ; Cr_2O_3 ; $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$
				800; 11	Ag_3PO_4 ; Cr_2O_3 ; $(\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4)$
Ag22	85,0 (0,5)	1600,5 (4,0)	726,3 (5,5)	400; 3	-
				650; 7	amorph
				800; 11	$\alpha\text{-CrPO}_4$, $(\text{AgCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4))$, $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, $\beta\text{-CrPO}_4$ ^{a)}
Ag23	297,2 (1,75)	500,1 (1,25)	297,2 (2,25)	400; 3	-
				650; 7	AgCrP_2O_7 , $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, $(\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2)$ ^{a)}
				800; 4	AgCrP_2O_7 , $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, (Ag_3PO_4) ^{a)}

Fortsetzung Tabelle 8.1

Ag24	681,2 (4,0)	2003,8 (5,0)	133,5 (1,0)	400; 1 - 600; 3 AgCrO ₂ , Ag ₃ PO ₄ , Cr ₂ O ₃ 800; 10 AgCrO ₂ , Ag ₃ PO ₄ , Cr ₂ O ₃
Ag25	339,6 (2,0)	1400,7 (3,5)	594,4 (4,5)	400; 1 amorph 600; 7 α-CrPO ₄ , AgCr ₂ (P ₂ O ₇)(PO ₄), Ag ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ 800; 7 α-CrPO ₄ , AgCr ₂ (P ₂ O ₇)(PO ₄), Ag ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄
Ag26	849,6 (5,0)	600,3 (1,5)	462,0 (3,5)	400; 2 amorph 600; 9 Ag ₃ PO ₄ , AgCrP ₂ O ₇ , Ag ₃ Cr(PO ₄) ₂ 800; 8 Ag ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄ , Ag ₃ PO ₄ , Ag ₄ P ₂ O ₇
Ag27.1	339,7 (2,0)	400,1 (1,0)	660,3 (5,0)	400; 8 unbekannte Phase II ^{c)} 500; 5 unbekannte Phase II, Cr(PO ₃) ₃ 600; 6 Cr(PO ₃) ₃
Ag27.2	339,8 (2,0)	400,1 (1,0)	660,4 (5,0)	300; 6 amorph 550; 1 unbekannte Phase II
Ag28	169,9 (1,0)	400,1 (1,0)	528,3 (4,0)	400; 8 amorph 500; 5 nahezu amorph 600; 6 Cr(PO ₃) ₃
Ag29	169,9 (1,0)	800,3 (2,0)	924,4 (7,0)	400; 8 amorph 500; 5 amorph 600; 6 Cr(PO ₃) ₃
Ag30	509,6 (3,0)	2401,0 (6,0)	98,0 (0,85) ^{b)}	400; 1 Cr ₂ O ₃ , Ag ₂ CrO ₄ 600; 7 Cr ₂ O ₃ , AgCrO ₂ , nicht identifizierte Reflexe ^{d)} 800; 7 Cr ₂ O ₃ , AgCrO ₂ , nicht identifizierte Reflexe
Ag31	1359,6 (8,0)	399,7 (1,0)	131,6 (1,0)	400; 1 Ag ₃ PO ₄ , Ag, Ag ₂ CrO ₄ 600; 7 nahezu amorph 800; 7 Ag ₃ PO ₄ , AgCrO ₂ , Ag
Ag32	1190,8 (7,0)	802,7 (2,0)	132,1 (1,0)	400; 1 Ag ₃ PO ₄ , Ag, Ag ₂ CrO ₄ 600; 7 - 800; 7 Ag ₃ PO ₄ , AgCrO ₂
Ag33	169,8 (1,0)	400,1 (1,0)	1056,5 (8,0)	400; 5 unbekannte Phase III ^{c)} 600; 4 Cr(PO ₃) ₃ 800; 8 Cr(PO ₃) ₃
Ag34	339,7 (2,0)	799,8 (2,0)	792,4 (6,0)	400; 1 amorph 600; 7 amorph 800; 7 AgCrP ₂ O ₇ , Cr(PO ₃) ₃
Ag35	424,4 (2,5)	1101,6 (2,75)	659,7 (5,0)	400; 1 amorph 600; 7 AgCrP ₂ O ₇ , unbekannte Phase I 800; 7 AgCrP ₂ O ₇ , AgCr ₂ (P ₂ O ₇)(PO ₄)

Fortsetzung Tabelle 8.1

Ag36	1019,9 (6,0)	800,5 (2,0)	264,5 (2,0)	400; 1 600; 7 800; 7	$\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$, Ag_2CrO_4 , Ag_3PO_4 $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$, Ag_3PO_4 , AgCrO_2 Ag_3PO_4 , Cr_2O_3
Ag37	849,0 (5,0)	1199,5 (3,0)	263,5 (2,0)	400; 1 600; 7 800; 7	Ag_2CrO_4 Ag_3PO_4 , AgCrO_2 Ag_3PO_4 , Cr_2O_3
Ag38	679,5 (4,0)	1600,6 (4,0)	792,3 (6,0)	400; 1 600; 7 800; 7	amorph $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, AgCrP_2O_7 , unbekannte Phase I $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, AgCrP_2O_7
Ag39	852,7 (5,0)	1804,1 (4,5)	67,3 (0,5)	400; 3 600; 4	Ag_2CrO_4 AgCrO_2 , Ag_3PO_4 , Cr_2O_3

a) schlecht kristallin

b) anstelle von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ wurde H_3PO_4 (85 %) verwendet

c) weitere Charakterisierung am Ende dieses Abschnitts (S. 141)

d) *IP*-Guinier-Aufnahme in Anhang A

Zur besseren Übersicht sind die Ergebnisse der Gleichgewichtsexperimente im Phasendiagramm $\text{AgO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$ repräsentativ für die Temperaturen $\vartheta = 600 - 650 \text{ }^\circ\text{C}$ (Abbildung 8.1) und $\vartheta = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ (Abbildung 8.2) dargestellt.

Im Rahmen der Gleichgewichtsuntersuchungen wurde die Existenz der beiden literaturbekannten Phosphate AgCrP_2O_7 [122] und $\text{AgCr}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ [141] bestätigt. Im Verlauf der Gleichgewichtsuntersuchungen wurden neben einer Reihe von neuen Silberchrom(III)-phosphaten auch die Gleichgewichtsbeziehungen im Subsolidus weitgehend geklärt (Abbildung 8.1 und 8.2). Neben den beiden bekannten Verbindungen wurden drei bislang unbekannte Silberchrom(III)-phosphate beobachtet und charakterisiert: $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ (Experiment Ag3.2), $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ (Experiment Ag5.1 und Ag5.2) und $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ (Experiment Ag9.1 und Ag9.2); sie werden in Abschnitt 9 eingehend behandelt.

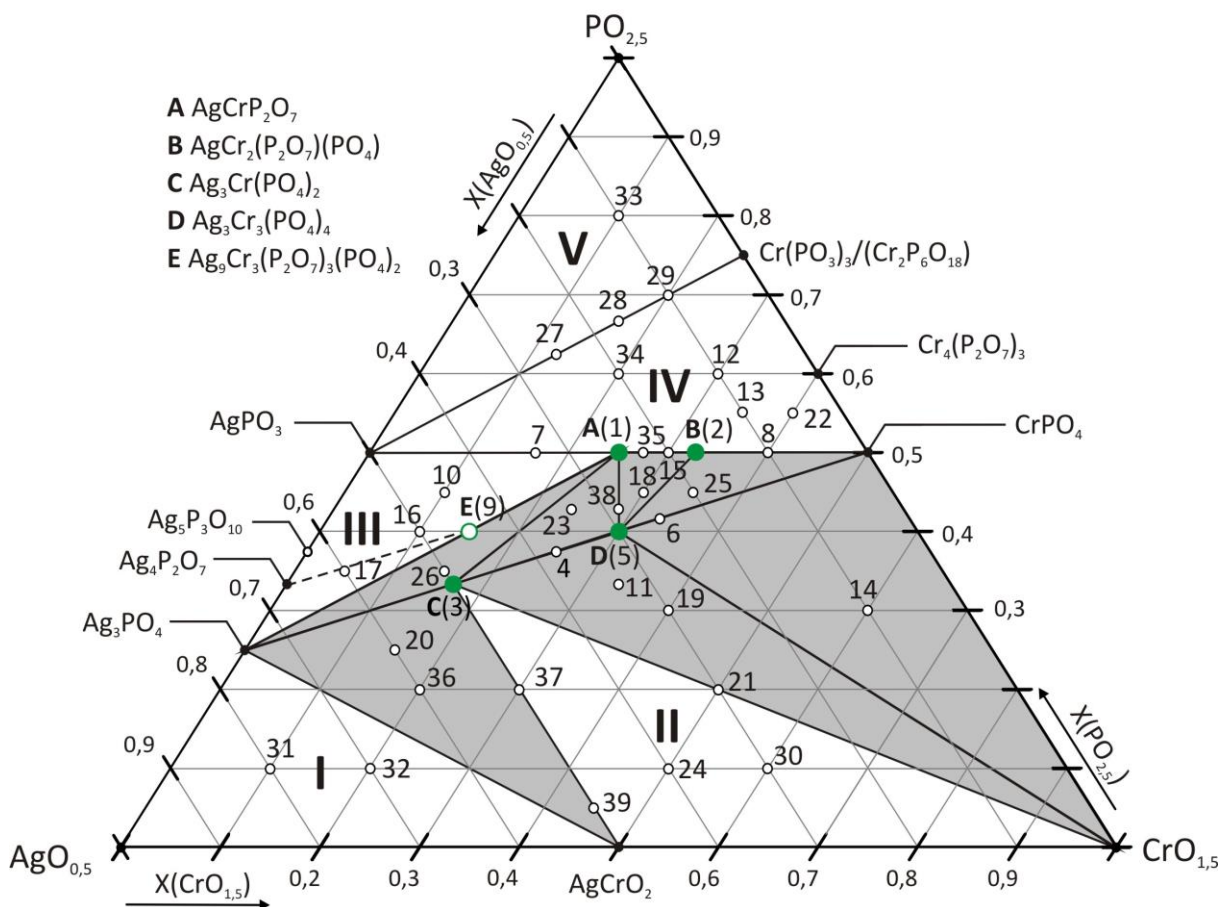


Abbildung 8.1 Phasendiagramm für das System $\text{AgO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$ bei $\vartheta = 600 - 650 \text{ }^\circ\text{C}$. Offene Kreise markieren die experimentellen Einwaagen mit den entsprechenden Experimentnummern. Grüne Punkte zeigen die existierenden quarternären Verbindungen, schwarze Punkte die ternären Randphasen. Schwarze Linien und hellgraue Bereiche stellen die gefundenen Gleichgewichtsbeziehungen dar. $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ (Punkt E) ist nur bis $550 \text{ }^\circ\text{C}$ stabil. Für die Bereiche I bis V siehe Text.

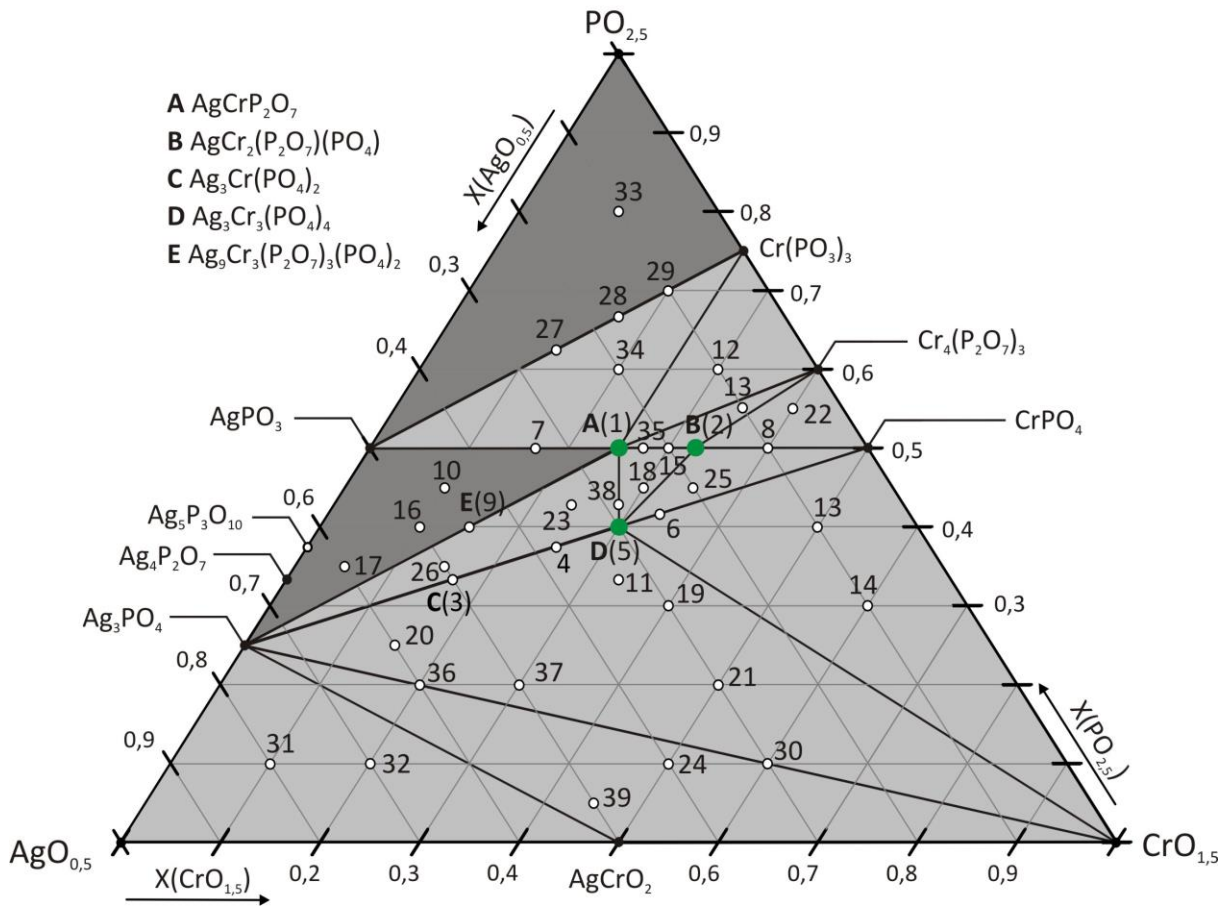


Abbildung 8.2 Phasendiagramm für das System $\text{AgO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$ bei $\vartheta = 800 \text{ °C}$. Offene Kreise markieren die experimentellen Einwaagen mit den entsprechenden Experimentnummern. Grüne Punkte zeigen die existierenden quarternären Verbindungen, schwarze Punkte die ternären Randphasen. Schwarze Linien und hellgraue Bereiche stellen die gefundenen Gleichgewichtsbeziehungen, mittelgraue Bereiche Schmelzgebiete dar.

Die quarternären Phasen sind im Phasendreieck als grüne Punkte dargestellt (Abbildung 8.1), wobei $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ lediglich bis 550 °C stabil ist. Bei 600 °C koexistieren Ag_3PO_4 und AgCrP_2O_7 . $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ (Punkt C) hat sich bei 800 °C bereits in die thermodynamisch stabilen Nachbarphasen Ag_3PO_4 und $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ zersetzt (Abbildung 8.2).

In einigen Bereichen des Phasendreiecks (Abbildung 8.1) konnten die Ergebnisse der Experimente aus folgenden Gründen nicht für eine Auswertung der Gleichgewichtsbeziehungen herangezogen werden:

- **Bereich I:** thermische Reduktion von Ag_2O ; Bildung von elementarem Silber
- **Bereich II:** Oxidation von Cr^{3+} nach Cr^{6+} ; Bildung von Ag_2CrO_4
- **Bereich III:** Bildung von amorph erstarrenden Schmelzen
- **Bereich IV:** röntgenamorphe Produkte
- **Bereich V:** Bildung von amorph erstarrenden Schmelzen

Die unbekannte Phase I. Bei einigen Experimenten im Bereich der drei stabilen quarternären Phosphate AgCrP_2O_7 , $\text{AgCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ und $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ traten bei 600 °C immer wieder Reflexe auf, die keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden konnten (vgl. Experimente Ag1.1, Ag15.1, Ag15.2, Ag35 und Ag38) und in der Regel nach Tempern bei 800 °C nicht mehr beobachtet wurden. Abbildung 8.3 zeigt repräsentativ die *IP*-Guinier-Aufnahme der bei 600 °C getemperten Probe aus Experiment Ag15.2, in der die Reflexe der unbekannt Phase I mit Pfeilen gekennzeichnet sind. Erstaunlich ist, dass diese Phase auf zwei verschiedenen Koexistenzlinien beobachtet wurde. Die Phase wurde allerdings in keinem Experiment phasenrein erhalten. Der Versuch einer Indizierung der Reflexe (vgl. Tabelle 13.2 in Anhang A) mit dem Programm DICVOL [143] lieferte keine sinnvolle Lösung.

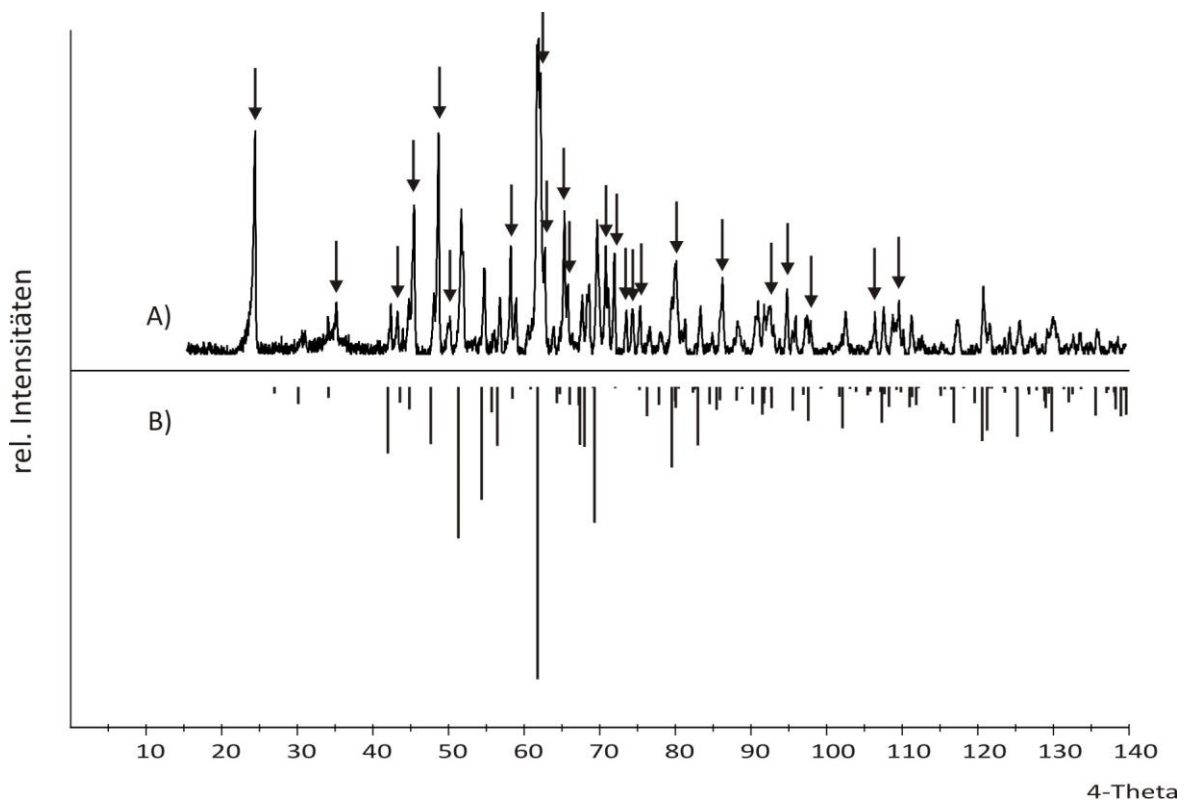


Abbildung 8.3 *IP*-Guinier-Aufnahme des Produkts von Experiment Ag15.2 (vgl. Tabelle 8.1) nach Tempern bei 600 °C (A) und Simulation von $\text{AgCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ [141] (B). Pfeile: unbekannt Phase I.

Die unbekannte Phase II. Bei den Experimenten Ag27.1 und Ag27.2 mit der nominellen Zusammensetzung „ $\text{Ag}_2\text{Cr}(\text{PO}_3)_5$ “ wurde zwischen 400 und 550 °C das Beugungsmuster einer weiteren nicht bekannten Phase beobachtet (Abbildung 8.4). Ab 600 °C wurde wie bei den Experimenten Ag28 und Ag29 $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ in der Guinier-Aufnahme identifiziert. Auch bei diesem Beugungsmuster führte ein Versuch der Indizierung (vgl. Tabelle 13.3 in Anhang A) mit dem Programm DICVOL [143] zu keiner kristallographisch sinnvollen Lösung.

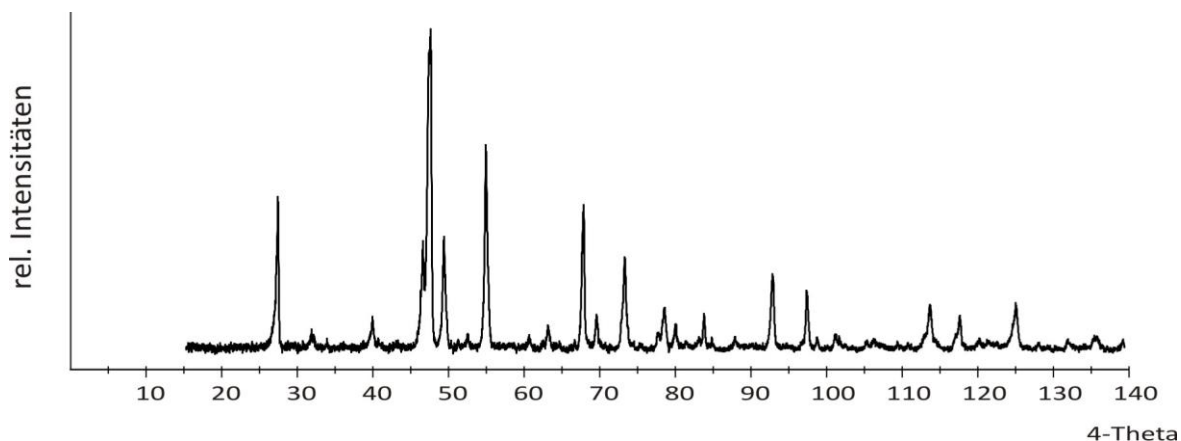


Abbildung 8.4 IP-Guinier-Aufnahme des getemperten Produkts von Experiment Ag27.2 (vgl. Tabelle 8.1) nach Tempern bei 550 °C (unbekannte Phase II).

Die unbekannte Phase III. Das Beugungsmuster einer dritten bislang nicht bekannten Phase wurde bei Experiment Ag33 („ AgCrP_8 “, P_4O_{10} -reich) bei einer Temperatur von 400 °C beobachtet. Oberhalb von 600 °C trat die Phase nicht mehr auf (vgl. Tabelle 13.4 in Anhang A).

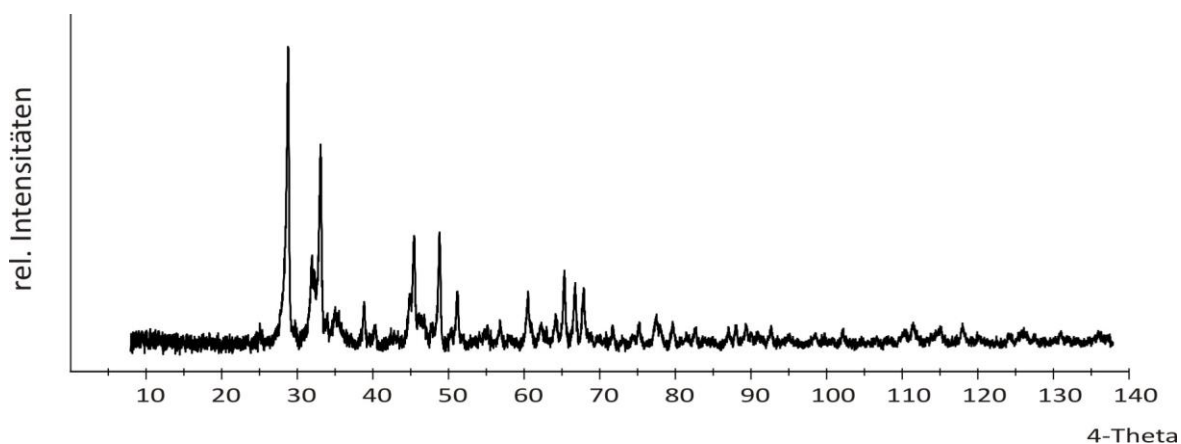


Abbildung 8.5 IP-Guinier-Aufnahme des getemperten Produkts von Experiment Ag33 (vgl. Tabelle 8.1) nach Tempern bei 400 °C (unbekannte Phase III).

8.3 Zusammenfassende Betrachtungen

Die Gleichgewichtsuntersuchungen führten zur weitgehenden Aufklärung der Phasenverhältnisse im System $\text{AgO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$ bei verschiedenen Temperaturen. In diesem System liegen bei verschiedenen Temperaturen Bereiche ohne Gleichgewichtseinstellung vor (vgl. Abbildung 8.1 und 8.2), in denen die Auswertung aus unterschiedlichen Gründen nicht möglich war. In den Bereichen wurde eine thermische Reduktion von Ag_2O mit Bildung von elementarem Silber beobachtet, eine Oxidation von Cr^{3+} nach Cr^{6+} mit Bildung von Ag_2CrO_4 oder die Bildung von amorph erstarrenden Schmelzen oder röntgenamorphe Produkte.

Es wurden die drei neuen Phosphate $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ und $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ nachgewiesen und ihre thermische Stabilität untersucht. Drei weitere unbekannte Beugungsbilder (vgl. Abbildung 8.3 bis 8.5) konnten bislang keiner Verbindung zugeordnet und röntgenographisch nicht weiter charakterisiert werden.

Weiterhin wurde die Existenz der literaturbekannten Verbindungen AgCrP_2O_7 und $\text{AgCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ bestätigt.

$\text{Ag}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ wurde im Verlauf der Gleichgewichtsuntersuchungen nicht beobachtet. Die Verbindung kann nicht auf direktem Wege dargestellt werden, sondern lediglich über Ionenaustauschreaktionen. Darauf wird im folgenden Kapitel näher eingegangen.

9 Polynäre Silber-chrom(III)-phosphate

9.1 Einführung

Im Verlauf der Gleichgewichtsuntersuchungen im System $\text{AgO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$ wurden drei bis zu Beginn der vorliegenden Arbeit nicht bekannte quarternäre Silber-chrom(III)-phosphate gefunden, $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ und $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$. Die Synthese und Charakterisierung der Verbindungen werden in diesem Kapitel beschrieben.

AgCrP_2O_7 , dessen Gitterparameter zu Beginn der vorliegenden Arbeit lediglich aus Pulverdaten bestimmt waren [122], wurde anhand von einkristallinen Proben umfassend charakterisiert.

9.2 AgCrP_2O_7

9.2.1 Darstellung und Kristallisation

Die Synthese mikrokristalliner Proben von AgCrP_2O_7 erfolgte über die nasschemische Syntheseroute (vgl. Abschnitt 8.2) unter Verwendung stöchiometrischer Mengen von AgNO_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ bzw. H_3PO_4 (1M). Der Trockenrückstand wurde bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ für einen Tag in einem Laborkammerofen an Luft getempert und anschließend bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ für sieben Tage weiter kalziniert. AgCrP_2O_7 wurde guinierrein als leuchtendgrünes Pulver erhalten (s. Anhang, Abbildung 13.3).

Experimente zur Kristallisation, in denen pulverförmige Proben von AgCrP_2O_7 zu Presslingen (100 – 200 mg) verarbeitet wurden und mit Iod als Mineralisator ($\sim 20 \text{ mg}$) in evakuierten Kieselglasampullen bei 800 bzw. $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ für 10 Tage umgesetzt wurden, waren nicht erfolgreich. Es wurde kein Kristallwachstum beobachtet.

Kristalle von AgCrP_2O_7 wurden jedoch in Experimenten erhalten, die auf die Kristallisation von $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ abzielten. Hierzu wurde pulverförmiges $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ zu einem Pressling (ca. 150 mg) verarbeitet und mit Cl_2 als Mineralisator (in-situ aus ca. 35 mg PtCl_2) in einer geschlossenen Kieselglasampulle bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ für 15 Tage isotherm getempert. Unter dem Mikroskop konnten auf der Oberfläche des Presslings und an der Ampullenwand drei Sorten von Kristallen unterschieden werden, hellgrüne Stäbchen, dunkelgrüne Plättchen und braune Stäbchen.

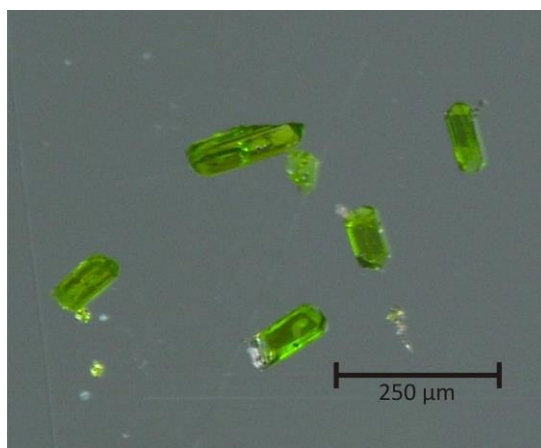


Abbildung 9.1 Kristalle von AgCrP_2O_7 .

Die hellgrünen Stäbchen (Abbildung 9.1) wurden mittels EDX-Analyse als AgCrP_2O_7 identifiziert (Tabelle 9.1). Von diesen wurde unter dem Mikroskop ein geeignet erscheinender Kristall ausgewählt und auf dem Einkristalldiffraktometer vermessen.

Mit Hilfe der gemessenen Werte aus der EDX-Analyse und den theoretischen Werten wurden empirische Korrekturfaktoren für die drei Elemente Silber, Chrom und Phosphor berechnet, um die Abweichungen von der Theorie bestimmen zu können. Dabei ist der Korrekturfaktor der Quotient aus theoretischem Wert und dem Mittelwert der gemessenen Werte.

Tabelle 9.1 Ergebnis der EDX-Analyse zweier Kristalle von AgCrP_2O_7 .

	$x(\text{Ag})$ (%)	$x(\text{Cr})$ (%)	$x(\text{P})$ (%)
Kristall 1	24,36	30,92	44,73
Kristall 2	24,59	27,17	48,24
Theorie	25,0	25,0	50,0
Empirische Korrekturfaktoren	1,02	0,86	1,08

9.2.2 Einkristallstrukturverfeinerung an AgCrP_2O_7

Die Datensammlung für die Einkristallstrukturanalyse von AgCrP_2O_7 erfolgte an einem κ -CCD der Firma Enraf-Nonius im Winkelbereich $3,46^\circ \leq \theta \leq 34,99^\circ$. Die monokline Raumgruppe $P2_1/c$ wurde anhand der systematischen Auslöschungen und der Intensitätsverteilung

bestimmt. Die Intensitätsdaten wurden über eine empirische Absorptionskorrektur korrigiert. Durch die Strukturlösung mittels *Direkter Methoden* [56, 57] mit dem Programm SHELXS-97 [55] im Programmpaket WinGX [59] konnten die Startpunktlagen für Silber, Chrom und Phosphor ermittelt werden. Nach Lokalisierung der Sauerstoffatome aus sukzessiven Differenz-Fouriersynthesen wurde die Struktur schließlich unter Berücksichtigung anisotroper Auslenkungsparameter mit dem Programm SHELXL-97 [58] verfeinert. Die Verfeinerung verlief für den ausgesuchten Kristall ohne erkennbare Probleme und konvergierte bei $R_1 = 0,03$ und $wR_2 = 0,10$ mit einer maximalen Restelektronendichte von $1,6 \text{ e}/\text{Å}^3$ in der Nähe der Lage Cr1. Zuvor wurden jedoch mehrere Kristalle vermessen, die erst zu ähnlichen Gütefaktoren führten, wenn in der Rechnung eine Unterbesetzung der Silberposition angenommen wurde. Es ist zu vermuten, dass dies auf eine unzureichende Absorptionskorrektur zurückzuführen ist, da eine Unterbesetzung chemisch nicht sinnvoll erscheint.

Die Angaben zu den kristallographischen Daten, der Datensammlung und der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 9.2 zusammengefasst. Die Lageparameter und isotropen Auslenkungsparameter sowie die interatomaren Abstände sind in den Tabellen 9.3 und 9.4 angegeben. Die anisotropen Auslenkungsparameter finden sich in Anhang B.

Die Bestimmung der Gitterparameter von AgCrP_2O_7 erfolgte anhand des Pulverdiffraktogramms einer gut kristallisierten Probe. Es wurden 98 Reflexe im Bereich $26,20^\circ \leq 4\theta \leq 140,00^\circ$ indiziert, woraus sich die Gitterparameter $a = 7,3001(5) \text{ Å}$, $b = 7,9300(5) \text{ Å}$, $c = 9,4810(7) \text{ Å}$ und $\beta = 111,813(6)^\circ$ ergeben (Tabelle 13.5 im Anhang A). Diese Werte weichen nur geringfügig von den Werten aus der Einkristallstrukturanalyse ab und stimmen gut mit den Literaturwerten überein: $a = 7,302(5) \text{ Å}$, $b = 7,932(5) \text{ Å}$, $c = 9,483(5) \text{ Å}$, $\beta = 111,80(1)^\circ$ [122].

Tabelle 9.2 Kristallographische Daten, Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von AgCrP_2O_7 .

I. Kristallographische Daten	
Formel	AgCrP_2O_7
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a (Å)	7,3055(4)
b (Å)	7,9247(5)

Fortsetzung Tabelle 9.2

c (Å)	9,4853(6)
α (°)	90
β (°)	111,832(2)
γ (°)	90
V (Å ³)	509,76(5)
Z	4
D_{calc} (g·cm ⁻³)	4,35
μ (mm ⁻¹)	6,582
Kristallfarbe	hellgrün
Kristallform	Stäbchen
Kristallgröße (mm ³)	0,08 × 0,06 × 0,04
Molare Masse (g/mol)	333,81
II. Datensammlung	
$F(000)$	628
Temperatur (K)	293
λ (MoK α) (Å)	0,71073
Messbereich θ (°)	$3,46 \leq \theta \leq 34,99$
	$-9 \leq h \leq 11$
	$-12 \leq k \leq 12$
	$-14 \leq l \leq 15$
Absorptionskorrektur	empirisch
Gemessene Reflexe	12963
Unabhängige Reflexe	2120
III. Strukturverfeinerung	
Benutzte Programme	SHELXL-97 [58], WinGX [59]
Parameter	100
Gütefaktoren $R_1^{\text{a)}$; $wR_2^{\text{b)}$	0,033; 0,101
GooF ^{c)}	1,102
Wichtungsschema ^{d)}	A = 0,0601; B = 1,4204
Restelektronendichte	
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (e·Å ⁻³)	1,569 (Cr1)
$\Delta\rho_{\text{min}}$ (e·Å ⁻³)	-2,5 (Ag1)

a) bis d) Definitionen siehe Abschnitt 3.3.3

Tabelle 9.3 Lageparameter und isotrope Auslenkungsparameter für AgCrP₂O₇.

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq} (Å ²) ^{a)}
Ag1	4e	0,70537(4)	0,47194(4)	0,19004(3)	0,02050(9)
Cr1	4e	0,26064(6)	-0,00599(5)	-0,25158(4)	0,00555(10)
P1	4e	0,32573(10)	0,20732(8)	0,04527(7)	0,00617(12)
P2	4e	0,92436(10)	0,25325(8)	0,04492(7)	0,00606(12)
O1	4e	0,1171(3)	0,1519(3)	0,0516(2)	0,0106(3)
O2	4e	0,1962(3)	-0,2076(3)	-0,3806(2)	0,0105(3)
O3	4e	0,5338(3)	0,5846(3)	0,3464(2)	0,0103(3)
O4	4e	0,3161(3)	0,1966(3)	-0,1166(2)	0,0094(3)
O5	4e	0,3569(3)	0,3909(3)	0,1008(2)	0,0091(3)
O6	4e	0,1838(3)	-0,1332(3)	-0,1080(2)	0,0106(3)
O7	4e	0,9940(3)	0,4126(3)	0,1417(2)	0,0091(3)

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

Tabelle 9.4 Interatomare Abstände (Å) in AgCrP₂O₇.

[AgO₈]		[CrO₆]	
Ag-O7	2,3658(1)	Cr-O6	1,9375(1)
Ag-O3	2,4395(1)	Cr-O2	1,9605(1)
Ag-O5	2,4512(1)	Cr-O3	1,9632(1)
Ag-O2	2,6845(1)	Cr-O7	1,9748(1)
Ag-O4	2,7070(2)	Cr-O4	1,9989(1)
Ag-O1	2,7125(1)	Cr-O5	2,0047(1)
Ag-O5	2,8402(2)		
Ag-O6	2,9892(2) ^{a)}		
[P1O₄]		[P2O₄]	
P-O3	1,5068(1)	P-O6	1,4966(1)
P-O4	1,5128(1)	P-O2	1,5099(1)
P-O5	1,5350(1)	P-O7	1,5327(1)
P-O1	1,6082(1)	P-O1	1,6023(1)
Winkel ∠(P1,O1,P2) = 133,84(14)°			

^{a)} Als Grenze der Koordinationssphäre von Ag⁺ wurde das nächste Kation gewählt

9.2.3 Beschreibung der Kristallstruktur von AgCrP_2O_7

Silber-chrom(III)-pyrophosphat kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ in einer dreidimensionalen Struktur aus $[\text{CrO}_6]$ -Oktaedern und $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern (Abbildung 9.2). Es gehört zur Familie der Pyrophosphate mit der allgemeinen Summenformel $M\text{CrP}_2\text{O}_7$ ($M = \text{Na}$ [144], K [145], Rb [146], Cs [147], Tl [148]), zu denen es isotyp ist.

Die Elementarzelle beinhaltet vier Formeleinheiten mit einer bzw. zwei kristallographisch unabhängigen Lagen für Chrom bzw. Phosphor (Tabelle 9.3). Zudem enthält die Struktur eine Silberlage, die vollständig besetzt ist.

Die Abstände $d(\text{Cr-O})$ im $[\text{CrO}_6]$ -Oktaeder liegen im Bereich $1,9375(1) \text{ \AA} \leq d(\text{Cr-O}) \leq 2,0047(1) \text{ \AA}$ (Tabelle 9.4 und Abbildung 9.3) und sind charakteristisch für ein von Sauerstoff oktaedrisch umgebenes Cr^{3+} -Ion [1]. Die $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder in den Pyrophosphatgruppen weisen jeweils drei kürzere Abstände zwischen $1,4966(1) \text{ \AA} \leq d(\text{P-O}) \leq 1,5350(1) \text{ \AA}$ und einen längeren $d(\text{P-O1}) \approx 1,61 \text{ \AA}$ auf (Tabelle 9.4 und Abbildung 9.3). Der lange Abstand ist typisch für die Bindung des Phosphoratoms zum verbrückenden Sauerstoff in der Pyrophosphat-Gruppe [1].

Die nahezu regulären $[\text{CrO}_6]$ -Oktaeder sind über alle sechs Ecken mit fünf $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Einheiten verknüpft, wobei eine $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Gruppe mit zwei Sauerstoffatomen (O5 und O7) an den $[\text{CrO}_6]$ -Oktaedern koordiniert ist und als Chelat-Ligand fungiert. Dies äußert sich auch in geringfügig längeren Phosphor-Sauerstoff-Abständen $d(\text{P2-O7}) = 1,53 \text{ \AA}$ und $d(\text{P1-O5}) = 1,54 \text{ \AA}$, wodurch die Ringspannung etwas erniedrigt wird.

Die $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Gruppen wiederum sind über die sechs terminalen Sauerstoffatome an $[\text{CrO}_6]$ -

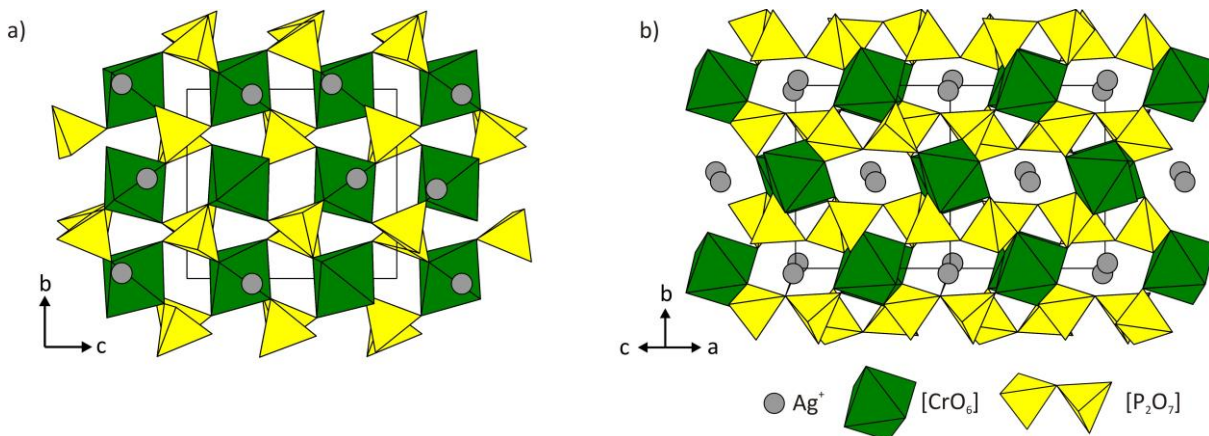


Abbildung 9.2 Kristallstruktur von AgCrP_2O_7 . Projektionen entlang der kristallographischen a -Achse (a) und entlang $[101]$ (b).

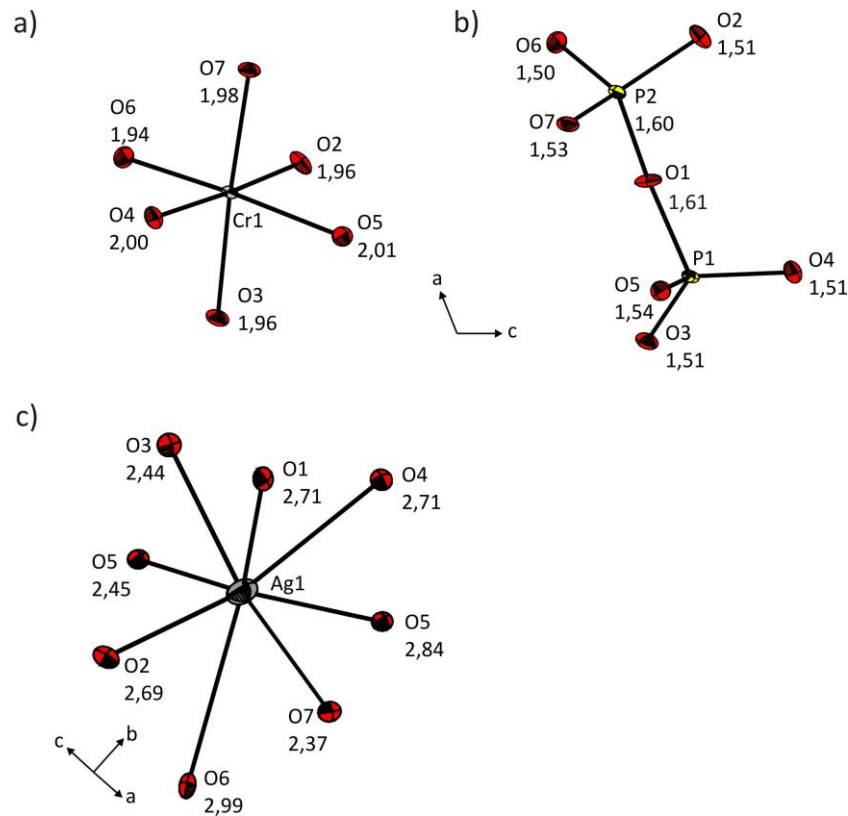


Abbildung 9.3 AgCrP_2O_7 . ORTEP-Darstellung des $[\text{CrO}_6]$ -Oktaeders (a), der $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Einheit (b) und des $[\text{AgO}_8]$ -Polyeders (c). Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Oktaeder gebunden. Dadurch entsteht ein dreidimensionales Netzwerk ${}^3_\infty[\text{Cr}(\text{P}_2\text{O}_7)]^-$ (Abbildung 9.2a).

In dem Netzwerk befinden sich Kanäle entlang der Blickrichtung $[101]$, in denen die Silber-Ionen lokalisiert sind (Abbildung 9.2b). Die Silber-Ionen werden von acht Sauerstoff-Atomen mit Abständen $2,3658(1) \text{ \AA} \leq d(\text{Ag}-\text{O}) \leq 2,8402(2) \text{ \AA}$ koordiniert. Auch diese Abstände stimmen gut mit den in der Literatur gefundenen Silber-Sauerstoff-Abständen überein [141, 149].

9.2.4 UV/vis-spektroskopische Untersuchungen von AgCrP_2O_7

Die Kristallstruktur von AgCrP_2O_7 enthält Cr^{3+} -Ionen, die nahezu ideal oktaedrisch von Sauerstoff umgeben sind. Im Einkristall-UV/vis/NIR-Spektrum (Abbildung 9.4) werden zwei breite Banden beobachtet, deren Schwerpunkte bei $\tilde{\nu}_1 = 14750 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_2 = 21600 \text{ cm}^{-1}$ liegen. Die erste Bande wird durch den Übergang ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ bedingt, die zweite durch den Übergang ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$. Die Vertiefung im Bereich der ersten Bande bei $\tilde{\nu}(\text{S}_1) = 14600 \text{ cm}^{-1}$ und

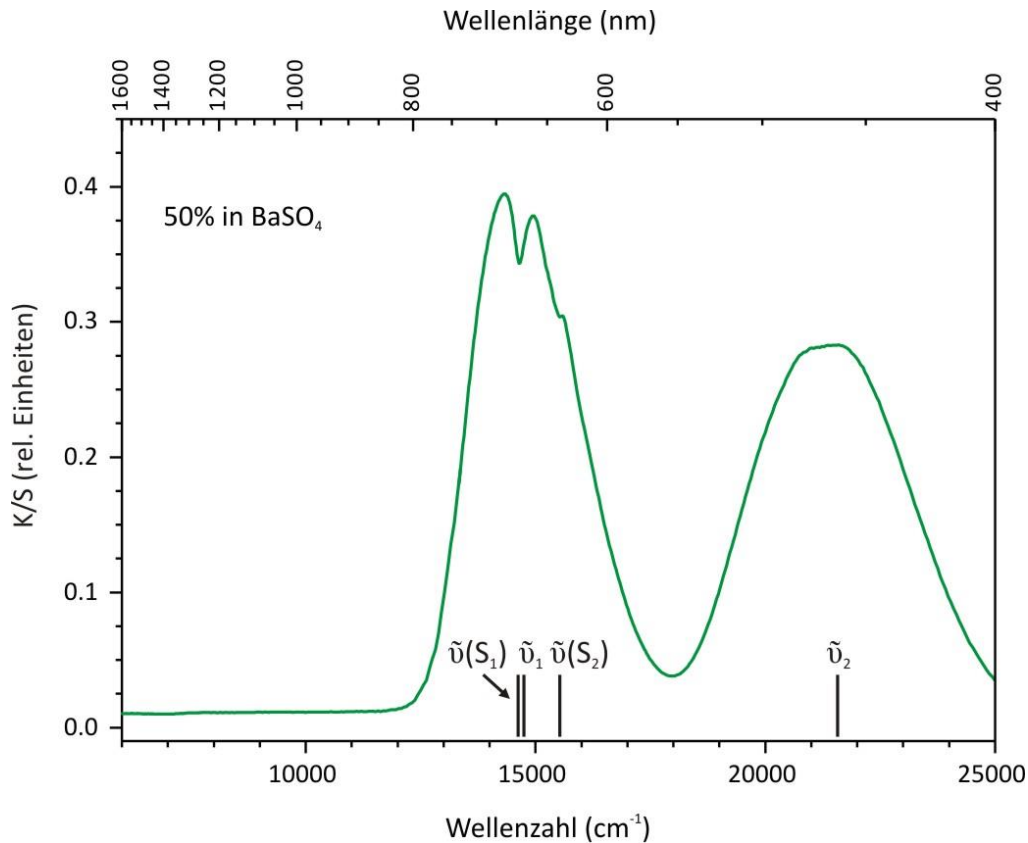


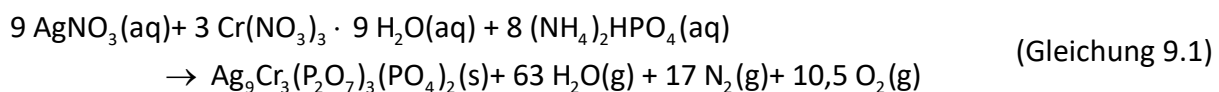
Abbildung 9.4 Pulveremissionsspektrum von AgCrP_2O_7 . Die Markierungen geben die abgeschätzten Energien der Übergänge an.

$\tilde{\nu}(\text{S}_2) = 15500 \text{ cm}^{-1}$ wird durch die sogenannte Fano-Antiresonanz verursacht [150], die auf eine Spin-Bahn-Kopplung des spinerlaubten Übergangs ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ und den spinverbotenen Übergängen ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$ und ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{T}_{1g}$ zurückzuführen ist. Dieses Phänomen wird auch bei $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ [71] und Verbindungen, die mit Cr^{3+} dotiert sind [151], beobachtet.

9.3 $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$

9.3.1 Darstellung von $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$

$\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ wurde über die nasschemische Syntheseroute (vgl. Abschnitt 8.2) aus stöchiometrischen Mengen AgNO_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ gemäß Gleichung 9.1 dargestellt (vgl. Abschnitt 8.2).



Der fein verriebene Trockenrückstand wurde bei 350 °C für sieben Tage getempert, das erhaltene Produkt war röntgenamorph. Anschließend wurde das Pulver erneut verrieben. Um eine gute Kristallinität zu erreichen, war eine verhältnismäßig lange Temperzeit notwendig, weshalb es bei 500 °C für 25 Tage getempert wurde. $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ wurde mit einer leichten Verunreinigung an AgCrP_2O_7 erhalten (Abbildung 9.5). Ab ca. 550 °C zersetzt sich die Verbindung in die thermodynamisch stabilen Gleichgewichtsphasen AgCrP_2O_7 und Ag_3PO_4 . Bei Festkörpersynthesen in geschlossenen Kieselglasampullen, in denen AgCrP_2O_7 und Ag_3PO_4 in stöchiometrischen Mengen eingesetzt wurden, war bei 500 °C nach sieben Tagen keine Umsetzung der Edukte erfolgt.

Die Ergebnisse der EDX-Analyse einer mikrokristallinen Probe von $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ und die empirischen Korrekturfaktoren (vgl. Abschnitt 9.2.1) sind in Tabelle 9.5 wiedergegeben.

Tabelle 9.5 Ergebnis der EDX-Analyse einer pulverförmigen Probe von $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$.

	x(Ag) (%)	x(Cr) (%)	x(P) (%)
Messung 1	48,88	17,18	33,93
Messung 2	48,53	16,96	34,51
Theorie	45,0	15,0	40,0
Empirische Korrekturfaktoren	0,92	0,88	1,17

9.3.2 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$

Die Bestimmung der Gitterparameter erfolgte wie in Abschnitt 3.1.2 erläutert. Es wurden 42 Reflexe im Winkelbereich $20,81 \leq 4\theta \leq 136,99^\circ$ ausgelesen und auf Grundlage des Beugungsbildes der isotypen Verbindung $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ [87], die in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}c1$ kristallisiert, indiziert (Tabelle 13.6 im Anhang A). Aus der Indizierung ergeben sich für $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ die Gitterparameter $a = 9,8697(6) \text{ \AA}$ und $c = 15,046(1) \text{ \AA}$. Das erhaltene Strukturmodell wurde als Startmodell bei einer RIETVELD-Verfeinerung mit dem Programm FullProf [152] eingesetzt. Da die Verfeinerung jedoch zu keiner Verbesserung des eingesetzten Modells führte, wird auf eine Diskussion der RIETVELD-Verfeinerung verzichtet. Das Pulverdiffraktogramm von $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ mit dem berechneten Profil und den Gütefaktoren der Verfeinerung ist in Anhang A zu finden.

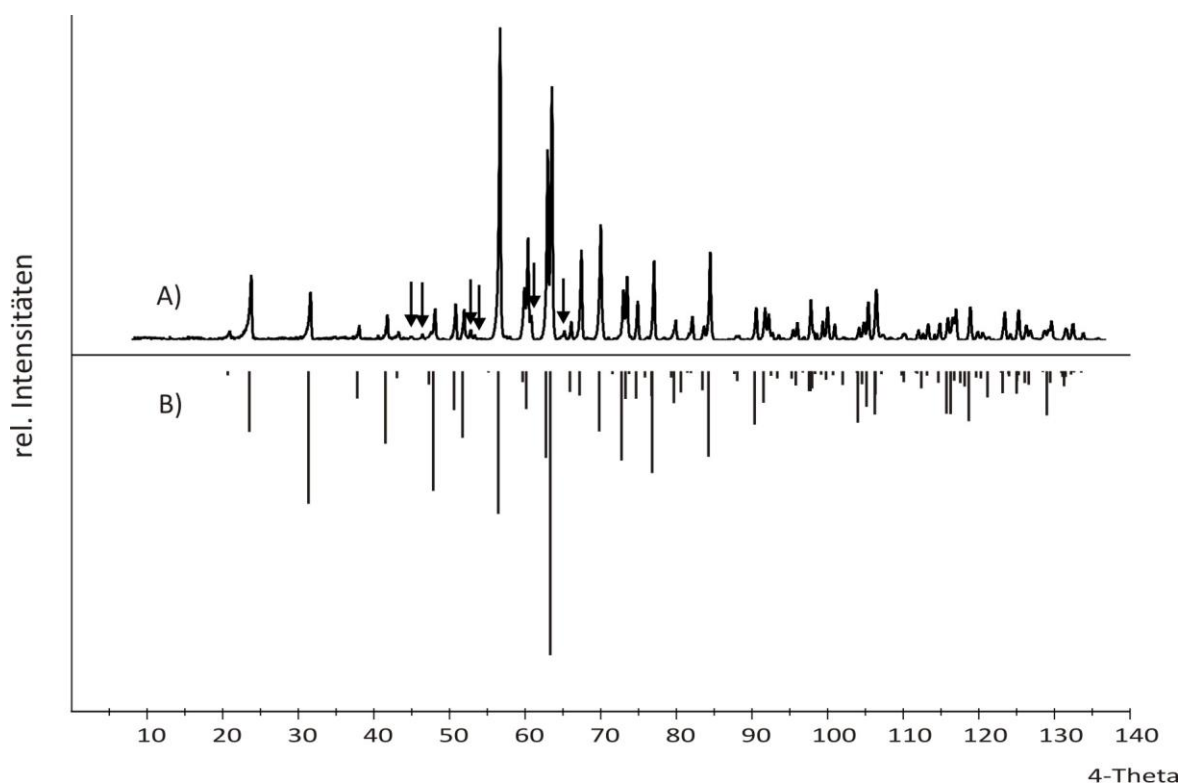


Abbildung 9.5 *IP*-Guinier-Aufnahme des getemperten Produkts aus Experiment Ag9.1 (A) und Simulation von $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ nach Gitterparameterbestimmung auf Grundlage der Lageparameter von $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ [87] (B). Pfeile: Reflexe von AgCrP_2O_7 .

Tabelle 9.6 Interatomare Abstände (Å) in $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ aus der RIETVELD-Verfeinerung.

[Cr1O₆]		[Ag1O₆]	
Cr-O6 (2x)	2,0632(1)	Ag-O4 (6x)	2,4862(1)
Cr-O1 (2x)	2,0661(1)		
Cr-O3 (2x)	2,0884(1)		
[P1O₄]		[Ag2O₇]	
P-O1	1,5926(1)	Ag-O2	1,819(5)
P-O1	1,5931(0)	Ag-O6 (3x)	2,263(2)
P-O1	1,5935(1)	Ag-O3 (3x)	3,084(1)
P-O2	1,6621(1)		
[P2O₄]		[Ag3O₅]	
P-O3	1,5518(1)	Ag-O4	2,35(2)
P-O6	1,5561(1)	Ag-O1	2,41(2)
P-O4	1,6212(1)	Ag-O3	2,47(2)
P-O5	1,7148(1)	Ag-O4	2,59(2)
		Ag-O2	2,75(6)
Winkel $\angle(\text{P}_2, \text{O}_5, \text{P}_2) = 139,3(2)^\circ$			

Zwischen den Schichten befinden sich die Silber-Ionen auf drei kristallographisch unabhängigen Lagen, die jeweils vollständig besetzt sind. Im Vergleich zur isotypen Lithium-Verbindung ist die c -Achse in $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ signifikant größer, die a -Achse hingegen ist nur unwesentlich größer (Tabelle 9.7). Dies ist dadurch bedingt, dass Silber-Ionen einen deutlich höheren Ionenradius besitzen als Lithium-Ionen und deshalb innerhalb der Kristallstruktur mehr Platz benötigen. Da die Ionen zwischen den Schichten entlang der c -Achse lokalisiert sind, vergrößert sich diese bei Substitution von Lithium gegen Silber deutlich, während der Einfluss der Silber-Ionen auf das Netzwerk innerhalb der ab -Ebene, d.h. den ${}^2_{\infty}[\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2]^{9-}$ -Schichten, vernachlässigbar ist und sich somit a - und b -Achse kaum vergrößern.

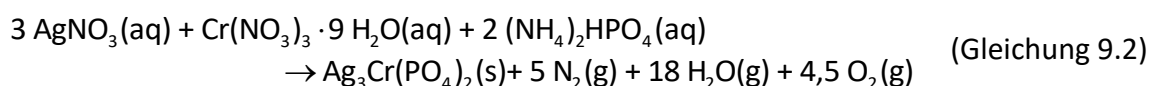
Tabelle 9.7 Gitterparameter von $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ im Vergleich zu jenen von $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$.

Verbindung	a (Å)	c (Å)
$\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$	9,8697(6)	15,046(1)
$\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ [87]	9,684(1)	13,605(1)

9.4 $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$

9.4.1 Darstellung von $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$

Mikrokristalline Pulver von $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ wurden analog zur Synthese von AgCrP_2O_7 und $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ über die nasschemische Syntheseroute aus stöchiometrisch eingesetzten Mengen AgNO_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Gleichung 9.2) dargestellt (vgl. Abschnitt 8.2).



Der zur Trockne eingedampfte Rückstand wurde fein verrieben und in einer Halbpulle an Luft zunächst bei 400 °C für 2 Tage kalziniert, um die flüchtigen Bestandteile vollständig

auszutreiben. Anschließend wurde bei 550 °C für drei Tage getempert. Das resultierende Produkt war nach Ausweis der *IP*-Guinier-Aufnahme einphasig (Abbildung 9.7).

Es ist außerdem möglich, die Verbindung mittels Festkörpersynthese in geschlossenen Kieselglasampullen darzustellen. Hierzu wurden stöchiometrische Mengen von Ag_3PO_4 (185,3 mg; 0,44 mmol) und CrPO_4 (65,0 mg; 0,44 mmol) zu einem Pressling verarbeitet und in einer evakuierten Kieselglasampulle mit geringen Mengen Iod (~10 mg) als Mineralisator für 21 Tage bei 500 °C getempert. Gemäß *IP*-Guinier-Aufnahme entstand $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ nahezu phasenrein, nur vier Reflexe konnten nicht zugeordnet werden (Abbildung 13.6). Bei Festkörpersynthesen bei 400 °C mit Iod als Mineralisator wurden die Edukte nicht vollständig umgesetzt, neben der Zielverbindung wurden Ag_3PO_4 und CrPO_4 im Produkt beobachtet. Bei Reaktionen ohne Mineralisator erfolgte bei der gleichen Temperatur keine Umsetzung der Edukte.

Oberhalb von 650 °C hat sich $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ in die beiden thermodynamisch stabilen Nachbarphasen Ag_3PO_4 und $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ zersetzt.

Das Ergebnis der EDX-Analyse einer pulverförmigen Probe von $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ und die empirischen Korrekturfaktoren (vgl. Abschnitt 9.2.1) sind in Tabelle 9.8 zusammengefasst. Die gemessenen Werte weichen etwas von den theoretischen ab.

Tabelle 9.8 Ergebnis der EDX-Analyse einer pulverförmigen Probe von $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$.

	x(Ag) (%)	x(Cr) (%)	x(P) (%)
Messung 1	53,04	20,87	26,09
Messung 2	52,21	20,80	26,99
Theorie	50,0	16,67	33,33
Empirische Korrekturfaktoren	0,95	0,80	1,26

9.4.2 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$

Die Bestimmung der Gitterparameter von $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ erfolgte anhand des gemessenen Pulverdiffraktogramms analog zur isotypen Indiumverbindung $\text{Ag}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$ [149], die in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ kristallisiert. Es wurden 36 Reflexe im Bereich $23,98^\circ \leq 4\theta \leq 142,49^\circ$ indiziert (Tabelle 13.7 im Anhang), woraus sich die Gitterparameter $a = 8,499(1) \text{ \AA}$, $b = 5,290(7) \text{ \AA}$, $c = 7,344(1) \text{ \AA}$ und $\beta = 95,01(1)^\circ$ ergeben.

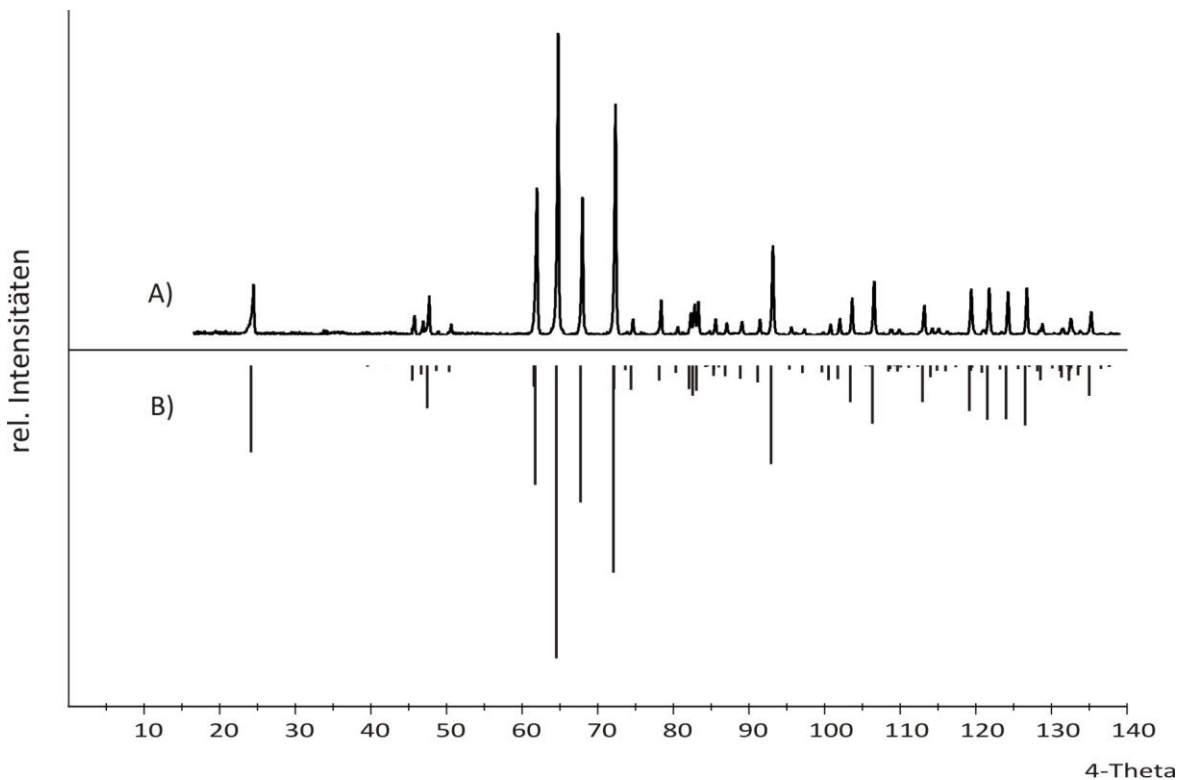


Abbildung 9.7 *IP*-Guinier-Aufnahme des getemperten Produkts aus Experiment Ag3.2 (A) und Simulation von $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ nach Gitterparameterbestimmung auf Grundlage der Lageparameter von $\text{Ag}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$ [149] (B).

Ebenso wie bei $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ wurde das erhaltene Strukturmodell als Startmodell bei einer anschließenden RIETVELD-Verfeinerung verwendet. Allerdings führte auch hier die Verfeinerung zu keiner deutlichen Verbesserung des eingesetzten Modells. Das Pulverdiffraktogramm von $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ mit dem berechneten Profil und den Gütefaktoren der Verfeinerung ist in Anhang A zu finden.

9.4.3 Beschreibung der Struktur von $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$

$\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ bildet eine Schichtstruktur aus und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$. Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten mit je einer kristallographisch unabhängigen Lage für Chrom und Phosphor. Die Struktur besteht aus $[\text{Cr}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ -Schichten innerhalb der *ab*-Ebene (Abbildung 9.8); jedes $[\text{CrO}_6]$ -Oktaeder ist an sechs $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder gebunden, welche wiederum mit drei $[\text{CrO}_6]$ -Oktaedern verknüpft sind.

Entlang der kristallographischen *c*-Achse befinden sich zwischen den $[\text{Cr}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ -Schichten Silber-Ionen auf zwei kristallographisch unabhängigen Lagen. Ag1 ist von acht Sauerstoffatomen umgeben, Ag2 von sechs Sauerstoffatomen.

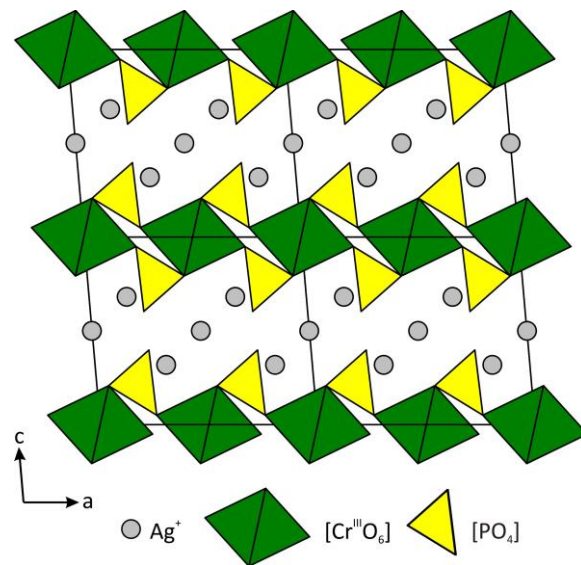


Abbildung 9.8 Kristallstruktur von $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$. Projektion entlang der kristallographischen b -Achse. Lageparameter von $\text{Ag}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$ [148].

Im Vergleich zum isotypen $\text{Ag}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$ besitzt $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ sowohl eine kürzere a -Achse als auch b -Achse, was auf den kleineren Ionenradius von Cr^{3+} im Vergleich zu In^{3+} ($IR(\text{Cr}^{3+}) = 0,76 \text{ \AA}$, $IR(\text{In}^{3+}) = 0,94 \text{ \AA}$ [153]) zurückzuführen ist (Tabelle 9.9). Dadurch wird die Größe der Oktaeder innerhalb der ab -Ebene beeinflusst. Die c -Achse wird durch die Substitution kaum beeinflusst, da ihre Größe primär von den Silber-Ionen abhängt.

Tabelle 9.9 Gitterparameter von $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ im Vergleich zu jenen von $\text{Ag}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$.

Verbindung	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
$\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$	8,499(1)	5,290(7)	7,344(1)	95,01(1)
$\text{Ag}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$ [149]	8,7037(1)	5,4884(1)	7,3404(1)	93,897(1)

Die Struktur von $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ ist verwandt mit der von $\beta\text{-CrPO}_4$ [140] (CrVO_4 -Strukturtyp [154]). Das Chrom(III)-phosphat weist Ketten von kantenverknüpften $[\text{CrO}_6]$ -Oktaedern entlang der kristallographischen c -Achse auf, die über $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft werden (Abbildung 9.9, links). Das gleiche Strukturmotiv findet sich auch bei $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ wieder. In der Struktur sind die $[\text{CrO}_6]$ -Oktaeder mit verzerrten $[\text{Ag}_2\text{O}_6]$ -Oktaedern ebenfalls über Kanten zu Säulen entlang der

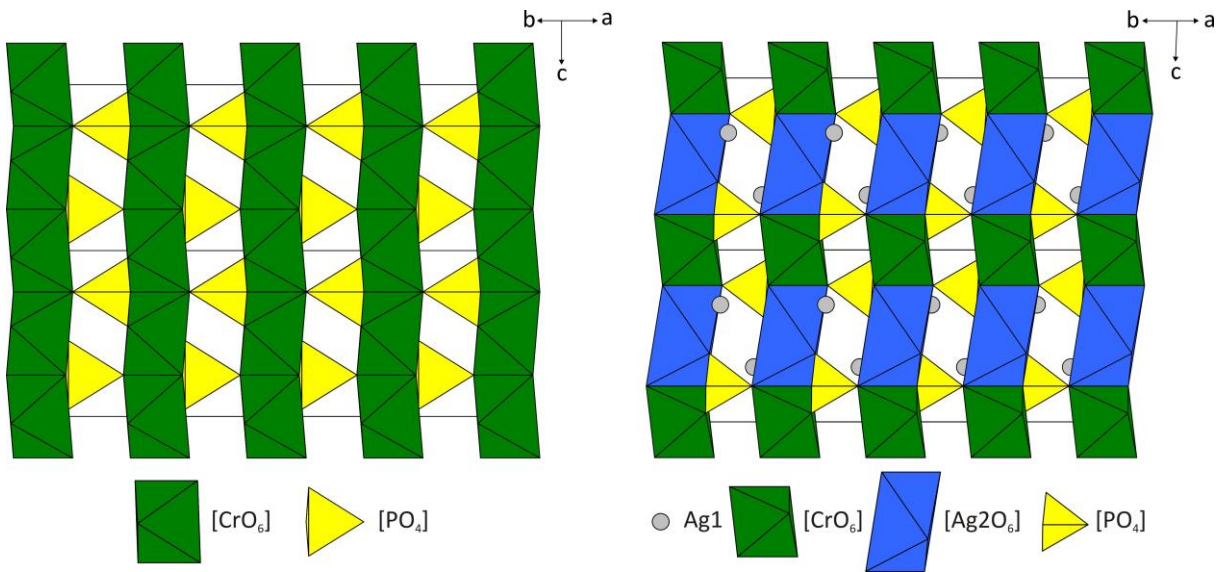


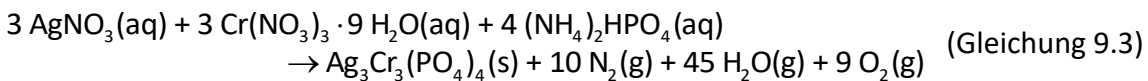
Abbildung 9.9 Kristallstrukturen von β -CrPO₄ (links) und Ag₃Cr(PO₄)₂ (rechts). Projektionen entlang [110].

kristallographischen c -Achse verbunden, die wiederum über [PO₄] miteinander verknüpft sind und ein dreidimensionales Netzwerk ausbilden (Abbildung 9.9, rechts). Bei Ag₃Cr(PO₄)₂ befinden sich zusätzlich weitere Silber-Ionen, Ag1, zwischen den Säulen in Hohlräumen, so dass die Strukturformel als Ag₂[AgCr(PO₄)₂] geschrieben werden kann, in der die Teilstruktur [AgCr(PO₄)₂]²⁻ den CrVO₄-Strukturtyp beschreibt.

9.5 Ag₃Cr₃(PO₄)₄

9.5.1 Darstellung und Kristallisation

Mikrokristalline Proben von Ag₃Cr₃(PO₄)₄ wurden über die nasschemische Syntheseroute aus stöchiometrischen Mengen AgNO₃, Cr(NO₃)₃ · 9 H₂O und (NH₄)₂HPO₄ nach Gleichung 9.3 dargestellt.



Der fein verriebene Rückstand wurde in einer offenen Ampulle bei 400 °C für einen Tag getempert, um die flüchtigen Komponenten vollständig auszutreiben. Im Anschluss wurde die Probe für sieben Tage bei 800 °C kalziniert. Das erhaltene Pulver war wenig kristallin, längeres Tempere bei höheren Temperaturen bis 1100 °C führte jedoch nicht zu einer

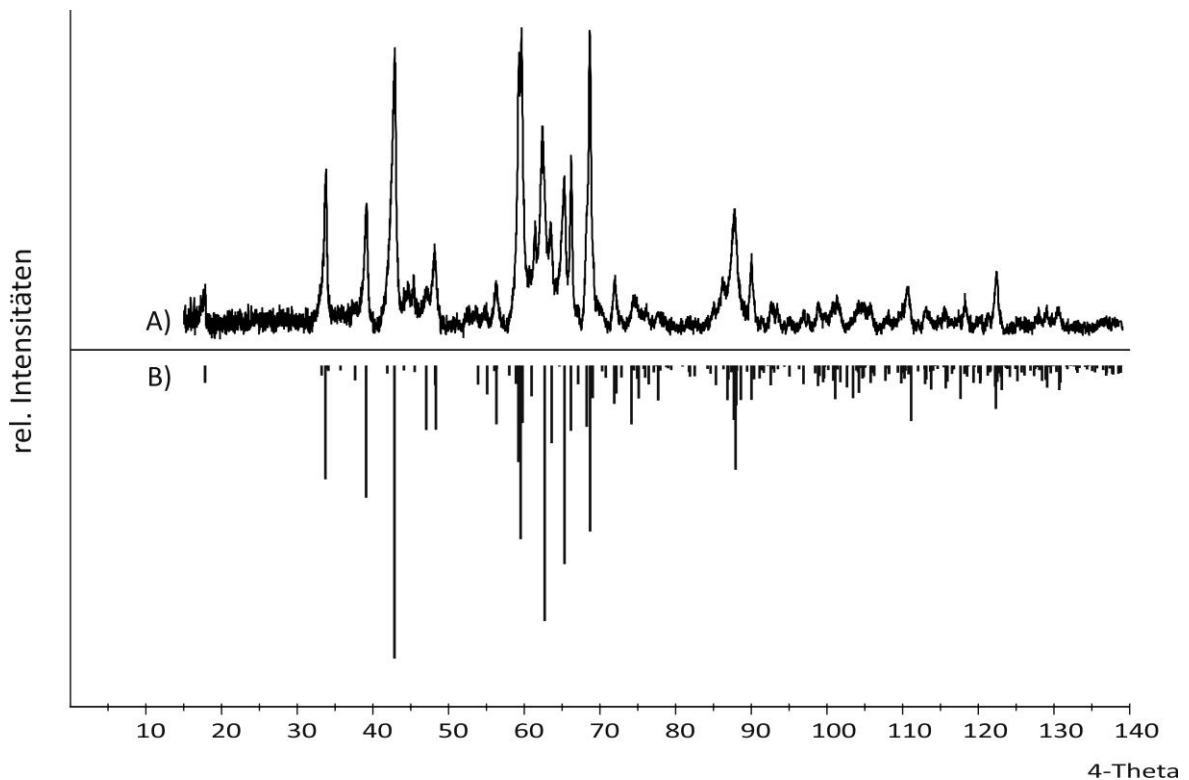


Abbildung 9.10 *IP*-Guinier-Aufnahme des getemperten Produkts einer pulverförmigen Probe von $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ (A) und Simulation von $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ auf Grundlage der Daten aus der Einkristallstrukturverfeinerung (B).

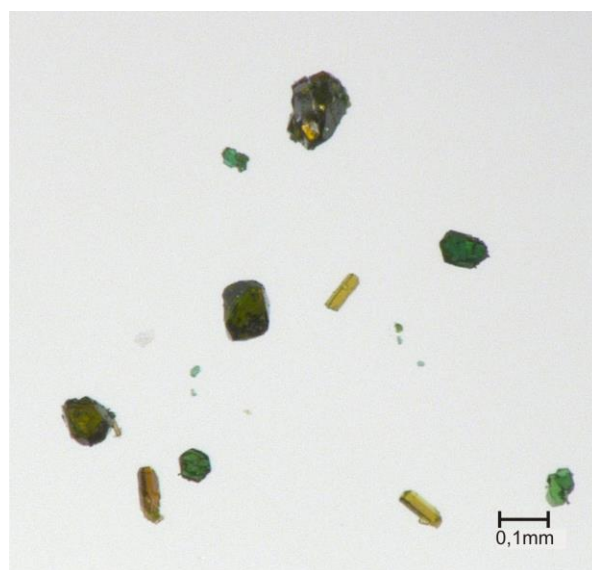
Erhöhung der Kristallinität. Nach Ausweis der *IP*-Guinier-Aufnahme enthielt das Produkt keine weiteren Phasen (Abbildung 9.10).

$\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ kann auch mittels Festkörpersynthese in evakuierten Kieselglasampullen dargestellt werden. Für die Synthese wurden stöchiometrische Mengen Ag_3PO_4 (97,4 mg; 0,233 mmol) und CrPO_4 (102,9 mg; 0,698 mmol) zu einem Pressling verarbeitet und mit Iod (ca. 10 mg) als Mineralisator in einer geschlossenen Kieselglasampulle bei 800 °C für sieben Tage getempert.

Dunkelgrüne plättchenförmige Kristalle von $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ wurden bei isothermen Temperexperimenten mit Presslingen der mikrokristallinen Pulver (100 – 150 mg) in geschlossenen Kieselglasampullen erhalten. Kristallisationsexperimente mit Iod (ca. 15 mg) als Mineralisator wurden bei 1000 °C für 14 Tage durchgeführt. Neben plättchenförmigen Kristallen von $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ wurden oliv-grüne Kristalle von $\text{AgCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ und braune Kristalle von $\text{Cr}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ [155] erhalten (Abbildung 9.11). Experimente mit Chlor als Mineralisator (900 °C, 15 Tage) führten zu Kristallen von $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, AgCrP_2O_7 und $\text{Cr}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$. Die Identifizierung der Kristalle erfolgte mittels EDX-Analyse (Tabelle 9.10). Zusätzlich wurden die empirischen Korrekturfaktoren, wie in Abschnitt 9.2.1 beschrieben, berechnet.

Tabelle 9.10 Ergebnis der EDX-Analyse dreier Kristalle von $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$.

	x(Ag) (%)	x(Cr) (%)	x(P) (%)
Kristall 1	30,5	33,69	35,81
Kristall 2	29,03	33,04	37,94
Kristall 3	29,72	32,81	37,47
Theorie	30,0	30,0	40,0
Empirische Korrekturfaktoren	1,01	0,90	1,08

**Abbildung 9.11** Kristalle von $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ (dunkelgrüne Plättchen), $\text{Cr}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ (braune Stäbchen) und $\text{AgCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ (oliv-grüne Kristalle).

Von den plättchenförmigen Kristallen wurde unter dem Mikroskop ein geeignet erscheinender Kristall ausgewählt und auf dem Einkristalldiffraktometer vermessen.

9.5.2 Einkristallstrukturverfeinerung an $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$

Die Datensammlung für die Einkristallstrukturanalyse von $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ erfolgte an einem κ -CCD der Firma Enraf-Nonius im Winkelbereich $2,05^\circ \leq \theta \leq 27,81^\circ$. Die monokline Raumgruppe $P2_1/a$ wurde anhand der systematischen Auslöschungen und der Intensitätsverteilung bestimmt. Durch die Strukturlösung mittels *Direkter Methoden* [56, 57] mit dem Programm SHELXS-97 [55] im Programmpaket WinGX [59] konnten die Startpunktlagen für Silber, Chrom und Phosphor ermittelt werden. Nach Lokalisierung der Sauerstoffatome aus sukzessiven Differenz-Fouriersynthesen wurde die Struktur schließlich

mit dem Programm SHELXL-97 [58] verfeinert. Nach der Verfeinerung der anisotropen Auslenkungsparameter konvergierte sie bei einem Restwert von $R_1 = 0,16$. Die Berücksichtigung einer nicht-meroedrischen Verzwilligung unter Verwendung einer HKLF5-Datei führte zu einer Verbesserung der Gütefaktoren. Es wurden zwei Individuen gefunden, die durch eine 180° -Drehung um die kristallographische a -Achse beschrieben werden können.

Da in der Nähe der beiden Silberlagen hohe Restelektronendichten von bis zu $10 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ gefunden wurden, wurden fünf weitere Silberlagen aus sukzessiven Differenz-Fouriersynthesen berücksichtigt. Die sieben Silberlagen wurden isotrop und mit dem gleichen Auslenkungsparameter verfeinert. Um einen Ladungsausgleich zu gewährleisten wurde für die Silberlagen mittels SUMP-Befehl eine Gesamtbesetzung von 6,0 Silberatomen in der Elementarzelle festgelegt.

Die anisotrope Verfeinerung führte bei nahezu allen Atomen zu physikalisch nicht sinnvollen Auslenkungsparametern, weshalb zusätzlich zu der Absorptionskorrektur mittels TWINABS [156] eine zylindrische Absorptionskorrektur durchgeführt wurde. Dadurch konnten physikalisch sinnvolle Auslenkungsparameter für alle Atome mit Ausnahme des Sauerstoffatoms O1 erreicht werden. Die Verfeinerung konvergierte bei $R_1 = 0,11$ und $wR_2 = 0,23$. Gründe für die schlechten Gütefaktoren sind sicherlich die hohe Fehlordnung der Silberionen und die starke Verzwilligung der untersuchten Kristalle.

Angaben zu den kristallographischen Daten, der Datensammlung und der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 9.11 zusammengefasst. Die Lageparameter, isotropen Auslenkungsparameter und interatomaren Abstände sind in den Tabellen 9.12 und 9.13 angegeben. Eine Liste der anisotropen Auslenkungsparameter ist in Anhang B zu finden.

Tabelle 9.11 Kristallographische Daten, Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$.

I. Kristallographische Daten	
Formel	$\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/a$
a (Å)	10,4444(6)
b (Å)	6,3257(3)
c (Å)	11,0065(7)

Fortsetzung Tabelle 9.11

β (°)	115,742(3)
V (Å ³)	655,01(6)
Z	2
D_{calc} (g·cm ⁻³)	4,36
μ (mm ⁻¹)	7,383
Kristallfarbe	dunkelgrün
Kristallform	Plättchen
Kristallgröße (mm ³)	0,07 × 0,056 × 0,016
Molare Masse (g/mol)	859,49
II. Datensammlung	
$F(000)$	802
Temperatur (K)	293
λ (MoK α) (Å)	0,71073
Messbereich θ (°)	$2,05 \leq \theta \leq 27,81$
	$-13 \leq h \leq 12$
	$0 \leq k \leq 8$
	$0 \leq l \leq 14$
Absorptionskorrektur	TWINABS [156]
Gemessene Reflexe	2416
Unabhängige Reflexe	2416
III. Strukturverfeinerung	
Benutzte Programme	SHELXL-97 [58], WinGX [59]
Parameter	133
Gütefaktoren $R_1^{\text{a)}$; $wR_2^{\text{b)}$	0,11; 0,23
GooF ^{c)}	1,269
Wichtungsschema ^{d)}	A = 0,00; B = 62,37
Twin	1 0 0 0 -1 0 ($2c \cos \beta / a$) 0 -1
BASF	0,3994
Restelektronendichte	
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (e·Å ⁻³)	5,10 (Ag3)
$\Delta\rho_{\text{min}}$ (e·Å ⁻³)	-3,87 (Ag3)

a) bis d) Definitionen siehe Abschnitt 3.3.3

Tabelle 9.12 Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$.

Atom	Lage	x	y	z	s.o.f. ^{c)}	U_{eq} (Å ²) ^{a)}
Ag1	4e	0,8725(6)	0,1067(8)	0,1395(5)	0,329(1)	0,0176(4) ^{b)}
Ag2	4e	0,8506(4)	0,0990(4)	0,1637(3)	0,599(5)	0,0176(4)
Ag3	2c	0	0,5	0	0,62(5)	0,0176(4)
Ag4	4e	0,492(1)	-0,051(6)	-0,012(2)	0,15(2)	0,0176(4)
Ag5	4e	0,782(5)	0,096(6)	0,141(3)	0,039(4)	0,0176(4)
Ag6	4e	0,949(6)	0,08(1)	-0,031(6)	0,023(4)	0,0176(4)
Ag7	4e	0,879(3)	-0,100(4)	0,153(2)	0,052(3)	0,0176(4)
Cr1	4e	0,1635(2)	-0,2358(4)	0,3212(2)	1,0	0,0090(5)
Cr2	2b	0,5	0	0,5	1,0	0,0081(7)
P1	4e	0,8526(4)	0,5910(7)	0,1843(4)	1,0	0,0109(8)
P2	4e	0,2905(4)	-0,2367(7)	0,5940(4)	1,0	0,0105(8)
O1	4e	0,307(1)	-0,044(2)	0,682(1)	1,0	0,006(2) ^{d)}
O2	4e	0,138(1)	0,074(2)	0,321(1)	1,0	0,020(3)
O3	4e	0,351(1)	-0,206(2)	0,486(1)	1,0	0,010(2)
O4	4e	0,721(1)	-0,293(2)	0,180(1)	1,0	0,015(2)
O5	4e	0,914(1)	0,447(2)	0,309(1)	1,0	0,012(2)
O6	4e	0,133(1)	-0,281(2)	0,491(1)	1,0	0,013(2)
O7	4e	0,817(1)	0,460(2)	0,057(1)	1,0	0,018(3)
O8	4e	0,964(1)	-0,243(2)	0,195(1)	1,0	0,017(3)

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

b) U_{eq} für alle Silberlagen gekoppelt, um hohe Korrelationen zu vermeiden.

c) s.o.f. für alle Silberlagen über SUMP-Befehl (SHELX-97) eingeschränkt zur Erhaltung der Ladungsneutralität.

d) Bis auf O1 konnten alle Sauerstoffatome anisotrop verfeinert werden.

Tabelle 9.13 Interatomare Abstände (Å) in $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$.

[Ag1O₅]		[Ag2O₇]		[Ag3O₆]	
Ag-O8	2,38(1)	Ag-O8	2,42(1)	Ag-O7 (2x)	2,28(1)
Ag-O7	2,39(1)	Ag-O7	2,46(1)	Ag-O8 (2x)	2,85(1)
Ag-O7	2,40(1)	Ag-O7	2,52(1)	Ag-O4 (2x)	2,95(1)
Ag-O2	2,63(1)	Ag-O5	2,63(1)		
Ag-O5	2,75(1)	Ag-O2	2,74(1)		
		Ag-O1	2,86(1)		
		Ag-O4	2,87(1)		
[Ag4O₇]		[Ag5O₆]		[Ag6O₃]	
Ag-O7	2,26(2)	Ag-O7	2,15(3)	Ag-O4	1,99(5)
Ag-O7	2,34(2)	Ag-O1	2,52(5)	Ag-O8	2,57(8)
Ag-O8	2,75(3)	Ag-O7	2,56(4)	Ag-O7	2,77(7)
Ag-O4	2,86(3)	Ag-O4	2,62(4)		
Ag-O8	2,98(3)	Ag-O8	2,75(4)		
Ag-O1	3,07(2)	Ag-O5	2,83(4)		
Ag-O4	3,09(3)				
[Ag7O₄]		[Cr1O₆]		[Cr2O₆]	
Ag-O8	1,21(3)	Cr-O4	1,90(1)	Cr-O5 (2x)	1,93(1)
Ag-O4	2,17(3)	Cr-O8	1,94(1)	Cr-O3 (2x)	1,98(1)
Ag-O7	2,36(2)	Cr-O1	1,98(1)	Cr-O6 (2x)	1,99(1)
Ag-O2	2,76(3)	Cr-O2	1,98(1)		
		Cr-O3	2,016(9)		
0,348 Å ≤ d(Ag-Ag) ≤ 3,62 Å		Cr-O6	2,05(1)		
[P1O₄]		[P2O₄]			
P-O7	1,52(1)	P-O2	1,51(1)		
P-O8	1,53(1)	P-O1	1,52(1)		
P-O5	1,53(1)	P-O6	1,56(1)		
P-O4	1,54(1)	P-O3	1,59(1)		

9.5.3 Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$

$\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/a$ und bildet eine Schichtstruktur aus. Die Struktur besteht aus $[\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4]^{3-}$ -Schichten innerhalb der ab -Ebene, zwischen denen sich die Silber-Ionen befinden.

Die Cr^{3+} -Ionen besetzen zwei kristallographisch unabhängige Lagen und sind jeweils oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert. Die $[\text{Cr1O}_6]$ -Oktaeder sind über Ecken und Kanten mit $[\text{P2O}_4]$ -Tetraedern zu Strängen entlang der kristallographischen b -Achse verknüpft (Abbildung 9.12 und Abbildung 9.13a). Die Kantenverknüpfung der Polyeder führt zu einer Verzerrung der $[\text{Cr1O}_6]$ -Oktaeder und $[\text{P2O}_4]$ -Tetraeder bedingt durch eine Abstoßung der Kationen. Die Chrom-Sauerstoff-Abstände liegen im Bereich $1,90 \text{ \AA} \leq d(\text{Cr1-O}) \leq 2,05 \text{ \AA}$ mit längeren Abständen zum kantenverknüpften $[\text{P2O}_4]$ -Tetraeder. Im $[\text{P2O}_4]$ -Tetraeder liegen die Abstände im Bereich $1,51 \text{ \AA} \leq d(\text{P2-O}) \leq 1,59 \text{ \AA}$.

Die Stränge sind über Ecken an $[\text{Cr2O}_6]$ -Oktaeder und $[\text{P1O}_4]$ -Tetraeder gebunden, was zu dem bereits erwähnten Netzwerk in der ab -Ebene führt (Abbildung 9.14). Das $[\text{P1O}_4]$ -Tetraeder weist eine kurze, terminale Phosphor-Sauerstoff-Bindung auf, deren Abstand $d(\text{P-O}) = 1,52 \text{ \AA}$ beträgt und somit deutlich kürzer als die drei restlichen Bindungen ist.

Die Silber-Ionen sind zwischen den $[\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4]^{3-}$ -Schichten lokalisiert (Abbildung 9.14) und weisen eine starke Fehlordnung auf. Die Silber-Ionen befinden sich auf sieben kristallographisch unabhängigen Lagen, die alle nur teilweise besetzt sind. Innerhalb einer Schicht gibt es hexagonale Hohlräume, in denen sich die Silber-Ionen Ag1, Ag2, Ag5 und Ag7 befinden. Die Ionen Ag3, Ag4 und Ag6 befinden sich zwischen den Schichten.

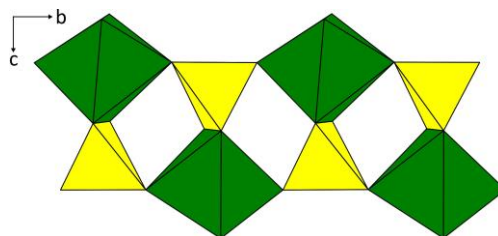


Abbildung 9.12 Verknüpfung der $[\text{Cr1O}_6]$ -Oktaeder mit den $[\text{P2O}_4]$ -Tetraedern zu Strängen.

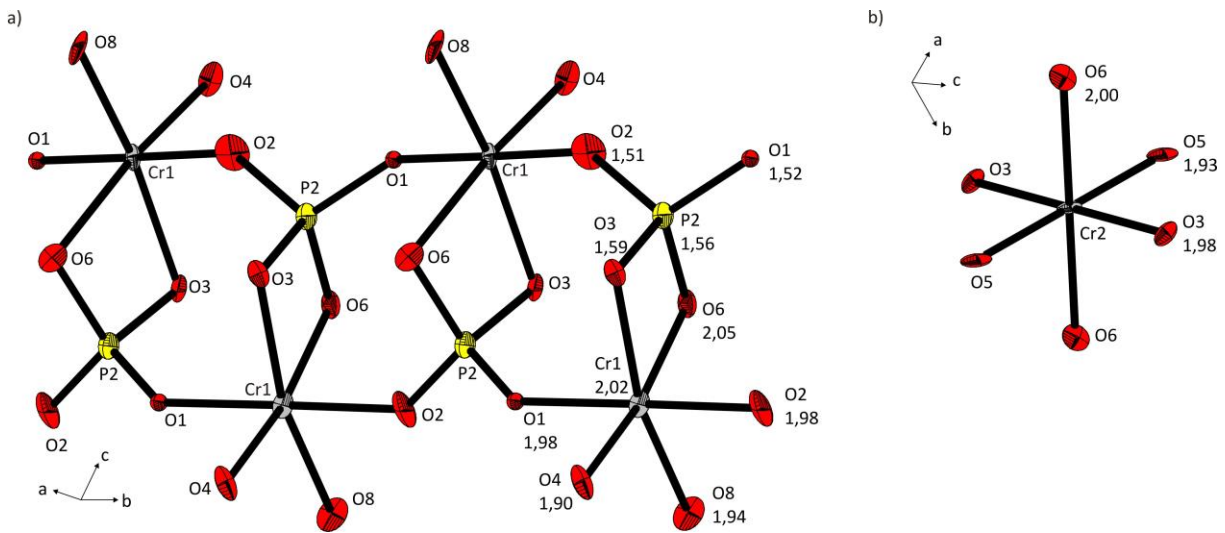


Abbildung 9.13 $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$. ORTEP-Darstellungen der Verknüpfung des $[\text{Cr1O}_6]$ -Oktaeders mit dem $[\text{P2O}_4]$ -Tetraeder (a) und des $[\text{Cr2O}_6]$ -Oktaeders (b). Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

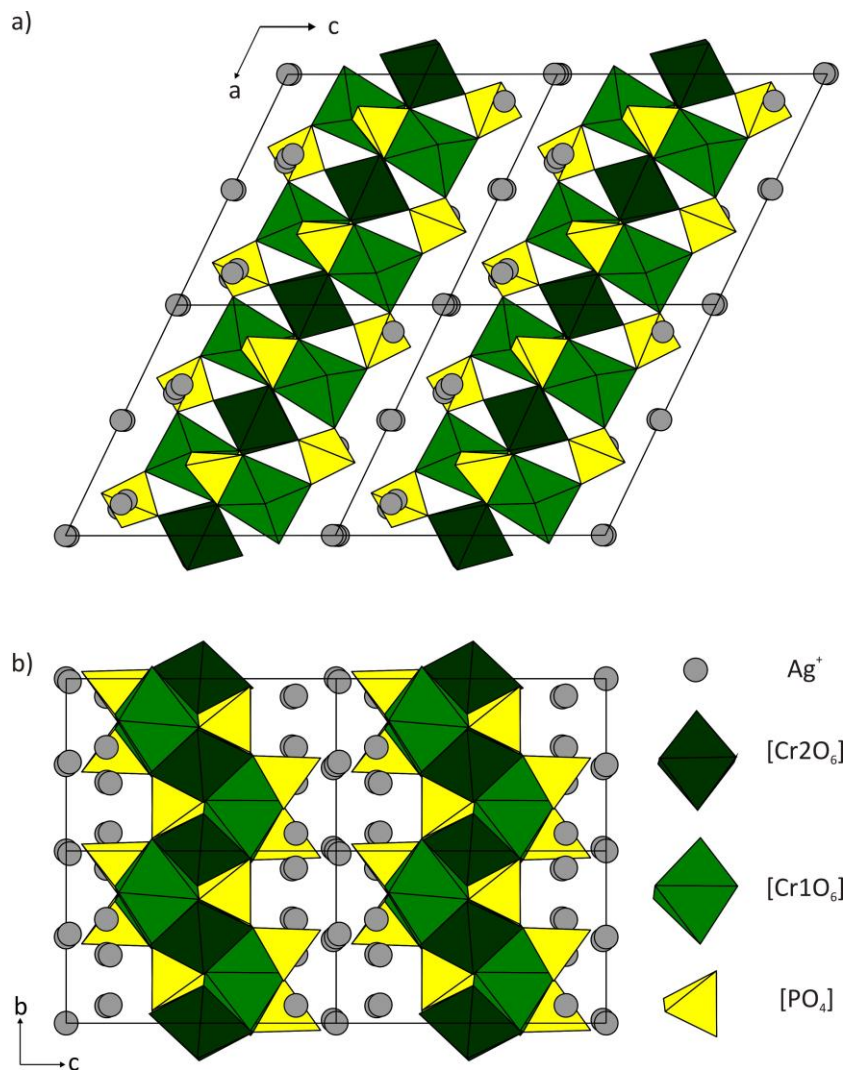


Abbildung 9.14 Kristallstruktur von $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$. Projektionen entlang der kristallographischen b -Achse (a) und a -Achse (b).

Die Kristallstruktur von $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ ist verwandt mit den Strukturen von $\text{K}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ [157], das in der orthorhombischen Raumgruppe $Cmca$ kristallisiert (Abbildung 9.15a), und $\text{Na}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ [158], das in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ kristallisiert (Abbildung 9.15b). Beide Verbindungen weisen Schichtstrukturen auf, die das gleiche Strukturmotiv wie $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ enthalten. Alle drei Strukturen enthalten zweidimensionale kovalente Netzwerke aus ecken- und kantenverknüpften $[\text{CrO}_6]$ -Oktaedern und $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern zwischen denen sich die einwertigen Kationen befinden.

Ein Unterschied zwischen den drei Strukturen besteht in der Abfolge der Schichten innerhalb der jeweiligen Struktur. $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ weist nur eine Schicht pro Elementarzelle auf, was in einer Wiederholung ebendieser entlang der kristallographischen c -Achse resultiert. Im Unterschied dazu enthalten die Strukturen von $\text{Na}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ und $\text{K}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ zwei $[\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4]^{3-}$ -Schichten innerhalb der Elementarzelle, was sich unter anderem in jeweils einem vergleichsweise langen Gitterparameter bemerkbar macht (Tabelle 9.14). Die zwei Schichten pro Elementarzelle führen dazu, dass sie eine andere Orientierung zueinander annehmen als die in $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$.

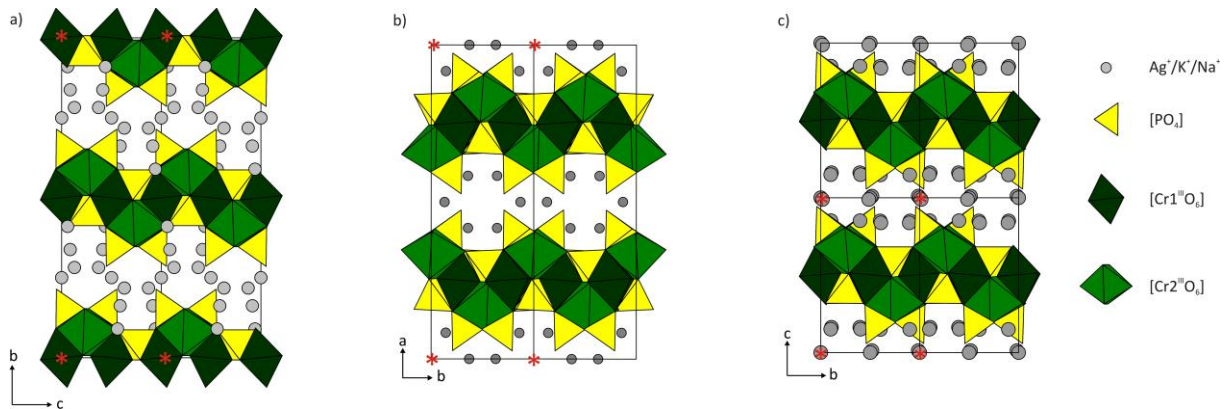


Abbildung 9.15 Kristallstrukturen von $\text{K}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ [157] (a), $\text{Na}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ [158] (b) und $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ (c). *: Abmessungen der Elementarzellen.

Tabelle 9.14 Gitterparameter von $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ im Vergleich zu jenen von $\text{K}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ und $\text{Na}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$.

Verbindung	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
$\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$	10,4444(6)	6,3257(3)	11,0065(7)	115,742(3)
$\text{K}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$	10,524(4)	20,466(6)	6,374(2)	-
$\text{Na}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$	19,920(4)	6,3400(1)	10,450(2)	91,52(3)

9.5.4 UV/vis-spektroskopische Untersuchungen von $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$

Die Cr^{3+} -Ionen in der Kristallstruktur von $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ sind nahezu ideal oktaedrisch von Sauerstoff umgeben. Im Einkristall-UV/vis/NIR-Spektrum (Abbildung 9.16) werden drei spinerlaubte Übergänge beobachtet. Der erste Übergang ist im Vergleich zu den weiteren Silber-chrom(III)-phosphaten zu höheren Wellenzahlen verschoben. Dies ist vermutlich auf die Dreifachkoordination der Sauerstoffatome O3 und O6 (Abbildung 9.13) in der Struktur zurückzuführen. Dadurch wird die π -Bindung zum Cr^{3+} -Ion geschwächt und die Ligandenfeldaufspaltung vergrößert. Neben den breiten Banden, die von den spinerlaubten Übergängen herrühren, werden zwei Vertiefungen im Bereich des ersten Übergangs beobachtet, die durch Fano-Antiresonanz [150] verursacht werden (vgl. Abschnitt 9.2.4).

${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$	$E(\text{I}) = 15631 \text{ cm}^{-1}$
${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$	$E(\text{II}) = 22500 \text{ cm}^{-1}$
${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$	$E(\text{III}) = 31381 \text{ cm}^{-1}$
${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$	$E(\text{S}_1) = 14025 \text{ cm}^{-1}$ (spinverboten)
${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{T}_{1g}$	$E(\text{S}_2) = 15330 \text{ cm}^{-1}$ (spinverboten)

Mittels Tanabe-Sugano-Diagramm für die d^3 -Konfiguration wurde aus den Verhältnissen $E(\text{I})/E(\text{S}_1)$ und $E(\text{I})/E(\text{S}_2)$ graphisch das Verhältnis $\Delta_0/B = 22,4$ bestimmt. Aus den zugehörigen Ordinatenabschnitten lässt sich der Racahparameter B als Quotient der Energie des Übergangs und dem Ordinatenabschnitt bestimmen:

$$\frac{E(\text{I})}{B} = 22,0 \quad B_1 = 711 \text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{E(\text{S}_1)}{B} = 20,7 \quad B_2 = 678 \text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{E(\text{S}_2)}{B} = 21,3 \quad B_3 = 718 \text{ cm}^{-1}$$

Durch Multiplikation des Mittelwerts für B und dem Abszissenabschnitt ergibt sich die Ligandenfeldaufspaltung Δ_0 :

$$\Delta_0 = x \cdot \bar{B} = 22,4 \cdot 702,3 \text{ cm}^{-1} = 15732 \text{ cm}^{-1}$$

Dieser Wert liegt im erwarteten Bereich für Cr^{3+} in oktaedrischer Umgebung [1].

Aus dem Mittelwert von B und dem Racah-Parameter B für das freie Ion [110] lässt sich zudem das nephelauxetische Verhältnis β , welches ein Maß für die Kovalenz einer Bindung ist, bestimmen:

$$\beta = \frac{\bar{B}}{B} = \frac{702,3 \text{ cm}^{-1}}{1030 \text{ cm}^{-1}} = 0,68$$

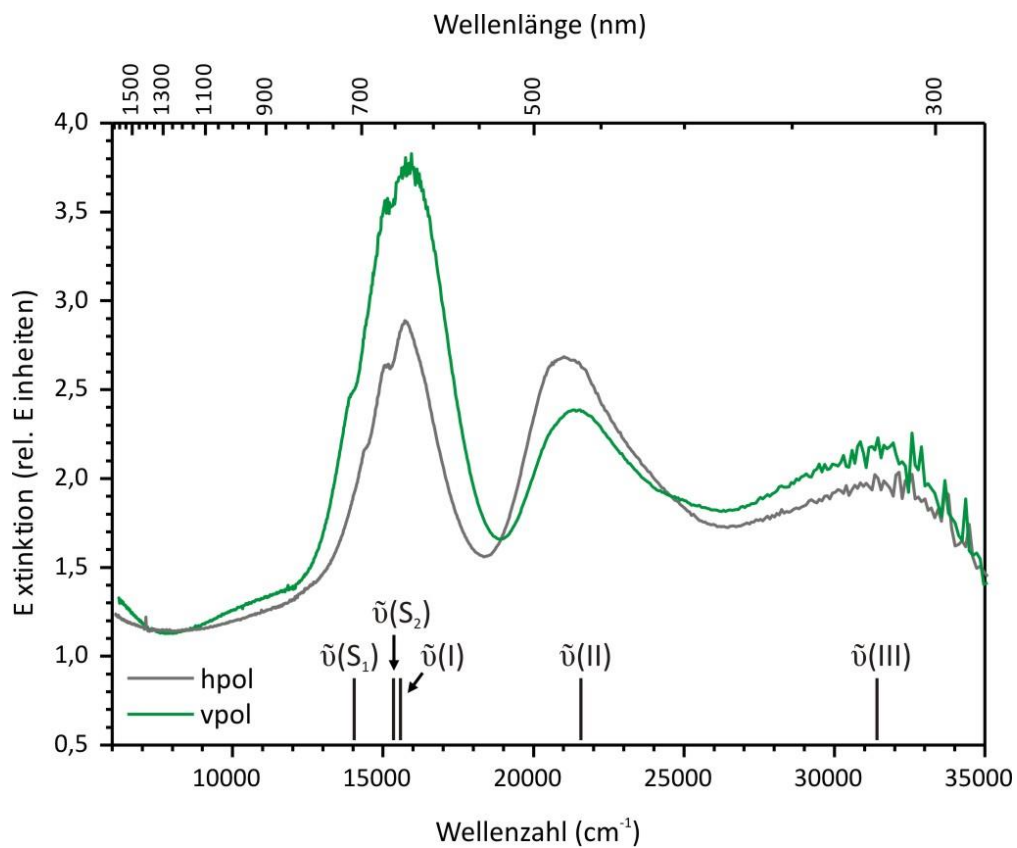


Abbildung 9.16 Einkristall-UV/vis/NIR-Spektrum von $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$. Grau: horizontale Polarisationsrichtung des eingestrahlten Lichts, grün: vertikal. Die Markierungen geben die abgeschätzten Energien der Übergänge an.

9.6 Polynäre Phosphate der NASICON-Strukturfamilie

Zusätzlich zu den Gleichgewichtsuntersuchungen und der Suche nach neuen Verbindungen im System $\text{AgO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$ wurden Synthesen zu Silber-chrom(III)-phosphaten, die zur NASICON-Strukturfamilie gehören, durchgeführt. NASICON ist ein Akronym für **N**atrium **S**uper **I**onic **C**onductor und bezieht sich in der Regel auf Phosphate der Zusammensetzung $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{SiO}_4)_x$ (mit $0 \leq x \leq 3$) [159] bzw. der allgemeinen Zusammensetzung $\text{AMM}'(\text{PO}_4)_3$ [160]. Ein bekannter Vertreter des NASICON-Strukturtyps ist $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [161], welches in der rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}c$ kristallisiert. Die Struktur besteht aus einem dreidimensionalen Netzwerk aus $[\text{ZrO}_6]$ -Oktaedern und $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern. Jeder $[\text{ZrO}_6]$ -Oktaeder ist über alle Ecken an $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder gebunden, die wiederum vollständig von $[\text{ZrO}_6]$ -Oktaedern umgeben sind. Die Na^+ -Ionen befinden sich auf einer kristallographisch unabhängigen Lage in Hohlräumen, die sich zick-zack-förmig entlang der kristallographischen a - bzw. b -Achse ziehen. Verbindungen mit NASICON-Struktur besitzen eine hohe Ionenleitfähigkeit [162], was sie als Ausgangsverbindungen für Deinterkalationsexperimente interessant macht. Zusätzlich sollte das dreidimensionale Netzwerk eine topotaktische Deinterkalation der Silber-Ionen ohne Zusammenbruch der Struktur ermöglichen.

Im Rahmen der Arbeit wurde das bereits bekannte $\text{AgCrTa}(\text{PO}_4)_3$ [132] für anschließende Deinterkalationsexperimente synthetisiert. $\text{AgCrTa}(\text{PO}_4)_3$ kristallisiert ebenso wie $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ in der rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}c$ mit den Gitterparametern $a = 8,439(1) \text{ \AA}$ und $c = 22,000(1) \text{ \AA}$. In dieser Verbindung ist die Wyckoff-Lage 12c mit Chrom und Tantal mischbesetzt. Beide Elemente haben einen Besetzungsfaktor von 50 %. Die Lage 6b wird von Silber zu 100 % besetzt (Abbildung 9.17a).

Zusätzlich zur Synthese von $\text{AgCrTa}(\text{PO}_4)_3$ wurden Experimente zur Darstellung des noch unbekanntes $\text{AgCrNb}(\text{PO}_4)_3$ durchgeführt, in dem Tantal durch Niob substituiert wurde.

Eine dritte Verbindung, die zur Substanzklasse der Phosphate des NASICON-Strukturtyps gehört, ist $\text{Ag}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, das aus $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ [92] dargestellt werden kann. Das dreidimensionale Netzwerk aus $[\text{CrO}_6]$ -Oktaedern und $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern in der Kristallstruktur von $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ bzw. $\text{Ag}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ entspricht dem Netzwerk in der NASICON-Struktur. Der Unterschied zum NASICON besteht darin, dass die Natrium- bzw.

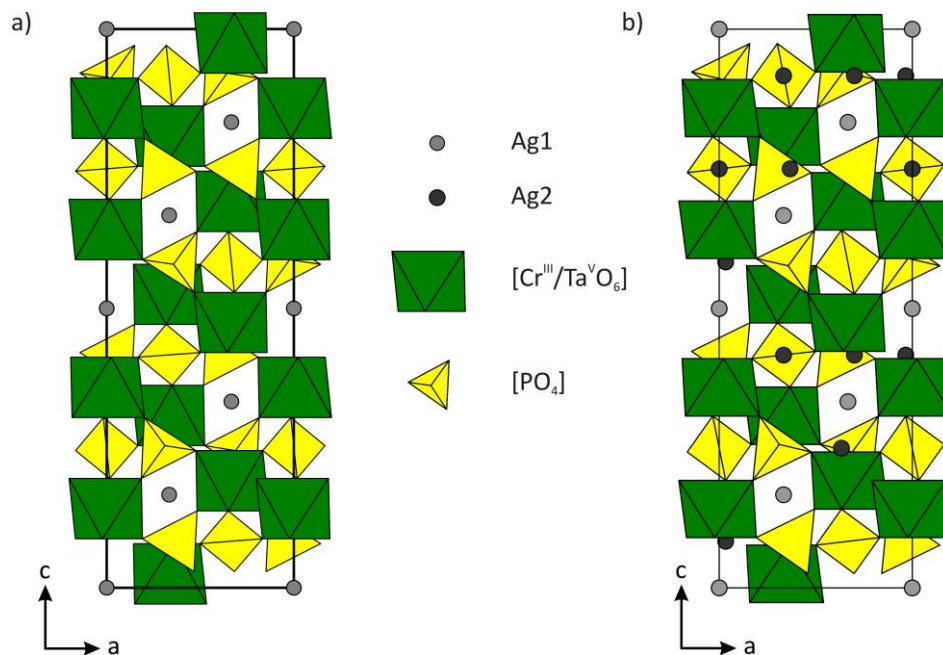


Abbildung 9.17 Projektionen der Kristallstrukturen von $\text{AgCrTa}(\text{PO}_4)_3$ (a) und $\text{Ag}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ (b) entlang der kristallographischen b -Achse.

Silber-Ionen zwei kristallographisch unabhängige Lagen besetzen anstatt einer einzigen (Abbildung 9.17b). Beide Lagen sind nicht vollbesetzt, sondern nur zu etwa 75 %, um Ladungsneutralität zu gewährleisten.

9.6.1 Synthesen

Die Experimente mit Einwaagen der Edukte, Kalzinierungstemperaturen und –zeiten und ihre Ergebnisse sind in Tabelle 9.15 zusammengefasst.

Tabelle 9.15 Experimente zur Darstellung von Phosphaten mit NASICON-Struktur. ϑ : Temperatur; t: Temperaturdauer.

Nr.	Edukte	Einwaage (mg)	(mmol)	ϑ (°C); t (d)	Produkt nach Tempern ^{a)} (<i>IP</i> -Guinier-Aufnahme)
Ag40	AgNO_3	270,9	1,6	300; 5	Schmelze
	Cr_2O_3	121,6	0,8		
	Ta_2O_5	353,6	0,8		
	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	552,5	4,8		

Fortsetzung Tabelle 9.15

Ag41	AgNO ₃	86,9	0,51	500; 10 Min.	„AgCrTa(PO ₄) ₃ “
	Cr(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	205,0	0,51	950; 2	AgCrP ₂ O ₇ ^{b)}
	TaC ₁₃ H ₂₇ O ₆ ^{c)}	235,8	0,51		
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	203,0	1,53		
	Zitronensäure	1938,4	9,2		
Ag42	AgNO ₃	108,8	0,64	300; 4	„AgCrTa(PO ₄) ₃ “ ^{d)}
	Cr(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	256,3	0,64	900; 7	AgCrP ₂ O ₇ ^{b)}
	Ta(OCH ₃) ₅	215,6	0,64		
	H ₃ PO ₄ (1M)	20 mL	1,92		
Ag43	AgNO ₃	170,1	1,0	400; 1	„AgCrNb(PO ₄) ₃ “
	Cr(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	400,4	1,0	900; 9	AgCrP ₂ O ₇ ^{b)}
	(NH ₄)NbO(C ₂ O ₄) ₂ · 9 H ₂ O	393,2	1,0		
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	396,3	3,0		
Ag44	AgNO ₃	169,7	1,0	400; 1	„AgCrNb(PO ₄) ₃ “
	Cr(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	400,2	1,0	900; 9	AgCrP ₂ O ₇ ^{b)}
	(NH ₄)NbO(C ₂ O ₄) ₂ · 9 H ₂ O	393,3	1,0		
	H ₃ PO ₄ (1M)	30 mL	3,0		
Ag45	AgNO ₃	85,0	0,5	500; 10 Min.	„AgCrNb(PO ₄) ₃ “
	Cr(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	200,1	0,5	1000; 1	AgCrP ₂ O ₇ ^{b)}
	(NH ₄)NbO(C ₂ O ₄) ₂ · 9 H ₂ O	196,5	0,5		
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	198,1	1,5		
	Zitronensäure	1892,2	9,0		
Ag46	Na ₃ PO ₄	163,9	1,0	400; 1	Na ₃ Cr ₂ (PO ₄) ₃
	Cr(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	800,3	2,0	1000; 14	
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	264,2	2,0		
Ag47	NaNO ₃	255,0	3,0	500; 10 Min.	Na ₃ Cr ₂ (PO ₄) ₃
	Cr(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	800,2	2,0	1000; 1	
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	396,1	3,0		
	Glycin	1126,0	15,0		
	HNO ₃ (65 %)	1,4 mL	21,6		
Ag48	Na ₃ Cr ₂ (PO ₄) ₃	192,4	0,48	250; 1	Ag ₃ Cr ₂ (PO ₄) ₃ , nicht identifizierte Reflexe
	AgNO ₃	936,8	5,51		
Ag49	Na ₃ Cr ₂ (PO ₄) ₃	185,2	0,41	225; 1 h	Ag ₃ Cr ₂ (PO ₄) ₃ , nicht identifizierte Reflexe
	AgNO ₃	1299,8	7,65	225 → 190, 35 h	

a) Die *IP*-Guinier-Aufnahme wurde nach dem letzten Temperschritt angefertigt.

b) zwischen 10 und 20 Massenprozent; Quantifizierung mit dem Programm Match! 2 [47]

c) TaC₁₃H₂₇O₆ entspricht Ta(OCH₂CH₃)₄(CH₃COCHCOCH₃).

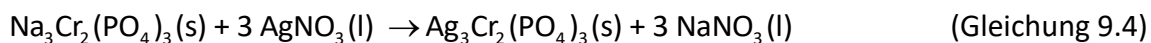
d) Der Silbergehalt der Zielverbindung ist geringer als in der stöchiometrischen Zusammensetzung.

Der in der Literatur beschriebene Syntheseweg für $\text{AgCrTa}(\text{PO}_4)_3$ [132] konnte nicht reproduziert werden (Experiment Ag40). Das fein verriebene Reaktionsgemisch, das in einer offenen Halbampulle an Luft getempert wurde, schmolz bei 300 °C auf. Vermutlich ist dies auf eine Reaktion zwischen Silbernitrat und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ unter Bildung von Silbermetaphosphat zurückzuführen, während Chrom(III)-oxid und Tantal(V)-oxid bei solch niedrigen Temperaturen nicht reagieren.

Erfolgreich war die Synthese von $\text{AgCrTa}(\text{PO}_4)_3$ über die nasschemische Syntheseroute bzw. SCS bei der Tantal(V)-tetraethoxy-acetylacetonat bzw. Tantal(V)-methanolat als Vorläuferverbindungen eingesetzt wurden (Experimente Ag41 und Ag42). Dafür wurden die stöchiometrisch eingewogenen Edukte in salpetersaurer Lösung gelöst und bis zur Trockne eingedampft. Bei Experiment Ag41 wurde zusätzlich zu den Edukten Zitronensäure als Reduktionsmittel für die SCS verwendet. In beiden Experimenten wurde die Zielverbindung $\text{AgCrTa}(\text{PO}_4)_3$ erhalten, jedoch wurde in beiden Produkten bis zu 20 Massenprozent AgCrP_2O_7 als Nebenphase beobachtet (Abbildung 9.18). Eine phasenreine Synthese konnte im Verlauf der Arbeiten nicht erreicht werden.

In weiteren Experimenten wurde versucht, die zu $\text{AgCrTa}(\text{PO}_4)_3$ isotype Niobverbindung zu synthetisieren (Ag43 bis Ag45). In den Experimenten wurde jeweils die Zielverbindung $\text{AgCrNb}(\text{PO}_4)_3$ als Hauptphase erhalten, allerdings wie bei den Experimenten zur Synthese von $\text{AgCrTa}(\text{PO}_4)_3$ ebenfalls das Silber-chrom(III)-diphosphat, AgCrP_2O_7 , als Nebenphase (Abbildung 13.7). Auch bei dieser Verbindung gelang keine phasenreine Synthese.

Die Verbindung $\text{Ag}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ist nicht über direkte Synthesewege zugänglich und wurde im Verlauf der Gleichgewichtsuntersuchungen im System $\text{AgO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$ nicht beobachtet (Punkt 4 in Abbildung 8.1 und 8.3). Die Synthese von $\text{Ag}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ wurde mittels Ionenaustauschreaktion von $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ in einer Silbernitrat-Schmelze durchgeführt. Die Synthese von $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ als Vorläuferverbindung erfolgte abweichend von der Literatur [88] nicht über eine Festkörpersyntheseroute sondern über die nasschemische Vorläufersyntheseroute bzw. über SCS (Experimente Ag46 und Ag47). Über beide Routen wurde $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ als hellgrünes Pulver guinierrein erhalten. $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ wurde im Anschluss in einer Silbernitrat-Schmelze bei 250 °C weiter zu $\text{Ag}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ umgesetzt (vgl. Gleichung 9.4).



Nach Ausweis der Guinier-Aufnahme entstand die Zielverbindung als Hauptprodukt, zusätzlich wurden einige Reflexe beobachtet, die sich nicht zuordnen ließen (Abbildung 9.20).

9.6.2 Charakterisierung der Phosphate „AgCrM(PO₄)₃“ (M: Ta, Nb)

Da die Reflexpositionen in den Pulverdiffraktogrammen der Produkte aus den Experimenten Ag41 und Ag42 zur Darstellung von AgCrTa(PO₄)₃ verglichen mit denen der Simulation etwas verschoben waren, wurde eine Indizierung des Beugungsdiagramms mit Bestimmung der Gitterparameter durchgeführt. Als Grundlage für die Indizierung diente das Strukturmodell von NaZr₂(PO₄)₃ [159]. Es wurden 23 Reflexe im Bereich $39,87^\circ \leq 4\theta \leq 135,29^\circ$ indiziert (Tabelle 13.8 im Anhang A), woraus sich die Gitterparameter $a = 8,5368(6) \text{ \AA}$ und $c = 22,3018(20) \text{ \AA}$ ergeben. Die Werte sind für beide Achsen etwas größer als die Literaturwerte [132].

Vergleicht man die Beugungsbilder der Produkte der Experimente Ag41 (Abbildung 9.18A) und Ag42 (Abbildung 9.18C), so fällt auf, dass sich insbesondere die Intensitäten der ersten beiden Reflexe (012) bei ca. 30 ° und (104) bei ca. 40 ° in 4θ im Vergleich zum stärksten Reflex (110) leicht unterscheiden. Die Abweichungen könnten auf ein Silberdefizit im Produkt von Experiment Ag42 hindeuten. Die Simulation von AgCrTa(PO₄)₃ in Abbildung 9.18B ist für die ideale Zusammensetzung gerechnet und ist in guter Übereinstimmung mit dem Pulverdiffraktogramm von Experiment Ag41. Eine Erniedrigung des Besetzungsfaktors für Silber (Abbildung 9.18D) führt zu einer Erhöhung der Reflexintensität von (012) und (104) im Vergleich zum stärksten Reflex (110), wie es im Pulverdiffraktogramm von Experiment Ag42 der Fall ist. Das könnte bedeuten, dass die tatsächliche Zusammensetzung des Produktes aus Experiment Ag42 näher an „Ag_{1-x}CrTa(PO₄)_{3-x}“ (mit $x = 0,4$) liegt als an der stöchiometrischen Zusammensetzung AgCrTa(PO₄)₃. In der EDX-Analyse des Produktes (Tabelle 9.16) finden sich jedoch keine Hinweise auf ein Silberdefizit.

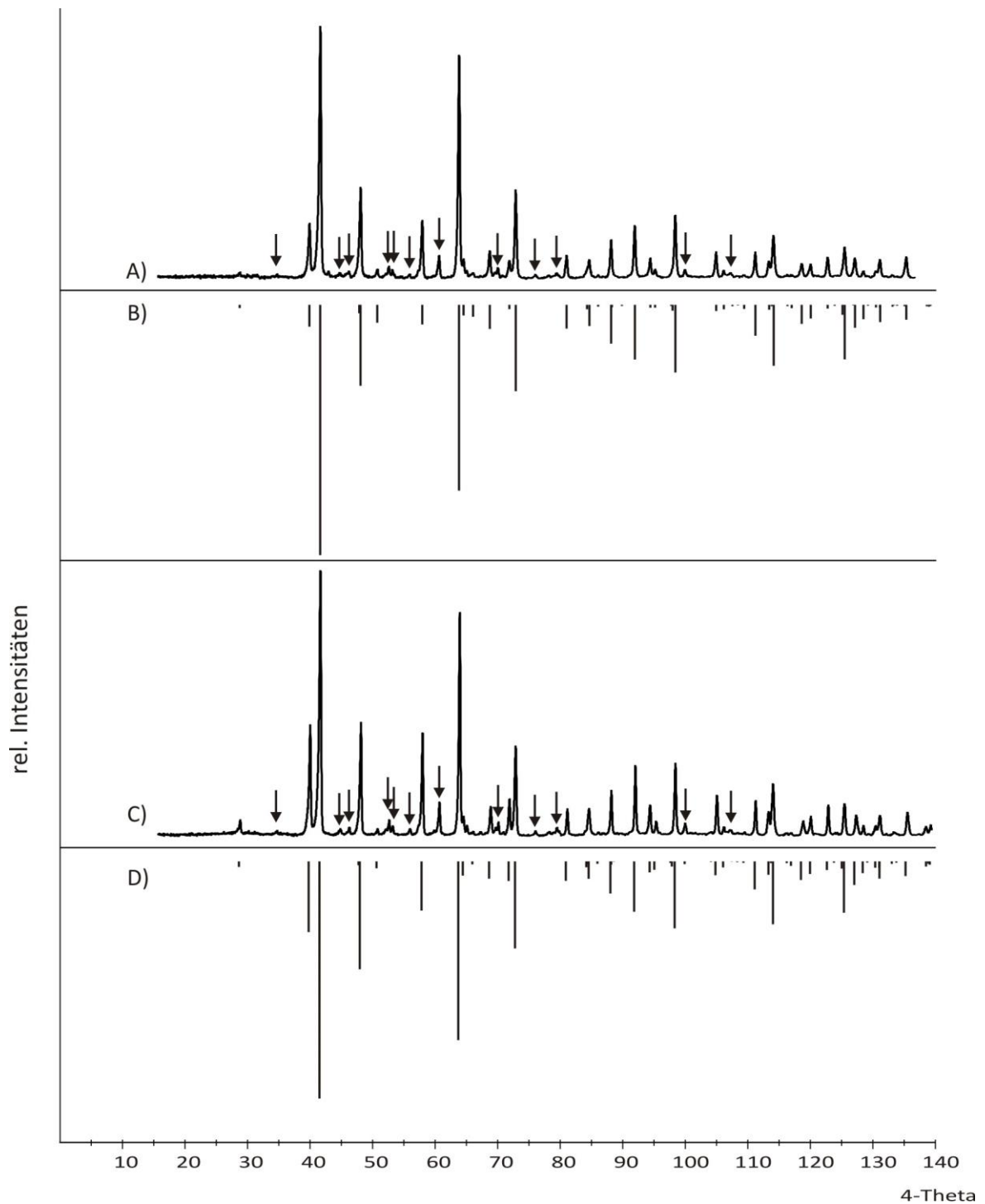


Abbildung 9.18 Synthese von „AgCrTa(PO₄)₃“. *IP*-Guinier-Aufnahmen der getemperten Produkte von Experiment Ag41 (A), Experiment Ag42 (C) und Simulationen der Zielverbindung nach Bestimmung der Gitterparameter auf Grundlage der Lageparameter von NaZr₂(PO₄)₃ [159] mit einer Vollbesetzung (B) und einer Unterbesetzung der Silberlage, s.o.f(Ag) = 0,6 (D). Pfeile: Reflexe von AgCrP₂O₇.

Tabelle 9.16 Ergebnis der EDX-Analyse einer pulverförmigen Probe von „AgCrTa(PO₄)₃“ (Ag42).

	x(Ag) (%)	x(Cr) (%)	x(Ta) (%)	x(P) (%)
Messung 1	18,94	22,98	19,28	38,79
Messung 2	21,63	20,18	19,56	38,64
Theorie	16,67	16,67	16,67	50,00

Im Produkt wurden keine Hinweise für Chrom in der Oxidationsstufe +IV gefunden, das Remissionsspektrum der Probe zeigt die beiden typischen Banden für Cr³⁺ in oktaedrischer Umgebung bei $\tilde{\nu}_1 = 14800 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_2 = 21300 \text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 9.19). Aus diesem Grund ist anzunehmen, dass ein Defizit in den Phosphat-Gruppen vorliegt, um einen Ladungsausgleich zu gewährleisten.

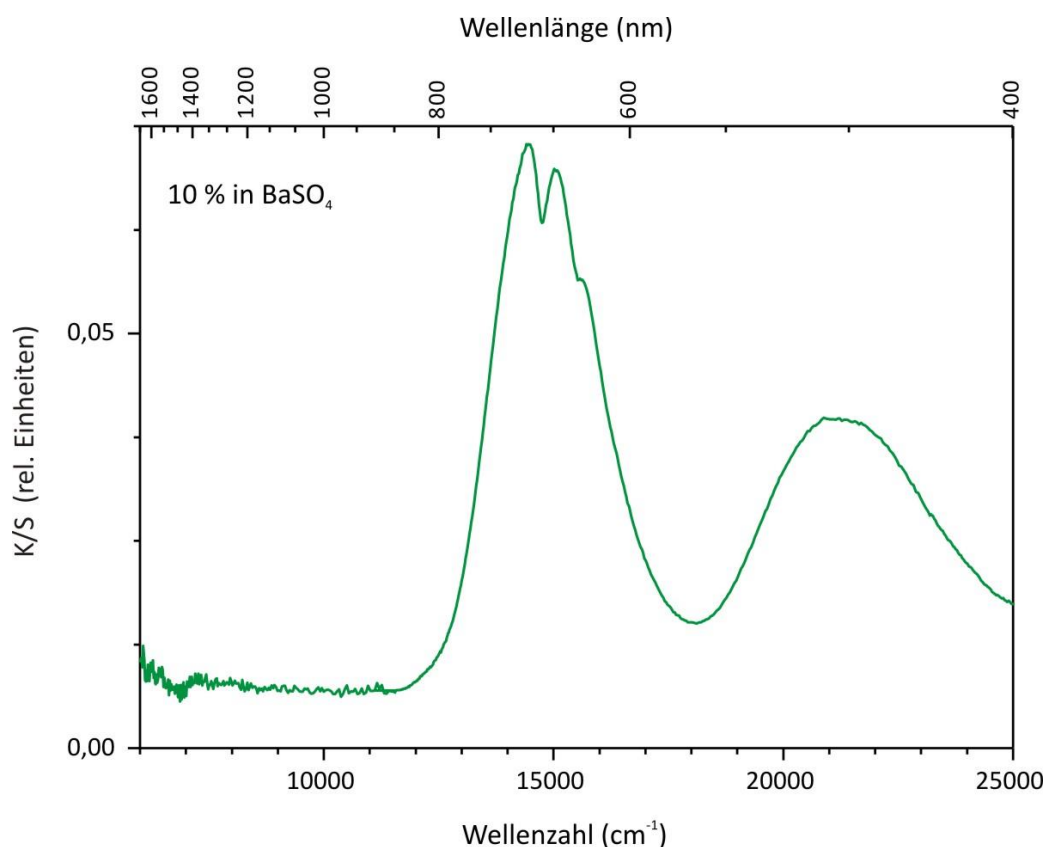


Abbildung 9.19 Pulverremissionsspektrum des getemperten Produktes aus Experiment Ag42 („Ag_{0,6}TaCr(PO₄)_{2,6}“ + AgCrP₂O₇).

Für die Indizierung des Pulverdiffraktogramms von „AgCrNb(PO₄)₃“ (s. Anhang, Abbildung 13.7) aus Experiment Ag45 diene das Beugungsbild von AgCrTa(PO₄)₃ als Grundlage. Es konnten insgesamt 29 Reflexe im Bereich $39,93^\circ \leq 4\theta \leq 135,40^\circ$ indiziert werden (Tabelle 13.9 im Anhang A). Daraus ergeben sich die Gitterparameter $a = 8,5324(5) \text{ \AA}$ und $c = 22,284(2) \text{ \AA}$.

Auch hier fällt im gemessenen Pulverdiffraktogramm auf, dass einige Reflexintensitäten nicht mit den berechneten übereinstimmen, insbesondere die der Reflexe (012) bei ca. 30° , (104) bei 40° und (024) bei 60° in 4θ . Dies sind die gleichen Reflexe, die auch im Beugungsbild von „AgCrTa(PO₄)₃“ von der Simulation abweichende Intensitäten aufweisen. Aus diesem Grund liegt die Vermutung nahe, dass auch in „AgCrNb(PO₄)₃“ eine Unterbesetzung von Silber mit gleichzeitigem Ausbau von P₂O₅ vorliegt. Allerdings konnte auch diese Vermutung durch die EDX-Analyse (Tabelle 9.17) nicht bestätigt werden.

Tabelle 9.17 Ergebnis der EDX-Analyse einer pulverförmigen Probe von „AgCrNb(PO₄)₃“ (Ag45).

	$x(\text{Ag})$ (%)	$x(\text{Cr})$ (%)	$x(\text{Nb})$ (%)	$x(\text{P})$ (%)
Messung 1	19,70	22,72	15,95	41,63
Messung 2	19,50	23,80	14,43	42,27
Theorie	16,67	16,67	16,67	50,00

9.6.3 $\text{Ag}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$

Eine Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Ag}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ (Abbildung 9.20) auf Grundlage des Beugungsbildes von $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ [92] ergab Gitterparameter ($a = 8,6917(4) \text{ \AA}$, $c = 21,998(3) \text{ \AA}$), die in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten ($R\bar{3}c$, $a = 8,698(2) \text{ \AA}$, $c = 22,009(4) \text{ \AA}$) [88] sind. Es wurden 32 Reflexe im Bereich $28,506^\circ \leq 4\theta \leq 139,235^\circ$ indiziert (Tabelle 13.10 im Anhang A). Im gemessenen Pulverdiffraktogramm entsprechen nicht alle Reflexintensitäten den Intensitäten der Simulation, was darauf zurückzuführen sein könnte, dass die Besetzungsfaktoren der Silber-Ionen in $\text{Ag}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ andere als für die Natrium-Ionen in $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ sind, da die beiden Lagen der einwertigen Kationen nur unvollständig besetzt sind. Die Abweichungen könnten auch auf ein Silberdefizit im Produkt hindeuten, Hinweise für ein Natriumdefizit im Edukt finden sich in der Literatur [104]. Allerdings kann ein Defizit durch eine EDX-Analyse des mit Silbernitrat umgesetzten Produktes nicht bestätigt werden. Ein unvollständiger Austausch der Natrium-Ionen kann außerdem ausgeschlossen werden, da die EDX-Analyse keine Hinweise auf Natrium-Ionen im Produkt zeigte (Tabelle 9.18).

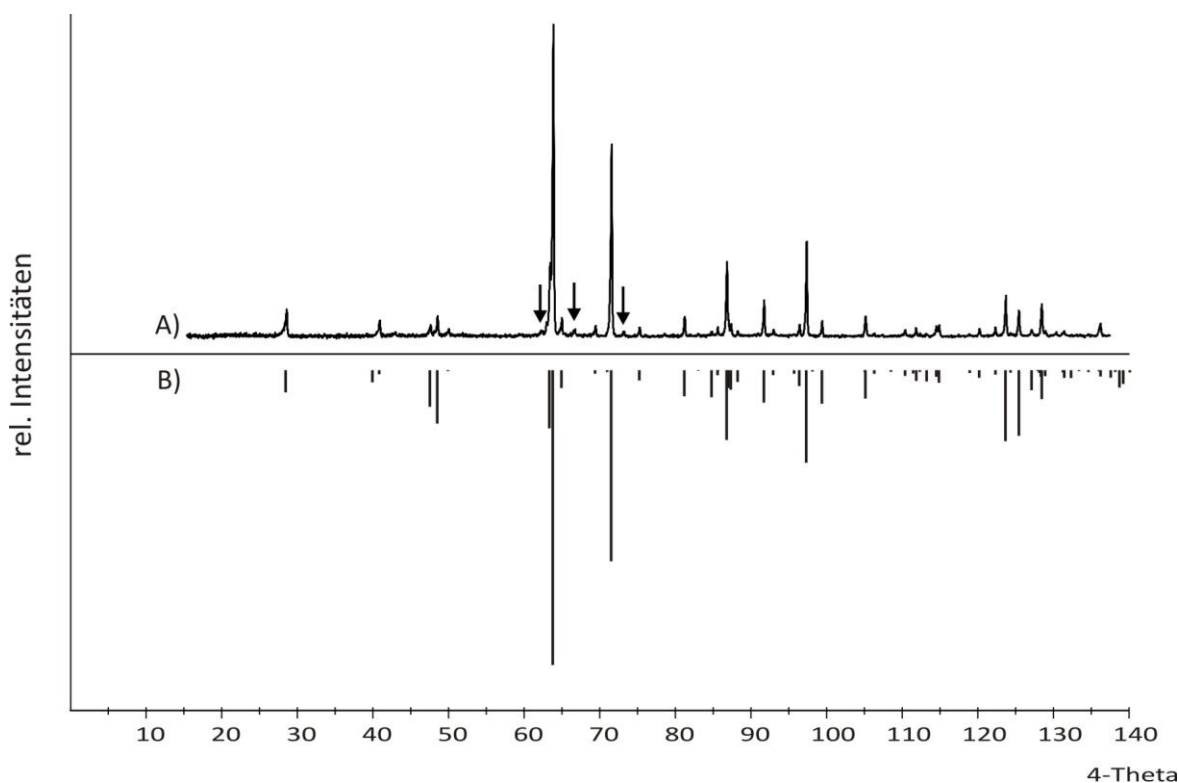
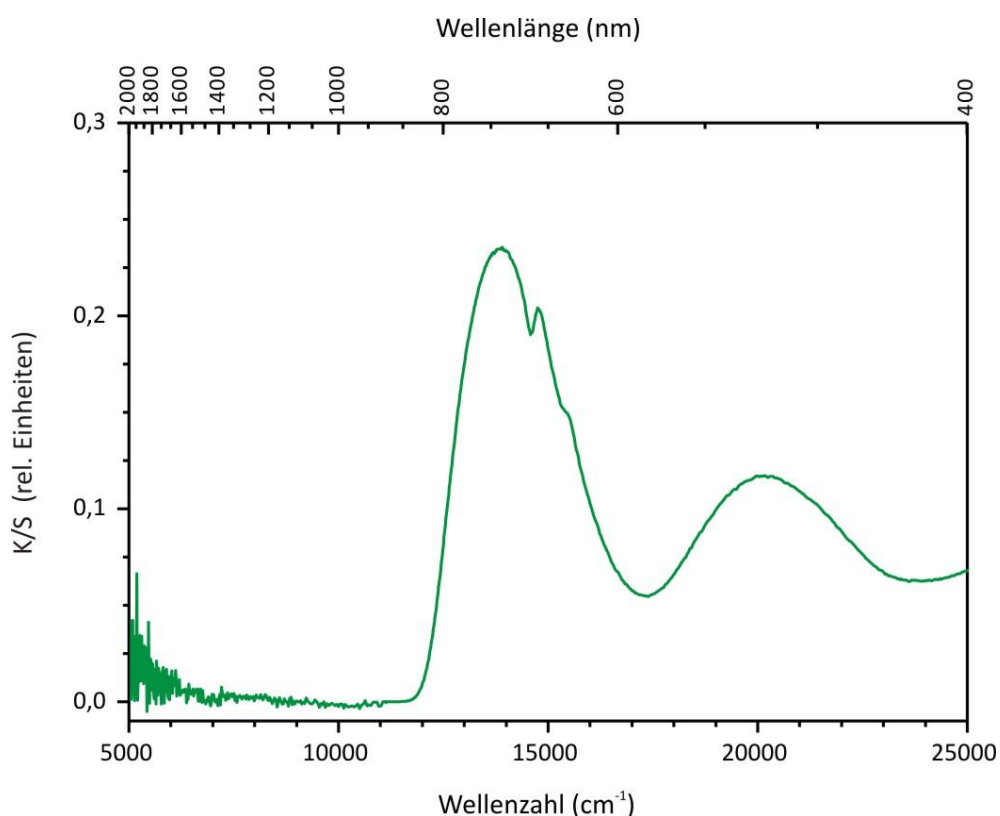


Abbildung 9.20 *IP*-Guinier-Aufnahme des getemperten Produkts von Experiment Ag49 (A) und Simulation von $\text{Ag}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ nach Bestimmung der Gitterparameter auf Grundlage der Lageparameter von $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ [92] (B). Pfeile: nicht identifizierte Reflexe.

Tabelle 9.18 Ergebnisse der EDX-Messungen der Produkte aus den Experimenten zur Synthese von $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Ag}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$.

Nr.	x(Na) (%)	x(Ag) (%)	x(Cr) (%)	x(P) (%)
Ag46	37,46	-	34,21	28,32
Ag48	-	40,50	29,41	30,09
Ag49	-	39,00	29,51	31,49
Theorie:				
$\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	37,5	-	25,0	37,5
$\text{Ag}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	-	37,5	25,0	37,5
Empirische Korrekturfaktoren		0,94	0,85	1,22

Bemerkenswert ist die Farbe des Produktes nach der Reaktion mit Silbernitrat. Diese ist nicht, wie für eine chrom(III)-haltige Verbindung erwartet, von grüner Farbe, sondern hat eine rötliche Färbung, die eventuell von Ag_2CrO_4 im Produkt herrühren könnte. Allerdings finden sich im Pulverremissionsspektrum keine Hinweise darauf. Abbildung 9.21 zeigt das Pulverremissionsspektrum des Produktes aus Experiment Ag49. Es sind die beiden typischen Übergänge für Cr^{3+} in oktaedrischer Sauerstoffumgebung deutlich zu erkennen. Der Übergang ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ liegt bei $\tilde{\nu} \approx 14100 \text{ cm}^{-1}$, der zweite Übergang ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ bei $\tilde{\nu} \approx 20200 \text{ cm}^{-1}$.

**Abbildung 9.21** Pulverremissionsspektrum von $\text{Ag}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ (Produkt aus Experiment Ag49).

10 Versuche zur Deinterkalation von Silber-chrom(III)-phosphaten

10.1 Einführung

Ziel der oxidativen Deinterkalationsexperimente war die Darstellung wasserfreier Phosphate mit Chrom in der Oxidationsstufe +IV, die unter thermischen Gleichgewichtsbedingungen nicht zugänglich und in der Literatur bislang nicht bekannt sind. Bisher sind Phosphate mit Übergangsmetallen in hohen Oxidationsstufen lediglich aus der topotaktischen Delithiierung von Kathodenmaterialien der Zusammensetzung LiMPO_4 ($M = \text{Mn}$ [7], Co [163], Ni [164]) bekannt, jedoch sind diese Intermediate des Lade- und Entladeprozesses von Lithium-Ionen-Akkumulatoren nur unzureichend charakterisiert. Die Darstellung chemisch reiner Verbindungen mit definierter Zusammensetzung soll eine umfassende Charakterisierung dieser Verbindungen ermöglichen. Von besonderem Interesse ist die Charakterisierung des elektronischen Zustands des Übergangsmetallions mittels Pulverremissionsspektroskopie, EPR-Spektroskopie und magnetischen Messungen.

10.2 Experimente zur Deinterkalation

Die Experimente zur oxidativen Deinterkalation von mikrokristallinen Pulvern der charakterisierten Silber-chrom(III)-phosphate wurden mit verschiedenen Oxidationsmitteln durchgeführt. Verwendet wurden als Oxidationsmittel Nitroniumtetrafluoroborat, NO_2BF_4 , Brom und Iod. Die Durchführung der Experimente erfolgte vorwiegend in 10 mL-Rundkolben in Acetonitril. Die jeweiligen Edukte wurden in 2 mL Acetonitril suspendiert, anschließend mit dem entsprechenden Oxidationsmittel versetzt und für mehrere Tage bei Raumtemperatur gerührt. Bei Verwendung von NO_2BF_4 als Oxidationsmittel wurden die Experimente aufgrund der Feuchtigkeits- und Sauerstoffempfindlichkeit des Oxidationsmittels unter Argonatmosphäre durchgeführt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mehrfach in Aceton resuspendiert, um Oxidationsmittelreste zu entfernen. Anschließend wurde der Rückstand getrocknet und vom getrockneten Produkt eine *IP*-Guinier-Aufnahme angefertigt, um die Reaktionsprodukte zu identifizieren.

Die Produkte, in denen Silberhalogenid als Nebenphase beobachtet wurde, wurden mehrfach mit Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen, um die Halogenide zu entfernen. Das

Waschen mit Natriumthiosulfat-Lösung hätte eventuell zu einem Austausch von Ag^+ durch Na^+ in den Produkten führen können. Aus diesem Grund wurde bei EDX-Messungen besonders auf ein eventuelles Vorhandensein von Na^+ geachtet.

Einige Experimente, in denen Iod als Oxidationsmittel verwendet wurde, wurden in geschossenen Ampullen bei erhöhten Temperaturen im Laborkammerofen durchgeführt. Die Produkte wurden nach beendeter Reaktion mehrfach mit Aceton gewaschen, um vorhandene Iodreste vollständig zu entfernen, die Rückstände wurden im Anschluss getrocknet.

Zur weiteren Charakterisierung wurden die Produkte EDX-Messungen unterzogen, um das Verhältnis von Silber, Chrom und Phosphor zu bestimmen. Zusätzlich wurden von einigen Proben Remissionspektren zur Bestimmung der Oxidationsstufe von Chrom im Produkt aufgenommen.

Die Einwaagen der Edukte, Reaktionsbedingungen sowie die Ergebnisse der Experimente sind in Tabelle 10.1 zusammengefasst.

Tabelle 10.1 Deinterkalationsexperimente der Silber-chrom(III)-phosphate. ϑ : Temperatur; t: Temperdauer.

Nr.	Edukt Oxidationsmittel	Einwaage (mg)	(mmol)	Reaktionsbe- dingungen	ϑ (°C); t(d)	Produkt ^{a)}
Ag50	AgCrP_2O_7	124,0	0,37	in Lösung	20; 6	AgCrP_2O_7
	NO_2BF_4	98,9	0,74			
Ag51	AgCrP_2O_7	50,0	0,15	in Lösung	20; 6	AgCrP_2O_7
	I_2	38,2	0,15			
Ag52	AgCrP_2O_7	98,8	0,3	geschlossene Ampulle	200; 5	AgCrP_2O_7
	I_2	227,4	0,9			
Ag53	AgCrP_2O_7	91,5	0,27	geschlossene Ampulle	450; 7	AgCrP_2O_7
	I_2	228,0	0,9			
Ag54	AgCrP_2O_7	100,5	0,3	in Lösung	20; 3	AgCrP_2O_7
	Br_2	0,5 mL	9,8			
Ag55	$\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$	130,5	0,23	in Lösung	20; 3	unbekannte Phase IV ^{b)}
	NO_2BF_4	92,0	0,69			
Ag56	$\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$	38,5	0,07	in Lösung	20; 2	$\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$, AgI
	I_2	17,5	0,07			

Fortsetzung Tabelle 10.1

Ag57	Ag ₃ Cr(PO ₄) ₂	100,1	0,18	geschlossene	200; 7	Ag ₃ Cr(PO ₄) ₂
	I ₂	135,2	0,53	Ampulle		
Ag58	Ag ₃ Cr(PO ₄) ₂	50,2	0,09	in Lösung	20; 7	unbekannte Phase IV,
	I ₂	25,0	0,09			AgI
Ag59	Ag ₃ Cr(PO ₄) ₂	101,9	0,18	in Lösung	20; 3	unbekannte Phase IV,
	Br ₂	0,5 mL	9,8			AgBr
Ag60	Ag ₃ Cr(PO ₄) ₂	101,9	0,18	in Lösung	20; 1	unbekannte Phase IV,
	Br ₂	0,5 mL	9,8			AgBr
Ag61	Ag ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄	178,5	0,21	in Lösung	20; 2	unbekannte Phase V ^c ,
	Br ₂	0,5 mL	9,8			AgBr
Ag62	Ag ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄	302,2	0,35	in Lösung	20; 2	unbekannte Phase V
	NO ₂ BF ₄	280,3	2,1			
Ag63	Ag ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄	100,8	0,1	in Lösung	20; 3	unbekannte Phase V,
	I ₂	75,9	0,3			AgI
Ag64	Ag ₉ Cr ₃ (P ₂ O ₇) ₃ (PO ₄) ₂	97,4	0,05	in Lösung	20; 2	unbekannte Phase VI ^d ,
	NO ₂ BF ₄	66,1	0,48			AgCrP ₂ O ₇
Ag65	Ag ₃ Cr ₂ (PO ₄) ₃	103,8	0,15	in Lösung	20; 2	“AgCr ₂ (PO ₄) _{2,33} ”
	NO ₂ BF ₄	177,4	1,34			
Ag66	Ag ₃ Cr ₂ (PO ₄) ₃	98,0	0,14	in Lösung	20; 3	“AgCr ₂ (PO ₄) _{2,33} ”, AgBr
	Br ₂	0,5 mL	9,8			
Ag67	AgCrTa(PO ₄) ₃	115,0	0,18	in Lösung	20; 3	“Ag _{0,4} CrTa(PO ₄) _{2,8} ”
	Br ₂	0,5 mL	9,8			AgBr
Ag68	AgCrTa(PO ₄) ₃	105,46	0,18	in Lösung	20; 7	“Ag _{0,4} CrTa(PO ₄) _{2,8} ”
	Br ₂	0,5 mL	9,8			AgBr

a) gemäß *IP*-Guinier-Aufnahme

b) weitere Charakterisierung in Abschnitt 10.3 (S. 182)

c) weitere Charakterisierung in Abschnitt 10.3 (S. 185)

d) weitere Charakterisierung in Abschnitt 10.3 (S. 187)

10.3 Ergebnisse der Deinterkalationsexperimente

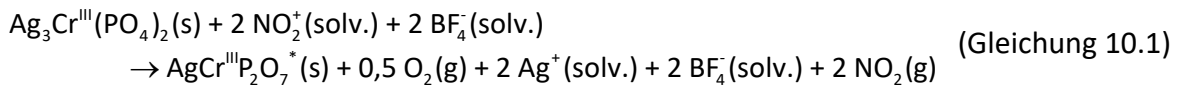
Die Experimente Ag50 bis Ag54 zeigen, dass eine chemische Deinterkalation von Silber aus **AgCrP₂O₇** mit keinem der eingesetzten Oxidationsmittel möglich ist. In allen Experimenten wurde nach beendeter Reaktion lediglich das Ausgangsmaterial AgCrP₂O₇ beobachtet. Obwohl sich die Silber-Ionen in Kanälen innerhalb des dreidimensionalen Netzwerks der Struktur befinden, erfolgt keine Deinterkalation mit I₂, Br₂ und NO₂BF₄.

Die Deinterkalationsexperimente mit $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ (Ag55 bis Ag60) führten überwiegend zu einer unbekannt Phase IV, deren Beugungsbild sich deutlich von dem der Ausgangsverbindung unterscheidet (Abbildung 10.1). In Experiment Ag56 mit Iod als Oxidationsmittel wurde im Produkt $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ neben Silberiodid identifiziert. Die Entstehung von AgI deutet auf eine Deinterkalation von Silber hin, allerdings spricht das augenscheinlich unveränderte Beugungsbild von $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ dafür, dass nur wenig Silber aus der Verbindung entfernt wurde. Experiment Ag57, in dem Iod als Oxidationsmittel in einer geschlossenen Kieselglasampulle bei erhöhter Temperatur eingesetzt wurde, zeigte keine Umsetzung des eingesetzten Edukts mit dem Oxidationsmittel. Möglicherweise führt eine Reaktion in Lösung zu einer Erhöhung des Kontakts zwischen Edukt und Oxidationsmittel und somit zu einer verbesserten Reaktivität.

Die Deinterkalationsprodukte aus den Experimenten mit NO_2BF_4 und Br_2 weisen im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen deutlich veränderte Beugungsbilder auf, was bedeutet, dass eine Deinterkalation von Silber erfolgte. Während der Deinterkalation kommt es augenscheinlich zu einer Umordnung der Struktur. EDX-Messungen zeigen, dass ein reduzierter Silbergehalt in den Produkten vorliegt (Tabelle 10.3). Zusammen mit der Bildung von AgBr bzw. AgI bestätigt dies den Ausbau von Silber aus der Struktur. Mit Hilfe der in Kapitel 9 berechneten empirischen Korrekturfaktoren wurden korrigierte Werte für die einzelnen Elemente bestimmt. Die empirischen Korrekturfaktoren der verschiedenen Silber-chrom(III)-phosphate sind in Tabelle 10.2 zusammengefasst. Daraus wurde für jedes Element ein Mittelwert berechnet, der zur Bestimmung der korrigierten Werte verwendet wurde. Der Tabelle ist zu entnehmen, dass die gemessenen Werte für Silber und Chrom jeweils zu hoch sind, die für Phosphor zu niedrig.

Im Pulverremissionsspektrum des Produktes aus Experiment Ag55 werden zwei Banden beobachtet ($\tilde{\nu}_1 = 15100 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_2 = 21450 \text{ cm}^{-1}$), welche typisch für Cr^{3+} in oktaedrischer Umgebung sind (Abbildung 10.2, grün). Sie sind mit den Übergängen im Remissionsspektrum des Ausgangsmaterials (Abbildung 10.2, grau) vergleichbar. Die erste Bande in den Spektren entspricht dem Übergang ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$, die zweite dem Übergang ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$. Es gibt keinen Hinweis auf Chrom(IV) im Produkt. Eine mögliche Reaktion, die während der Deinterkalation von $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ ablaufen könnte, ist die Oxidation der Phosphatgruppen unter Ausbildung von Pyrophosphatgruppen und Freisetzung von Sauerstoff bei gleichzeitiger Bildung einer

metastabilen Modifikation von AgCrP_2O_7 (Gleichung 10.1). Diese Annahme wird auch durch die EDX-Aufnahme des Produkts aus Experiment Ag55 bestätigt (Tabelle 10.3).



Ein eindeutiger experimenteller Beweis für das Entstehen von AgCrP_2O_7 fehlt bislang. Aufgrund der paramagnetischen Cr^{3+} -Ionen sind beispielsweise FK-NMR-Messungen am Produkt, die Aufschlüsse über die Phosphatumgebung geben würden, nicht möglich. Diese Untersuchungen sollen in zukünftigen Arbeiten am isotypen $\text{Ag}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$ durchgeführt werden.

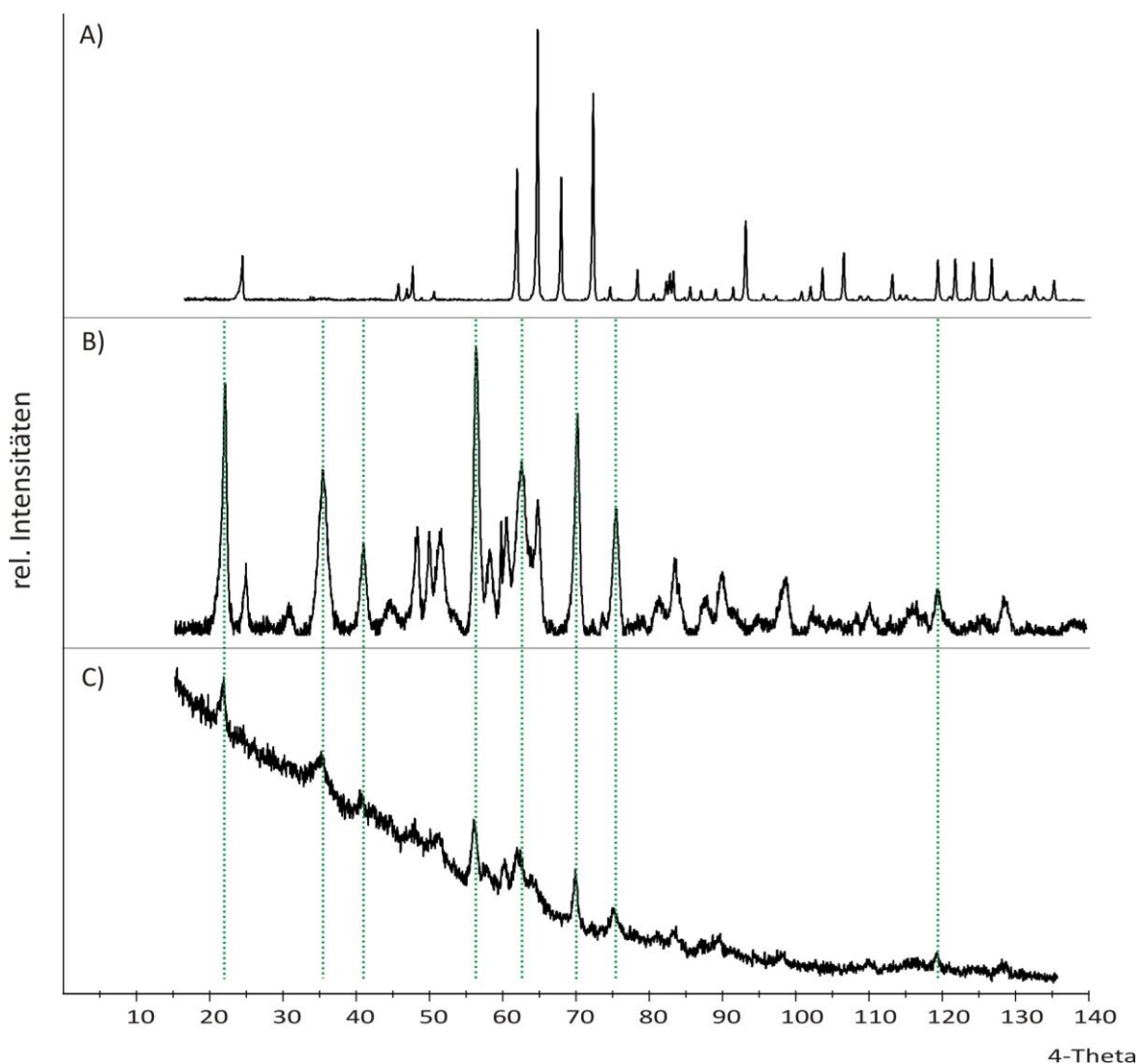


Abbildung 10.1 *IP*-Guinier-Aufnahme von $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ (A) und den Produkten aus den Deinterkalationsexperimenten mit NO_2BF_4 (Ag55) (B) und Br_2 (Ag60) (C). Die *IP*-Guinier-Aufnahme des Produkts aus Experiment Ag60 wurde nach dem Waschen des Produkts mit Natriumthiosulfat-Lösung aufgenommen. Die grünen Linien verdeutlichen die gleichen Reflexpositionen in beiden Beugungsbildern.

Tabelle 10.2 EDX-Analyse von Silber-chrom(III)-phosphaten. Berechnete empirische Korrekturfaktoren für Silber, Chrom und Phosphor (vgl. Kapitel 9).

Verbindung	Korrekturfaktor Ag	Korrekturfaktor Cr	Korrekturfaktor P
AgCrP_2O_7	1,02	0,86	1,08
$\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$	0,92	0,88	1,17
$\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$	0,95	0,80	1,26
$\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$	1,01	0,90	1,08
$\text{Ag}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	0,94	0,85	1,22
<i>Mittelwert</i>	<i>0,97</i>	<i>0,86</i>	<i>1,16</i>

Tabelle 10.3 Ergebnisse der EDX-Analysen von Silber-chrom(III)-phosphaten vor und nach Deinterkalationsexperimenten.

	x(Ag) (%)	x(Cr) (%)	x(Ta) (%)	x(P) (%)
$\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$	50,00	16,67		33,33
Ausgangsmaterial	52,63	20,84		26,54
Korrigierte Werte Ausgangsmaterial	51,05	17,92		30,79
Nach Deinterkalation mit NO_2BF_4 (Ag55)	28,58	28,70		42,73
Korrigierte Werte für Ag55	27,72	24,68		49,57
Nach Deinterkalation mit Br_2 (Ag60)	15,16	43,42		41,41
Korrigierte Werte für Ag60	14,71	37,34		48,04
$\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$	30,00	30,00		40,00
Ausgangsmaterial	30,56	36,09		33,36
Korrigierte Werte Ausgangsmaterial	29,64	31,04		38,70
Nach Deinterkalation mit NO_2BF_4 (Ag62)	7,41	58,94		33,65
Korrigierte Werte für Ag62	7,19	50,69		39,03
$\text{Ag}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	37,50	25,00		37,50
Ausgangsmaterial	39,0	29,51		31,49
Korrigierte Werte Ausgangsmaterial	37,83	25,38		36,53
Nach Deinterkalation mit NO_2BF_4 (Ag65)	19,55	37,59		42,86
Korrigierte Werte für Ag65	18,96	32,33		49,72

Fortsetzung Tabelle 10.3

$AgCrTa(PO_4)_3$	16,67	16,67	16,67	50,00
Ausgangsmaterial	20,29	21,58	19,42	38,72
Korrigierte Werte Ausgangsmaterial	19,68	18,56	19,42 ^{a)}	44,92
Nach Deinterkalation mit Br ₂ (Ag67)	9,84	21,42	24,36	44,39
Korrigierte Werte für Ag67	9,54	18,42	24,36 ^{a)}	51,49
Nach Deinterkalation mit Br ₂ (Ag68)	9,81	21,96	24,70	43,52
Korrigierte Werte für Ag68	9,52	18,89	24,70 ^{a)}	50,48

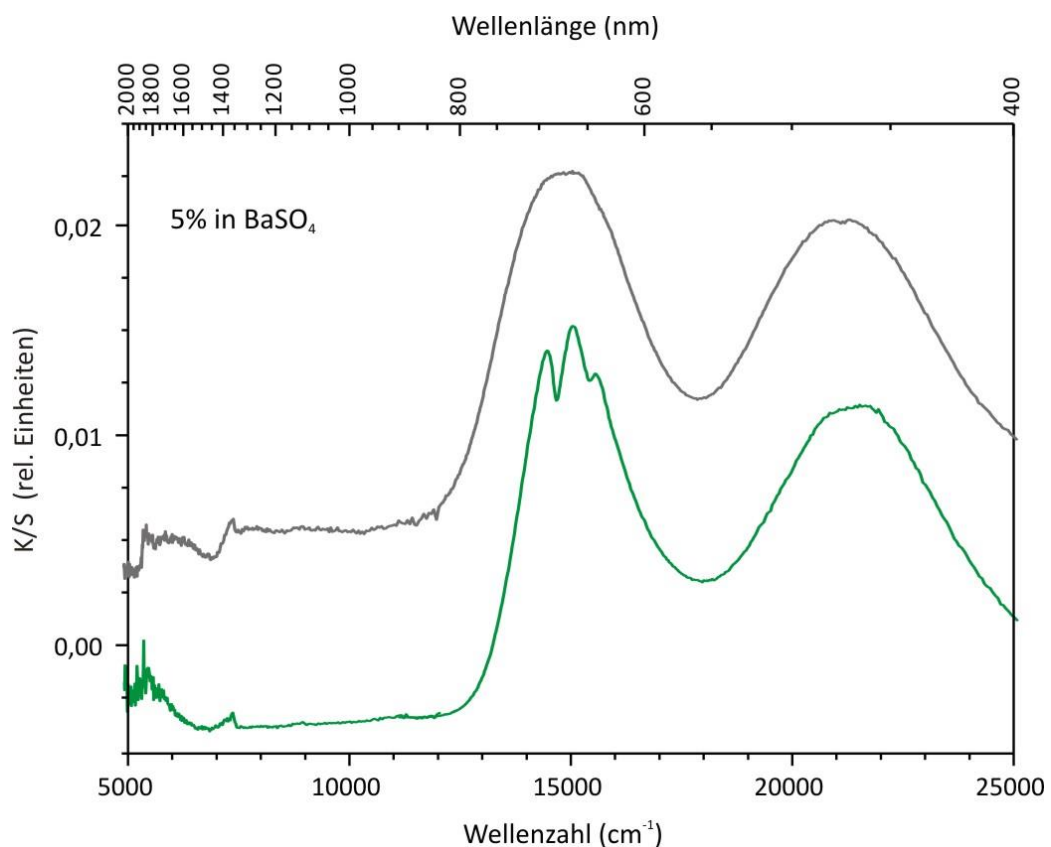
^{a)} Wert nicht korrigiert aufgrund fehlenden Korrekturfaktors

Abbildung 10.2 Pulverremissionsspektren von $Ag_3Cr(PO_4)_2$ (grau) und des Produkts aus dem Deinterkalationsexperiment mit NO_2BF_4 (Ag55) (grün).

Deinterkalationsexperimente mit $Ag_3Cr_3(PO_4)_4$ und den verschiedenen Oxidationsmitteln führten ebenfalls zur Bildung einer bislang nicht näher charakterisierten Verbindung (Abbildung 10.3A), deren Beugungsbild noch Ähnlichkeit mit jenem des Edukts aufweist. Diese unbekannte Phase V wurde in allen Experimenten beobachtet (Tabelle 10.1). Bei Experimenten mit Brom bzw. Iod als Oxidationsmittel wurden zusätzlich AgBr bzw. AgI in den Produkten identifiziert, was ebenfalls einen Ausbau von Silber aus der Struktur belegt. Die

EDX-Messung des Produktes aus Experiment Ag62 bestätigt einen deutlich reduzierten Silbergehalt ($\text{Ag} : \text{Cr} : \text{P} = 0,15 : 1,0 : 0,78$ (korrigierte Werte); Tabelle 10.3). Wie bei $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ weist auch das Pulveremissionsspektrum des Deinterkalationsproduktes von $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ aus Experiment Ag62 die typischen Übergänge von Cr^{3+} in oktaedrischer Umgebung bei $\tilde{\nu}_1 = 15700 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_2 = 21650 \text{ cm}^{-1}$ auf (Abbildung 10.4). Es wurden bei diesen Deinterkalationsexperimenten ebenfalls keine Hinweise auf eine Oxidation des dreiwertigen Chroms gefunden. Auch hier ist es wahrscheinlich, dass eine Oxidation der Phosphatgruppen unter Bildung von Pyrophosphatgruppen nach Gleichung 10.2 stattgefunden hat. Dabei würde aus dem Orthophosphat ein gemischtes, metastabiles Orthophosphat-Pyrophosphat entstehen. Diese Vermutung ist ebenfalls noch ohne experimentellen Beweis, weitere Untersuchungen bleiben zukünftigen Arbeiten vorbehalten.

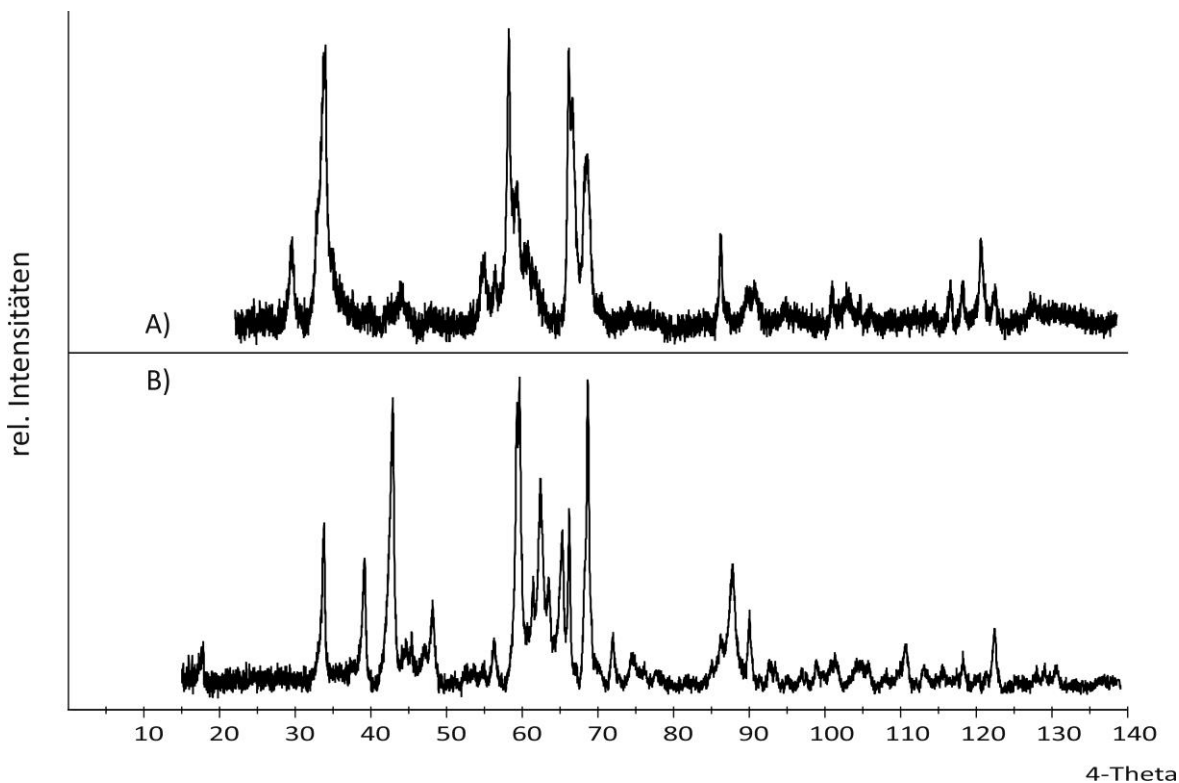
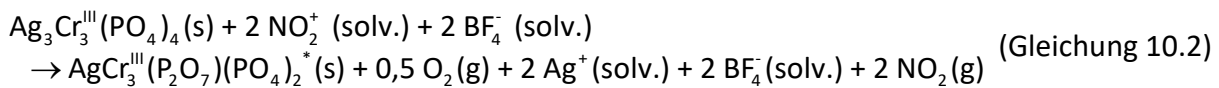


Abbildung 10.3 IP-Guinier-Aufnahme des Produktes aus dem Deinterkalationsexperiment von $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ mit NO_2BF_4 (Ag62) (A) und von $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ (B).

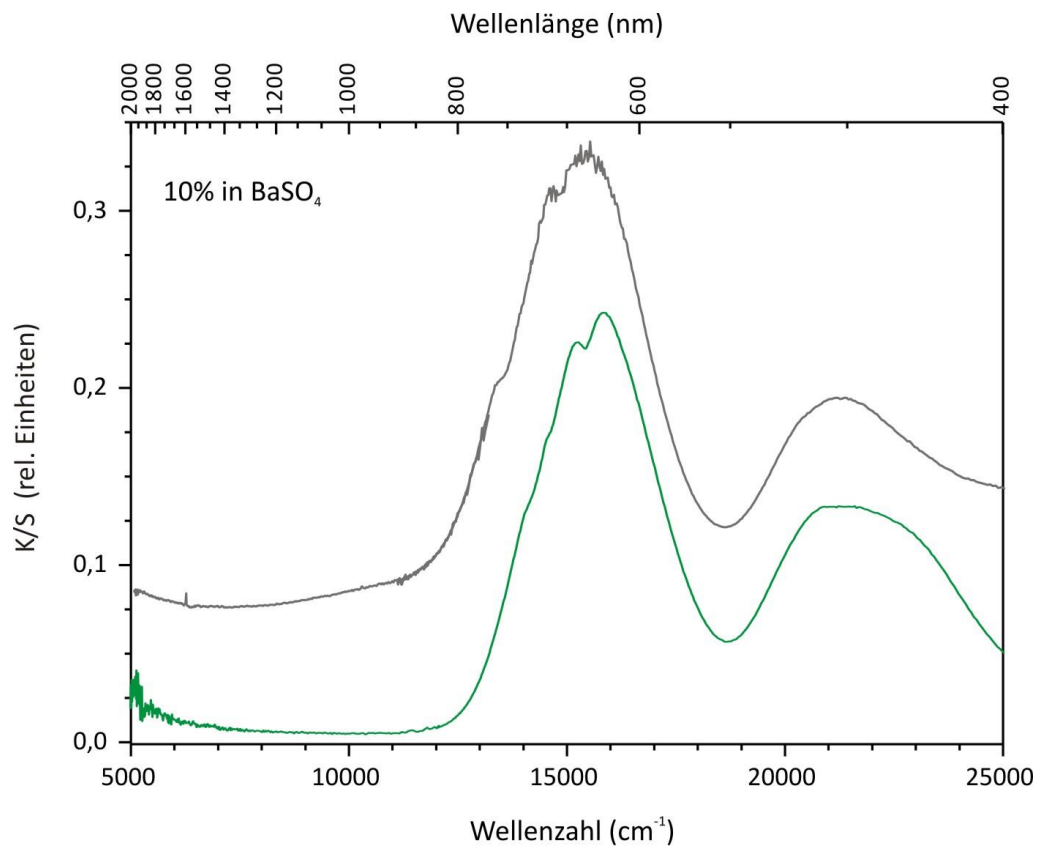


Abbildung 10.4 Pulverremissionsspektren von $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ (grau) und des Produkts aus dem Deinterkalationsexperiment mit NO_2BF_4 (Ag62) (grün).

Bei der Deinterkalation von $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ wurde ein weiteres unbekanntes Produkt (Phase VI) beobachtet. Außerdem wurden im Beugungsbild Reflexe der im Ausgangsmaterial enthaltenen Nebenphase AgCrP_2O_7 identifiziert (Abbildung 10.5). Es war nicht möglich, die unbekannte Phase VI genauer zu charakterisieren. Auch bei dieser Verbindung zeigt das Remissionsspektrum des deinterkalierten Produktes lediglich die typischen Banden für Cr^{3+} bei $\tilde{\nu}_1 = 15100 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_2 = 21600 \text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 10.6), was darauf hindeutet, dass keine Oxidation nach Cr^{4+} stattgefunden hat. Möglicherweise findet bei $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ wie bei $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ eine Oxidation der Phosphatgruppen statt.

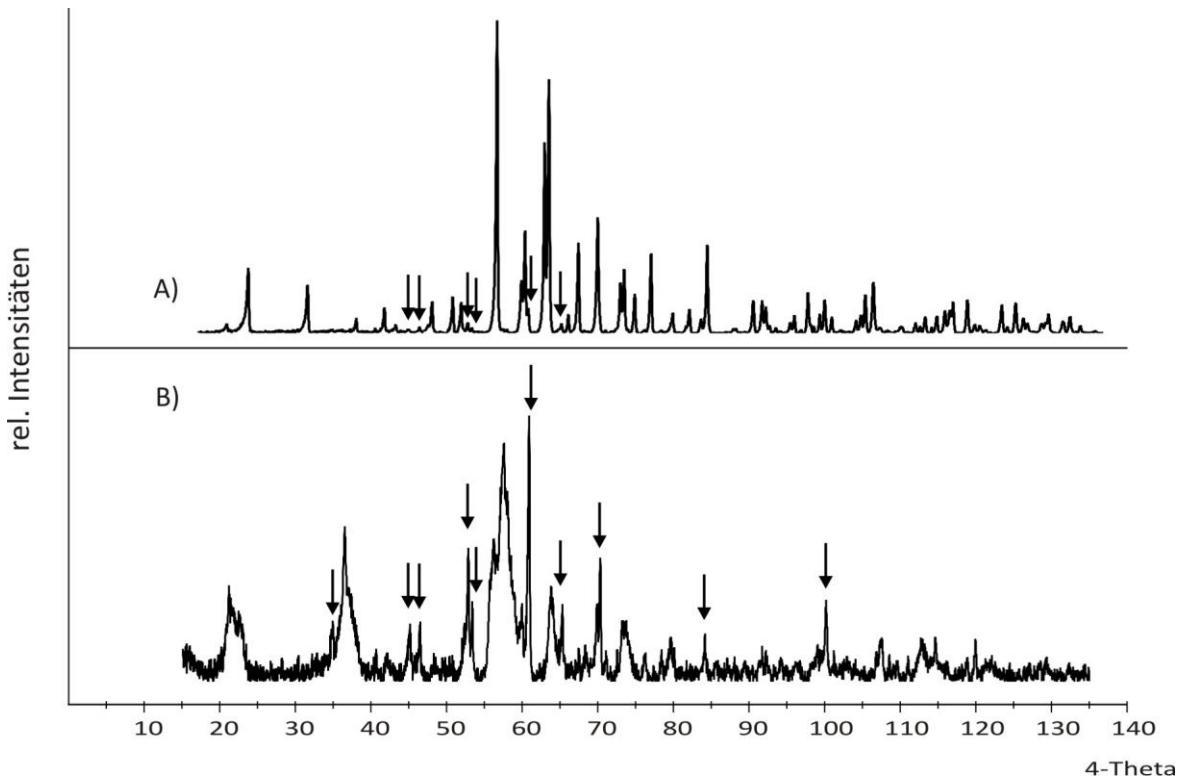


Abbildung 10.5 *IP*-Guinier-Aufnahmen von $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ (A) und des Produktes aus dem Deinterkalationsexperiment mit NO_2BF_4 (Ag64) (B). Pfeile: Reflexe von AgCrP_2O_7 .

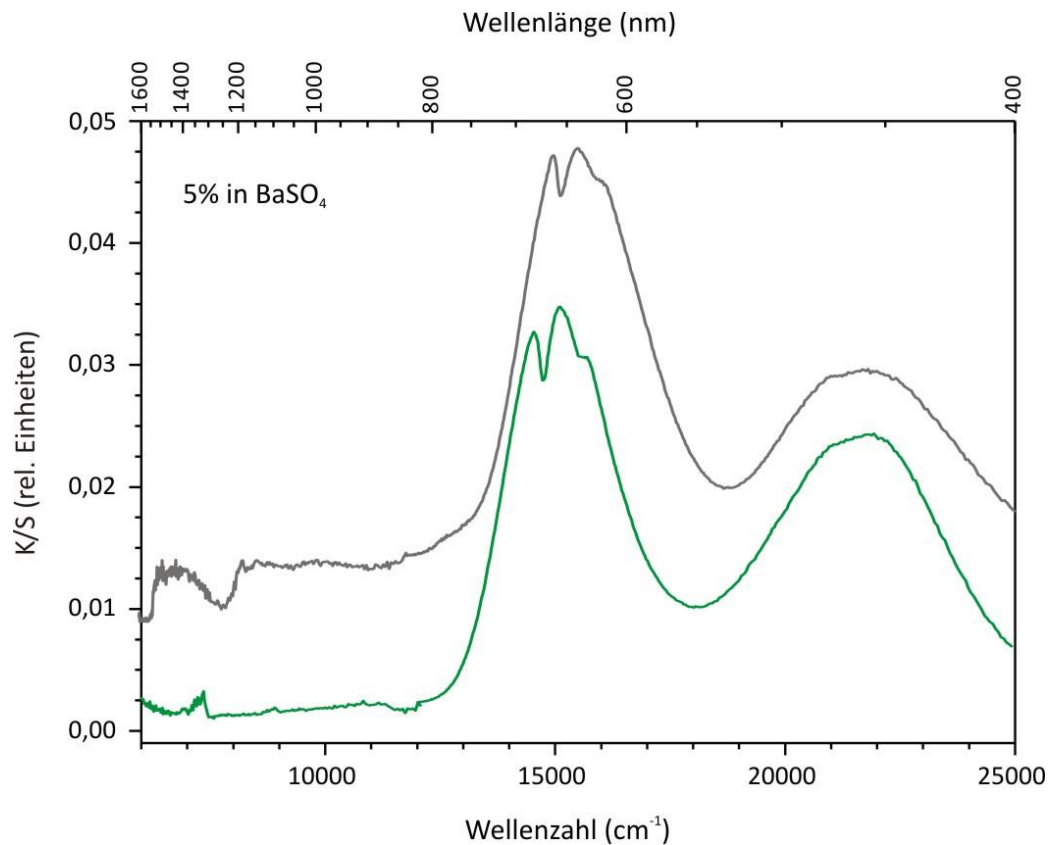
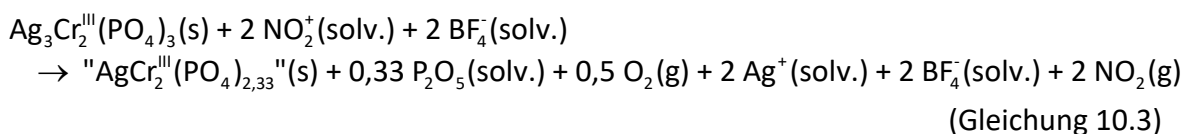


Abbildung 10.6 Pulverremissionsspektren von $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ (grau) und des Produktes aus dem Deinterkalationsexperiment mit NO_2BF_4 (Ag64) (grün).

Bei den Deinterkalationsexperimenten mit $\text{Ag}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ wurde ebenfalls der Ausbau von Silber beobachtet (Tabelle 10.1). Das Produkt wurde sowohl bei Experimenten mit NO_2BF_4 (Ag65) als auch bei Experimenten mit Br_2 (Ag66) beobachtet. Bei Deinterkalationsexperimenten mit Br_2 wurde zusätzlich Silberbromid im Produkt beobachtet. Das Beugungsbild des Produktes weist eine gewisse Ähnlichkeit mit dem des Ausgangsmaterials auf, jedoch sind die Positionen der Reflexe verschoben und deren Intensitäten deutlich verändert, was auf einen Ausbau von Silber aus der Kristallstruktur hinweist (Abbildung 10.7B). Eine Indizierung des Beugungsbildes auf Grundlage des Strukturmodells von $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ [92] wurde für 18 Reflexe im Bereich $29,367^\circ \leq 4\theta \leq 128,739^\circ$ durchgeführt (Tabelle 13.11 im Anhang A). Daraus ergaben sich die Gitterparameter $a = 8,328(2) \text{ \AA}$ und $c = 22,097(5) \text{ \AA}$. Ein Vergleich der Gitterparameter des Deinterkalationsproduktes mit denen des Eduktes zeigt, dass der a -Parameter im Produkt etwas kleiner ist, was auf eine Kontraktion der Struktur durch Ausbau von Silber-Ionen zurückzuführen ist.

Die verfeinerten Gitterparameter wurden in die Simulationsrechnung mit dem Programm LAZY-Pulverix [45] eingesetzt. Zusätzlich wurde eine Anpassung der Reflexintensitäten durch Unterbesetzung der Silber-Lagen bei der Simulationsrechnung durchgeführt. Die beste Anpassung des Beugungsbildes ergab sich bei einer Reduzierung des Silbergehalts der Lage Ag2 von $\text{s.o.f}(\text{Ag}2) = 0,754$ auf $\text{s.o.f}(\text{Ag}2) = 0,087$. Dies entspricht der Zusammensetzung „ $\text{AgCr}_2(\text{PO}_4)_3$ “ (Abbildung 10.7C). Die EDX-Analyse des Produktes aus Experiment Ag65 bestätigt einen reduzierten Silbergehalt im Vergleich zum Ausgangsmaterial (Tabelle 10.3).

Es ist wahrscheinlich, dass auch bei $\text{Ag}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ während des Deinterkalationsvorgangs keine Oxidation des dreiwertigen Chroms zu Cr^{4+} stattfindet, sondern stattdessen eine Oxidation der Phosphat-Gruppen unter Abgabe von P_2O_5 erfolgt. Gleichung 10.3 beschreibt eine mögliche Deinterkalationsreaktion.



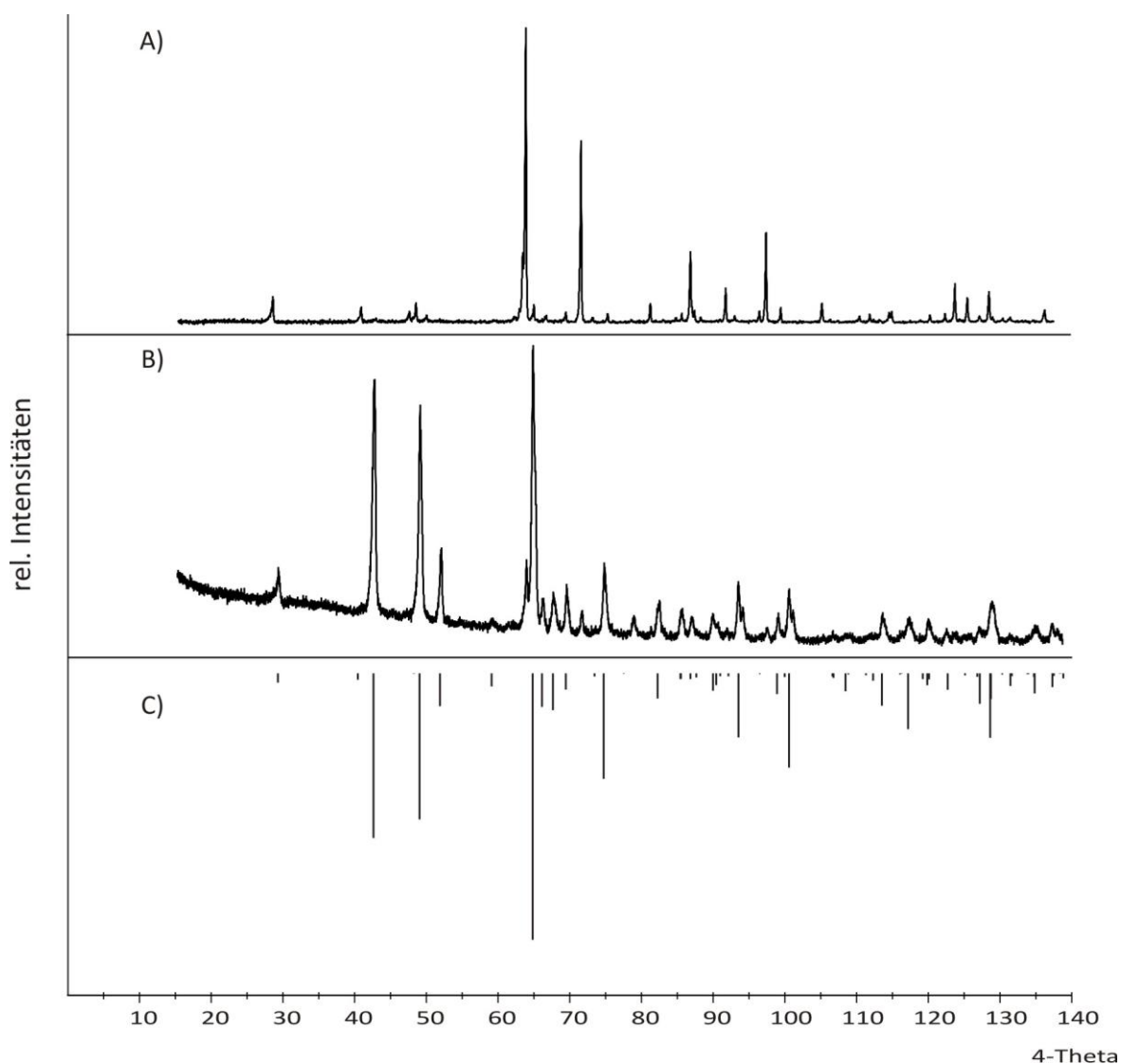


Abbildung 10.7 *IP*-Guinier-Aufnahmen von $\text{Ag}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ (A) und dem Produkt aus dem Deinterkalationsexperiment mit NO_2BF_4 (Ag65) (B) und Simulation von „ $\text{AgCr}_2(\text{PO}_4)_3$ “ nach Gitterparameterbestimmung mit den Lageparametern von $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ [92] und Unterbesetzung der Silberlage Ag_2 : s.o.f(Ag2) = 0,087 (C).

Tabelle 10.4 Gitterparameter von $\text{Ag}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ im Vergleich mit dem Deinterkalationsprodukt.

Verbindung	a (Å)	c (Å)
$\text{Ag}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	8,6917(4)	21,998(3)
„ $\text{AgCr}_2(\text{PO}_4)_3$ “	8,328(2)	22,097(5)

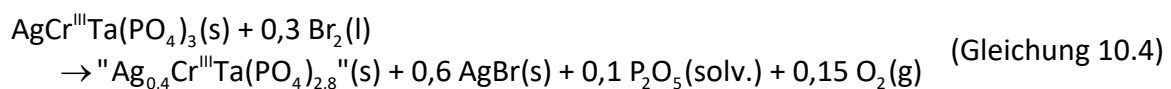
Deinterkalationsexperimente (Ag67, Ag68) von **AgCrTa(PO₄)₃** mit Brom zeigen, dass es auch bei dieser Struktur möglich ist, Silber auszubauen. Neben einem gegenüber der Ausgangsverbindung (Ag41) leicht veränderten Beugungsbild wurde in den Pulverdiffraktogrammen der Produkte jeweils AgBr als weitere Phase beobachtet (Abbildung 10.8B).

Das Beugungsbild des Deinterkalationsproduktes weist veränderte Intensitäten auf. Auch die Reflexpositionen unterscheiden sich leicht von jenen der Ausgangsverbindung. Eine Indizierung von 26 Reflexen im Bereich $28,805^\circ \leq 4\theta \leq 136,164^\circ$ auf Grundlage des Strukturmodells von NaZr₂(PO₄)₃ [159] ergab die Gitterparameter $a = 8,5381(8) \text{ \AA}$ und $c = 21,1236(26) \text{ \AA}$ (Tabelle 13.12 im Anhang A). Im Vergleich zu den Gitterparametern des Edukts (Tabelle 10.5) ist der a -Parameter etwas größer, der c -Parameter gleichzeitig deutlich kleiner, was wiederum für einen Ausbau von Silber aus der Struktur spricht und einer resultierenden Kontraktion der Kristallstruktur entlang der kristallographischen c -Achse.

Wie bei Ag₃Cr₂(PO₄)₃ wurde für AgCrTa(PO₄)₃ in der Simulationsrechnung mit LAZY-Pulverix [45] der Silbergehalt der Verbindung durch Variation des Besetzungsfaktors so angepasst, dass die Reflexintensitäten der Simulation mit denen des beobachteten Beugungsbildes übereinstimmen. Die beste Übereinstimmung wurde für einen Silbergehalt von $s.o.f(Ag) = 0,4$ beobachtet. Die EDX-Analyse des Produktes bestätigt den niedrigeren Silbergehalt (Tabelle 10.3).

Ein Vergleich der Pulverremissionsspektren von Edukt und Produkt (Abbildung 10.9) zeigt, dass auch bei dieser Verbindung keine Oxidation des dreiwertigen Chroms stattgefunden hat. Beide Spektren weisen die typischen Banden für Cr³⁺ in oktaedrischer Sauerstoffumgebung auf und unterscheiden sich kaum voneinander.

Wie bei Ag₃Cr₂(PO₄)₃ erfolgt auch bei AgCrTa(PO₄)₃ eine Oxidation der Phosphat-Gruppen unter Abgabe von P₂O₅, wie in Gleichung 10.4 formuliert.



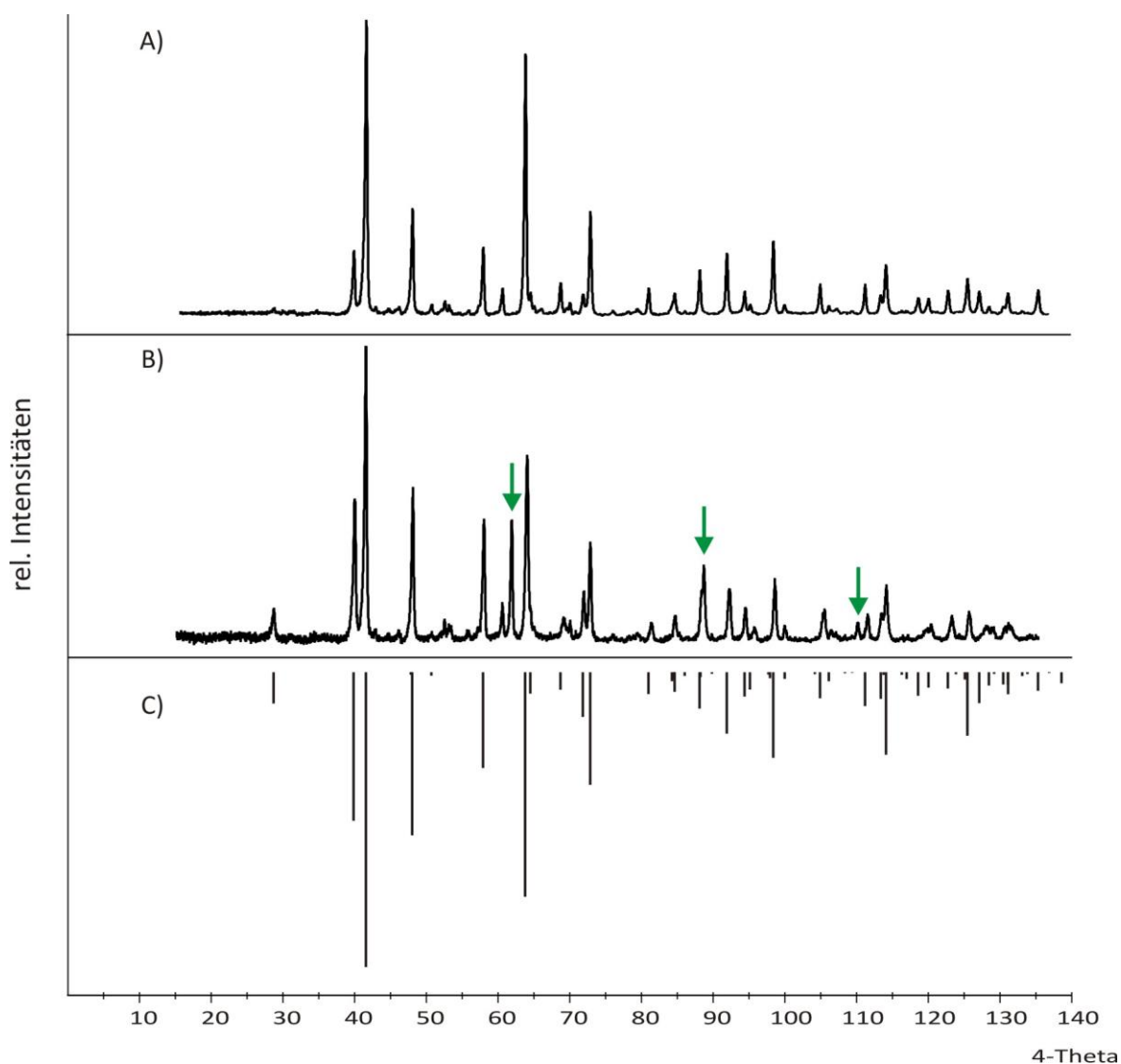


Abbildung 10.8 IP-Guinier-Aufnahmen von $\text{AgCrTa}(\text{PO}_4)_3$ (A) (vgl. Abschnitt 9.6.2 zu einem Silberdefizit im Edukt), dem Produkt aus dem Deinterkalationsexperiment mit Br_2 (Ag67) (B) und Simulation von „ $\text{Ag}_{0,4}\text{CrTa}(\text{PO}_4)_3$ “ nach Gitterparameterbestimmung mit den Lageparametern von $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [159] und einer Unterbesetzung der Silberlage: s.o.f(Ag) = 0,4 (C). Grüne Pfeile: Reflexe von AgBr.

Tabelle 10.5 Gitterparameter von $\text{AgCrTa}(\text{PO}_4)_3$ im Vergleich mit dem Deinterkalationsprodukt.

Verbindung	a (Å)	c (Å)
$\text{AgCrTa}(\text{PO}_4)_3$	8,5368(6)	22,3018(20)
„ $\text{Ag}_{0,4}\text{CrTa}(\text{PO}_4)_3$ “	8,5381(8)	21,1236(26)

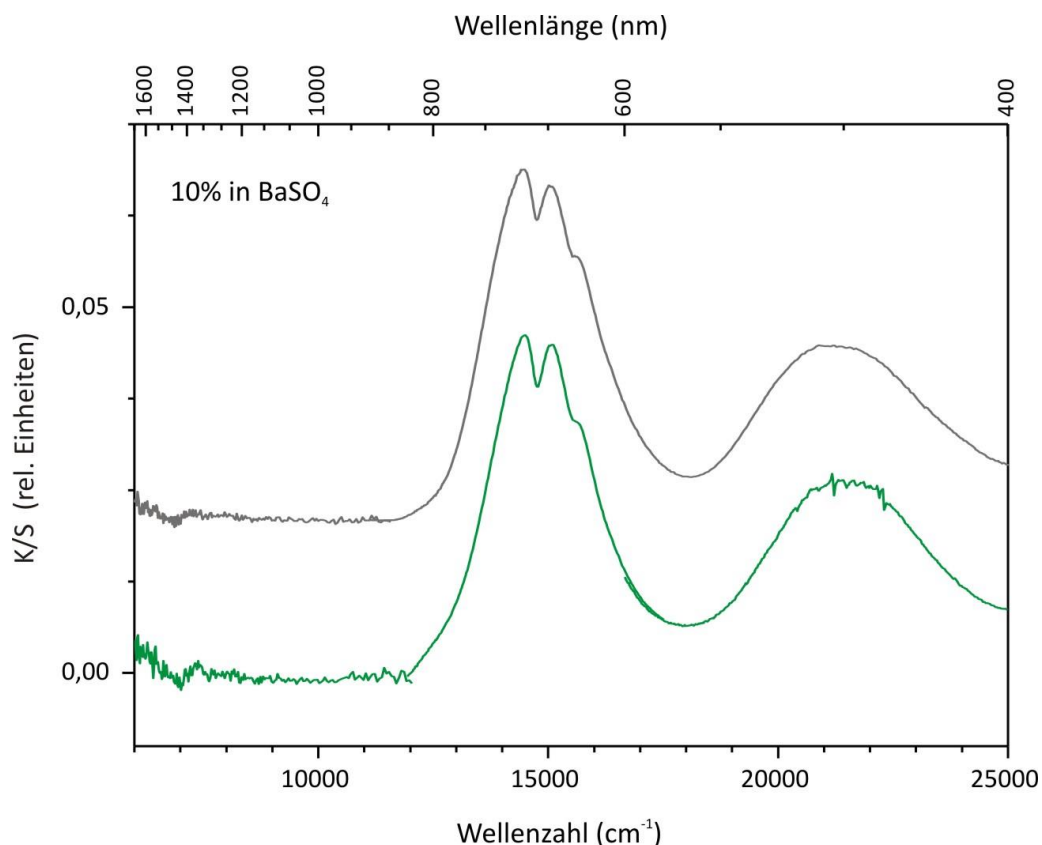
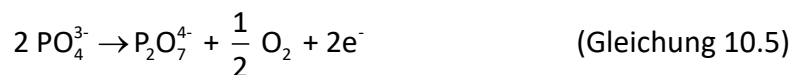


Abbildung 10.9 Pulverremissionsspektren von $\text{AgCrTa}(\text{PO}_4)_3$ (grau) und des Produkts aus dem Deinterkalationsexperiment mit Br_2 (Ag68) nach Waschen mit Natriumthiosulfat-Lösung (grün).

10.4 Zusammenfassende Betrachtungen

Die Deinterkalationsexperimente mit den Silber-chrom(III)-phosphaten AgCrP_2O_7 , $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ag}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ und $\text{AgCrTa}(\text{PO}_4)_3$ zeigen, dass ein anteiliger Ausbau von Silber aus allen Verbindungen mit Ausnahme von AgCrP_2O_7 möglich ist. Allerdings erfolgt bei der Deinterkalation keine Oxidation des dreiwertigen Chroms, was anhand der Remissionsspektren vor und nach den Deinterkalationsreaktionen nachgewiesen werden konnte. Stattdessen kommt es wahrscheinlich zu einer Oxidation von Phosphatgruppen. Diese kann entweder in den Strukturen unter Ausbildung von Pyrophosphatgruppen (Gleichung 10.5) bzw. unter Verlust von P_2O_5 (Gleichung 10.6) erfolgen.



Die Deinterkalation von Silber aus den Schichtstrukturen $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ und $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ erfolgt unter deutlichen Änderungen der Struktur, was sich aus den Pulverdiffraktogrammen der Deinterkalationsprodukte ableiten lässt. Deren Ähnlichkeit mit den Diffraktogrammen der Ausgangsverbindungen ist nur gering. Da eine Oxidation des dreiwertigen Chroms nicht beobachtet wurde, kommt es beim Ausbau von Silber mit großer Wahrscheinlichkeit zu einer oxidativen Kondensation von Phosphat- zu Pyrophosphatgruppen oder P_4O_{10} bei gleichzeitiger Oxidation von Oxidionen zu Sauerstoff. Weitere Untersuchungen sind notwendig, um diese Annahmen zu bestätigen.

Der Ausbau von Silber aus den Phosphaten des NASICON-Strukturtyps, $\text{Ag}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ und $\text{AgCrTa}(\text{PO}_4)_3$, erfolgt ohne umfassende strukturelle Änderungen, was an der Ähnlichkeit der Pulverdiffraktogramme vor und nach der Deinterkalation zu erkennen ist (Abbildung 10.7, Abbildung 10.8). Aufgrund des starren dreidimensionalen Netzwerks aus $[\text{CrO}_6]$ -Oktaedern und $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern sind nur geringe Änderungen der Struktur möglich. Der Ausbau von Silber führt wahrscheinlich dazu, dass es zu einem Verlust von P_2O_5 kommt bei gleichzeitiger Oxidation von Oxidionen. Bei beiden Verbindungen werden etwa 50 % des in der Struktur vorhandenen Silbers ausgebaut.

11 Osmiumphosphate

11.1 Einführung

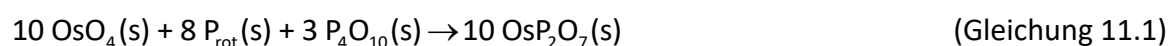
Bislang wurden wasserfreie Phosphate aller Übergangsmetalle mit Ausnahme von Osmium und Technetium dargestellt und charakterisiert [1]. Erste Hinweise auf das Osmium(IV)-phosphat OsP_2O_7 erhielt KRETSCHMER im Rahmen seiner Diplomarbeit [165]. Ihm gelang die Darstellung mikrokristalliner Pulver einer triklinen und einer kubischen Modifikation. Eine Kristallisation der beiden Modifikationen von OsP_2O_7 gelang der Autorin in der vorangegangenen Diplomarbeit [166], in der auch die vorläufige Einkristallstrukturanalyse der triklinen Modifikation sowie spektroskopische Untersuchungen erfolgt waren.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden magnetische Untersuchungen am Pyrophosphat und Auswertungen der spektroskopischen Messungen mittels AOM-Modellierung vorgenommen. Zudem gelang die Synthese eines weiteren Osmium(IV)-phosphats, $(\text{Os}_{1-x}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$, das röntgenographisch charakterisiert wurde. Es ist isotyp zum reinen Silicium-silicophosphat $\text{Si}_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ [167].

11.2 OsP_2O_7

11.2.1 Darstellung von OsP_2O_7

OsP_2O_7 tritt in zwei Modifikationen auf, einer triklinen und einer kubischen. Die Kristallisation der beiden Modifikationen erfolgte über chemischen Gasphasentransport. Dafür wurde OsP_2O_7 zunächst in mikrokristalliner Form ausgehend von OsO_4 (726,3 mg; 2,86 mmol), rotem Phosphor (70,3 mg; 2,29 mmol) und P_4O_{10} (229,9 mg; 0,86 mmol) gemäß Gleichung 11.1 in geschlossenen, evakuierten Kieselglasampullen dargestellt. Nach einer Vorreaktion am Bunsenbrenner wurden die Kieselglasampullen bei 600 °C für sieben Tage isotherm getempert. Nach Ausweis der *IP*-Guinier-Aufnahmen handelte es sich bei den mikrokristallinen Proben um die kubische Modifikation von OsP_2O_7 mit geringen Verunreinigungen an elementarem Osmium (Abbildung 11.1).



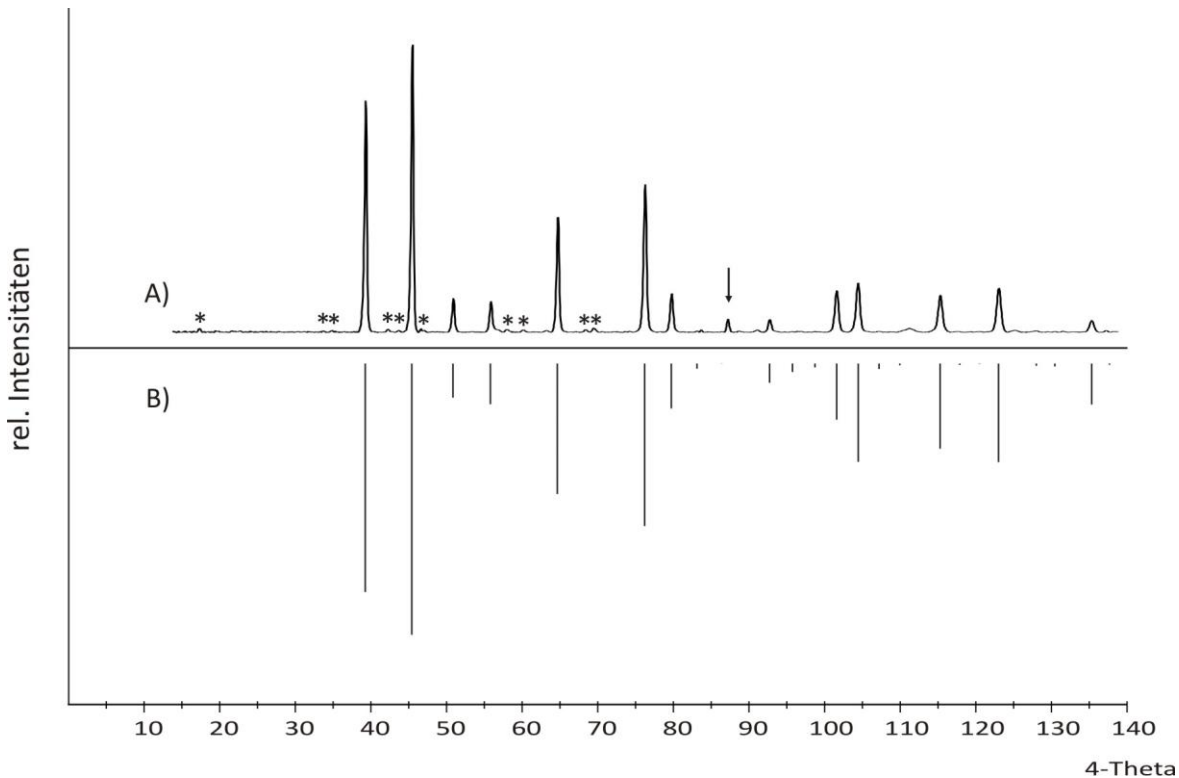


Abbildung 11.1 *IP*-Guinier-Aufnahme des getemperten Produkts aus dem Experiment zur Darstellung von pulverförmigem OsP_2O_7 (A) und Simulation von kubischem OsP_2O_7 nach Gitterparameterbestimmung unter Verwendung der Lageparameter von WP_2O_7 [178] (B). Pfeil: Reflex von elementarem Osmium [168]; *: Indizierbar mit $a' = 3a = 23,48 \text{ \AA}$.

Für die kubische Modifikation wurde eine Indizierung des Beugungsbilds auf Grundlage des Strukturmodells von WP_2O_7 [178] vorgenommen. Es wurden insgesamt 18 Reflexe im Bereich $39,22^\circ \leq 4\theta \leq 144,77^\circ$ indiziert (Tabelle 13.13 in Anhang A), was den Gitterparameter $a = 7,8276(4) \text{ \AA}$ lieferte. Dies entspricht der Subzelle des kubischen ZrP_2O_7 -Strukturtyps. Zusätzlich zur erhaltenen Subzelle wurden Reflexe der $3 \times 3 \times 3$ -Überstruktur beobachtet, die sich auch indizieren ließen. Aus der Verfeinerung der Gitterparameter ergab sich $a = 23,484(2) \text{ \AA}$.

Triklines OsP_2O_7 wurde über chemischen Gasphasentransport im Temperaturgradienten $800 \rightarrow 700 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $780 \rightarrow 680 \text{ }^\circ\text{C}$ mit Iod als Transportmittel dargestellt. Nach einer Transportdauer von sieben Tagen hatten sich auf der Senkenseite rote, stäbchenförmige Kristalle abgeschieden (Abbildung 11.2). Die Kristallisation von kubischem OsP_2O_7 erfolgte ebenfalls über chemischen Gasphasentransport mit Iod als Transportmittel. Die Abscheidung erfolgte für sieben Tage im Temperaturgefälle $800 \rightarrow 740 \text{ }^\circ\text{C}$.

Neben der Verwendung von Iod als Transportmittel gelang der chemische Gasphasentransport von OsP_2O_7 auch mit Sauerstoff als Transportmittel. Im

Temperaturgradienten $750 \rightarrow 600 \text{ °C}$ bzw. $650 \rightarrow 580 \text{ °C}$ erfolgte die Abscheidung von triklinem OsP_2O_7 auf der Senkenseite, bei Verwendung von höheren Temperaturen ($950 \rightarrow 900 \text{ °C}$) wurde die Abscheidung des Osmium-silicophosphates beobachtet.

Erstaunlich ist, dass auch ohne den Zusatz eines Transportmittels im Transportgradienten $800 \rightarrow 700 \text{ °C}$ eine Abscheidung der beiden Modifikationen des Osmium(IV)-pyrophosphats auf der Senkenseite der Kieselglasampulle beobachtet wurde. Im Quellenbodenkörper wurde dabei neben OsP_2O_7 elementares Osmium identifiziert. Die Gleichungen 11.2 und 11.3 geben die möglichen ablaufenden Reaktionen beim chemischen Gasphasentransport wieder [204, 169].

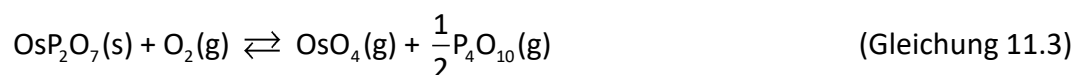
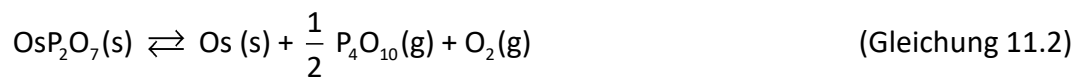


Abbildung 11.2 Kristalle der triklinen Phase von OsP_2O_7 .

11.2.2 Einkristallstrukturverfeinerung von triklinem OsP_2O_7

Die Datensammlung für die Einkristallstrukturanalyse von OsP_2O_7 erfolgte an einem κ -CCD der Firma Enraf-Nonius im Winkelbereich $4,45^\circ \leq \theta \leq 27,49^\circ$. Für die Verbindung wurde die Raumgruppe $P\bar{1}$ bestimmt. Durch die Strukturlösung mittels *Direkter Methoden* [56, 57] mit dem Programm SHELXS-97 [55] im Programmpaket WinGX [59] konnten die Startpunktlagen

für Osmium und Phosphor ermittelt werden. Nach Lokalisierung der Sauerstofflagen aus sukzessiven Δ -Fouriersynthesen wurde die Struktur mit SHELXL-97 [58] verfeinert. Die Intensitätsdaten wurden über eine semi-empirische Absorptionskorrektur anhand von Multiscans [200] korrigiert. Bedingt durch eine Verviellungung des Kristalls konnte eine zufriedenstellende Verfeinerung zunächst nicht erreicht werden. Es wurden sechs Individuen gefunden, die durch eine 180° -Drehung um die drei Achsen beschrieben werden können. Für die weitere Strukturverfeinerung wurden alle Reflexe oberhalb von 55° (in 2θ) und weitere ausgewählte Reflexe, deren Intensität zu weit von der berechneten Intensität abwich, nicht berücksichtigt. So konnten die beiden gefundenen Osmiumlagen anisotrop verfeinert und die Gütefaktoren von $R_1 = 0,08$ und $wR_2 = 0,15$ erreicht werden. Für eine vollständige und zufrieden stellende Strukturverfeinerung wird es allerdings notwendig sein, eine Kristallisation von OsP_2O_7 ohne ausgeprägte Verzwilligung zu erreichen.

Einzelheiten zu den kristallographischen Daten, den Messungen und Strukturverfeinerungen sind in Tabelle 11.1 zusammengefasst. Die Lageparameter, isotropen Auslenkungsparameter und interatomaren Abstände sind in den Tabellen 11.2 und 11.3 angegeben. Eine Liste der anisotropen Auslenkungsparameter ist in Anhang B zu finden.

Die Gitterparameterbestimmung der triklinen Modifikation von OsP_2O_7 (Abbildung 13.8) erfolgte anhand des Pulverdiffraktogramms fein verriebener Kristalle. Es wurden 39 Reflexe im Bereich $21,85^\circ \leq 4\theta \leq 123,14^\circ$ indiziert (Tabelle 13.14). Daraus ergaben sich die Gitterparameter $a = 8,0526(9) \text{ \AA}$, $b = 6,9026(9) \text{ \AA}$, $c = 4,8001(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 107,24(1)^\circ$, $\beta = 92,45(1)^\circ$ und $\gamma = 91,73(1)^\circ$, die in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten aus der Einkristallstrukturverfeinerung sind (Tabelle 11.4).

Tabelle 11.1 Kristallographische Daten, Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von triklinem OsP_2O_7 .

I. Kristallographische Daten	
Formel	OsP_2O_7
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a (Å)	4,8072(7)
b (Å)	6,8993(13)
c (Å)	8,0502(10)

Fortsetzung Tabelle 11.1

α (°)	91,819(16)
β (°)	92,291(14)
γ (°)	107,415 (15)
V (Å ³)	254,29(7)
Z	2
D_{calc} (g·cm ⁻³)	4,756
μ (mm ⁻¹)	25,678
Kristallfarbe	rubinrot
Kristallform	Stäbchen
Kristallgröße (mm ³)	0,05 × 0,014 × 0,012
Molare Masse (g/mol)	364,14
II. Datensammlung	
$F(000)$	324
Temperatur (K)	293
λ (MoK α) (Å)	0,71073
Messbereich θ (°)	4,45 ≤ θ ≤ 27,49
	-5 ≤ h ≤ 5
	-8 ≤ k ≤ 8
	-10 ≤ l ≤ 10
Absorptionskorrektur	Multiscans [200]
Gemessene Reflexe	4194
Unabhängige Reflexe	748
III. Strukturverfeinerung	
Benutzte Programme	SHELXL-97 [58], WinGX [59]
Parameter	50
Gütefaktoren R_1^{a} ; wR_2^{b}	0,077; 0,150
Goof ^c	1,155
Wichtungsschema ^d	A = 0,0000; B = 20,2886
Restelektronendichte	
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (e·Å ⁻³)	3,43 (Os ₂)
$\Delta\rho_{\text{min}}$ (e·Å ⁻³)	-4,90 (Os ₂)

a) bis d) Definitionen siehe Abschnitt 3.3.3

Tabelle 11.2 Lageparameter und isotrope Auslenkungsparameter für triklines OsP₂O₇.

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq} (Å ²) ^{a)}
Os1	1a	0	0	0	0,0052(5)
Os2	1h	0,5	0,5	0,5	0,0057(5)
P1	2i	0,6205(12)	0,2533(11)	0,1891(7)	0,0071(13)
P2	2i	1,0351(12)	0,6463(11)	0,2664(8)	0,0073(13)
O1	2i	0,801(3)	0,108(3)	0,172(2)	0,013(4)
O2	2i	0,880(3)	0,672(3)	0,422(2)	0,008(3)
O3	2i	0,371(3)	0,216(3)	0,055(2)	0,009(4)
O4	2i	0,529(3)	0,259(3)	0,362(2)	0,010(3)
O5	2i	0,820(3)	0,473(3)	0,144(2)	0,010(3)
O6	2i	1,307(3)	0,585(3)	0,304(2)	0,009(3)
O7	2i	1,128(3)	0,835(3)	0,1639(19)	0,004(3)

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

Tabelle 11.3 Interatomare Abstände (Å) in OsP₂O₇.

[Os1O₆]		[Os2O₆]	
Os1-O7 (2x)	1,9642(3)	Os2-O6 (2x)	1,9863(3)
Os1-O1 (2x)	1,9650(3)	Os2-O2 (2x)	1,9951(4)
Os1-O3 (2x)	1,9746(4)	Os2-O4 (2x)	2,0161(4)
[P1O₄]		[P2O₄]	
P1-O4	1,4755(2)	P2-O2	1,5142(2)
P1-O1	1,5168(2)	P2-O6	1,5163(2)
P1-O3	1,5382(3)	P2-O7	1,5272(3)
P1-O5	1,5913(3)	P2-O5	1,6046(4)

Winkel ∠(P1,O5,P2) = 128,28(1)°

11.2.3 Polymorphie bei OsP₂O₇

Die trikline Modifikation von OsP₂O₇ kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und ist isotyp zu GeP₂O₇ [170]. Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten mit jeweils zwei

kristallographisch unabhängigen Lagen für Osmium und Phosphor. Osmium wird oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert, die $[\text{OsO}_6]$ -Oktaeder weisen Abstände von $1,96 \text{ \AA} \leq d(\text{Os-O}) \leq 2,02 \text{ \AA}$ auf. Diese Abstände sind in sehr guter Übereinstimmung mit den Abständen $d(\text{Os-O})$ in OsO_2 , die zwischen $1,96(1) \text{ \AA} \leq d(\text{Os-O}) \leq 2,006(8) \text{ \AA}$ liegen [204]. In OsP_2O_7 wird eines der beiden Osmiumatome von terminalen Sauerstoffatomen aus sechs verschiedenen $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Gruppen umgeben, das zweite Osmiumatom wird chelatartig von zwei $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Gruppen und je einem endständigen Sauerstoff zweier weiterer Pyrophosphat-Gruppen koordiniert (Abbildung 11.3). Dadurch entsteht ein dreidimensionales Netzwerk. Der kleine Brückenwinkel $\angle(\text{P1-O5-P2}) = 128,3^\circ$ wird durch die chelatartige Koordination der $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Gruppe an das $[\text{OsO}_6]$ -Oktaeder bedingt.

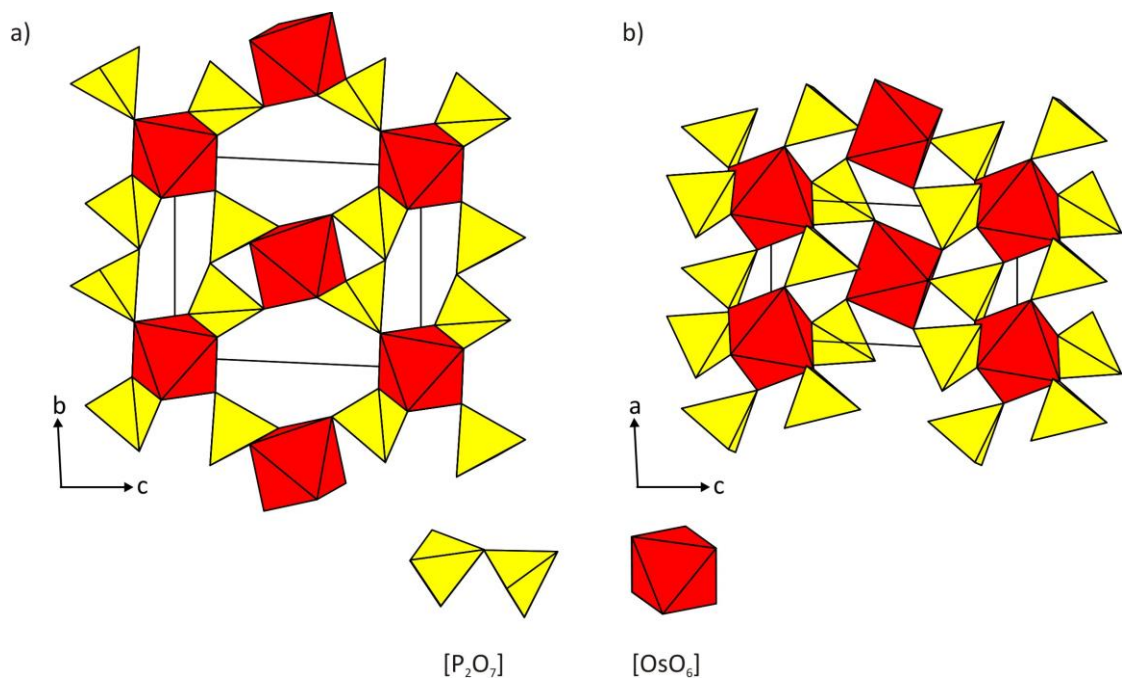


Abbildung 11.3 Kristallstruktur von triklinem OsP_2O_7 mit Projektionen entlang der kristallographischen a -Achse (a) und b -Achse (b).

Die kubische Modifikation von OsP_2O_7 kristallisiert in der Raumgruppe $Pa\bar{3}$ in einer 27-fachen Überstruktur und gehört zur Familie der kubischen Metall(IV)-pyrophosphate mit der allgemeinen Summenformel $M^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$ ($M = \text{Si}$ [171], Ti [172], Zr [173], Nb [174], Mo [175], Sn [176], Ce [177], W [178], Re [202], Th [179], U [180]). Die Struktur besteht ebenso wie die der triklinen Modifikation aus $[\text{OsO}_6]$ -Oktaedern und $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Einheiten, die über Eckenverknüpfung eine dreidimensionale Netzwerkstruktur ausbilden (Abbildung 11.4). Im Unterschied zur triklinen Modifikation sind in der kubischen Struktur die $[\text{OsO}_6]$ -Oktaeder von terminalen Sauerstoffatomen aus sechs verschiedenen Pyrophosphateinheiten umgeben. Durch eine Verkipfung der $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder innerhalb der Pyrophosphatgruppen und daraus resultierenden Winkeln $\angle(\text{P-O-P}) \neq 180^\circ$ kommt es zu einer $3 \times 3 \times 3$ -Überstruktur und der Ausbildung einer Superzelle mit $a \sim 24 \text{ \AA}$ und $Z = 108$.

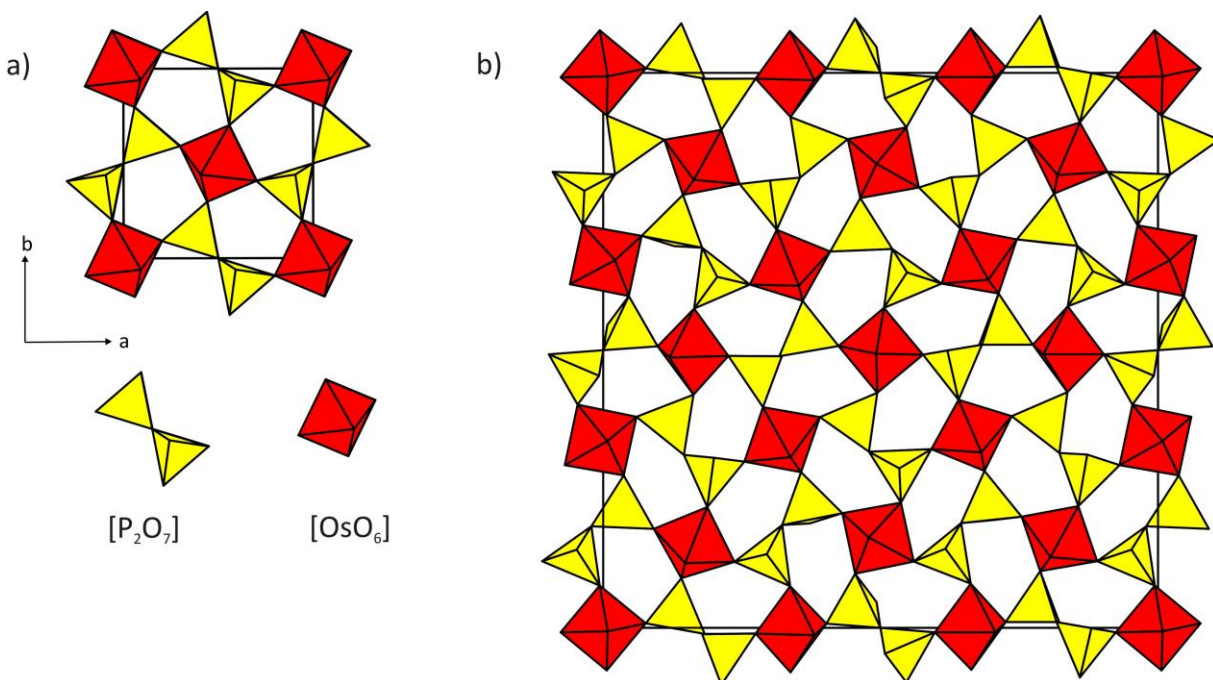


Abbildung 11.4 Kristallstruktur von kubischem OsP_2O_7 (Lageparameter von SiP_2O_7 [171]) mit Projektionen entlang der kristallographischen c -Achse der Subzelle mit $Z = 4$ (a) und der Überstruktur mit $Z = 108$ (b). Der Übersichtlichkeit wegen ist nur die erste Lage mit $c \approx 0$ gezeigt.

11.2.4 Spektroskopische Untersuchungen

Os^{4+} -Ionen besitzen die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]5d^4$. Die Tendenz zur Bildung von low-spin Komplexen wächst innerhalb einer Nebengruppe mit steigender Ordnungszahl, weil in gleicher Richtung die Kernladung und die d-Orbitalausdehnung der Elemente zunimmt [90]. Durch die hohe Überlappung der 5d-Orbitale mit den Ligandenorbitalen kommt es zu einer großen Ligandenfeldaufspaltung und der Ausbildung von low-spin Komplexen. Der elektronische Grundzustand des freien gasförmigen Ions besitzt die Symmetrie ${}^3\text{H}$. Durch ein Oktaederfeld wird der ${}^3\text{H}$ -Term in vier Folgeterme aufgespalten, und zwar in drei mit dreifacher und einen mit zweifacher Bahnentartung. Der Kristallfeldgrundterm ist der Term ${}^3\text{T}_{1g}$ mit der Elektronenkonfiguration t_{2g}^4 . Die drei Folgeterme sind ${}^3\text{E}_g$ mit $t_{2g}^3e_g^1$, ${}^3\text{T}_{1g}(2)$ mit $t_{2g}^3e_g^1$ und ${}^3\text{T}_{2g}$ mit $t_{2g}^3e_g^1$. Nur der Übergang nach ${}^3\text{E}_g$ liegt im hier detektierbaren Bereich, da durch die große Ligandenfeldaufspaltung die Übergänge von $t_{2g} \rightarrow e_g$ in der Regel weit außerhalb des sichtbaren Bereichs auftreten, wo sie zudem oft von CT-Übergängen überdeckt werden [191].

Bei Ionen mit T-Grundtermen muss zusätzlich die Spin-Bahn-Kopplung beachtet werden. Besonders bei 5d-Elementen spielt die Spin-Bahn-Kopplung eine große Rolle, sie ist wesentlich stärker ausgeprägt als bei den 3d- und 4d-Elementen. Die Entartung des Grundzustands wird dabei aufgehoben; es erfolgt eine weitere Aufspaltung in Folgeterme, die in der Bethe-Notation mit Γ_i gekennzeichnet werden. Dabei stellen die Γ_i die irreduziblen Darstellungen der Oktaedergruppe dar [181]. Der ${}^3\text{T}_{1g}$ -Grundzustand von Os^{4+} ist neunfach entartet und spaltet in die Folgeterme Γ_1 , Γ_4 , Γ_5 und Γ_3 auf wie in Abbildung 11.5 dargestellt ist [191].

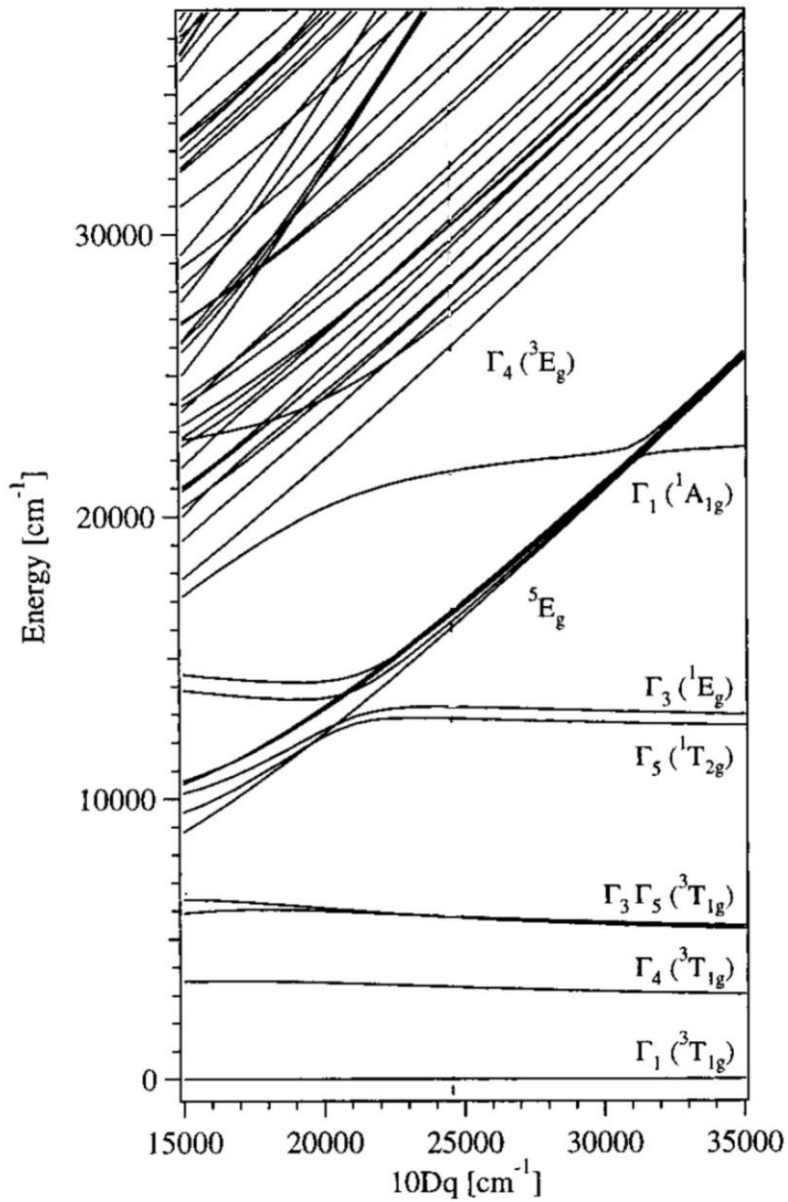


Abbildung 11.5 Berechnetes Tanabe-Sugano-Diagramm für die low-spin d^4 -Konfiguration im oktaedrischen Ligandenfeld mit $B = 500 \text{ cm}^{-1}$, $C = 2380 \text{ cm}^{-1}$ und $\zeta = 3000 \text{ cm}^{-1}$ [aus 191].

Um fundierte Kenntnisse über die Zusammenhänge zwischen der geometrischen Struktur des Koordinationspolyeders und den elektronischen Übergängen zu erhalten, wurden Berechnungen im Rahmen des **Angular Overlap Models** (AOM) [182, 183, 184] durchgeführt, das neben der Charakterisierung des spektroskopischen Verhaltens einer Verbindung auch die des magnetischen Verhaltens ermöglicht.

Ein Vorteil dieses Modells ist, dass es die tatsächliche geometrische Struktur des Chromophors, welche aus der Kristallstrukturanalyse abgeleitet wurde, berücksichtigt. Anstatt globale Parameter wie $10Dq$ zu benutzen, werden für die Anpassung zwischen berechneten und beobachteten Absorptionsbanden für jeden Liganden eine σ - und zwei π -Wechselwirkungen mit jedem der fünf d-Orbitale des Zentralatoms verwendet, so dass es für einen oktaedrischen Komplex insgesamt 18 Bindungsparameter gibt. Gemäß ihrer Symmetrie werden die Wechselwirkungen mit den Parametern e_{σ} , $e_{\pi,x}$ und $e_{\pi,y}$ beschrieben. Zusätzlich werden zur weiteren Parametrisierung die Racah-Parameter B und C und die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ζ verwendet. Für jedes Bindungspaar Os-O_i ($1 \leq i \leq 6$) des Chromophors $[\text{OsO}_6]$ wurden eine σ -Wechselwirkung entlang des Vektors $\vec{V}(\text{Os-O}_i)$ und zwei dazu senkrecht verlaufende π -Wechselwirkungen berücksichtigt. Um die Zahl der unabhängigen Parameter zu reduzieren, wurden einige Einschränkungen zwischen den Bindungsparametern eingeführt. Aufgrund von Experimenten [185] sowie theoretischen Betrachtungen [186, 187], die zeigen, dass eine Abhängigkeit der Ligandenfeldaufspaltung vom Abstand zwischen Metall und Ligand besteht ($\Delta \sim d(\text{M-L})^{-n}$ mit $5 \leq n \leq 7$), wurde in den Berechnungen der Zusammenhang $e_{\sigma}(\text{Os-O}) \sim d(\text{Os-O})^{-5,00}$ verwendet. Da in beiden Modifikationen von OsP_2O_7 nur zweifach koordinierende Sauerstoffatome auftreten, wurden isotrope π -Wechselwirkungen mit $e_{\pi,x} = e_{\pi,y} = 0,25e_{\sigma}$ angenommen. Im einfachsten Fall lassen sich damit die 18 Bindungsparameter mit einem einzigen unabhängigen Parameter $e_{\sigma,\text{max}}(\text{Os-O})$ beschreiben, der aus dem kürzesten Abstand $d(\text{Os-O})_{\text{min}}$ folgt.

Die **AOM-Rechnungen** für OsP_2O_7 wurden mit dem Programm CAMMAG [188, 189] in einer von RILEY modifizierten Version [190] durchgeführt. Bei den Berechnungen wurden die Energien der Übergänge an die beobachteten Banden durch Veränderung der Parameter $e_{\sigma,\text{max}}$, B , C und ζ angepasst, gleichzeitig wurde eine Anpassung an das magnetische Verhalten vorgenommen. Die Definition der Startwerte erfolgte in Analogie zu Berechnungen von GÜDEL für Übergänge in $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{Os}^{4+}$ [191]. Um in den Berechnungen eine bessere Anpassung zu erreichen, wurden sowohl für die trikline als auch für die kubische

Modifikation anisotrope π -Wechselwirkungen mit den Sauerstoffliganden mit $e_{\pi,x} = 0,8e_{\pi,y}$ eingeführt. Für den Chromophor $[\text{OsO}_6]$ im triklinen OsP_2O_7 wurden die AOM-Parameter $e_{\sigma,\text{max}} = 13000 \text{ cm}^{-1}$, $B = 600 \text{ cm}^{-1}$, $C = 2500 \text{ cm}^{-1}$, $\zeta = 3250 \text{ cm}^{-1}$ und $k = 0,75$ verwendet, da diese Werte sowohl eine gute Anpassung an das beobachtete Absorptionsspektrum wie auch an das magnetische Verhalten lieferten (Abbildung 11.6 und Abbildung 11.9). Für kubisches OsP_2O_7 wurden die Werte $e_{\sigma,\text{max}} = 13000 \text{ cm}^{-1}$, $B = 620 \text{ cm}^{-1}$, $C = 2380 \text{ cm}^{-1}$, $\zeta = 3200 \text{ cm}^{-1}$ und $k = 0,75$ eingesetzt.

Die **Einkristall-UV/vis/NIR-Spektren** von triklinem und kubischem OsP_2O_7 (Abbildung 11.6 und 11.8a) wurden am Mikroekristall-UV/vis/NIR-Spektralphotometer Cary 17 [69, 70] bei Raumtemperatur aufgenommen. Zusätzlich wurde von kubischem OsP_2O_7 ein Pulverremissionsspektrum gemessen (Abbildung 11.7b).

Aufgrund der nahezu gleichen geometrischen Struktur der Chromophore $[\text{OsO}_6]$ in den beiden Modifikationen von OsP_2O_7 ist es nicht verwunderlich, dass die Einkristall-UV/vis-Spektren der beiden Verbindungen sehr ähnlich sind.

In beiden Spektren ist eine Gruppe von vergleichsweise schmalen Absorptionsbanden zwischen 5000 und 8000 cm^{-1} zu erkennen, die aufgrund von ausgeprägten Spin-Bahn-Kopplungen auf Übergänge innerhalb des Grundzustandes ${}^3T_{1g}$ von Γ_1 nach Γ_5 und Γ_3 zurückzuführen sind. Der Übergang nach Γ_4 liegt außerhalb des gemessenen Spektrums bei Wellenzahlen unterhalb von 5000 cm^{-1} . Zwischen 11000 und 14000 cm^{-1} liegt eine Gruppe sehr schwacher Banden, die den spinverbotenen Übergängen nach Γ_5 (${}^1T_{1g}$) und Γ_3 (1E_g) zugeordnet werden können. Ein Vergleich mit dem Spektrum von $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{Os}^{4+}$ [191] und weiteren Komplexen des Osmiums [192, 193, 194] zeigt, dass die gemachten Beobachtungen in gutem Einklang mit der Literatur sind.

In der Pulverremissionsmessung von kubischem OsP_2O_7 werden zwischen 5000 und 15000 cm^{-1} die gleichen Banden wie in der Einkristall-UV/vis/NIR-Messung gefunden. Die spinverbotenen Übergänge nach Γ_5 (${}^1T_{1g}$) und Γ_3 (1E_g) sind hier deutlich schärfer als im Einkristallspektrum. Weiterhin ist eine sehr breite Bande zwischen 17000 und 28000 cm^{-1} zu erkennen, der zwei scharfe Banden bei ca. 30500 und 32000 cm^{-1} und eine schwache, breite Bande bei 36000 bis 40000 cm^{-1} folgen. Aus den AOM-Rechnungen geht hervor, dass die breite Bande unter anderem auf den spinverbotenen Übergang Γ_1 (${}^3T_{1g}$) \rightarrow 5E_g zurückzuführen ist. Ein Vergleich mit dem Spektrum von K_2OsF_6 [194] zeigt, dass auch dort eine Bande im Bereich von 18500 cm^{-1} vorhanden ist, die dem Übergang Γ_1 (${}^3T_{1g}$) \rightarrow 5E_g

zugeordnet wird. Zusätzlich liegen unter dieser Bande zwei weitere Übergänge, ein spinverbotener von $\Gamma_1 ({}^3T_{1g}) \rightarrow \Gamma_1 ({}^1A_{1g})$ bei ca. 23500 cm^{-1} und der erste spinerlaubte Übergang $\Gamma_1 ({}^3T_{1g}) \rightarrow \Gamma_4 ({}^3E_g)$ bei ca. 27800 cm^{-1} . Auch diese Werte stimmen gut mit den Übergängen in K_2OsF_6 [194] überein. Bei Wellenzahlen oberhalb von 29000 cm^{-1} befinden sich eine ganze Reihe spinerlaubter Übergänge $t_{1g}^4 \rightarrow t_{2g}^3e_g$, die nicht eindeutig zugeordnet werden können. Unter anderem handelt es sich hierbei um die Übergänge nach ${}^3T_{1g}$, 3E_g , ${}^3T_{2g}$, ${}^3A_{1g}$ und ${}^3A_{2g}$, die von spinverbotenen Übergängen in Singulett-Zustände wie ${}^1A_{2g}$, ${}^1T_{2g}$ und 1E_g [194] gefolgt werden.

Das effektive magnetische Moment für triklines OsP_2O_7 bei Raumtemperatur beträgt 1,10 μ_B . Der Wert stimmt gut mit dem in den AOM-Rechnungen berechneten überein ($\mu_{\text{cal}} = 1,16 \mu_B$). Eine Zuordnung der Übergänge ist in Tabelle 11.4 wiedergegeben.

Tabelle 11.4 Beobachtete und berechnete d-d-Elektronenübergänge in triklinem und kubischem OsP_2O_7 .

$\tilde{\nu}_{\text{beob}} (\text{cm}^{-1})$	$\tilde{\nu}_{\text{calc}} (\text{cm}^{-1})$	Übergänge
OsP_2O_7 triklin		
5966	6061 – 6139	
6556	6727 – 6867	$\Gamma_1 ({}^3T_{1g}) \rightarrow \Gamma_5 ({}^3T_{1g})$
7323	7015	$\Gamma_1 ({}^3T_{1g}) \rightarrow \Gamma_3 ({}^3T_{1g})$
11000-14300	13265 – 15713	$\Gamma_1 ({}^3T_{1g}) \rightarrow \Gamma_5 ({}^1T_{1g})$ $\Gamma_1 ({}^3T_{1g}) \rightarrow \Gamma_3 ({}^1E_g)$
≥ 16000	18227 – 18917	$\Gamma_1 ({}^3T_{1g}) \rightarrow {}^5E_g$
OsP_2O_7 kubisch		
6007	5975 – 6043	
6657	6685 – 6718	$\Gamma_1 ({}^3T_{1g}) \rightarrow \Gamma_5 ({}^3T_{1g})$
7118	6907	$\Gamma_1 ({}^3T_{1g}) \rightarrow \Gamma_3 ({}^3T_{1g})$
11000 - 14000	13029 – 15511	$\Gamma_1 ({}^3T_{1g}) \rightarrow \Gamma_5 ({}^1T_{1g})$ $\Gamma_1 ({}^3T_{1g}) \rightarrow \Gamma_3 ({}^1E_g)$
17000 - 27000	18650 – 19207	$\Gamma_1 ({}^3T_{1g}) \rightarrow {}^5E_g$
	23588	$\Gamma_1 ({}^3T_{1g}) \rightarrow \Gamma_1 ({}^1A_{1g})$
	27831	$\Gamma_1 ({}^3T_{1g}) \rightarrow \Gamma_4 ({}^3E_g)$
28900	28812	$\Gamma_1 ({}^3T_{1g}) \rightarrow \Gamma_1 ({}^3T_{1g})$
30000 – 34000	29026 – 36682	Spinerlaubte Übergänge $t_{2g}^4 \rightarrow t_{2g}^3e_g$
36000 – 40000	37653 – 40842	Übergänge in Singulett-Zustände

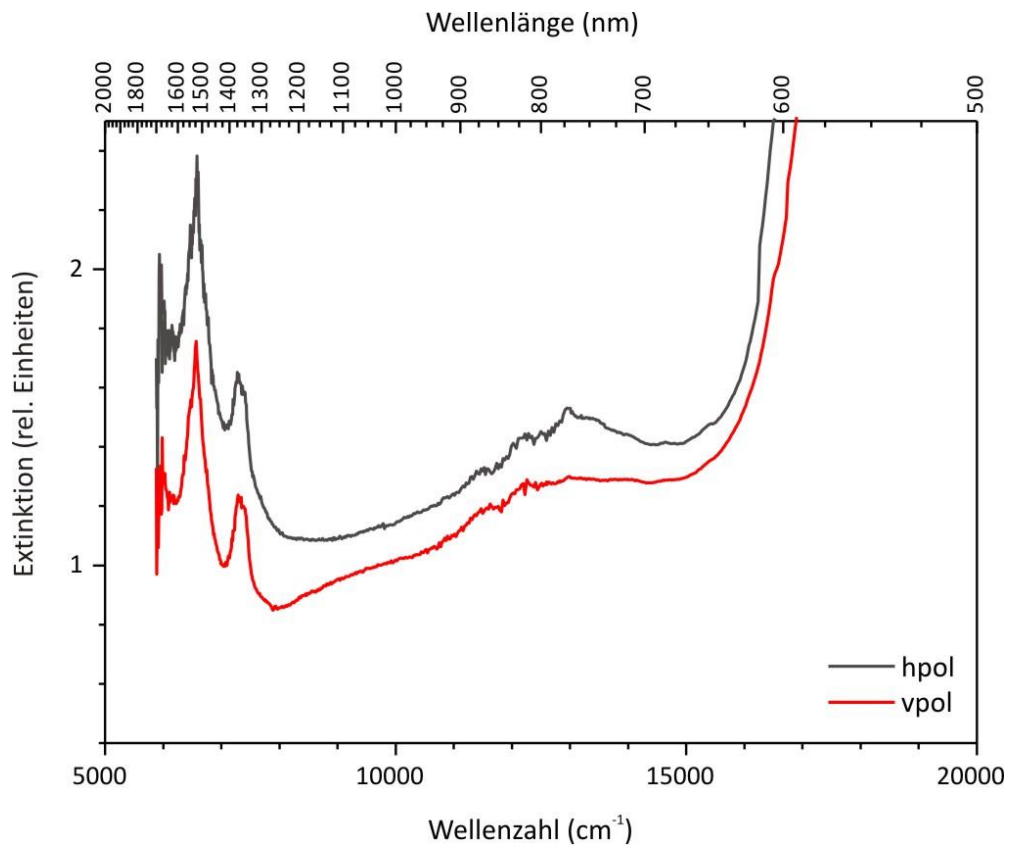


Abbildung 11.6 Einkristall-UV/vis/NIR-Spektrum von triklinem OsP_2O_7 .

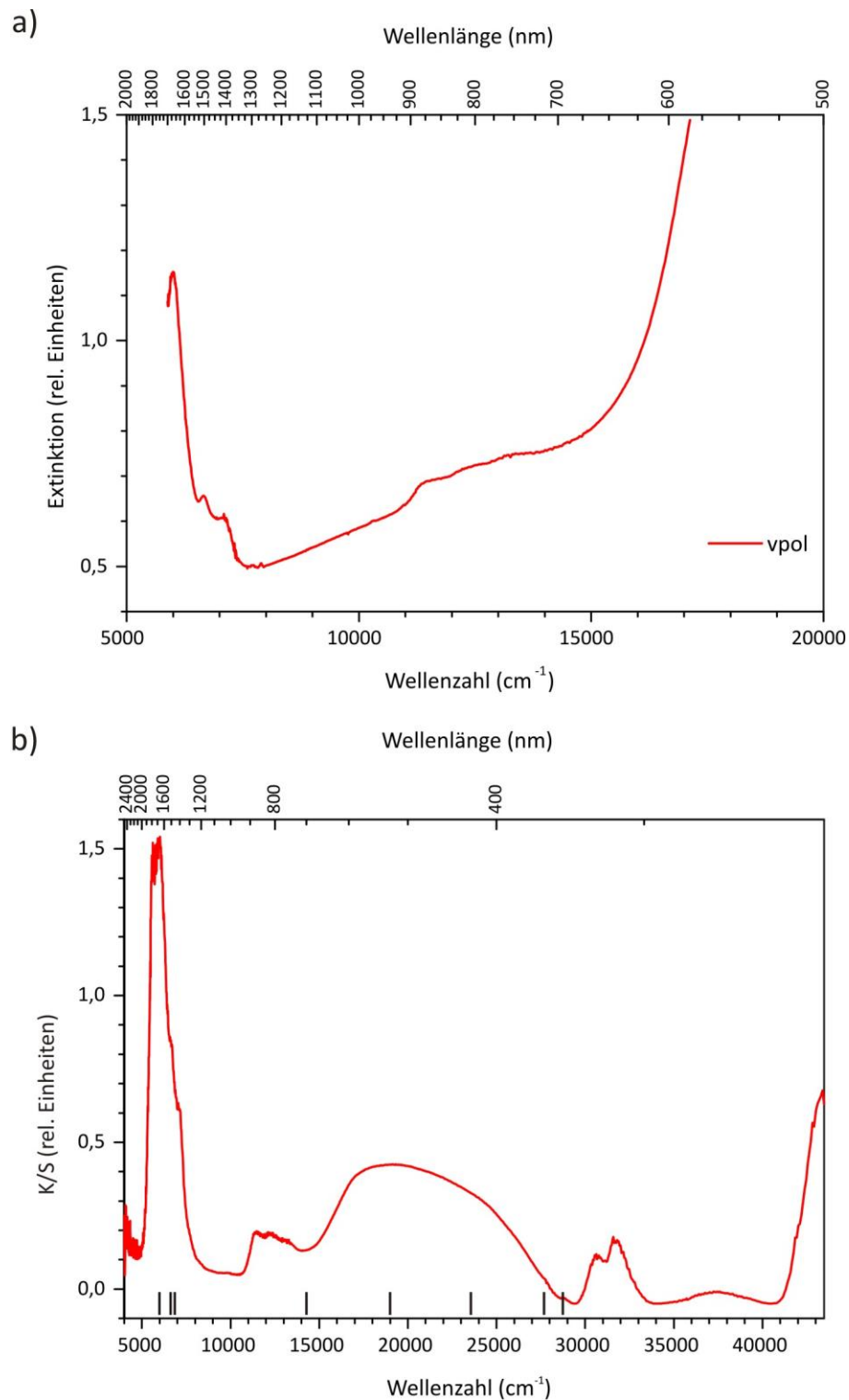


Abbildung 11.7 UV/vis-Transmissionsspektrum von Kristallaggregaten (a) und Pulverremissionsspektrum (b) von kubischem OsP_2O_7 . Die Markierungen geben die Energien der berechneten Übergänge an.

11.2.5 Magnetische Messungen

Die magnetischen Messungen wurden am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart mit einem SQUID-Magnetometer (MPMS, Quantum Design) an ausgesuchten

Kristallen von triklinem OsP_2O_7 durchgeführt. Die Messungen erfolgten im Temperaturbereich zwischen 2 und 300 K.

OsP_2O_7 ist paramagnetisch und besitzt bei Raumtemperatur ein magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} \approx 1,10 \mu_{\text{B}}$ (Abbildung 11.9). Die Verbindung gehorcht nicht dem Curie-Weiss-Gesetz, sondern weist oberhalb von 25 K einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus auf (Abbildung 11.8), der charakteristisch für d^4 -Systeme der 4d- und 5d-Elemente in oktaedrischer Umgebung ist [195, 196]. Dieses Verhalten wurde bereits für oktaedrische Osmium(IV)-Komplexe $[\text{OsX}_6]^{2-}$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{PPr}^n_3, \text{PBu}^i_2\text{Ph}$) in der Literatur beschrieben [196, 197, 198]. Temperaturunabhängiger Paramagnetismus tritt auf, wenn die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ζ deutlich größer als kT ist. Dann ist - bedingt durch eine große Multiplettaufspaltung bei gegebener Temperatur - nur der niedrigste nicht-entartete Zustand besetzt und die Suszeptibilität wird maßgeblich durch die Energiedifferenz zwischen diesem und nahen angeregten Zuständen bestimmt [197]. Der beobachtete Wert $\chi_{\text{mol}} \approx 5,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ist etwas niedriger als der, der für oktaedrische Osmium(IV)-Komplexe in der Literatur beschrieben wurde [199, 197].

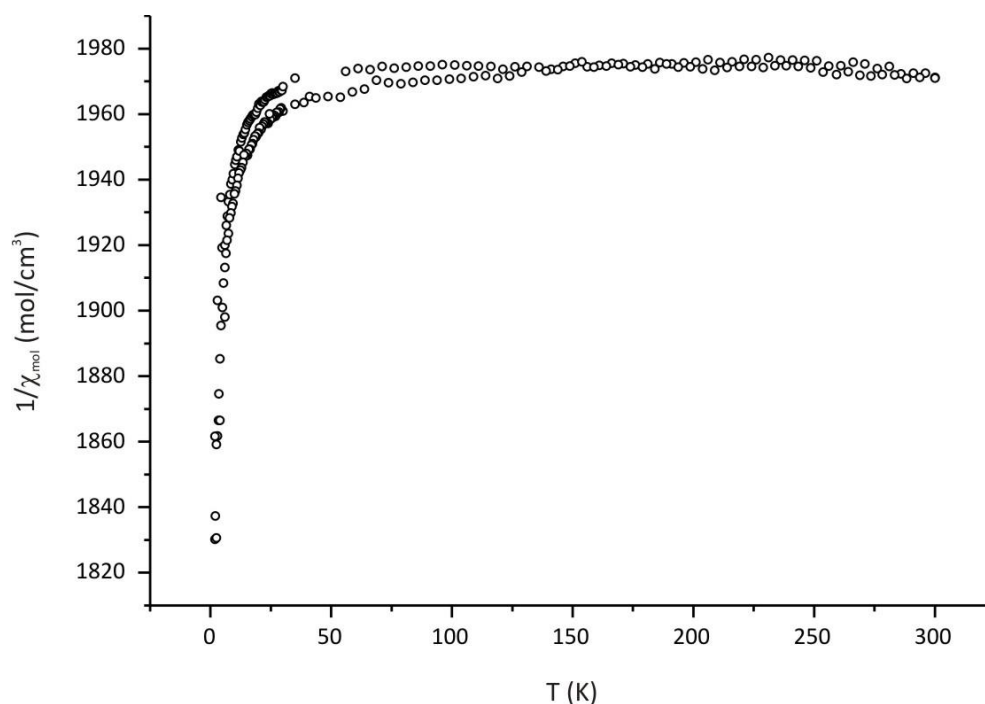


Abbildung 11.8 Magnetische Messung an triklinem OsP_2O_7 .

Das bei Raumtemperatur beobachtete effektive magnetische Moment $\mu_{\text{eff}} \approx 1,10 \mu_{\text{B}}$ ist deutlich kleiner als der über Gleichung 11.4 und 11.5 für ein d^4 -low-spin-System berechnete Wert $\mu = 3,58 \mu_{\text{B}}$.

$$\mu = g \mu_{\text{B}} \sqrt{J(J+1)} \quad (\text{Gleichung 11.4})$$

$$g = 1 + \frac{S(S+1) - L(L+1) + J(J+1)}{2J(J+1)} \quad (\text{Gleichung 11.5})$$

$$= 1 + \frac{1(1+1) - 5(5+1) + 4(4+1)}{2 \cdot 4(4+1)} = 0,8$$

Aufgrund des Triplett-Grundzustandes von Os^{4+} ist das magnetische Moment μ_{eff} abhängig von der Temperatur (Abbildung 11.9).

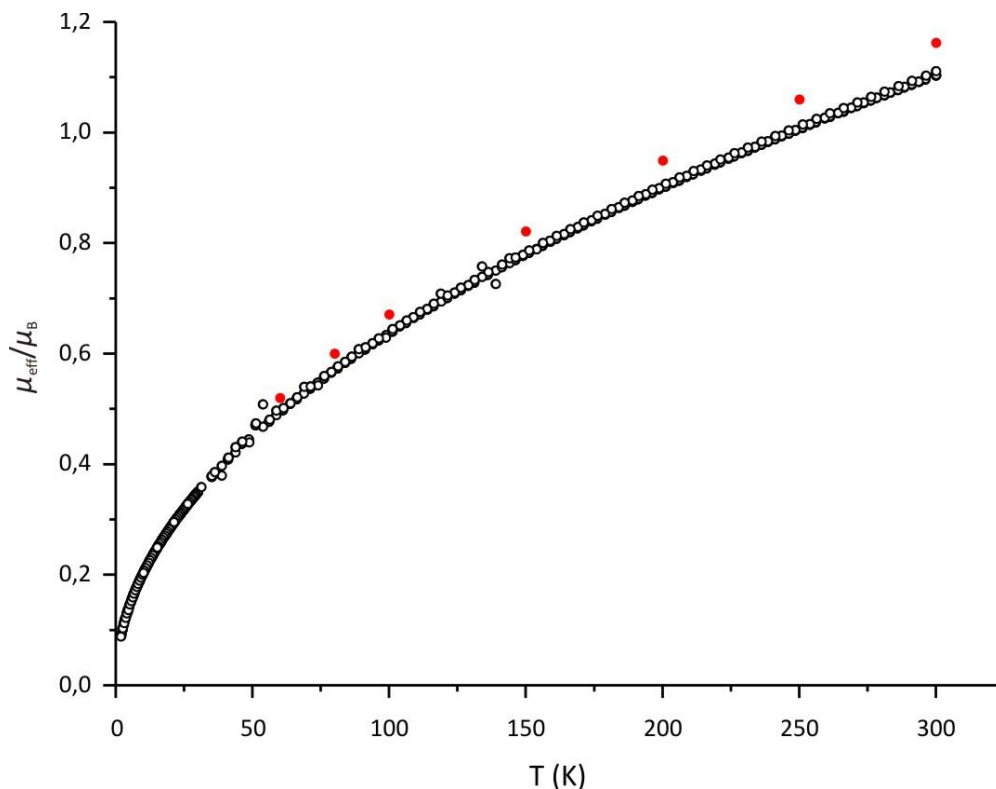
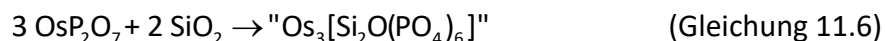


Abbildung 11.9 Temperaturabhängigkeit von μ_{eff} in OsP_2O_7 . Die roten Punkte geben die berechneten Werte aus den AOM-Rechnungen wieder (vgl. Abschnitt 11.3.2).

11.3 $(\text{Os}^{\text{IV}}_{1-x}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ ($x \sim 0,84$)

11.3.1 Darstellung von $(\text{Os}_{1-x}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$

Die Synthese des Silicophosphats erfolgte durch isothermes Tempern eines Presslings aus fein zerriebenem OsP_2O_7 (162,6 mg; 0,44 mmol) und SiO_2 (18,1 mg; 0,30 mmol) bei 950 °C für sieben Tage in einer evakuierten Kieselglasampulle mit 13,9 mg Iod als Mineralisator gemäß Gleichung 11.6. Neben nicht umgesetztem OsP_2O_7 und elementarem Osmium wurden orange Kristalle von $(\text{Os}_{1-x}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ auf der Oberfläche des Presslings erhalten (Abbildung 11.10). Eine quantitative Umsetzung zu „ $\text{Os}_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ “ wurde nicht beobachtet, es erfolgte lediglich ein anteiliger Einbau von Osmium in die Struktur. Der Gehalt an Osmium in die Struktur wurde mittels EDX-Analyse bestimmt (Tabelle 11.5, Kristall 1 und 2).



Alternativ gelang die Kristallisation der Verbindung auch über chemischen Gasphasentransport. Im Transportexperiment wurde OsP_2O_7 (100 mg; 0,27 mmol) als Ausgangsbodenkörper eingesetzt und HCl aus der in situ Reaktion von PtCl_2 und NH_4Cl (Gleichung 11.7) als Transportmittel. Die evakuierte Kieselglasampulle wurde für sieben Tage in einen Transportgradienten 1000 → 900 °C eingebracht. Durch die Verwendung von HCl als Transportmittel konnte eine Mobilisierung des SiO_2 aus der Kieselglaswand erreicht werden,

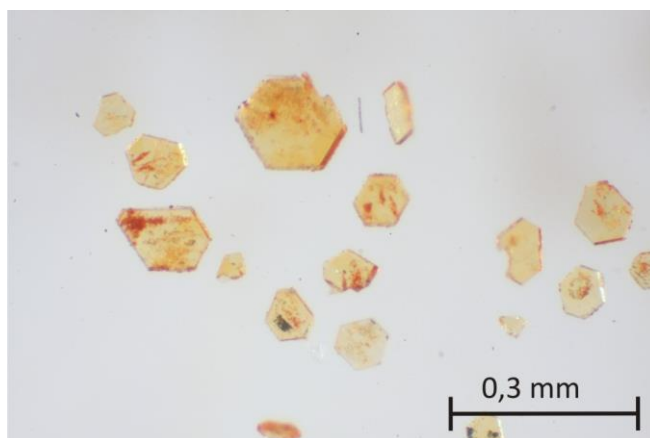


Abbildung 11.10 Kristalle von $(\text{Os}_x\text{Si}_{1-x})_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ mit $x \approx 0,84$.

ein Zusatz von SiO₂ im Ausgangsbodenkörper war nicht notwendig. Die Zusammensetzung der Kristalle wurde mittels EDX-Analyse bestätigt (Tabelle 11.5, Kristall 3).

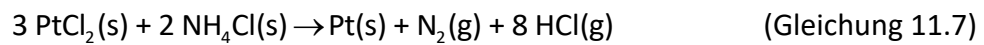


Tabelle 11.5 Ergebnis der EDX-Analyse dreier Kristalle von (Os_{1-x}Si_x)₃[Si₂O(PO₄)₆].

	x(Os) (%)	x(P) (%)	x(Si) (%)
Si ₃ [Si ₂ O(PO ₄) ₆]	-	54,55	45,45
Kristall 1	8,63	55,43	35,93
Kristall 2	9,44	55,45	35,11
Kristall 3	4,57	57,01	38,42
„Os ₃ [Si ₂ O(PO ₄) ₆]“	27,27	54,55	18,18

11.3.2 Einkristallstrukturverfeinerung

Die Datensammlung für die Einkristallstrukturanalyse von (Os_xSi_{1-x})₃[Si₂O(PO₄)₆] erfolgte an einem IPDS 2T-Diffraktometer der Firma Stoe im Winkelbereich $2,5^\circ \leq \theta \leq 35,27^\circ$. Die Bestimmung der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ erfolgte anhand der systematischen Auslöschungen und der Intensitätsverteilung. Die Intensitätsdaten wurden über eine semiempirische Absorptionskorrektur anhand von Multiscans [200] korrigiert. Durch die Strukturlösung mittels *Direkter Methoden* [56, 57] mit dem Programm SHELXS-97 [55] im Programmpaket WinGX [59] konnten die Startpunktlagen für Osmium und Phosphor ermittelt werden. In der anschließenden Verfeinerung mit dem Programm SHELXL-97 [58] wurden die Silicium- und Sauerstofflagen aus sukzessiven Differenz-Fouriersynthesen ermittelt. In diesem Stadium der Verfeinerung lag die Vermutung nahe, dass die beiden kristallographisch unabhängigen Osmiumlagen mit Silicium mischbesetzt vorliegen. Die beiden Atome der jeweiligen mischbesetzten Lage wurden mit Hilfe des SHELX-Befehls EXYZ auf die gleiche Position gesetzt und ihre isotropen Auslenkungsparameter über den Befehl EADP aneinander gekoppelt. Die Verfeinerung lieferte die Besetzungsfaktoren s.o.f.(Os1) = 0,193(3), s.o.f.(Si1) = 0,807(3), s.o.f.(Os2) = 0,103(4) und s.o.f.(Si2) = 0,897(4). Im Anschluss wurden die Atome der Elementarzelle anisotrop verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte

bei $R_1 = 0,052$ und $wR_2 = 0,174$ mit einer maximalen Restelektronendichte von $1,1 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ in der Nähe der Lage O5.

Die Einzelheiten zu den kristallographischen Daten, der Datensammlung und der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 11.6 zusammengestellt. Die Lageparameter und isotropen Auslenkungsparameter sowie die interatomaren Abstände sind in den Tabellen 11.3 und 11.4 angegeben. Die anisotropen Auslenkungsparameter finden sich in Anhang B.

Tabelle 11.6 Kristallographische Daten, Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von $(\text{Os}_x\text{Si}_{1-x})_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ ($x \sim 0,84$).

I. Kristallographische Daten

Formel	$(\text{Os}_{0,16}\text{Si}_{0,84})_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$\bar{R}3$
a (Å)	7,8930(11)
c (Å)	24,409(5)
V (Å ³)	1316,9(4)
Z	3
D_{calc} (g·cm ⁻³)	3,048
μ (mm ⁻¹)	4,591
Kristallfarbe	orange
Kristallform	Plättchen
Kristallgröße (mm ³)	0,04 × 0,15 × 0,16
Molare Masse (g/mol)	805,7

II. Datensammlung

F(000)	1171
Temperatur (K)	293
λ (MoK α) (Å)	0,71073
Messbereich θ (°)	$2,5 \leq \theta \leq 35,27$
	$-12 \leq h \leq 6$
	$-9 \leq k \leq 12$
	$-39 \leq l \leq 38$
Absorptionskorrektur	Multiscans [200]
Gemessene Reflexe	4893
Unabhängige Reflexe	1311

Fortsetzung Tabelle 11.6

III. Strukturverfeinerung

Benutzte Programme	SHELXL-97 [58], WinGX [59]
Parameter	58
Gütefaktoren $R_1^{a)}$; $wR_2^{b)}$	0,052; 0,174
GooF ^{c)}	1,128
Wichtungsschema ^{d)}	A = 0,0880; B = 17,5082
Restelektronendichte	
$\Delta\rho_{\max}$ ($e\cdot\text{\AA}^{-3}$)	1,10 (O5)
$\Delta\rho_{\min}$ ($e\cdot\text{\AA}^{-3}$)	-1,46 (Si1)

^{a)} bis ^{d)} Definitionen siehe Abschnitt 3.3.3

Tabelle 11.7 Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren und isotrope Auslenkungsparameter für $(\text{Os}_x\text{Si}_{1-x})_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$.

Atom	Lage	x	y	z	s.o.f	$U_{eq} (\text{\AA}^2)^a)$
Os1 ^{c)}	6c	2/3	1/3	0,15369(4)	0,193(3)	0,0072(3) ^{b)}
Si1	6c	2/3	1/3	0,15369(4)	0,807(3)	0,0072(3)
Os2	3a	2/3	1/3	1/3	0,103(4)	0,0100(6)
Si2	3a	2/3	1/3	1/3	0,897(4)	0,0100(6)
Si3	6c	1/3	2/3	0,10147(9)	1	0,0102(4)
P1	18f	0,28620(16)	0,01615(15)	0,09212(4)	1	0,0090(3)
O1	3b	1/3	2/3	1/6	1	0,0182(16)
O2	18f	0,1325(5)	-0,0843(5)	0,13692(13)	1	0,0128(6)
O3	18f	0,4586(5)	0,2064(5)	0,11062(14)	1	0,0136(6)
O4	18f	0,3575(5)	-0,1317(5)	0,07747(15)	1	0,0146(6)
O5	18f	0,2078(5)	0,0563(5)	0,04048(13)	1	0,0150(6)

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

b) U_{eq} für die jeweiligen mischbesetzten Lagen über EADP-Befehl gekoppelt.

c) Atomkoordinaten für die jeweiligen mischbesetzten Lagen mittels EXYZ-Befehl gekoppelt.

Tabelle 11.8 Interatomare Abstände (\AA) in $(\text{Os}_x\text{Si}_{1-x})_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$.

[M1O₆]^{a)}		[M2O₆]^{b)}	
M1-O3 (3x)	1,778(3)	M2-O5 (6x)	1,771(3)
M1-O2 (3x)	1,822(3)		
[P1O₄]		[Si3O₄]	
P-O3	1,505(3)	Si-O1	1,591(2)
P-O5	1,506(3)	Si-O4 (3x)	1,615(3)
P-O2	1,528(3)		
P-O4	1,570(3)		

a) M1: Os_{0,19}Si_{0,81}.

b) M2: Os_{0,10}Si_{0,90}.

11.3.3 Beschreibung der Kristallstruktur

$(\text{Os}_{1-x}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ ($x \sim 0,84$) ist ein weiteres Mitglied der quarternären Silicophosphate. Es kristallisiert in der rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}$ und ist isotyp zu $\text{Si}_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ [167], $\text{Ge}_3[\text{Ge}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ [201], $\text{Re}_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_5)_6]$ [202] und $(\text{Ir}_{1-x}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ ($x \sim 0,54$) [203], in denen die Metallionen in der Oxidationsstufe +IV vorliegen.

Die Elementarzelle der Verbindung enthält drei Formeleinheiten mit zwei kristallographisch unabhängigen Lagen für Osmium, das oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert ist. Aus der Einkristallstrukturanalyse geht hervor, dass die beiden Lagen jeweils mit Osmium und Silicium mischbesetzt sind. Dabei ist die Wyckoff-Lage 6c zu ca. 19 % mit Osmium, die Wyckoff-Lage 3a lediglich zu ca. 10 % mit Osmium besetzt. Aufgrund der Mischbesetzung sind die interatomaren Abstände $d(M\text{-O})$ mit Werten zwischen $1,77 \text{ \AA} \leq d(M\text{-O}) \leq 1,82 \text{ \AA}$ (Abbildung 11.11a und b) kürzer als für oktaedrisch koordiniertes Osmium(IV) zu erwarten ist. In den Verbindungen OsO_2 und OsP_2O_7 sind die Abstände mit $d(\text{Os-O}) \approx 2,00 \text{ \AA}$ deutlich länger [204, 166]. Die kürzeren Abstände im Silicophosphat sind darauf zurückzuführen, dass die interatomaren Abstände $d(\text{Si-O})$ von Silicium in oktaedrischer Umgebung durch Sauerstoff in der Regel deutlich geringer sind als die von Osmium. In $\text{Si}_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ beispielsweise beträgt der Abstand $d(\text{Si-O}) \approx 1,76 \text{ \AA}$ [167]. Die Lage M2, die zu 90 % von Silicium besetzt ist, weist entsprechende interatomare Abstände auf ($d(M2\text{-O}) = 1,77 \text{ \AA}$). Die interatomaren Abstände $d(M1\text{-O})$ sind mit $d_{\text{max}}(M1\text{-O}) = 1,82 \text{ \AA}$ etwas länger, da diese Lage zu einem höheren Anteil von Osmium besetzt wird.

Die Phosphatgruppen weisen Abstände $d(\text{P-O})$ auf, die in guter Übereinstimmung mit denen in den isotypen Verbindungen $M_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ ($M = \text{Si}, \text{Re}, \text{Ir}$) sind. Es wird ein längerer Abstand von $d(\text{P-O}) = 1,57 \text{ \AA}$ beobachtet, der aus der Koordination des Sauerstoffatoms an ein Siliciumatom der Disilikat-Einheit resultiert (Abbildung 11.11c).

Auch die interatomaren Abstände $d(\text{Si-O})$ des tetraedrisch koordinierten Siliciums der Disilikat-Einheiten $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ sind vergleichbar mit denen des reinen Silicium-silicophosphats ($1,59 \text{ \AA} \leq d(\text{Si-O}) \leq 1,61 \text{ \AA}$). Die Disilikat-Einheit weist einen ungewöhnlich großen Bindungswinkel $\angle(\text{Si3-O1-Si3})$ von 180° auf (Abbildung 11.12b). In den meisten Silikaten und SiO_2 -Modifikationen treten Bindungswinkel zwischen $128^\circ \leq \angle(\text{Si-O-Si}) \leq 166^\circ$ auf [205]. Ein Bindungswinkel von 180° wird allerdings auch in den isotypen Verbindungen, sowie in der Thortveitit-Struktur, $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [206, 207] beobachtet.

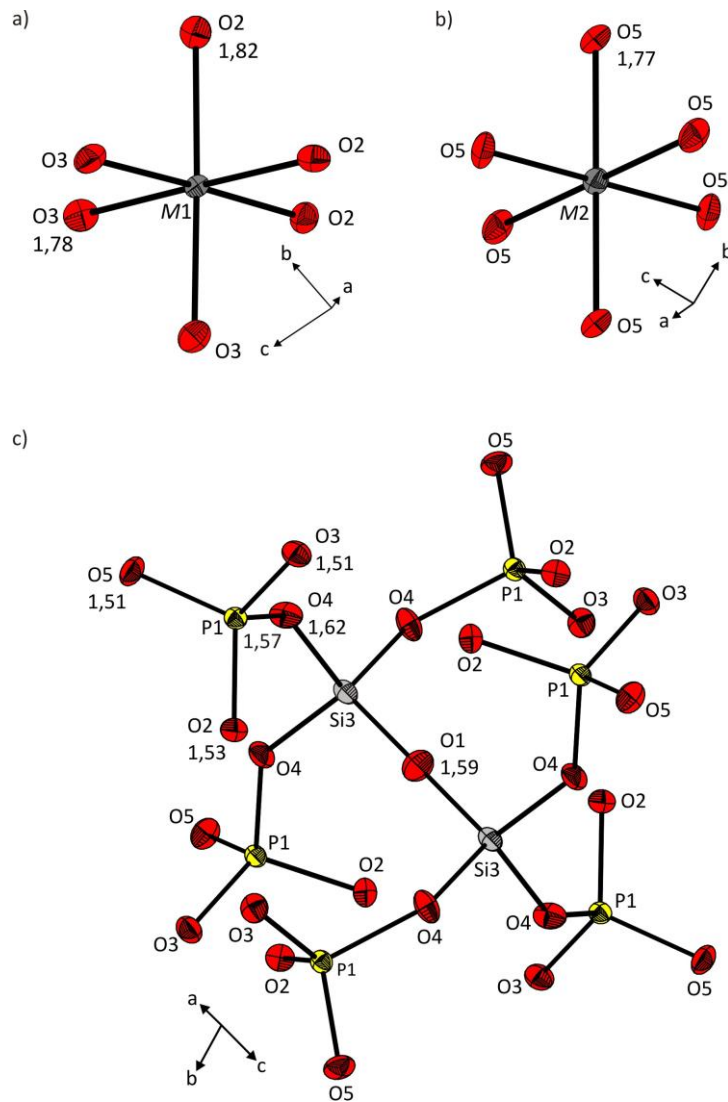


Abbildung 11.11 $(Os_xSi_{1-x})_3[Si_2O(PO_4)_6]$. ORTEP-Darstellung des $[M1O_6]$ -Oktaeders ($M = Os, Si$) (a), des $[M2O_6]$ -Oktaeders (b) und des $[Si_2O(PO_4)_6]^{12-}$ -Polyanions (c). Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Die Struktur von $(Os_{1-x}Si_x)_3[Si_2O(PO_4)_6]$ ist aus regulären $[MO_6]$ -Oktaedern ($M = Os, Si$) aufgebaut, die über alle sechs Ecken an $[PO_4]$ -Tetraeder gebunden sind (Abbildung 11.12). Die $[PO_4]$ -Tetraeder sind ihrerseits über drei Ecken mit $[MO_6]$ -Oktaedern verknüpft und über die vierte Ecke an eine $[Si_2O_7]$ -Einheit. Diese Verknüpfung führt zu einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur.

Alternativ kann die Struktur auch als hexagonal-dichteste Packung von Phosphatgruppen beschrieben werden, in der die Hälfte der Oktaederlücken durch Os^{4+} - bzw. Si^{4+} -Ionen besetzt sind und 1/6 von $[Si_2O]$ -Einheiten [208, 209]. Die letztere Besetzung resultiert in der Ausbildung des Heteropolyanions $[Si_2O(PO_4)_6]^{12-}$ (Abbildung 11.11c).

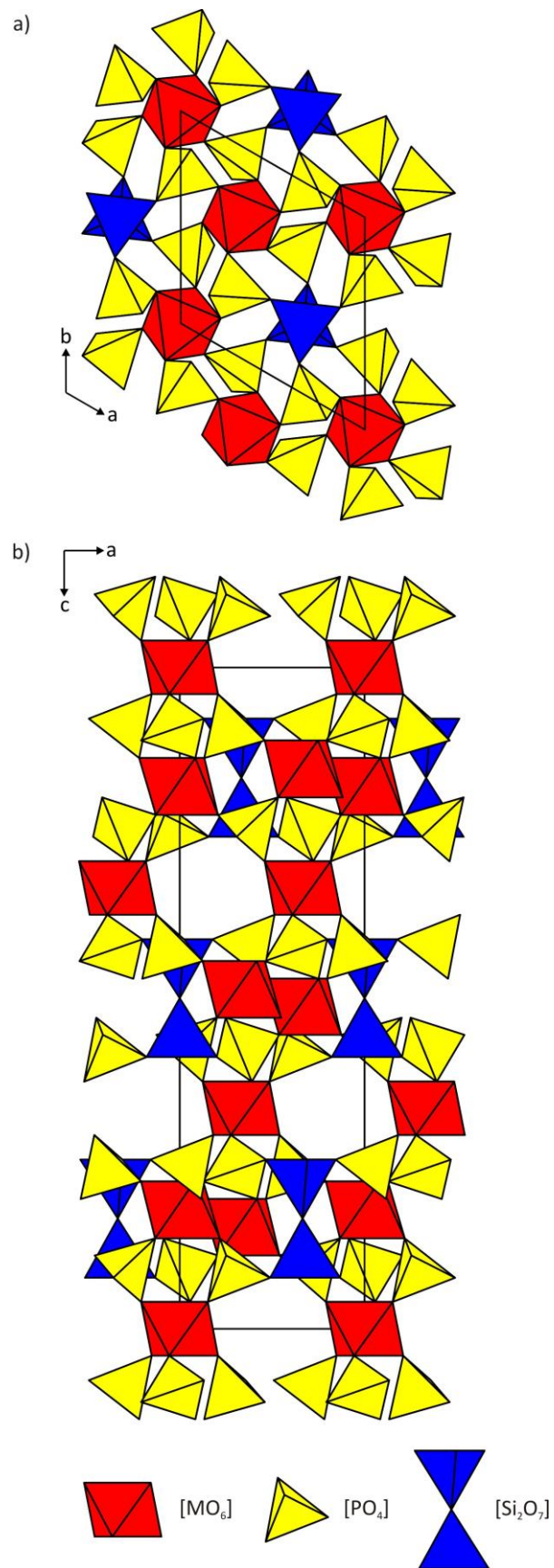


Abbildung 11.12 Kristallstruktur von $(Os_xSi_{1-x})_3[Si_2O(PO_4)_6]$ ($x \sim 0,84$) mit Projektionen entlang der kristallographischen c -Achse von $c = 0 - 0,33$ (a) und b -Achse (b).

11.4 Untersuchungen zur Darstellung von $(\text{RuO})_2\text{P}_2\text{O}_7$

Im Rahmen der Untersuchungen zu neuen Phosphaten des Osmiums wurden zusätzlich Experimente zur Darstellung des Pyrophosphats „ $(\text{RuO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ “ durchgeführt, in welchem Ruthenium ebenso wie Osmium in OsP_2O_7 in der Oxidationsstufe +IV vorliegen würde. In der Literatur sind vom leichteren Homologen Ruthenium die Phosphate $\text{Ru}(\text{PO}_3)_3$, in zwei Modifikationen [210, 211], und $\text{Ru}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ [210] mit dreiwertigem Ruthenium zu finden, von einem Ruthenium(IV)-pyrophosphat wurde bislang nicht berichtet.

Die Experimente zur Synthese von $(\text{RuO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ erfolgten durch isothermes Tempern von Gemengen aus RuO_2 (106,9 mg; 0,8 mmol) und P_4O_{10} (56,9 mg; 0,2 mmol) bei Temperaturen zwischen 300 und 750 °C für mehrere Tage in evakuierten Kieselglasampullen.

In den Beugungsbildern der schwarzen, mikrokristallinen Pulvern wurden neben RuO_2 [212] und $\text{Ru}(\text{PO}_3)_3$ einige Reflexe beobachtet, die keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden konnten, jedoch eine gewisse Ähnlichkeit mit den Beugungsbildern der monoklinen [213] bzw. orthorhombischen [214] Modifikation von $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ aufwiesen. Die Abbildungen 11.13 und 11.14 zeigen die *IP*-Guinier-Aufnahmen einer bei 500 °C und einer bei 650 °C getemperten Probe, in der die Reflexe mit Pfeilen gekennzeichnet sind. Der Versuch einer Indizierung der Reflexe (vgl. Tabelle 13.15 und 13.16 in Anhang A) auf Grundlage der Beugungsbilder der beiden Modifikationen von $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ mit dem Programm SOS [49] lieferte keine sinnvolle Lösung.

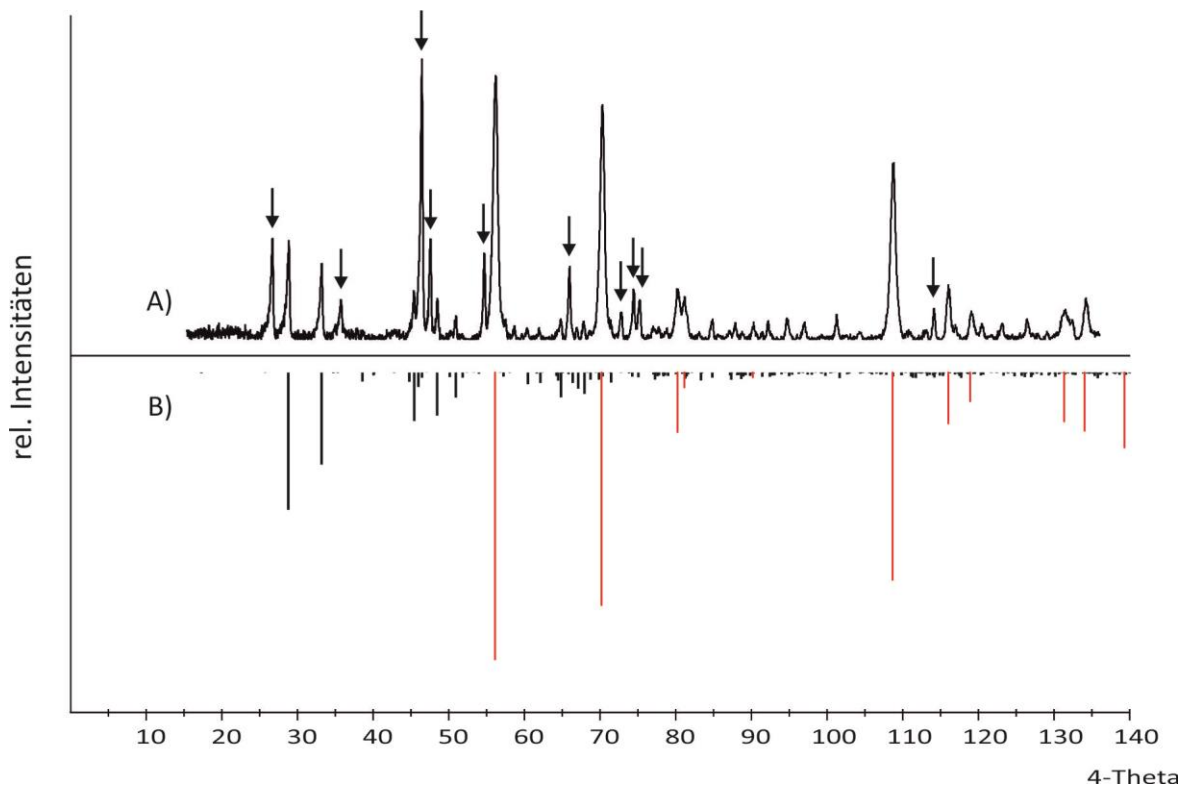


Abbildung 11.13 *IP*-Guinier-Aufnahme des getemperten Produkts aus dem Experiment zur Darstellung von „ $(\text{RuO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ “ bei 500 °C (A) und Simulation von $\text{Ru}(\text{PO}_3)_3$ ($P\bar{1}$, schwarz) [210] und RuO_2 (rot) [212] (B). Pfeile: nichtidentifizierte Reflexe.

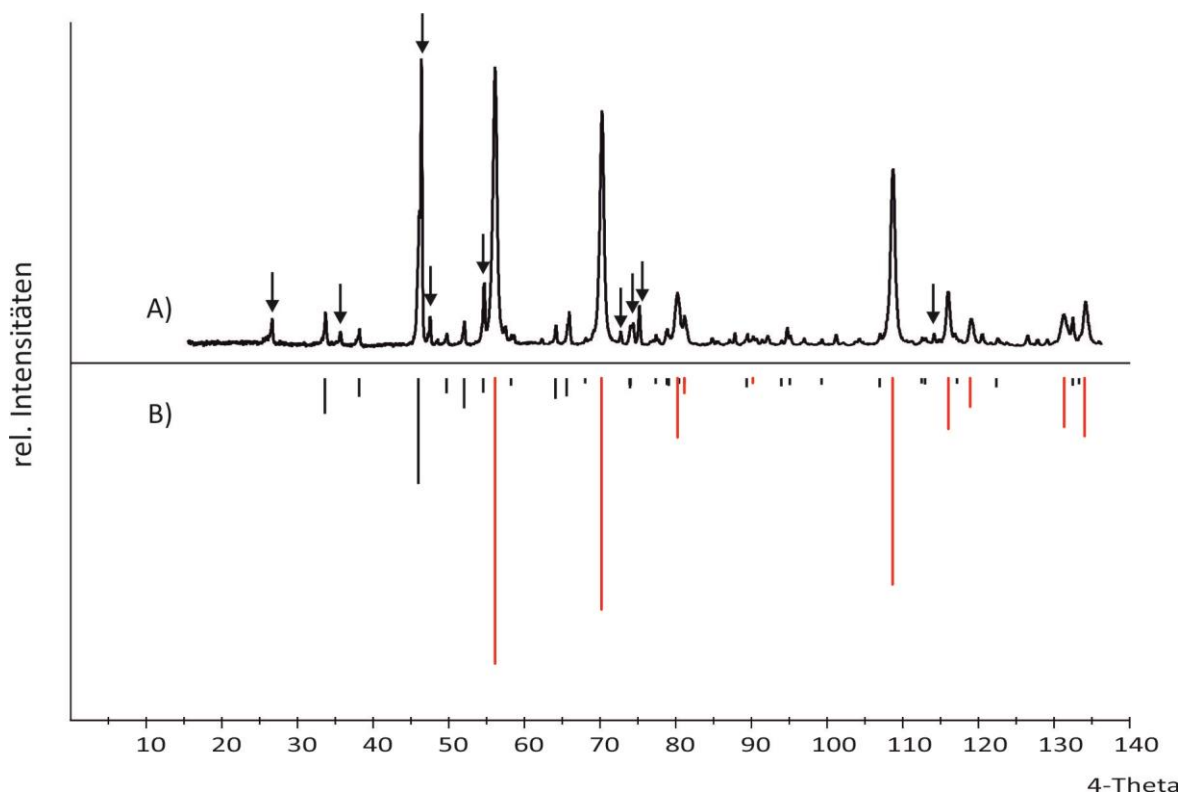


Abbildung 11.14 *IP*-Guinier-Aufnahme des getemperten Produkts aus dem Experiment zur Darstellung von „ $(\text{RuO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ “ bei 650 °C (A) und Simulation von $\text{Ru}(\text{PO}_3)_3$ ($I2/a$, schwarz) [211] und RuO_2 (rot) [212] (B). Pfeile: nichtidentifizierte Reflexe.

11.5 Zusammenfassende Betrachtungen

Im Rahmen der Untersuchungen zu Phosphaten des Osmiums konnten die beiden Modifikationen von OsP_2O_7 röntgenographisch charakterisiert werden. Die kubische Modifikation gehört zur Familie der kubischen Metall(IV)-pyrophosphate ($M^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$), die trikline Modifikation ist isotyp zu GeP_2O_7 .

Beide Modifikationen wurden mittels spektroskopischer und magnetischer Messungen weiter charakterisiert. Da sowohl in der kubischen als auch der triklinen Modifikation von OsP_2O_7 nahezu ideale $[\text{OsO}_6]$ -Oktaeder vorliegen, unterscheiden sich die UV/vis-Spektren der beiden Verbindungen kaum voneinander. Die elektronischen Übergänge können mittels *Angular Overlap Model* mit dem Programm CAMMAG berechnet werden. Wie für die schweren Homologen der Übergangsmetalle üblich, wird auch bei Osmium(IV) eine stark ausgeprägte Spin-Bahnkopplung beobachtet, die zur Aufhebung der Entartung der elektronischen Zustände führt. Dadurch werden mehrere Übergänge innerhalb des elektronischen Grundzustandes sowie diverse spinverbotene Übergänge beobachtet. Der erste spinerlaubte Übergang wird bei $\tilde{\nu} \approx 28000 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet.

Das magnetische Verhalten wurde ebenfalls über Berechnungen mit dem Programm CAMMAG modelliert. Wie für Osmium(IV) typisch weist die trikline Modifikation von OsP_2O_7 einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus auf, das effektive magnetische Moment zeigt eine Abhängigkeit von der Temperatur. Die Modellierungen des magnetischen Verhaltens stimmen gut mit den beobachteten Werten überein.

Weiterhin konnte erstmalig das bislang unbekannte Osmium-silicophosphat $(\text{Os}_{1-x}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ ($x \sim 0,84$) erfolgreich kristallisiert werden. Die Verbindung gehört zur Familie der quarternären Silicophosphate und ist isotyp zu den Verbindungen $\text{Si}_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$, $\text{Re}_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ und $(\text{Ir}_{1-x}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ ($x \sim 0,54$). Analog zum Iridium-silicophosphat erfolgt auch bei der osmiumhaltenden Verbindung nur ein anteiliger Einbau des Übergangsmetalls in die Struktur. Die Mehrzahl der Oktaederlücken in dieser Verbindung ist von Siliciumionen besetzt. Der Einbau eines höheren Anteils an Osmium in die Struktur konnte nicht erreicht werden.

12 Zusammenfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurden umfangreiche Untersuchungen zur nanoskaligen Darstellung von Lithium-chrom(III)-phosphaten insbesondere des LISICONS $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, über verschiedene Synthesemethoden durchgeführt. Die Arbeiten erfolgten vor dem Hintergrund der Suche nach neuen leistungsfähigen Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Akkumulatoren.

Bei den Synthesen von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ mittels Polyolmethode konnte gezeigt werden, dass die Verwendung von Chrom(II)-Vorläuferverbindungen anstelle von Chrom(III)-Vorläuferverbindungen zu einer deutlichen Verringerung der Partikelgrößen auf wenige hundert Nanometer und zu einer homogeneren Größenverteilung führt. Allerdings konnte die Zielverbindung in keinem Experiment reproduzierbar phasenrein dargestellt werden.

Weiterhin wurde nachgewiesen, dass das verwendete Lösungsmittel auf die Produktzusammensetzung einen entscheidenden Einfluss hat. So wurde bei Synthesen in Tetraethylenglycol die rhomboedrische Hochtemperaturmodifikation von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ beobachtet. Dies ist bemerkenswert, da die Verbindung laut Literatur erst ab 1420 °C auftritt [88]. Die Indizierung des Pulverdiffraktogramms ergab, dass die Struktur nicht wie in der Literatur [88] vorgeschlagen in der Raumgruppe $R\bar{3}c$, sondern in der Raumgruppe $R\bar{3}$ kristallisiert.

Synthesen der Lithium-chrom(III)-phosphate mittels Solution Combustion Methode ergaben deutlich homogenere Produktzusammensetzungen als mittels Polyolmethode. Es zeigte sich weiterhin, dass die Produkte schon nach vergleichsweise kurzer Temperaturzeit von wenigen Stunden hochkristallin sind und auch bei deutlich niedrigeren Temperaturen als Lithium-chrom(III)-phosphate aus klassischen Festkörpersynthesen kristallisieren, was zu einer deutlichen Zeitersparnis bei der Synthese führt.

Die Untersuchungen mit verschiedenen Reduktionsmitteln wie Harnstoff, Glycin und Zitronensäure ergaben, dass die Menge an verwendetem Reduktionsmittel bezogen auf den Einsatz an Edukten großen Einfluss auf die Oberflächenstruktur der Produkte hat. Qualitativ betrachtet, führt eine größere Menge an Reduktionsmittel zu einer feineren Oberflächenstruktur der Proben. Die besten Ergebnisse wurden mit Zitronensäure als Reduktionsmittel erzielt, da hier besonders große Mengen an Gasteilchen freiwerden. Quantitative Messungen der spezifischen Oberflächen ausgewählter Produkte zeigten, dass

alle gemessenen Pulvern hohe spezifische Oberflächen im Bereich von 30 bis 58 m²/g besaßen. Dies ist um den Faktor 100 höher als die der Referenzprobe aus einer klassischen Festkörpersynthese. Die besten Resultate wurden hierbei für Produkte, die mit Glycin als Reduktionsmittel hergestellt wurden, erzielt.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurden Silber-chrom(III)-phosphate und deren Deinterkalationsverhalten untersucht. Mittels Deinterkalation von Silber sollten metastabile Chromphosphate mit Chrom in der Oxidationsstufe +IV dargestellt werden, die über thermische Gleichgewichtsbedingungen nicht zugänglich sind.

Im quasiternären System AgO_{0,5} / CrO_{1,5} / PO_{2,5} wurden die Phasenverhältnisse bei verschiedenen Temperaturen aufgeklärt, zahlreiche Gleichgewichtsbeziehungen gefunden und die Existenz der beiden Phosphate AgCrP₂O₇ und AgCr₂(P₂O₇)(PO₄) bestätigt. Erstmals wurden die drei Verbindungen **Ag₃Cr(PO₄)₂** (*C2/m*, *a* = 8,499(1) Å, *b* = 5,290(7) Å, *c* = 7,344(1) Å, β = 95,01(1)°), **Ag₉Cr₃(P₂O₇)₃(PO₄)₂** (*P* $\bar{3}$ *c*1, *a* = 9,8697(6) Å, *c* = 15,046(1) Å) und **Ag₃Cr₃(PO₄)₄** (*P2₁/a*, *a* = 10,4444(6) Å, *b* = 6,3257(3) Å, *c* = 11,0065(7) Å, β = 115,742(3)°) synthetisiert und kristallographisch charakterisiert. Alle drei Verbindungen sind Schichtstrukturen, deren einzelne Schichten bei Ag₃Cr(PO₄)₂ und Ag₉Cr₃(P₂O₇)₃(PO₄)₂ aus eckenverknüpften [CrO₆]-Oktaedern und [PO₄]-Tetraedern und bei Ag₃Cr₃(PO₄)₄ zusätzlich aus kantenverknüpften Oktaedern und Tetraedern aufgebaut sind. Die Silberionen befinden sich jeweils zwischen den Schichten.

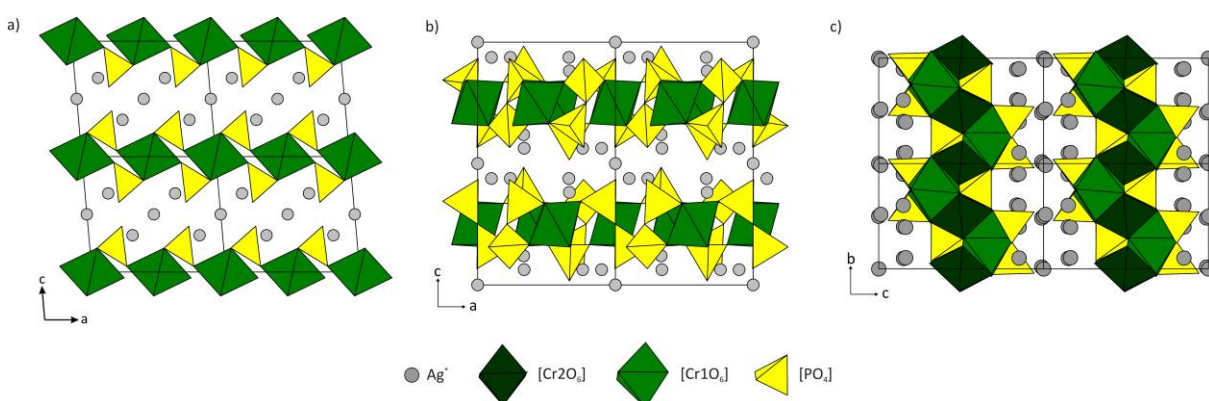


Abbildung 12.1 Kristallstrukturen von Ag₃Cr(PO₄)₂ (a), Ag₉Cr₃(P₂O₇)₃(PO₄)₂ (b) und Ag₃Cr₃(PO₄)₄ (c).

Bei Untersuchungen der polynären Phosphate des NASICON-Strukturtyps wurden die literaturbekannten Verbindungen AgCrTa(PO₄)₃ und Ag₃Cr₂(PO₄)₃ bestätigt sowie das neue Phosphat AgCrNb(PO₄)₃ (*R* $\bar{3}$ *c*, *a* = 8,5324(5) Å, *c* = 22,284(2) Å) synthetisiert und

charakterisiert. Die drei Verbindungen sind aus einem dreidimensionalen Netzwerk aus $[\text{CrO}_6]$ -Oktaedern und $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern aufgebaut, die über Ecken miteinander verknüpft sind. Die Silberionen befinden sich in Hohlräumen innerhalb des dreidimensionalen Netzwerks.

Deinterkalationsexperimente mit den charakterisierten Silber-chrom(III)-phosphaten zeigten, dass ein Ausbau von Silber aus allen Verbindungen mit Ausnahme von AgCrP_2O_7 möglich ist. Remissionsmessungen der Produkte ergaben jedoch, dass es bei keiner der Verbindungen zu einer Oxidation des dreiwertigen Chroms kommt. Vielmehr ist davon auszugehen, dass es eine Oxidation der Phosphatgruppen stattfindet. Bei den oben genannten Schichtstrukturen erfolgen deutliche Strukturänderungen, die Oxidation der Phosphatgruppen führt hier wahrscheinlich zu einer Ausbildung von Pyrophosphatgruppen. Die Phosphate des NASICON-Strukturtyps können ohne signifikante Strukturänderungen deinterkaliert werden, es können über 50 % des in der Struktur enthaltenen Silbers ausgebaut werden. Da auch bei diesen Verbindungen keine Oxidation von Cr^{3+} nachgewiesen werden konnte, ist es wahrscheinlich, dass es zu einem Ausbau von P_2O_5 aus der Struktur kommt.

Im Rahmen der Untersuchungen zu neuen Osmiumphosphaten im dritten Teil der Arbeit gelang erstmalig die Kristallisation von triklinem OsP_2O_7 ($P\bar{1}$, $a = 4,8072(7)$ Å, $b = 6,899(1)$ Å, $c = 8,050(1)$ Å, $\alpha = 91,82(2)^\circ$, $\beta = 92,29(1)^\circ$, $\gamma = 107,42(2)^\circ$), welches isotyp zu GeP_2O_7 ist sowie des Silicophosphats $(\text{Os}_{1-x}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ ($x \sim 0,84$) ($R\bar{3}$, $a = 7,8930(11)$ Å, $c = 24,409(5)$ Å), das isotyp zu $\text{Si}_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ ist. Es konnte gezeigt werden, dass beim Silicophosphat nur ein anteiliger Einbau von Osmium in die Struktur erfolgt. Diese Beobachtungen sind in Analogie zum Iridium-silicophosphat $(\text{Ir}_{1-x}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ ($x \sim 0,54$). Für die beiden Modifikationen von OsP_2O_7 wurden in Anlehnung an das *Angular Overlap Model* mit dem Programm CAMMAG die elektronischen Übergänge berechnet. Es konnte gezeigt werden, dass Osmium(IV) eine ausgeprägte Spin-Bahn-Kopplung aufweist, wodurch eine Aufhebung der Entartung der elektronischen Zustände auftritt. Anhand der magnetischen Messungen konnte gezeigt werden, dass OsP_2O_7 einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus aufweist, welcher typisch für Os^{4+} ist.

13 Anhang A - Pulverdiffraktogramme und Indizierungstabellen

Tabelle 13.1 $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. Indizierung des Pulverdiffraktogramms des Produkts aus Experiment Li12 (Abbildung 6.14, Abschnitt 6.5.1) mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}}$	$I_{\text{obs}}^{\text{b)}}$	$d_{\text{calc}}/\text{\AA}$
0	1	2	29,417	29,349	0,08	683	544	6,0174
1	0	4	40,458	40,446	0,01	643	537	4,3860
1	1	0	42,943	42,950	0,01	129	145	4,1349
0	0	6	48,079	48,067	0,02	61	45	3,6987
1	1	3	49,288	49,284	0,01	1000	1000	3,6093
0	2	4	59,334	59,273	0,13	467	472	3,0087
1	1	6	64,899	64,944	0,10	687	527	2,7568
2	1	1	66,632	66,677	0,11	162	190	2,6870
2	1	4	73,832	73,840	0,02	113	117	2,4328
3	0	0	75,292	75,275	0,05	207	128	2,3873
1	2	5	77,875	77,893	0,05	7	22	2,3110
3	0	3	79,272	79,277	0,01	156	162	2,2719
1	1	9	85,310	85,349	0,12	110	62	2,1178
3	0	6	90,331	90,316	0,05	60	46	2,0058
3	1	2	92,799	92,803	0,01	56	53	1,9553
1	2	8	93,707	93,729	0,07	46	31	1,9374
0	2	10	96,400	96,425	0,08	106	54	1,8864
0	0	12	98,455	98,494	0,13	28	63	1,8494
2	2	6	101,062	101,060	0,01	189	14	1,8047
0	4	2	103,335	103,287	0,16	52	140	1,7676
2	1	10	106,670	106,658	0,04	211	37	1,7162
3	2	1	112,157	112,176	0,07	28	140	1,6386
3	1	8	113,941	113,935	0,02	45	15	1,6150
3	2	4	117,079	117,135	0,21	135	54	1,5754
4	1	0	118,113	118,099	0,05	128	93	1,5629
1	3	10	125,441	125,421	0,08	177	82	1,4801
3	0	12	127,172	127,149	0,09	49	105	1,4620
1	4	6	129,387	129,374	0,05	150	27	1,4396
4	0	10	134,224	134,240	0,06	70	61	1,3935
1	1	15	134,277	134,249	0,11	80	73	1,3930

^{a)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

^{b)} Der stärkste nicht indizierte Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 40.

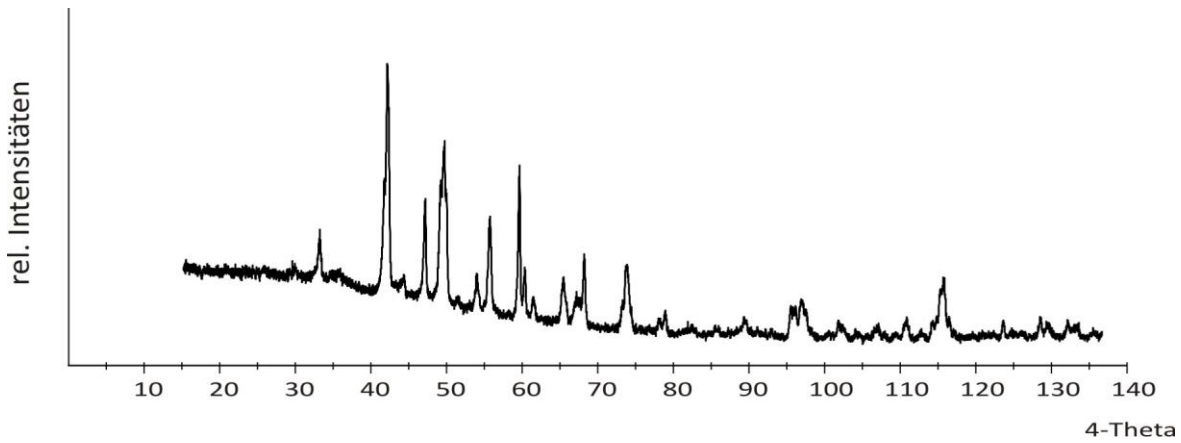


Abbildung 13.1 Versuch der Darstellung von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ mittels SCS. *IP*-Guinier-Aufnahme des unbearbeiteten Beugungsbildes des getemperten Produkts aus Experiment Ha6.

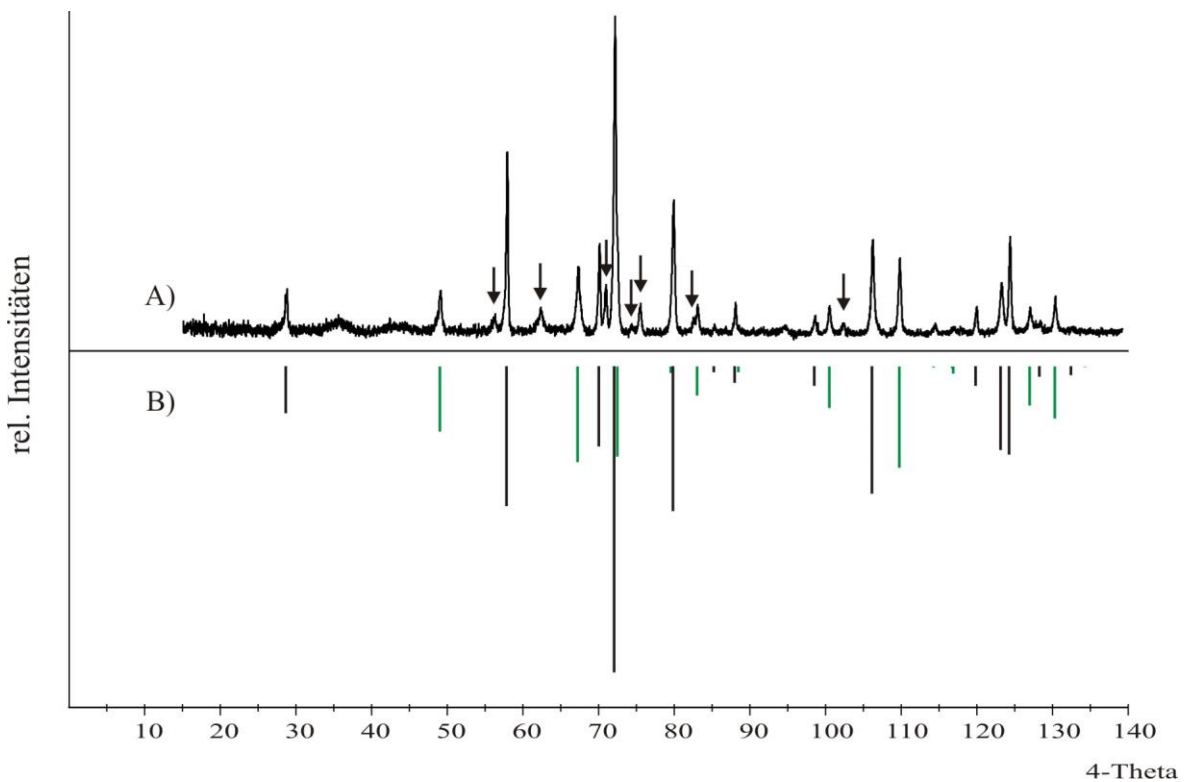


Abbildung 13.2 Gleichgewichtsuntersuchungen im System $\text{AgO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$. *IP*-Guinier-Aufnahme des getemperten Produkts aus Experiment Ag30 (vgl. Abschnitt 8.2) (A) und Simulation von AgCrO_2 (schwarz) und Cr_2O_3 (grün) (B). Pfeile: nicht identifizierte Reflexe.

Tabelle 13.2 Unbekannte Phase I (Abbildung 8.3, Abschnitt 8.2). Liste der beobachteten 4θ -Werte der Reflexe mit zugehörigen Intensitäten.

$4\theta_{obs}$	I_{obs}
24,00	707
35,14	167
43,22	137
45,38	466
48,60	664
50,12	113
58,25	342
62,10	873
62,70	336
65,32	455
65,83	224
70,82	345
71,83	310
73,49	143
74,34	146
75,31	152
80,55	294
86,11	234
94,83	208
106,38	126
109,56	172

Tabelle 13.3 Unbekannte Phase II (Abbildung 8.4, Abschnitt 8.2). Liste der beobachteten 4θ -Werte der Reflexe mit zugehörigen Intensitäten.

$4\theta_{obs}$	I_{obs}
27,38	1482
32,05	221
39,96	354
46,61	1063
47,50	3028
49,44	1068
52,58	183
54,99	1967

Fortsetzung Tabelle 13.3

60,66	176
63,16	251
67,81	1323
69,64	367
73,28	875
77,77	201
78,53	439
80,01	283
83,18	162
83,78	337
87,93	161
92,84	740
97,49	594
98,81	150
101,22	192
113,71	442
117,60	323
125,01	434

Tabelle 13.4 Unbekannte Phase III (Abbildung 8.5, Abschnitt 8.2). Liste der beobachteten 4θ -Werte der Reflexe mit zugehörigen Intensitäten.

$4\theta_{obs}$	I_{obs}
34,04	363
38,44	295
46,19	2544
47,75	176
48,85	409
50,16	188
52,49	1559
55,07	335
58,67	504
61,47	184
62,99	275
64,64	486

Fortsetzung Tabelle 13.4

66,29	436
74,55	545
77,85	199
79,76	212
80,86	118
82,00	248
90,17	289
96,18	202
100,08	158
108,16	270
112,14	139
113,70	183
114,13	174
121,71	142
123,44	244
134,07	264

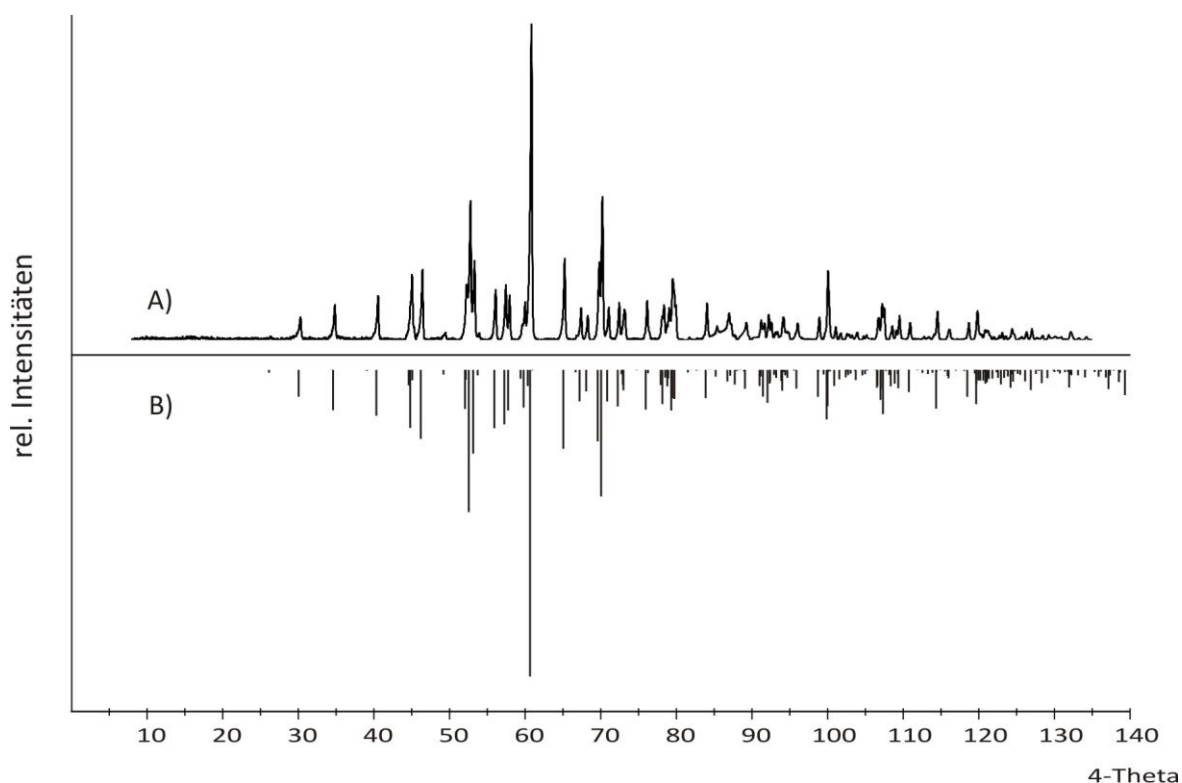


Abbildung 13.3 *IP*-Guinier-Aufnahme des getemperten Produkts aus Experiment Ag1.1 (A) und Simulation von AgCrP_2O_7 nach Gitterparameterbestimmung (B).

Tabelle 13.5 AgCrP_2O_7 . Indizierung des Pulverdiffraktogramms des Produkts aus Experiment Ag1.1 (Abbildung 13.3 in Abschnitt 9.2.2) mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}$	$I_{\text{obs}}^{\text{b)}$	d_{calc} (Å)
1	0	0	26,103	26,203	0,10	10	10	6,7774
0	1	1	30,049	30,096	0,05	87	63	5,8916
1	1	-1	34,598	34,659	0,08	132	107	5,1217
0	0	2	40,318	40,370	0,08	150	130	4,4011
0	2	0	44,807	44,804	0,01	190	171	3,9650
0	1	2	46,186	46,202	0,03	225	198	3,8482
0	2	1	49,208	49,237	0,05	15	23	3,6152
1	2	0	52,027	52,073	0,09	127	168	3,4224
2	0	0	52,553	52,582	0,06	464	453	3,3887
2	0	-2	53,102	53,132	0,06	273	266	3,3543
2	1	-1	53,736	53,761	0,05	18	24	3,3154
1	0	2	55,904	55,918	0,03	190	159	3,1893
2	1	0	57,244	57,276	0,07	178	200	3,1161
2	1	-2	57,752	57,785	0,07	132	135	3,0893
1	2	1	59,409	59,473	0,14	29	59	3,0050

Fortsetzung Tabelle 13.5

1	2	-2	59,778	59,813	0,08	123	115	2,9869
0	2	2	60,63	60,612	0,04	1000	1000	2,9458
0	1	3	65,021	65,016	0,01	258	250	2,7517
2	2	-1	66,676	66,664	0,03	8	20	2,6853
2	1	1	67,200	67,163	0,09	103	97	2,6649
2	1	-3	68,078	68,102	0,06	70	74	2,6316
2	2	0	69,591	69,620	0,07	233	260	2,5761
2	2	-2	70,018	70,000	0,05	413	438	2,5608
0	3	1	70,852	70,849	0,01	103	93	2,5316
1	2	2	72,224	72,237	0,03	120	105	2,4851
1	3	-1	73,009	72,956	0,14	67	96	2,4593
1	0	-4	75,955	76,003	0,13	130	115	2,3672
3	1	-1	77,905	77,911	0,01	49	78	2,3102
2	0	2	78,158	78,200	0,12	69	113	2,3030
2	0	-4	79,313	79,349	0,10	133	196	2,2708
3	0	0	79,739	79,758	0,05	95	110	2,2591
2	1	2	81,527	81,547	0,06	9	14	2,2116
3	1	-3	83,881	83,874	0,02	92	108	2,1522
0	1	4	85,201	85,223	0,06	22	28	2,1204
2	3	0	86,755	86,741	0,04	38	42	2,0842
2	3	-2	87,11	87,131	0,06	19	20	2,0761
3	2	-1	87,716	87,720	0,01	48	63	2,0625
1	2	-4	89,077	89,069	0,03	62	53	2,0325
2	2	2	91,017	91,057	0,12	53	66	1,9915
0	4	0	91,451	91,486	0,11	87	70	1,9825
2	2	-4	92,04	92,036	0,01	108	110	1,9705
0	3	3	92,368	92,415	0,15	44	74	1,9639
3	2	0	92,418	92,425	0,02	38	93	1,9629
3	2	-3	93,177	93,175	0,01	26	25	1,9478
2	3	1	94,005	93,974	0,10	68	88	1,9316
1	0	4	95,866	95,842	0,08	61	56	1,8962
2	1	3	98,725	98,710	0,05	88	86	1,8446
4	0	-2	99,868	99,898	0,10	162	228	1,8248
0	4	2	100,888	100,868	0,07	52	41	1,8076
3	2	1	101,550	101,547	0,01	31	30	1,7966
3	3	-1	102,384	102,436	0,18	24	22	1,7829

Fortsetzung Tabelle 13.5

3	2	-4	102,728	102,686	0,14	17	22	1,7773
1	3	3	103,051	103,066	0,05	12	16	1,7721
3	0	2	103,725	103,705	0,07	33	23	1,7614
4	1	-1	104,587	104,594	0,03	18	18	1,7479
2	4	-1	104,964	104,974	0,04	14	15	1,7421
0	1	5	106,510	106,543	0,11	59	94	1,7186
2	4	0	107,008	107,042	0,12	98	143	1,7112
1	2	4	107,043	107,052	0,03	63	143	1,7107
2	4	-2	107,312	107,342	0,11	144	132	1,7067
0	3	4	108,375	108,361	0,05	54	53	1,6912
1	4	2	108,897	108,951	0,19	45	35	1,6837
4	0	-4	109,360	109,331	0,10	60	74	1,6771
4	2	-2	110,751	110,729	0,08	72	70	1,6577
4	2	-1	112,577	112,548	0,11	10	11	1,6330
2	4	1	113,282	113,257	0,09	14	12	1,6236
3	2	2	114,350	114,327	0,09	126	100	1,6097
3	3	-4	115,986	115,926	0,22	28	35	1,5890
4	2	0	118,513	118,514	0,00	72	71	1,5581
4	2	-4	119,647	119,653	0,02	112	138	1,5446
1	5	0	119,677	119,663	0,05	48	138	1,5443
1	1	5	120,197	120,163	0,13	35	33	1,5382
1	3	-5	120,611	120,622	0,04	35	49	1,5334
4	1	1	120,877	120,882	0,02	45	55	1,5304
2	3	-5	121,083	121,092	0,03	40	49	1,5280
1	4	-4	121,798	121,812	0,05	29	15	1,5199
4	1	-5	122,555	122,531	0,09	26	21	1,5114
3	1	3	122,922	122,911	0,04	47	39	1,5074
2	4	2	123,363	123,371	0,03	26	17	1,5025
2	4	-4	124,194	124,220	0,10	58	59	1,4934
4	3	-1	125,140	125,109	0,12	13	10	1,4833
2	2	4	125,498	125,489	0,03	16	16	1,4795
0	4	4	126,121	126,129	0,03	37	28	1,4729
0	3	5	126,859	126,848	0,04	30	52	1,4652
2	2	-6	126,867	126,858	0,04	36	52	1,4651
1	2	5	127,549	127,568	0,07	13	11	1,4581
1	2	-6	128,297	128,288	0,04	44	23	1,4505

Fortsetzung Tabelle 13.5

0	1	6	129,092	129,087	0,02	27	23	1,4425
2	5	-2	129,976	129,977	0,00	7	10	1,4338
4	3	0	130,728	130,696	0,13	12	12	1,4265
3	2	-6	131,997	132,046	0,19	56	51	1,4143
3	4	-4	133,101	133,105	0,02	18	20	1,4039
0	5	3	134,037	134,034	0,01	25	22	1,3952
2	5	-3	135,853	135,814	0,16	23	24	1,3788
5	2	-2	137,153	137,173	0,08	63	51	1,3673
5	0	0	138,514	138,562	0,20	40	33	1,3555
1	3	5	139,324	139,282	0,17	68	61	1,3486
4	4	-2	140,031	140,001	0,12	77	59	1,3426

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

b) Der stärkste nicht indizierte Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 96.

Tabelle 13.6 $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$. Indizierung des Pulverdiffraktogramms des Produkts aus Experiment Ag9.1 (Abbildung 9.5 in Abschnitt 9.3.2) mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}$	$I_{\text{obs}}^{\text{b)}$	d_{calc} (Å)
1	0	0	20,681	20,808	0,10	16	19	8,5475
0	0	2	23,506	23,600	0,08	222	201	7,5230
1	0	2	31,357	31,449	0,11	483	156	5,6472
1	1	1	37,818	37,872	0,08	100	45	4,6891
2	0	2	47,853	47,918	0,12	436	105	3,7160
1	1	3	50,595	50,622	0,05	142	109	3,5176
1	0	4	51,712	51,759	0,09	243	94	3,4429
2	1	1	56,457	56,449	0,02	520	1000	3,1586
1	1	4	59,681	59,702	0,04	40	167	2,9916
2	1	2	60,156	60,211	0,12	138	324	2,9685
3	0	0	62,739	62,786	0,11	316	79	2,8492
2	0	4	63,322	63,335	0,03	1000	621	2,8236
2	1	3	65,902	65,910	0,02	76	763	2,7159
3	0	2	67,213	67,227	0,04	99	62	2,6645
1	1	5	69,783	69,802	0,05	220	271	2,5692
2	1	4	73,271	73,266	0,01	102	351	2,4508

Fortsetzung Tabelle 13.6

1	0	6	74,677	74,703	0,07	101	211	2,4063
3	1	1	76,814	76,860	0,12	372	115	2,3417
3	1	2	79,670	79,685	0,04	116	255	2,2610
2	0	6	83,451	84,257	0,01	70	61	2,1628
3	1	3	84,249	84,257	0,02	312	73	2,1433
3	1	4	90,341	90,338	0,01	196	50	2,0056
2	1	6	91,528	91,527	0,00	116	261	1,9809
3	2	0	92,516	92,495	0,07	18	97	1,9609
3	2	1	93,345	93,344	0,00	26	129	1,9445
2	2	5	95,237	95,242	0,02	28	21	1,9080
3	2	2	95,797	95,791	0,02	52	17	1,8975
3	2	3	99,783	99,816	0,11	30	34	1,8263
4	1	2	100,720	100,744	0,08	15	58	1,8104
1	1	8	103,977	103,951	0,09	188	106	1,7574
4	1	3	104,567	104,550	0,06	48	50	1,4782
5	0	0	107,123	107,127	0,02	11	36	1,7095
3	3	1	112,408	112,412	0,01	62	52	1,6352
2	1	8	113,149	113,091	0,21	16	123	1,6254
4	2	1	114,633	114,609	0,09	44	151	1,6061
3	1	7	115,715	115,708	0,02	156	17	1,5924
5	0	4	118,659	118,626	0,13	182	19	1,5563
2	1	9	125,000	125,061	0,24	82	49	1,4848
1	1	10	129,429	129,418	0,05	15	57	1,4392
5	2	0	136,990	136,993	0,01	346	67	1,3687

^{a)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

^{b)} Der stärkste nicht indizierte Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 129.

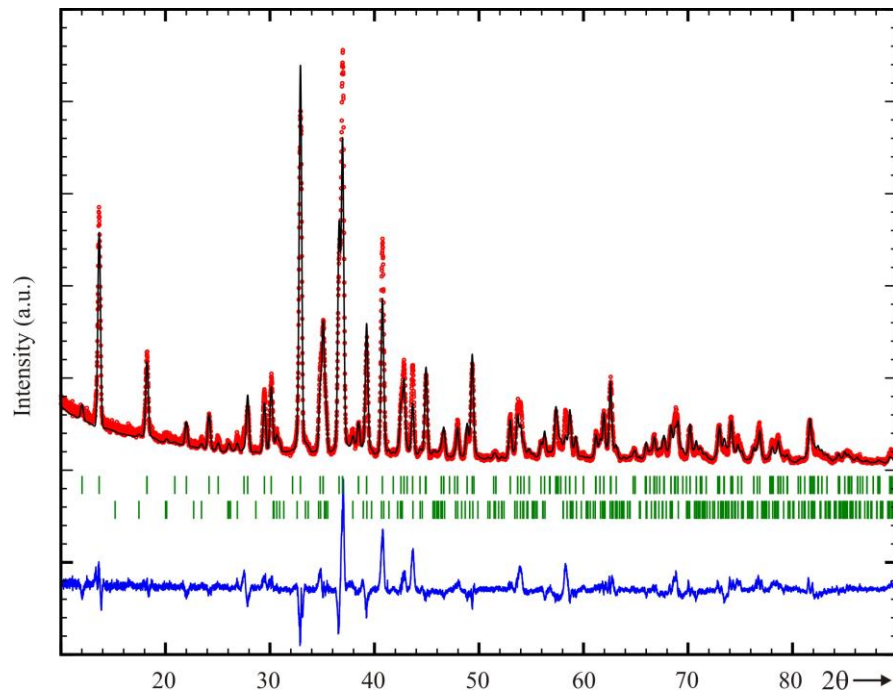


Abbildung 13.4 Pulverdiffraktogramm von $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ mit Strichdiagrammen und Differenzkurve aus der RIETVELD-Verfeinerung. Rote Punkte: gemessene Datenpunkte, schwarze Linie: berechnetes Profil, grüne Striche: Position der BRAGG-Reflexe von $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ (oben) und AgCrP_2O_7 (unten), blaue Linie: Differenzkurve. Gütefaktoren: $R_p = 25,2\%$, $R_{wp} = 26,4\%$, $\chi^2 = 8,96$, $R_B = 18,8\%$ und $R_F = 10,6\%$.

Tabelle 13.7 $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$. Indizierung des Pulverdiffraktogramms des Produktes aus Experiment Ag3.2 (Abbildung 9.7 in Abschnitt 9.4.2) mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}$	$I_{\text{obs}}^{\text{b)}$	d_{calc} (Å)
0	0	1	24,175	23,981	0,18	297	202	7,3157
1	1	-1	45,494	45,404	0,15	52	61	3,9059
2	0	-1	46,638	46,546	0,16	31	62	3,8113
1	1	1	47,439	47,358	0,14	146	126	3,7479
2	0	-2	61,703	61,602	0,23	408	520	2,8958
1	1	2	64,514	64,416	0,23	1000	1000	2,7728
0	2	0	67,722	67,661	0,15	468	499	2,6450
3	1	0	72,078	72,007	0,18	708	749	2,4900
3	1	-1	74,407	74,361	0,12	84	57	2,4147
3	1	1	78,136	78,096	0,11	52	117	2,3036
2	2	0	80,332	80,299	0,09	26	32	2,2431
2	0	-3	82,064	82,041	0,07	81	76	2,1978
1	1	-3	82,550	82,542	0,02	104	102	2,1854
2	2	-1	83,043	83,012	0,09	87	110	2,1730
2	2	1	85,333	85,345	0,03	36	55	2,1173

Fortsetzung Tabelle 13.7

4	0	-1	86,833	86,827	0,02	37	44	2,0824
2	0	3	88,853	88,819	0,10	46	49	2,0374
4	0	1	91,213	91,192	0,07	56	44	1,9874
2	2	-2	92,915	92,884	0,10	337	272	1,9530
4	0	-2	95,362	95,346	0,05	15	27	1,9057
2	2	2	97,080	97,078	0,01	26	33	1,8739
3	1	-3	100,533	100,602	0,23	50	32	1,8135
0	2	3	101,774	101,743	0,11	47	46	1,7929
4	0	2	103,416	103,394	0,07	126	118	1,7663
1	1	-4	106,303	106,317	0,05	199	161	1,7217
4	0	-3	109,689	109,670	0,07	14	20	1,6725
2	0	4	112,957	112,973	0,06	125	95	1,6279
2	2	3	114,013	114,034	0,07	41	25	1,6141
5	1	-1	114,858	114,874	0,06	19	21	1,6032
1	3	2	119,146	119,157	0,04	156	136	1,5505
3	1	-4	120,783	120,768	0,06	25	19	1,5315
5	1	-2	121,506	121,569	0,24	186	136	1,5232
3	3	0	124,009	124,030	0,08	184	127	1,4954
4	2	2	126,505	126,522	0,07	205	152	1,4689
2	2	4	135,005	135,036	0,13	104	69	1,3864
0	4	0	142,485	142,489	0,02	95	55	1,3225

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

b) Der stärkste nicht indizierte Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 56.

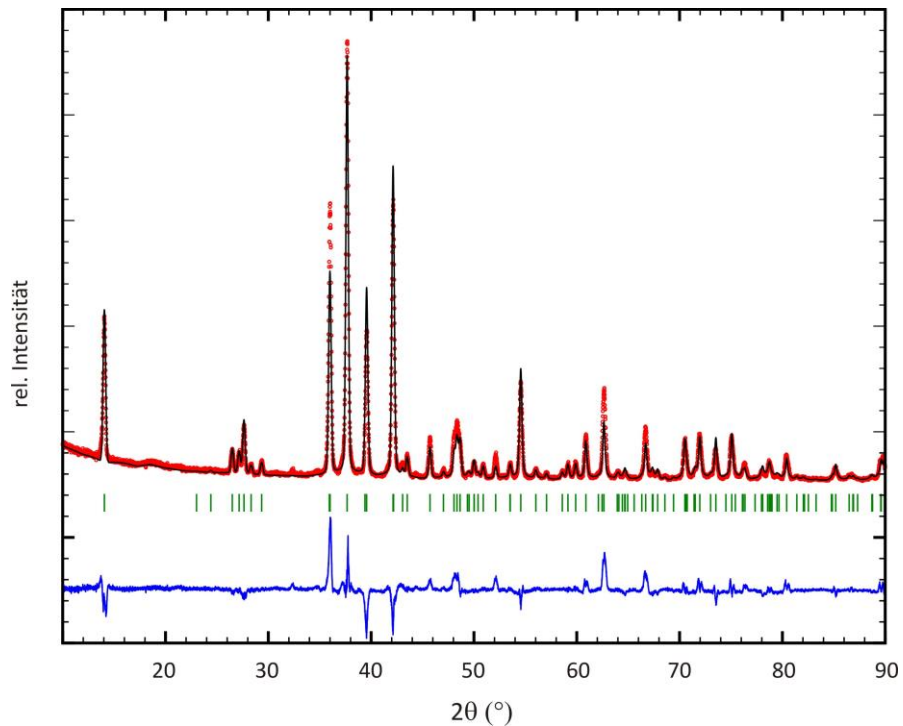


Abbildung 13.5 Pulverdiffraktogramm von $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ und mit Strichdiagramm und Differenzkurve aus der RIETVELD-Verfeinerung. Rote Punkte: gemessene Datenpunkte, schwarze Linie: berechnetes Profil, grüne Striche: Position der BRAGG-Reflexe, blaue Linie: Differenzkurve. Gütefaktoren: $R_p = 24,0 \%$, $R_{wp} = 25,8 \%$, $\chi^2 = 11,3$, $R_B = 16,7 \%$ und $R_F = 10,3 \%$.

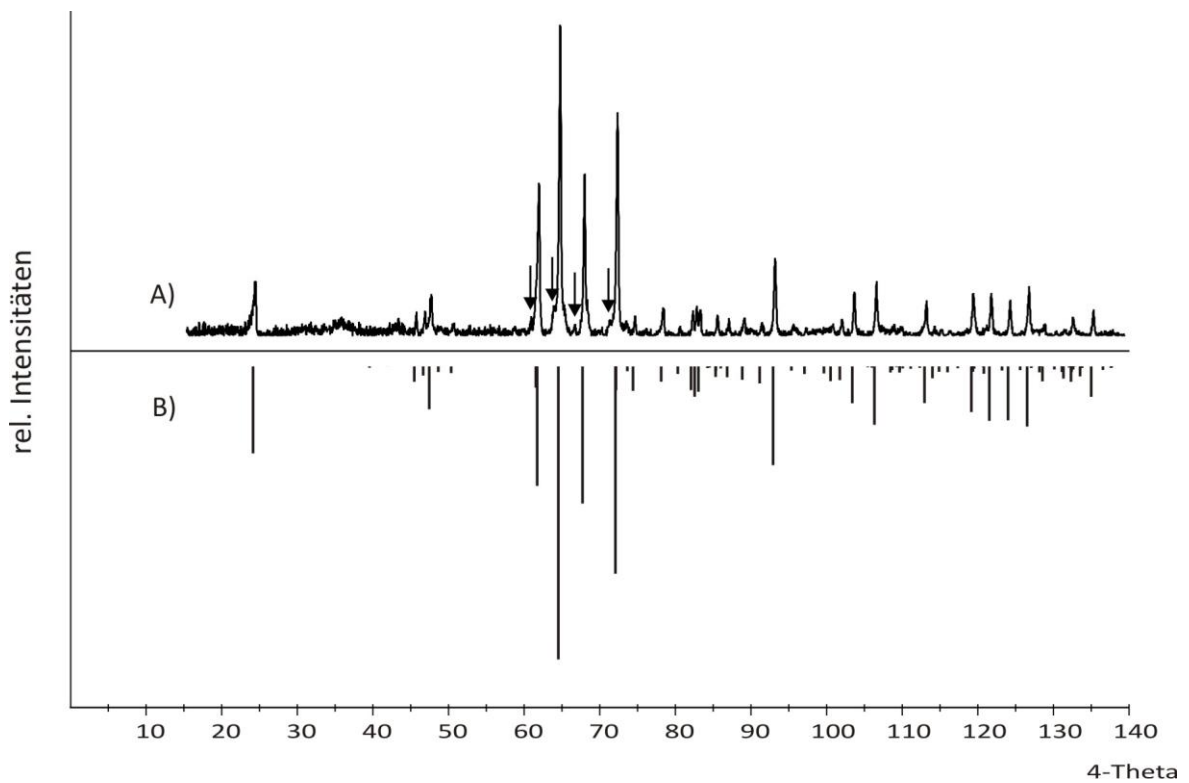


Abbildung 13.6 IP-Guinier-Aufnahme des Produkts aus der Festkörpersynthese von $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ (Abschnitt 9.4.1) (A) und Simulation von $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ nach Gitterparameterbestimmung unter Verwendung der Lageparameter von $\text{Ag}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$ [149] (B). Pfeile: nichtidentifizierte Reflexe.

Tabelle 13.8 „AgCrTa(PO₄)₃“. Indizierung des Pulverdiffraktogramms des Produkts aus Experiment Ag41 (Abbildung 9.18 in Abschnitt 9.6.2) mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}$	$I_{\text{obs}}^{\text{b)}$	d_{calc} (Å)
1	0	4	39,857	39,827	0,04	88	174	4,4515
1	1	0	41,585	41,507	0,12	1000	1000	4,2684
1	1	3	48,041	48,040	0,00	324	338	3,7016
2	0	2	50,724	50,751	0,05	71	73	3,5088
0	2	4	57,912	57,902	0,02	79	183	3,0809
1	1	6	63,797	63,792	0,01	742	849	2,8031
2	1	1	64,517	64,552	0,08	43	189	2,7727
0	1	8	68,700	68,741	0,10	100	156	2,6085
3	0	0	72,853	72,890	0,09	345	401	2,4644
2	0	8	80,987	81,015	0,08	100	161	2,2258
2	2	0	84,624	84,613	0,03	85	75	2,1342
0	3	6	88,100	88,160	0,18	155	164	2,0539
1	2	8	91,890	91,917	0,08	219	191	1,9736
2	2	6	98,372	98,390	0,06	271	249	1,8508
3	1	8	111,182	111,162	0,07	123	148	1,6518
4	1	0	114,073	114,078	0,02	244	183	1,6133
0	1	14	118,580	118,600	0,07	76	54	1,5572
0	4	8	120,004	119,997	0,03	55	55	1,5405
1	4	6	125,455	125,447	0,03	218	148	1,4799
2	0	14	127,081	127,094	0,05	92	86	1,4629
2	3	8	128,450	128,441	0,03	57	33	1,4490
3	3	0	131,106	131,105	0,00	69	70	1,4228
1	2	14	135,279	135,246	0,13	119	162	1,3839

^{a)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

^{b)} Der stärkste nicht indizierte Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 25.

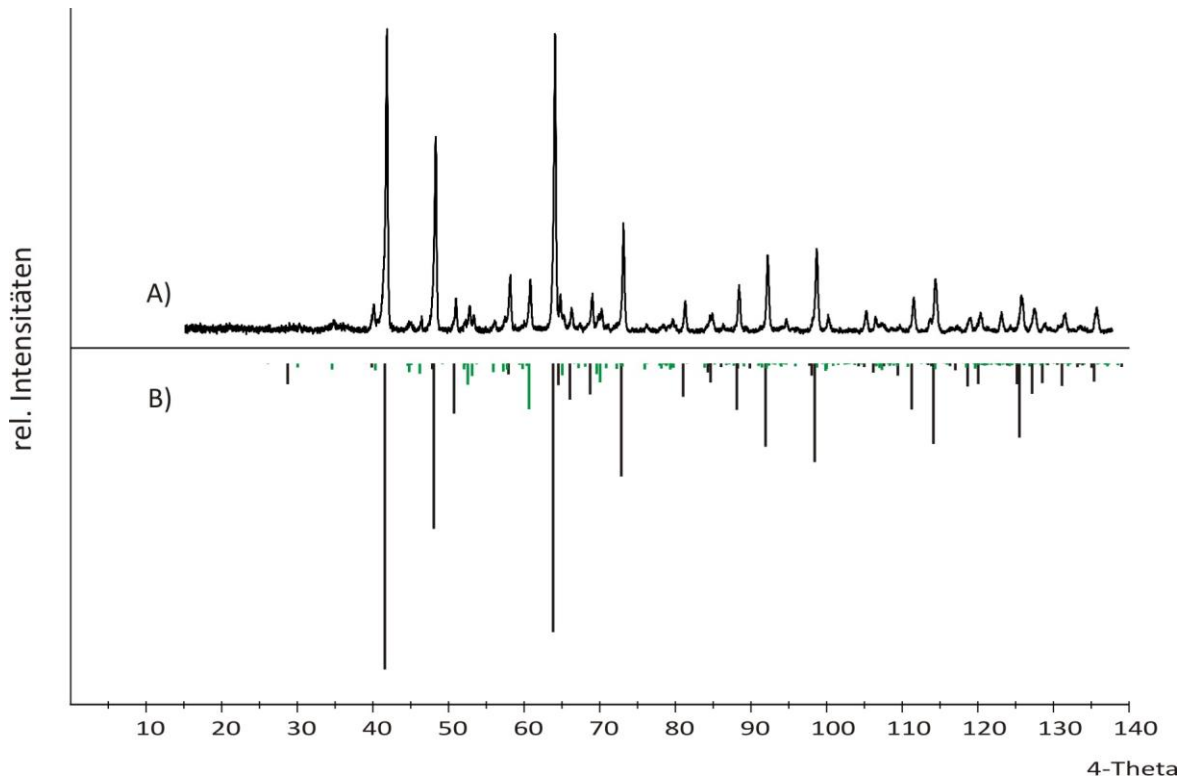


Abbildung 13.7 IP-Guinier-Aufnahme des getemperten Produkts aus Experiment Ag45 (A) und Simulation von „AgCrNb(PO₄)₃“ nach Gitterparameterbestimmung unter Verwendung der Lageparameter von NaZr₂(PO₄)₃ [159] mit s.o.f(Ag) = 1,0 (schwarz) und AgCrP₂O₇ (grün) (B).

Tabelle 13.9 „AgCrNb(PO₄)₃“. Indizierung des Pulverdiffraktogramms des Produkts aus Experiment Ag45 (Abbildung 13.7 in Abschnitt 9.6.2) mit beobachteten und berechneten 4θ-Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>4θ_{calc}</i>	<i>4θ_{obs}</i>	Δ	<i>I_{calc}^{a)}</i>	<i>I_{obs}^{b)}</i>	<i>d_{calc}</i> (Å)
1	0	4	39,885	39,933	0,07	13	101	4,4484
1	1	0	41,607	41,542	0,10	1000	1000	4,2662
1	1	3	48,069	48,058	0,02	540	623	3,6995
2	0	2	50,752	50,766	0,03	164	105	3,5069
0	2	4	57,948	57,961	0,03	36	179	3,0791
1	1	6	63,841	63,837	0,01	878	923	2,8012
2	1	1	64,551	64,596	0,10	71	114	2,7712
0	1	8	68,754	68,783	0,07	102	116	2,6065
3	0	0	72,892	72,930	0,10	370	338	2,4631
2	0	8	81,046	81,053	0,02	109	105	2,2242
2	2	0	84,670	84,690	0,06	63	52	2,1331
0	3	6	88,156	88,197	0,12	152	153	2,0527
1	2	8	91,954	91,963	0,03	272	249	1,9723
1	3	4	94,429	94,461	0,10	0	40	1,9234
2	2	6	98,434	98,437	0,01	322	285	1,8497

Fortsetzung Tabelle 13.9

2	1	10	104,976	104,991	0,05	24	67	1,7419
1	3	7	106,203	106,219	0,06	30	50	1,7232
3	1	8	111,257	111,254	0,01	151	116	1,6508
3	2	4	113,422	113,402	0,07	5	52	1,6218
4	1	0	114,137	114,171	0,12	263	203	1,6125
2	3	5	116,346	116,329	0,06	9	20	1,5845
0	1	14	118,683	118,646	0,14	75	49	1,5560
0	4	8	120,084	120,085	0,00	67	78	1,5395
1	3	10	122,820	122,841	0,08	13	67	1,5085
1	4	6	125,534	125,498	0,14	243	119	1,4791
2	0	14	127,188	127,197	0,03	100	83	1,4618
2	3	8	128,535	128,505	0,12	64	34	1,4481
3	3	0	131,182	131,162	0,08	70	63	1,4221
1	2	14	135,391	135,397	0,03	119	78	1,3829

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

b) Der stärkste nicht indizierte Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 22.

Tabelle 13.10 $\text{Ag}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. Indizierung des Pulverdiffraktogramms des Produkts aus Experiment Ag49 (Abbildung 9.20 in Abschnitt 9.6.3) mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}$	$I_{\text{obs}}^{\text{b)}$	$d_{\text{calc}} (\text{Å})$
0	1	2	28,491	28,506	0,02	75	94	6,2119
1	1	0	40,836	40,860	0,04	14	121	4,3458
1	1	3	47,559	47,586	0,05	127	42	3,7386
0	0	6	48,509	48,566	0,10	181	61	3,6664
2	1	1	63,370	63,408	0,09	197	264	2,8215
1	1	6	63,816	63,798	0,04	1000	1000	2,8023
3	0	0	71,511	71,494	0,04	648	622	2,5091
1	2	5	75,235	75,262	0,07	35	45	2,3890
2	0	8	81,195	81,179	0,05	87	84	2,2203
1	0	10	85,578	85,586	0,02	17	38	2,1115
2	2	3	86,792	86,816	0,07	237	279	2,0834
0	3	6	87,354	87,365	0,03	66	47	2,0706
3	1	2	88,231	88,295	0,19	40	27	2,0511
1	2	8	91,710	91,673	0,12	110	174	1,9772
1	3	4	92,975	92,982	0,02	17	34	1,9518

Fortsetzung Tabelle 13.10

3	1	5	96,413	96,410	0,01	54	42	1,8861
2	2	6	97,337	97,350	0,04	314	283	1,8693
0	0	12	99,382	99,368	0,04	114	70	1,8332
1	3	7	105,168	105,135	0,11	97	91	1,7389
4	1	0	111,860	111,861	0,00	36	35	1,6426
2	3	5	114,525	114,480	0,17	22	59	1,6075
4	1	3	114,886	114,899	0,05	43	50	1,6028
1	3	10	122,296	122,305	0,03	0	31	1,5143
1	4	6	123,680	123,664	0,06	241	157	1,4990
5	0	2	124,369	124,384	0,06	8	22	1,4915
0	3	12	125,429	125,443	0,06	222	91	1,4802
2	3	8	127,133	127,132	0,00	68	27	1,4624
3	3	0	128,487	128,441	0,18	99	96	1,4486
3	1	11	128,931	128,951	0,08	40	22	1,4442
4	0	10	130,366	130,350	0,06	1	22	1,4300
4	2	5	138,743	138,765	0,09	59	44	1,3535
5	1	1	139,230	139,235	0,02	47	51	1,3494

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

b) Der stärkste nicht indizierte Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 68.

Tabelle 13.11 „AgCr₂(PO₄)₃“. Indizierung des Pulverdiffraktogramms des Produkts aus Experiment Ag65 (Abbildung 10.7B in Abschnitt 10.3) mit beobachteten und berechneten 4 θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>4θ_{calc}</i>	<i>4θ_{obs}</i>	Δ	<i>I_{calc}^{a)}</i>	<i>I_{obs}^{b)}</i>	<i>d_{calc}</i> (Å)
0	1	2	29,310	29,367	0,06	35	135	6,0393
1	1	0	42,641	42,625	0,03	618	844	4,1639
1	1	3	49,075	49,051	0,04	548	680	3,6248
2	0	2	51,939	51,966	0,05	124	284	3,4280
0	2	4	59,114	59,023	0,20	49	55	3,0196
1	1	6	64,853	64,854	0,00	1000	1000	2,7586
2	1	1	66,167	66,122	0,11	126	140	2,7054
1	2	2	67,682	67,690	0,02	138	139	2,6465
0	1	8	69,497	69,507	0,03	62	180	2,5795
3	0	0	74,750	74,790	0,11	396	239	2,4040
2	0	8	82,259	82,312	0,15	95	158	2,1928
1	1	9	85,432	85,489	0,17	21	128	2,1150

Fortsetzung Tabelle 13.11

1	2	8	93,563	93,443	0,38	240	224	1,9402
0	0	12	98,906	98,940	0,11	78	105	1,8415
2	2	6	100,601	100,509	0,31	354	132	1,8124
3	1	8	113,553	113,586	0,12	121	128	1,6201
4	1	0	117,212	117,266	0,20	210	116	1,5738
2	0	14	128,753	128,739	0,05	96	156	1,4459

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

b) Der stärkste nicht indizierte Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 276.

Tabelle 13.12 „Ag_{0,4}CrTa(PO₄)₃“. Indizierung des Pulverdiffraktogramms des Produkts aus Experiment Ag67 (Abbildung 10.8B in Abschnitt 10.3) mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}$	$I_{\text{obs}}^{\text{b)}$	d_{calc} (Å)
0	1	2	28,792	28,805	0,01	106	129	6,1473
1	0	4	40,062	40,119	0,09	498	501	4,4289
1	1	0	41,579	41,645	0,10	1000	1000	4,2690
1	1	3	48,133	48,190	0,10	550	498	3,6946
0	2	4	58,052	58,066	0,03	323	416	3,0736
1	1	6	64,093	64,110	0,04	752	681	2,7905
0	1	8	69,199	69,217	0,05	58	105	2,5902
2	1	4	71,947	72,000	0,14	151	165	2,4944
3	0	0	72,843	72,898	0,14	382	324	2,4647
2	0	8	81,418	81,425	0,02	73	77	2,2145
2	2	0	84,611	84,676	0,19	67	92	2,1345
0	3	6	88,320	88,306	0,04	123	123	2,0491
1	2	8	92,276	92,275	0,00	206	176	1,9657
1	3	4	94,458	94,469	0,04	83	140	1,9229
0	2	10	95,749	95,775	0,09	58	59	1,8984
2	2	6	98,571	98,607	0,12	289	231	1,8473
2	1	10	105,449	105,448	0,01	174	129	1,7346
3	1	8	111,514	111,480	0,12	114	104	1,6473
3	2	4	113,423	113,464	0,15	90	109	1,6218
4	1	0	114,055	114,012	0,16	280	178	1,6135
0	1	14	119,585	119,585	0,00	78	73	1,5454
0	4	8	120,318	120,343	0,10	52	59	1,5368
1	4	6	125,618	125,577	0,16	215	105	1,4782

Fortsetzung Tabelle 13.12

2	0	14	128,044	128,069	0,10	103	63	1,4531
3	3	0	131,085	131,060	0,10	75	65	1,4230
1	2	14	136,209	136,164	0,18	125	60	1,3756

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

b) Der stärkste nicht indizierte Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 58.

Tabelle 13.13 Indizierung des Pulverdiffraktogramms der kubischen Modifikation von OsP₂O₇ (Abbildung 11.1 in Abschnitt 11.2.1) mit beobachteten und berechneten 4 θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	4 θ_{calc}	4 θ_{obs}	Δ	<i>I</i> _{calc} ^{a)}	<i>I</i> _{obs} ^{b)}	<i>d</i> _{calc} (Å)
1	1	1	39,253	39,219	0,05	843	821	4,5192
2	0	0	45,401	45,409	0,01	1000	1000	3,9138
2	1	0	50,844	50,786	0,11	126	119	3,5006
2	1	1	55,791	55,793	0,00	150	109	3,1956
2	2	0	64,641	64,603	0,09	481	402	2,7675
3	1	1	76,193	76,175	0,05	599	529	2,3601
2	2	2	79,721	79,688	0,09	166	134	2,2596
3	2	0	83,124	83,081	0,13	19	6	2,1710
4	0	0	92,718	92,697	0,06	71	48	1,9569
4	1	0	95,746	95,749	0,01	22	5	1,8985
4	1	1	98,704	98,710	0,02	14	6	1,8450
3	3	1	101,598	101,632	0,11	207	164	1,7958
4	2	0	104,434	104,433	0,00	136	186	1,7503
4	2	2	115,284	115,266	0,07	314	141	1,5978
5	1	1	123,006	122,977	0,11	297	160	1,5064
4	4	0	135,298	135,335	0,15	151	60	1,3837
5	3	1	142,410	142,403	0,03	94	62	1,3231
4	4	2	144,747	144,773	0,11	191	54	1,3046

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

b) Der stärkste nicht indizierte Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 25.

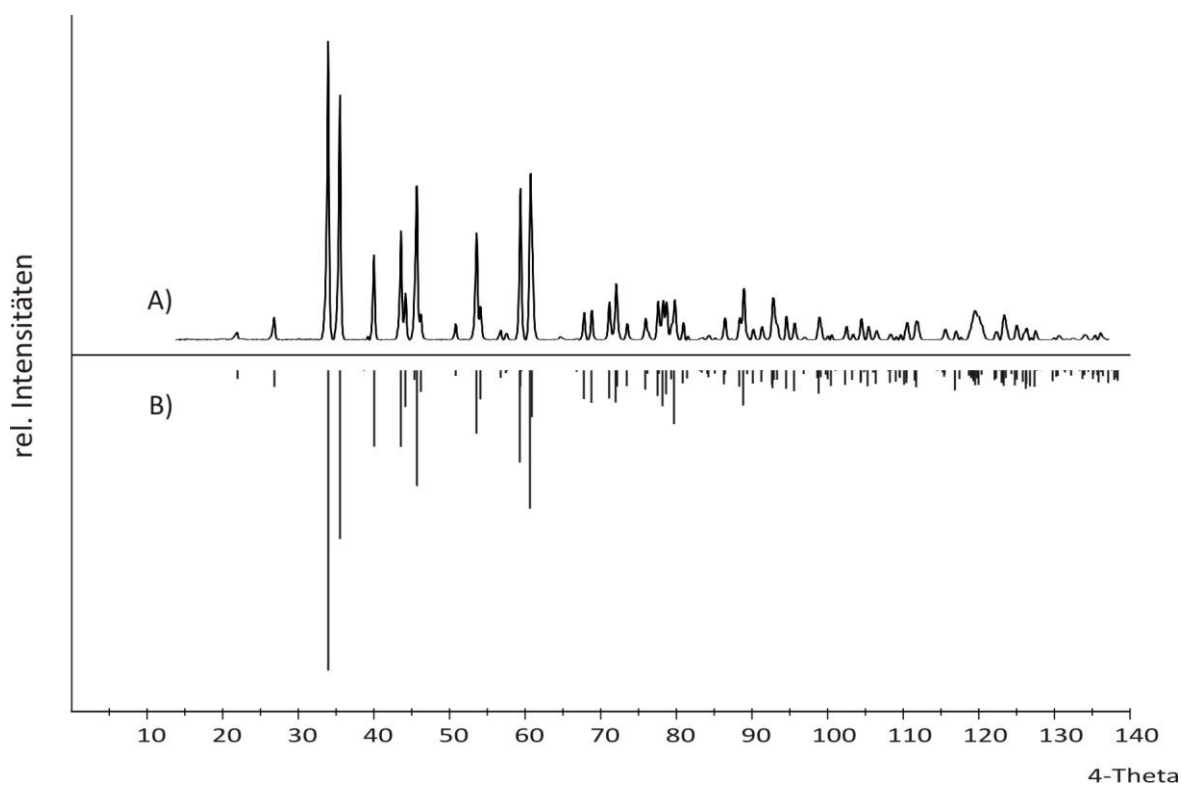


Abbildung 13.8 *IP*-Guinier-Aufnahme der triklinen Modifikation von OsP_2O_7 (vgl. Abschnitt 11.2.2) (A) und Simulation von OsP_2O_7 nach Gitterparameterbestimmung unter Verwendung der Lageparameter von GeP_2O_7 [170] (B).

Tabelle 13.14 Indizierung des Pulverdiffraktogramms der triklinen Modifikation von OsP_2O_7 (Abbildung 13.7) mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}}$	$I_{\text{obs}}^{\text{b)}}$	d_{calc} (Å)
1	0	0	21,998	21,848	0,12	29	28	8,0372
0	1	0	26,866	26,818	0,05	55	54	6,5857
1	-1	0	34,007	33,983	0,03	1000	1000	5,2100
1	1	0	35,552	35,555	0,00	562	759	4,9854
0	1	-1	40,070	40,044	0,04	255	268	4,4281
1	0	-1	43,597	43,570	0,04	255	282	4,0736
2	0	0	44,202	44,161	0,07	123	103	4,0186
1	0	1	45,704	45,643	0,10	385	374	3,8881
1	-1	1	46,254	46,234	0,03	72	22	3,8426
2	-1	0	50,838	50,822	0,03	19	40	3,5010
0	2	0	54,111	54,167	0,11	97	109	3,2928
1	-1	-1	56,792	56,751	0,09	25	39	3,1404
2	1	-1	59,323	59,344	0,05	308	441	3,0092
1	-2	1	60,679	60,696	0,04	248	409	2,9435
3	0	0	66,836	66,804	0,08	6	5	2,6791

Fortsetzung Tabelle 13.14

2	-1	-1	67,786	67,776	0,03	96	60	2,6426
2	-2	0	68,794	68,747	0,12	108	65	2,6050
3	-1	0	71,149	71,170	0,05	94	84	2,5214
2	2	0	71,997	72,011	0,03	108	161	2,4927
3	0	-1	75,904	75,915	0,03	65	58	2,3688
1	1	-2	77,539	77,567	0,08	86	85	2,3207
1	-2	-1	78,182	78,157	0,07	120	109	2,3023
0	0	2	78,664	78,668	0,01	80	110	2,2888
0	3	-1	79,730	79,719	0,03	103	105	2,2594
1	2	1	80,877	80,870	0,02	44	46	2,2287
0	2	-2	81,435	81,421	0,04	27	15	2,2140
1	-3	0	84,291	84,263	0,08	24	12	2,1423
1	3	0	86,335	86,375	0,12	45	48	2,0939
3	-2	1	88,359	88,367	0,03	55	70	2,0482
2	0	-2	88,880	88,917	0,11	54	157	2,0368
4	0	0	90,165	90,188	0,07	44	28	2,0093
2	-2	2	94,540	94,552	0,04	62	59	1,9213
1	1	2	95,585	95,572	0,04	70	68	1,9015
4	0	-1	96,875	96,883	0,03	13	9	1,8776
0	3	1	102,381	102,397	0,05	49	29	1,7829
4	-1	-1	103,271	103,277	0,02	32	25	1,7686
3	-3	0	105,315	105,318	0,01	53	40	1,7367
3	2	1	106,388	106,379	0,03	45	33	1,7204
4	2	-2	123,170	123,144	0,10	42	78	1,5046

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

b) Der stärkste nicht indizierte Reflex im untersuchten Winkelbereich besitzt eine relative Intensität von 53.

Tabelle 13.15 Nicht-identifizierte Reflexe aus dem Experiment zur Synthese von $(\text{RuO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ bei 500 °C (Abbildung 11.13, Abschnitt 11.4). Liste der beobachteten 4θ -Werte der Reflexe mit zugehörigen Intensitäten.

$4\theta_{\text{obs}}$	I_{obs}
26,54	1058
35,60	468
46,31	2971
47,46	1131
54,61	938

Fortsetzung Tabelle 13.15

57,45	294
65,91	778
72,77	390
87,84	190
90,25	220
92,20	230
94,74	304
96,98	201
101,26	292
104,27	144
113,11	184
114,13	401
116,97	222
121,62	71
123,10	189
126,49	260
127,80	139
129,07	133

Tabelle 13.16 Nicht-identifizierte Reflexe aus dem Experiment zur Synthese von $(\text{RuO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ bei 500 °C (Abbildung 11.14, Abschnitt 11.4). Liste der beobachteten 4θ -Werte der Reflexe mit zugehörigen Intensitäten.

$4\theta_{obs}$	I_{obs}
26,63	428
35,64	405
46,40	3281
47,54	533
48,56	152
58,29	212
60,83	93
62,36	112
72,01	113
72,77	282
75,27	458
76,92	177
77,81	137

Fortsetzung Tabelle 13.16

87,21	100
87,88	160
90,72	152
92,24	225
94,74	205
97,07	123
101,26	195
103,84	105
104,31	127
111,29	128
114,21	267
114,89	125
120,60	200
123,27	80
123,87	70
126,58	218
127,30	92
127,89	165
128,18	153
129,24	92
130,00	85
132,59	400
137,37	145

14 Anhang B – Anisotrope Auslenkungsparameter

Tabelle 14.1 Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für AgCrP_2O_7 .

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ag1	0,0155(2)	0,0239(2)	0,0249(1)	-0,00604(8)	0,0107(1)	-0,00091(8)
Cr1	0,0038(2)	0,0070(2)	0,0046(2)	0,0003(1)	0,0002(1)	0,0001(1)
P1	0,0035(3)	0,0082(3)	0,0054(2)	-0,0006(2)	0,0001(2)	0,0003(2)
P2	0,0039(3)	0,0076(2)	0,0054(2)	0,0002(2)	0,0003(2)	-0,0002(2)
O1	0,0040(8)	0,0106(8)	0,0167(9)	-0,0014(6)	0,0032(6)	0,0006(6)
O2	0,0117(9)	0,0095(7)	0,0066(7)	-0,0018(6)	-0,0010(6)	0,0001(6)
O3	0,0063(8)	0,0127(8)	0,0093(7)	-0,0028(6)	0,0000(6)	-0,0022(6)
O4	0,0111(9)	0,0096(7)	0,0064(7)	-0,0016(6)	0,0020(6)	-0,0013(6)
O5	0,0086(9)	0,0093(7)	0,0093(7)	-0,0029(6)	0,0032(6)	-0,0016(6)
O6	0,0104(9)	0,0125(8)	0,0100(7)	0,0010(6)	0,0050(6)	-0,0035(7)
O7	0,0048(8)	0,0112(8)	0,0096(7)	-0,0036(6)	0,0007(6)	-0,0017(6)

Tabelle 14.2 Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cr1	0,007(1)	0,008(1)	0,015(1)	0,002(1)	0,0074(9)	-0,0008(9)
Cr2	0,009(2)	0,006(2)	0,013(2)	0,001(1)	0,007(1)	0,003(1)
P1	0,011(2)	0,011(2)	0,013(2)	0,000(2)	0,007(1)	-0,002(2)
P2	0,009(2)	0,010(2)	0,015(2)	-0,001(2)	0,007(2)	-0,000(2)
O1						
O2	0,026(6)	0,023(7)	0,022(6)	-0,005(5)	0,021(5)	0,003(6)
O3	0,012(5)	0,007(6)	0,015(5)	-0,003(4)	0,009(4)	-0,004(4)
O4	0,017(6)	0,013(6)	0,023(6)	0,008(5)	0,015(5)	0,004(5)
O5	0,011(5)	0,007(5)	0,022(6)	-0,002(4)	0,011(4)	-0,005(4)
O6	0,009(5)	0,014(6)	0,017(5)	-0,004(5)	0,007(4)	0,002(4)
O7	0,009(5)	0,033(8)	0,009(5)	-0,004(5)	0,002(4)	0,002(5)
O8	0,006(5)	0,013(6)	0,028(6)	0,000(5)	0,004(5)	-0,006(5)

Tabelle 14.3 Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für triklines OsP_2O_7 .

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Os1	0,0023(8)	0,0073(9)	0,0062(7)	-0,0011(5)	-0,0003(4)	0,0019(6)
Os2	0,0019(8)	0,0089(9)	0,0064(8)	-0,0006(5)	0,0004(4)	0,0016(6)

Tabelle 14.4 Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $(\text{Os}_{1-x}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Os1	0,0063(3)	0,0063(3)	0,0090(4)	0	0	0,0031(2)
Si1	0,0063(3)	0,0063(3)	0,0090(4)	0	0	0,0031(2)
Os2	0,0106(7)	0,0106(7)	0,0088(8)	0	0	0,0053(3)
Si2	0,0106(7)	0,0106(7)	0,0088(8)	0	0	0,0053(3)
Si3	0,0077(5)	0,0077(5)	0,0152(9)	0	0	0,0039(3)
P1	0,0087(5)	0,0077(5)	0,0104(5)	0,0002(3)	0,0002(3)	0,0039(4)
O1	0,021(3)	0,021(3)	0,012(3)	0	0	0,0107(13)
O2	0,0113(13)	0,0123(14)	0,0135(14)	0,0022(11)	0,0015(11)	0,0048(11)
O3	0,0117(14)	0,0098(13)	0,0167(15)	-0,0004(11)	0,0002(11)	0,0034(11)
O4	0,0156(15)	0,0087(13)	0,0207(16)	0,0022(11)	0,0042(12)	0,0071(12)
O5	0,0178(15)	0,0204(16)	0,0085(13)	0,0020(11)	-0,0014(11)	0,0108(13)

15 Verzeichnisse

15.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1 Fließschema zur Synthese von Nanopartikeln von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ (vgl. Abschnitt 7.2) mittels <i>Solution Combustion Synthesis</i>	20
Abbildung 2.2 Auftragung der Wärmekapazität $C_{p,T}$ in Abhängigkeit von der Temperatur für die Reaktion in Gleichung 2.3. Die grüne Fläche zwischen T_0 und T_{ad} entspricht der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$	22
Abbildung 2.3 Schema zum chemischen Transport.	23
Abbildung 3.1 Strahlengang einer Guinierkamera.	25
Abbildung 3.2 Probenträger für die Guinier-Kamera des Typs FR-552 (links) und für die Guinier-Kamera des Typs G670 (rechts).	27
Abbildung 3.3 Skizze des κ -Achsdiffraktometers [54].	32
Abbildung 3.4 Messprinzip bei Flächendetektorsystemen im Bild der Ewald-Konstruktion [54].	33
Abbildung 4.1 Funktionsweise eines Rasterelektronenmikroskops [62].	39
Abbildung 4.2 Mikroekristall-UV/vis-Spektralphotometer CARY 17 [69].	44
Abbildung 4.3 Schematischer Aufbau einer Ulbrichtkugel. S = Spiegel, L = Linsensystem, M = Detektor, B = Blendenschieber, RL = gestreutes Licht, P = Probe.	46
Abbildung 5.1 <i>IP</i> -Guinier-Aufnahme von $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (A) und Simulation (B).	49
Abbildung 5.2 <i>IP</i> -Guinier-Aufnahme von Ag_2O (A) und Simulation (B).	50
Abbildung 5.3 <i>IP</i> -Guinier-Aufnahme von Ag_3PO_4 (A) und Simulation (B).	51
Abbildung 6.1 Projektionen der Struktur von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ entlang der kristallographischen a -Achse (a) und c -Achse (b) und Anordnung der Lithium-Ionen mit den kürzesten Abständen $d(\text{Li-Li})$ (c, d) [entnommen aus 28].	55
Abbildung 6.2 Polyolsynthese von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. Darstellung der Produktverhältnisse der bei 800 °C getemperten Proben im Phasendreieck $\text{LiO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$ [28]. Grüne Punkte: Ergebnisse der Experimente mit stöchiometrischer Einwaage; offener Kreis: Einwaage der Experimente (vgl. Tabelle 6.1) mit Lithium-Überschuss; blaue Punkte: Ergebnisse der Experimente mit Lithium-Überschuss; Koexistenzlinien sind in schwarz eingezeichnet.	59

Abbildung 6.3 Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen der ungetemperten Produkte aus den Experimenten Li7 (a, b), Li8 (c, d) und Li9 (e, f) in jeweils zwei verschiedenen Vergrößerungen.	62
Abbildung 6.4 Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen des ungetemperten Produkts aus Experiment Li12 in zwei verschiedenen Vergrößerungen (a, b).	63
Abbildung 6.5 Pulverremissionsspektrum des ungetemperten, röntgenamorphen Produkts aus Experiment Li14 (Tabelle 6.2).	65
Abbildung 6.6 Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen der ungetemperten Produkte aus den Experimenten Li13 (a) und Li14 (b).	66
Abbildung 6.7 Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen der ungetemperten Produkte aus den Experimenten Li15 (a, b) und Li16 (c, d) in jeweils zwei verschiedenen Vergrößerungen.	69
Abbildung 6.8 <i>IP</i> -Guinier-Aufnahme des getemperten Produkts aus Experiment Li23 (A) und Simulation von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ (B) [28]. Pfeil: nicht identifizierbarer Reflex.	71
Abbildung 6.9 <i>IP</i> -Guinier-Aufnahme des getemperten Produkts von Experiment Li23b (A) und Simulationen von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ (schwarz) [28] und HT- $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ (blau) mit angepasster Skalierung (B).	71
Abbildung 6.10 Experimente zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. Darstellung der Produktverhältnisse der bei 800 °C getemperten Proben in einem vergrößerten Ausschnitt des Phasendreiecks $\text{LiO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$. Die offenen Kreise geben die Einwaagepunkte der Experimente (vgl. Tabelle 6.5) mit dem jeweiligen Lithium-Überschuss an; gefüllte farbige Punkte repräsentieren die Ergebnisse der Experimente; Koexistenzlinien sind in schwarz eingezeichnet.	74
Abbildung 6.11 Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen der ungetemperten Produkte aus den Experimenten Li27 (a, b) und Li16 (c, d) in jeweils zwei verschiedenen Vergrößerungen.	75
Abbildung 6.12 Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahme des ungetemperten Produkts aus Experiment Li30.	75
Abbildung 6.13 Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen der ungetemperten Produkte aus den Experimenten Li35 (a) und Li38 (b).	78

- Abbildung 6.14** *IP*-Guinier-Aufnahme des getemperten Produkts aus Experiment Li12 (A) und Simulation von HT-Li₃Cr₂(PO₄)₃ ($R\bar{3}$, $Z = 6$) nach Gitterparameterbestimmung unter Verwendung der Lageparameter von Li₃Fe₂(PO₄)₃ [91] (B)..... 79
- Abbildung 6.15** *IP*-Guinier-Aufnahme des getemperten Produkts aus Experiment Li12 (A) und Simulation von HT-Li₃Cr₂(PO₄)₃ ($R\bar{3}c$, $Z = 6$) nach Gitterparameterbestimmung unter Verwendung der Lageparameter von Na₃Cr₂(PO₄)₃ (B). Die grüne Markierung zeigt den Reflex (303), der durch die Simulation nicht erklärt werden kann..... 79
- Abbildung 6.16** Vergleich der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme des ungetemperten Produktes einer Synthese mit einer Chrom(III)-Verbindung (a) mit der des ungetemperten Produktes einer Synthese mit einer Chrom(II)-Verbindung als Chromquelle (b)..... 81
- Abbildung 7.1** *IP*-Guinier-Aufnahme (A) des getemperten Produkts von Experiment Ha2 mit typischem Anteil an der Verunreinigung LiCrP₂O₇ und Simulation von Li₃Cr₂(PO₄)₃ (B)..... 85
- Abbildung 7.2** *IP*-Guinier-Aufnahmen der bei verschiedenen Temperaturen ($\vartheta = 600$ °C, 700 °C, 750 °C) getemperten Produkte der Experimente Ha6 (A), Ha7 (B), Ha5 (C) und Simulation von Li₃Cr₂(PO₄)₃ (D). Pfeil: Stärkster Reflex von LiCrP₂O₇. 86
- Abbildung 7.3** Versuche zur Synthese von nanoskaligem Li₃Cr₂(PO₄)₃. REM-Aufnahmen des ungetemperten Produkts aus Experiment Ha2 mit $o/f = 0,68$ in zwei verschiedenen Vergrößerungen (a, b). 88
- Abbildung 7.4** Versuche zur Synthese von nanoskaligem Li₃Cr₂(PO₄)₃. REM-Aufnahmen des ungetemperten Produkts aus Experiment Ha3 mit $o/f = 0,39$ in zwei verschiedenen Vergrößerungen (a, b). 88
- Abbildung 7.5** Versuche zur Synthese von nanoskaligem Li₃Cr₂(PO₄)₃. REM-Aufnahmen des ungetemperten Produkts aus Experiment Ha4 mit $o/f = 0,28$ in zwei verschiedenen Vergrößerungen (a, b). 88
- Abbildung 7.6** Versuche zur Synthese von nanoskaligem Li₃Cr₂(PO₄)₃. REM-Aufnahmen der ungetemperten Produkte aus den Experimenten Ha9 (a) und Ha11 (b) mit $o/f = 1,0$ 91
- Abbildung 7.7** Versuche zur Synthese von nanoskaligem Li₃Cr₂(PO₄)₃. REM-Aufnahmen des ungetemperten Produkts aus Experiment Ha10 mit $o/f = 1,5$ in zwei verschiedenen Vergrößerungen (a, b). 92

- Abbildung 7.8** *IP*-Guinier-Aufnahmen der bei verschiedenen Temperaturen ($\vartheta = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $750\text{ }^{\circ}\text{C}$) getemperten Produkte von den Experimenten Zi12 (A), Zi11 (B), Zi8 (C) und Simulation von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ (D). Pfeil: Stärkster Reflex von LiCrP_2O_7 95
- Abbildung 7.9** Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen des ungetemperten Produkts aus Experiment Zi2 mit $o/f = 0,28$ in zwei verschiedenen Vergrößerungen (a, b)..... 96
- Abbildung 7.10** Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen des ungetemperten Produkts aus Experiment Zi3 mit $o/f = 0,15$ in zwei verschiedenen Vergrößerungen (a, b)..... 96
- Abbildung 7.11** Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen des ungetemperten Produkts aus Experiment Zi4 mit $o/f = 0,1$ in zwei verschiedenen Vergrößerungen (a, b)..... 96
- Abbildung 7.12** Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen der ungetemperten Produkte aus den Experimenten Zi5 (a) Zi6 (b) und Zi7 (c) mit unterschiedlichen o/f -Verhältnissen im treibstoffreichen Bereich. 98
- Abbildung 7.13** Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen der ungetemperten Produkte aus den Experimenten Zi14 mit $o/f = 1,25$ (a) und Zi13 mit $o/f = 1,0$ (b). 99
- Abbildung 7.14** *IP*-Guinier-Aufnahmen der bei verschiedenen Temperaturen ($\vartheta = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $750\text{ }^{\circ}\text{C}$) getemperten Produkte von Experiment Gl6 (A), Gl7 (B), Gl5 (C) und Simulation von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ (D). Pfeil: Stärkster Reflex von LiCrP_2O_7 101
- Abbildung 7.15** Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen des ungetemperten Produkts aus dem Experiment Gl2 mit $o/f = 0,5$ in zwei verschiedenen Vergrößerungen (a, b)..... 103
- Abbildung 7.16** Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen des ungetemperten Produkts aus dem Experiment Gl3 mit $o/f = 0,28$ in zwei verschiedenen Vergrößerungen (a, b)..... 103
- Abbildung 7.17** Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen des ungetemperten Produkts aus dem Experiment Gl4 mit $o/f = 0,19$ in zwei verschiedenen Vergrößerungen (a, b)..... 103
- Abbildung 7.18** Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen der ungetemperten Produkte aus den Experimenten Gl9 (a) und Gl12 (b) mit $o/f = 1,0$ 106

- Abbildung 7.19** Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen des ungetemperten Produkts aus Experimenten Gl10 mit $o/f = 1,25$ in zwei verschiedenen Vergrößerungen (a, b).....107
- Abbildung 7.20** Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen der ungetemperten Produkte aus den Experimenten Ha6 (a) Ha7 (b) und Ha8 (c) mit unterschiedlichen o/f -Verhältnissen im treibstoffreichen Bereich.110
- Abbildung 7.21** Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen der ungetemperten Produkte aus den Experimenten Zi10 (a) Zi11 (b) und Zi12 (c) mit unterschiedlichen o/f -Verhältnissen im treibstoffreichen Bereich.110
- Abbildung 7.22** Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. REM-Aufnahmen der ungetemperten Produkte aus den Experimenten Gl6 (a) Gl7 (b) und Gl8 (c) mit unterschiedlichen o/f -Verhältnissen im treibstoffreichen Bereich.110
- Abbildung 7.23** Pulverremissionsspektren der ungetemperten Produkte aus den Experimenten Ha6 (hellgrün), Ha7 (dunkelgrün) und Ha8 (grau) (vgl. Tabelle 7.1). Spektren von $\beta\text{-CrPO}_4$ (hellgrau, [1]) und kristallinem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ (dunkelgrau) zum Vergleich.....112
- Abbildung 7.24** Korrelationsdiagramm für die Elektronenzustände von Cr^{3+} in Koordinationspolyedern mit O_h , D_{4h} und C_{2v} -Symmetrie (gestauchter Oktaeder; energetisch nicht maßstäblich) [1].....113
- Abbildung 7.25** Pulverremissionsspektrum des ungetemperten Produkts aus Experiment Zi10 (vgl. Tabelle 7.4).....115
- Abbildung 7.26** Pulverremissionsspektrum des ungetemperten Produkts aus Experiment Gl6 (vgl. Tabelle 7.6). Die Markierungen geben die abgeschätzten Energien der Übergänge an.116
- Abbildung 7.27** *IP*-Guinier-Aufnahme des getemperten Produkts von Experiment Li35 (A) und Simulationen von $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ (schwarz) und LiCrP_2O_7 (grün, Gehalt ca. 7 Gew.-%) (B).....119
- Abbildung 7.28** Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$. REM-Aufnahmen der ungetemperten Produkte aus den Experimenten Li35 (a) Li36 (b) und Li37 (c) mit Zitronensäure als Reduktionsmittel und unterschiedlichen o/f -Verhältnissen im treibstoffreichen Bereich.....120
- Abbildung 7.29** Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$. REM-Aufnahmen der ungetemperten Produkte aus den Experimenten Li38 (a) Li39 (b) und Li40 (c)

mit Glycin als Reduktionsmittel und unterschiedlichen o/f-Verhältnissen im treibstoffreichen Bereich.	121
Abbildung 7.30 Versuche zur Synthese von nanoskaligem $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$. REM-Aufnahmen der ungetemperten Produkte aus den Experimenten Li41 (a) Li42 (b) und Li43 (c) mit Harnstoff als Reduktionsmittel und unterschiedlichen o/f-Verhältnissen im treibstoffreichen Bereich.	121
Abbildung 7.31 <i>IP</i> -Guinier-Aufnahme des getemperten Produkts von Experiment Li44 (A) und Simulation von LiCrP_2O_7 (B).	123
Abbildung 7.32 Versuche zur Synthese von nanoskaligem LiCrP_2O_7 . REM-Aufnahmen der ungetemperten Produkte aus den Experimenten Li44 (a) Li45 (b) und Li46 (c) mit Zitronensäure als Reduktionsmittel und unterschiedlichen o/f-Verhältnissen im treibstoffreichen Bereich.	124
Abbildung 7.33 Versuche zur Synthese von nanoskaligem LiCrP_2O_7 . REM-Aufnahmen der ungetemperten Produkte aus den Experimenten Li47 (a) Li48 (b) und Li49 (c) mit Glycin als Reduktionsmittel und unterschiedlichen o/f-Verhältnissen.	125
Abbildung 7.34 Versuche zur Synthese von nanoskaligem LiCrP_2O_7 . REM-Aufnahmen der ungetemperten Produkte aus den Experimenten Li50 (a) Li51 (b) und Li52 (c) mit Harnstoff als Reduktionsmittel und unterschiedlichen o/f-Verhältnissen.	125
Abbildung 8.1 Phasendiagramm für das System $\text{AgO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$ bei $\vartheta = 600 - 650$ °C. Offene Kreise markieren die experimentellen Einwaagen mit den entsprechenden Experimentnummern. Grüne Punkte zeigen die existierenden quarternären Verbindungen, schwarze Punkte die ternären Randphasen. Schwarze Linien und hellgraue Bereiche stellen die gefundenen Gleichgewichtsbeziehungen dar. $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ (Punkt E) ist nur bis 550 °C stabil. Für die Bereiche I bis V siehe Text.	137
Abbildung 8.2 Phasendiagramm für das System $\text{AgO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$ bei $\vartheta = 800$ °C. Offene Kreise markieren die experimentellen Einwaagen mit den entsprechenden Experimentnummern. Grüne Punkte zeigen die existierenden quarternären Verbindungen, schwarze Punkte die ternären Randphasen. Schwarze Linien und hellgraue Bereiche stellen die gefundenen Gleichgewichtsbeziehungen, mittelgraue Bereiche Schmelzgebiete dar. ...	138
Abbildung 8.3 <i>IP</i> -Guinier-Aufnahme des Produkts von Experiment Ag15.2 (vgl. Tabelle 8.1) nach Tempern bei 600 °C (A) und Simulation von $\text{AgCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ [140] (B). Pfeile: unbekannte Phase I.	139

Abbildung 8.4 <i>IP</i> -Guinier-Aufnahme des getemperten Produkts von Experiment Ag27.2 (vgl. Tabelle 8.1) nach Tempern bei 550 °C (unbekannte Phase II).	140
Abbildung 8.5 <i>IP</i> -Guinier-Aufnahme des getemperten Produkts von Experiment Ag33 (vgl. Tabelle 8.1) nach Tempern bei 400 °C (unbekannte Phase III).	140
Abbildung 9.1 Kristalle von AgCrP_2O_7	144
Abbildung 9.2 Kristallstruktur von AgCrP_2O_7 . Projektionen entlang der kristallographischen a -Achse (a) und entlang [101] (b).	148
Abbildung 9.3 AgCrP_2O_7 . ORTEP-Darstellung des $[\text{CrO}_6]$ -Oktaeders (a), der $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Einheit (b) und des $[\text{AgO}_8]$ -Polyeders (c). Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.	149
Abbildung 9.4 Pulverremissionsspektrum von AgCrP_2O_7 . Die Markierungen geben die abgeschätzten Energien der Übergänge an.	150
Abbildung 9.5 <i>IP</i> -Guinier-Aufnahme des getemperten Produkts aus Experiment Ag9.1 (A) und Simulation von $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ nach Gitterparameterbestimmung auf Grundlage der Lageparameter von $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ [87] (B). Pfeile: Reflexe von AgCrP_2O_7	152
Abbildung 9.6 Kristallstruktur von $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$. Projektion entlang der kristallographischen b -Achse. Lageparameter von $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ [87].	153
Abbildung 9.7 <i>IP</i> -Guinier-Aufnahme des getemperten Produkts aus Experiment Ag3.2 (A) und Simulation von $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ nach Gitterparameterbestimmung auf Grundlage der Lageparameter von $\text{Ag}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$ [148] (B).	156
Abbildung 9.8 Kristallstruktur von $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$. Projektion entlang der kristallographischen b -Achse. Lageparameter von $\text{Ag}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$ [147].	157
Abbildung 9.9 Kristallstrukturen von β - CrPO_4 (links) und $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ (rechts). Projektionen entlang [110].	158
Abbildung 9.10 <i>IP</i> -Guinier-Aufnahme des getemperten Produkts einer pulverförmigen Probe von $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ (A) und Simulation von $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ auf Grundlage der Daten aus der Einkristallstrukturverfeinerung (B).	159
Abbildung 9.11 Kristalle von $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ (dunkelgrüne Plättchen), $\text{Cr}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ (braune Stäbchen) und $\text{AgCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ (oliv-grüne Kristalle).	160
Abbildung 9.12 Verknüpfung der $[\text{CrO}_6]$ -Oktaeder mit den $[\text{P}_2\text{O}_4]$ -Tetraedern zu Strängen.	165

- Abbildung 9.13** $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$. ORTEP-Darstellungen der Verknüpfung des $[\text{Cr1O}_6]$ -Oktaeders mit dem $[\text{P2O}_4]$ -Tetraeder (a) und des $[\text{Cr2O}_6]$ -Oktaeders (b). Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit..... 166
- Abbildung 9.14** Kristallstruktur von $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$. Projektionen entlang der kristallographischen b -Achse (a) und a -Achse (b). 166
- Abbildung 9.15** Kristallstrukturen von $\text{K}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ [156] (a), $\text{Na}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ [157] (b) und $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ (c). *: Abmessungen der Elementarzellen. 167
- Abbildung 9.16** Einkristall-UV/vis/NIR-Spektrum von $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$. Grau: horizontale Polarisationsrichtung des eingestrahlten Lichts, grün: vertikal. Die Markierungen geben die abgeschätzten Energien der Übergänge an. 169
- Abbildung 9.17** Projektionen der Kristallstrukturen von $\text{AgCrTa}(\text{PO}_4)_3$ (a) und $\text{Ag}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ (b) entlang der kristallographischen b -Achse..... 171
- Abbildung 9.18** Synthese von „ $\text{AgCrTa}(\text{PO}_4)_3$ “. IP -Guinier-Aufnahmen der getemperten Produkte von Experiment Ag41 (A), Experiment Ag42 (C) und Simulationen der Zielverbindung nach Bestimmung der Gitterparameter auf Grundlage der Lageparameter von $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [159] mit einer Vollbesetzung (B) und einer Unterbesetzung der Silberlage, s.o.f(Ag) = 0,6 (D). Pfeile: Reflexe von AgCrP_2O_7 175
- Abbildung 9.19** Pulverremissionsspektrum des getemperten Produktes aus Experiment Ag42 („ $\text{Ag}_{0,6}\text{TaCr}(\text{PO}_4)_{2,6}$ “ + AgCrP_2O_7). 176
- Abbildung 9.20** IP -Guinier-Aufnahme des getemperten Produkts von Experiment Ag49 (A) und Simulation von $\text{Ag}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ nach Bestimmung der Gitterparameter auf Grundlage der Lageparameter von $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ [92] (B). Pfeile: nicht identifizierte Reflexe. 178
- Abbildung 9.21** Pulverremissionsspektrum von $\text{Ag}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ (Produkt aus Experiment Ag49). 179
- Abbildung 10.1** IP -Guinier-Aufnahme von $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ (A) und den Produkten aus den Deinterkalationsexperimenten mit NO_2BF_4 (Ag55) (B) und Br_2 (Ag60) (C). Die IP -Guinier-Aufnahme des Produkts aus Experiment Ag60 wurde nach dem Waschen des Produkts mit Natriumthiosulfat-Lösung aufgenommen. Die grünen Linien verdeutlichen die gleichen Reflexpositionen in beiden Beugungsbildern..... 185
- Abbildung 10.2** Pulverremissionsspektren von $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ (grau) und des Produkts aus dem Deinterkalationsexperiment mit NO_2BF_4 (Ag55) (grün). 187

Abbildung 10.3 <i>IP</i> -Guinier-Aufnahme des Produktes aus dem Deinterkalationsexperiment von $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ mit NO_2BF_4 (Ag62) (A) und von $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ (B).....	188
Abbildung 10.4 Pulverremissionsspektren von $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ (grau) und des Produkts aus dem Deinterkalationsexperiment mit NO_2BF_4 (Ag62) (grün).....	189
Abbildung 10.5 <i>IP</i> -Guinier-Aufnahmen von $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ (A) und des Produktes aus dem Deinterkalationsexperiment mit NO_2BF_4 (Ag64) (B). Pfeile: Reflexe von AgCrP_2O_7	190
Abbildung 10.6 Pulverremissionsspektren von $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ (grau) und des Produkts aus dem Deinterkalationsexperiment mit NO_2BF_4 (Ag64) (grün).	190
Abbildung 10.7 <i>IP</i> -Guinier-Aufnahmen von $\text{Ag}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ (A) und dem Produkt aus dem Deinterkalationsexperiment mit NO_2BF_4 (Ag65) (B) und Simulation von „ $\text{AgCr}_2(\text{PO}_4)_3$ “ nach Gitterparameter bestimmung mit den Lageparametern von $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ [92] und Unterbesetzung der Silberlage Ag_2 : s.o.f(Ag2) = 0,087 (C).....	192
Abbildung 10.8 <i>IP</i> -Guinier-Aufnahmen von $\text{AgCrTa}(\text{PO}_4)_3$ (A) (vgl. Abschnitt 9.6.2 zu einem Silberdefizit im Edukt), dem Produkt aus dem Deinterkalationsexperiment mit Br_2 (Ag67) (B) und Simulation von „ $\text{Ag}_{0,4}\text{CrTa}(\text{PO}_4)_3$ “ nach Gitterparameterbestimmung mit den Lageparametern von $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [159] und einer Unterbesetzung der Silberlage: s.o.f(Ag) = 0,4 (C). Grüne Pfeile: Reflexe von AgBr	194
Abbildung 10.9 Pulverremissionsspektren von $\text{AgCrTa}(\text{PO}_4)_3$ (grau) und des Produkts aus dem Deinterkalationsexperiment mit Br_2 (Ag68) nach Waschen mit Natriumthiosulfat-Lösung (grün).	195
Abbildung 11.1 <i>IP</i> -Guinier-Aufnahme des getemperten Produkts aus dem Experiment zur Darstellung von pulverförmigem OsP_2O_7 (A) und Simulation von kubischem OsP_2O_7 nach Gitterparameterbestimmung unter Verwendung der Lageparameter von WP_2O_7 [178] (B). Pfeil: Reflex von elementarem Osmium; *: Indizierbar mit $a' = 3a = 23,48 \text{ \AA}$	198
Abbildung 11.2 Kristalle der triklinen Phase von OsP_2O_7	199
Abbildung 11.3 Kristallstruktur von triklinem OsP_2O_7 mit Projektionen entlang der kristallographischen <i>a</i> -Achse (a) und <i>b</i> -Achse (b).	203
Abbildung 11.4 Kristallstruktur von kubischem OsP_2O_7 (Lageparameter von SiP_2O_7 [171]) mit Projektionen entlang der kristallographischen <i>c</i> -Achse der Subzelle mit $Z = 4$ (a) und der Überstruktur mit $Z = 108$ (b). Der Übersichtlichkeit wegen ist nur die erste Lage mit $c \approx 0$ gezeigt.....	204

- Abbildung 11.5** Berechnetes Tanabe-Sugano-Diagramm für die low-spin d^4 -Konfiguration im oktaedrischen Ligandenfeld mit $B = 500 \text{ cm}^{-1}$, $C = 2380 \text{ cm}^{-1}$ und $\zeta = 3000 \text{ cm}^{-1}$ [aus 191]. . 206
- Abbildung 11.6** Einkristall-UV/vis/NIR-Spektrum von triklinem OsP_2O_7 210
- Abbildung 11.7** UV/vis-Transmissionsspektrum von Kristallaggregaten (a) und Pulverremissionsspektrum (b) von kubischem OsP_2O_7 . Die Markierungen geben die Energien der berechneten Übergänge an..... 211
- Abbildung 11.8** Magnetische Messung an triklinem OsP_2O_7 212
- Abbildung 11.9** Temperaturabhängigkeit von μ_{eff} in OsP_2O_7 . Die roten Punkte geben die berechneten Werte aus den AOM-Rechnungen wieder (vgl. Abschnitt 11.3.2)..... 213
- Abbildung 11.10** Kristalle von $(\text{Os}_x\text{Si}_{1-x})_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ mit $x \approx 0,84$ 214
- Abbildung 11.11** $(\text{Os}_x\text{Si}_{1-x})_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$. ORTEP-Darstellung des $[\text{M}1\text{O}_6]$ -Oktaeders ($M = \text{Os}, \text{Si}$) (a), des $[\text{M}2\text{O}_6]$ -Oktaeders (b) und des $[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]^{12-}$ -Polyanions (c). Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit..... 220
- Abbildung 11.12** Kristallstruktur von $(\text{Os}_x\text{Si}_{1-x})_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ ($x \sim 0,84$) mit Projektionen entlang der kristallographischen c -Achse von $c = 0 - 0,33$ (a) und b -Achse (b). 221
- Abbildung 11.13** *IP*-Guinier-Aufnahme des getemperten Produkts aus dem Experiment zur Darstellung von „ $(\text{RuO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ “ bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (A) und Simulation von $\text{Ru}(\text{PO}_3)_3$ ($P\bar{1}$, schwarz) [210] und RuO_2 (rot) [212] (B). Pfeile: nichtidentifizierte Reflexe. 223
- Abbildung 11.14** *IP*-Guinier-Aufnahme des getemperten Produkts aus dem Experiment zur Darstellung von „ $(\text{RuO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ “ bei $650 \text{ }^\circ\text{C}$ (A) und Simulation von $\text{Ru}(\text{PO}_3)_3$ ($I2/a$, schwarz) [211] und RuO_2 (rot) [212] (B). Pfeile: nichtidentifizierte Reflexe..... 223
- Abbildung 12.1** Kristallstrukturen von $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ (a), $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ (b) und $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ (c). 226
- Abbildung 13.1** Versuch der Darstellung von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ mittels SCS. *IP*-Guinier-Aufnahme des unbearbeiteten Beugungsbildes des getemperten Produkts aus Experiment Ha6..... 230
- Abbildung 13.2** Gleichgewichtsuntersuchungen im System $\text{AgO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$. *IP*-Guinier-Aufnahme des getemperten Produkts aus Experiment Ag30 (vgl. Abschnitt 8.2) (A) und Simulation von AgCrO_2 (schwarz) und Cr_2O_3 (grün) (B). Pfeile: nicht identifizierte Reflexe. 230
- Abbildung 13.3** *IP*-Guinier-Aufnahme des getemperten Produkts aus Experiment Ag1.1 (A) und Simulation von AgCrP_2O_7 nach Gitterparameterbestimmung (B)..... 234

- Abbildung 13.4** Pulverdiffraktogramm von $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ mit Strichdiagrammen und Differenzkurve aus der RIETVELD-Verfeinerung. Rote Punkte: gemessene Datenpunkte, schwarze Linie: berechnetes Profil, grüne Striche: Position der BRAGG-Reflexe von $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ (oben) und AgCrP_2O_7 (unten), blaue Linie: Differenzkurve. Gütefaktoren: $R_p = 25,2 \%$, $R_{wp} = 26,4 \%$, $\chi^2 = 8,96$, $R_B = 18,8 \%$ und $R_F = 10,6 \%$239
- Abbildung 13.5** Pulverdiffraktogramm von $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ und mit Strichdiagramm und Differenzkurve aus der RIETVELD-Verfeinerung. Rote Punkte: gemessene Datenpunkte, schwarze Linie: berechnetes Profil, grüne Striche: Position der BRAGG-Reflexe, blaue Linie: Differenzkurve. Gütefaktoren: $R_p = 24,0 \%$, $R_{wp} = 25,8 \%$, $\chi^2 = 11,3$, $R_B = 16,7 \%$ und $R_F = 10,3 \%$241
- Abbildung 13.6** *IP*-Guinier-Aufnahme des Produkts aus der Festkörpersynthese von $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ (Abschnitt 9.4.1) (A) und Simulation von $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ nach Gitterparameterbestimmung unter Verwendung der Lageparameter von $\text{Ag}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$ [148] (B). Pfeile: nichtidentifizierte Reflexe.241
- Abbildung 13.7** *IP*-Guinier-Aufnahme des getemperten Produkts aus Experiment Ag45 (A) und Simulation von „ $\text{AgCrNb}(\text{PO}_4)_3$ “ nach Gitterparameterbestimmung unter Verwendung der Lageparameter von $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [159] mit s.o.f(Ag) = 1,0 (schwarz) und AgCrP_2O_7 (grün) (B).243
- Abbildung 13.8** *IP*-Guinier-Aufnahme der triklinen Modifikation von OsP_2O_7 (vgl. Abschnitt 11.2.2) (A) und Simulation von OsP_2O_7 nach Gitterparameterbestimmung unter Verwendung der Lageparameter von GeP_2O_7 [170] (B).248

15.2 Tabellenverzeichnis

- Tabelle 2.1** Gängige Reduktionsmittel in der *Solution Combustion Synthesis* mit Strukturformel.20
- Tabelle 5.1** Kommerzielle Ausgangsverbindungen.47
- Tabelle 6.1** Experimente zur Darstellung von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ausgehend von Chrom(III)-Verbindungen. Alle Experimente erfolgten bei 180 °C unter Rückfluss. t: Dauer, LM: Lösungsmittel, DEG: Diethylenglycol, TEG: Tetraethylenglycol.56

Tabelle 6.2 Orientierende Experimente zur Darstellung von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ausgehend von in-situ dargestelltem Chrom(II)-acetat. Die Experimente erfolgten in Diethylenglycol bei 180 °C unter Rückfluss.	64
Tabelle 6.3 Experimente zur Darstellung von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ausgehend von in-situ dargestelltem Chrom(II)-acetat mit LiCH_3COO (514,0 mg, 7,8 mmol) und Variation der Phosphorquelle. Alle Experimente erfolgten in Diethylenglycol bei 180 °C unter Rückfluss..	67
Tabelle 6.4 Experimente zur Darstellung von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ausgehend von in-situ dargestelltem Chrom(II)-acetat und 85 %iger H_3PO_4 (0,18 mL, 2,88 mmol) mit Variation der Lithiummenge. Alle Experimente erfolgten in Diethylenglycol für 24 Stunden bei 180 °C unter Rückfluss.....	70
Tabelle 6.5 Experimente zur Darstellung von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ausgehend von Chrom(II)-acetat (abgesaugt über Schlenkfritte) und 1M H_3PO_4 in DEG (2,9 mL, 2,9 mmol) mit Variation der Lithiummenge. Alle Experimente erfolgten in Diethylenglycol für 24 Stunden bei 180 °C unter Rückfluss.	72
Tabelle 6.6 Experimente zur Darstellung von nanoskaligem $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ausgehend von Chrom(II)-acetat in Tetraethylenglycol bzw. in 40 mL Diethylenglycol mit Zusatz von Polyethylenglycol. Die Experimente erfolgten bei 180 °C für 24 Stunden unter Rückfluss. LM: Lösungsmittel.....	76
Tabelle 7.1 Experimente zur Darstellung von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ mit Harnstoff als Reduktionsmittel. Einwaage in allen Experimenten: LiNO_3 (206,8 mg, 3,0 mmol), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (800,1 mg, 2,0 mmol) und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (396,2 mg, 3,0 mmol). Die Zündung erfolgte jeweils bei 500 °C für 10 Minuten im Laborkammerofen. o/f: Verhältnis von Oxidationsmittel zu Reduktionsmittel. .	84
Tabelle 7.2 Standardbildungsenthalpien der Edukte und Produkte sowie die Wärmekapazitäten der Produkte.	89
Tabelle 7.3 Berechnete Reaktionsenthalpien und abgeschätzte adiabatische Temperaturanstiege für die verschiedenen Verhältnisse $n(\Sigma \text{Edukte}) : n(\text{Harnstoff})$ sowie die Menge an freiwerdenden Gasteilchen pro Mol $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	90
Tabelle 7.4 Experimente zur Darstellung von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ mit Zitronensäuremonohydrat als Reduktionsmittel. Einwaage in allen Experimenten: LiNO_3 (206,8 mg, 3,0 mmol), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (800,1 mg, 2,0 mmol) und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (396,1 mg, 3,0 mmol). Die Zündung erfolgte jeweils bei 500 °C für 10 Minuten im Laborkammerofen. o/f: Verhältnis von Oxidationsmittel zu Reduktionsmittel.	93

Tabelle 7.5 Berechnete Reaktionsenthalpien und abgeschätzte adiabatische Temperaturen für die verschiedenen Verhältnisse $n(\Sigma \text{ Edukte}) : n(\text{Zitronensäure})$ sowie die Menge an freiwerdenden Gasteilchen pro Mol $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	97
Tabelle 7.6 Experimente zur Darstellung von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ mit Glycin als Reduktionsmittel im treibstoffreichen Bereich mit $o/f < 1$. Einwaage in allen Experimenten: LiNO_3 (206,8 mg, 3,0 mmol), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (800,1 mg, 2,0 mmol) und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (396,1 mg, 3,0 mmol). Die Zündung erfolgte jeweils bei 500 °C für 10 Minuten im Laborkammerofen. o/f : Verhältnis von Oxidationsmittel zu Reduktionsmittel.....	100
Tabelle 7.7 Berechnete Reaktionsenthalpien und abgeschätzte adiabatische Temperaturen für die verschiedenen treibstoffreichen Stoffmengenverhältnisse $n(\Sigma \text{ Edukte}) : n(\text{Glycin})$ sowie die Menge an freiwerdenden Gasteilchen pro Mol $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	102
Tabelle 7.8 Experimente zur Darstellung von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ mit Glycin als Reduktionsmittel. Die Zündung erfolgte jeweils bei 500 °C für zehn Minuten im Laborkammerofen. o/f : Verhältnis von Oxidationsmittel zu Reduktionsmittel.....	105
Tabelle 7.9 Berechnete Reaktionsenthalpien und abgeschätzte adiabatische Temperaturen für die verschiedenen Stoffmengenverhältnisse $n(\Sigma \text{ Edukte}) : n(\text{Glycin})$ sowie die Menge an freiwerdenden Gasteilchen pro Mol $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	107
Tabelle 7.10 Gemessene spezifische Oberflächen ausgewählter Proben mit bei der Reaktion freiwerdender Menge an Gasteilchen und Reaktionsenthalpie.	108
Tabelle 7.11 Experimente zur Darstellung von $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ im treibstoffreichen Bereich mit verschiedenen Reduktionsmitteln. Die Zündung erfolgte jeweils bei 500 °C für zehn Minuten im Laborkammerofen. Anschließendes Tempern erfolgte bei 800 °C für vier Stunden. o/f : Verhältnis von Oxidationsmittel zu Reduktionsmittel.....	118
Tabelle 7.12 Experimente zur Darstellung von LiCrP_2O_7 mit verschiedenen Reduktionsmitteln. Einwaage in allen Experimenten: LiNO_3 (68,9 mg, 1,0 mmol), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (400,1 mg, 1,0 mmol) und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (264,1 mg, 2,0 mmol). Die Zündung erfolgte jeweils bei 500 °C für zehn Minuten im Laborkammerofen. o/f : Verhältnis von Oxidationsmittel zu Reduktionsmittel.....	123
Tabelle 8.1 Gleichgewichtsexperimente im System $\text{AgO}_{0,5} / \text{CrO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$. Nr.: Nummer des Experiments und Lage im Phasendreieck; ϑ : Temperatur; t : Temperdauer.....	130
Tabelle 9.1 Ergebnis der EDX-Analyse zweier Kristalle von AgCrP_2O_7	144

Tabelle 9.2 Kristallographische Daten, Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von AgCrP_2O_7 .	145
Tabelle 9.3 Lageparameter und isotrope Auslenkungsparameter für AgCrP_2O_7 .	147
Tabelle 9.4 Interatomare Abstände (Å) in AgCrP_2O_7 .	147
Tabelle 9.5 Ergebnis der EDX-Analyse einer pulverförmigen Probe von $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$.	151
Tabelle 9.6 Interatomare Abstände (Å) in $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ aus der RIETVELD-Verfeinerung.	152
Tabelle 9.7 Gitterparameter von $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ im Vergleich zu jenen von $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$.	154
Tabelle 9.8 Ergebnis der EDX-Analyse einer pulverförmigen Probe von $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$.	155
Tabelle 9.9 Gitterparameter von $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ im Vergleich zu jenen von $\text{Ag}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$.	157
Tabelle 9.10 Ergebnis der EDX-Analyse dreier Kristalle von $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$.	160
Tabelle 9.11 Kristallographische Daten, Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$.	161
Tabelle 9.12 Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$.	163
Tabelle 9.13 Interatomare Abstände (Å) in $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$.	164
Tabelle 9.14 Gitterparameter von $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ im Vergleich zu jenen von $\text{K}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$ und $\text{Na}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$.	167
Tabelle 9.15 Experimente zur Darstellung von Phosphaten mit NASICON-Struktur. ϑ : Temperatur; t: Temperdauer.	171
Tabelle 9.16 Ergebnis der EDX-Messungen der Produkte aus den Experimenten zur Synthese von $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Ag}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$.	179
Tabelle 10.1 Deinterkalationsexperimente der Silber-chrom(III)-phosphate. ϑ : Temperatur; t: Temperdauer.	182
Tabelle 10.2 Berechnete empirische Korrekturfaktoren für Silber, Chrom und Phosphor in Silber-chrom(III)-phosphaten (vgl. Kapitel 9).	186
Tabelle 10.3 Ergebnis der EDX-Analysen von Silber-chrom(III)-phosphaten vor und nach Deinterkalationsexperimenten.	186
Tabelle 10.4 Gitterparameter von $\text{Ag}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ im Vergleich mit dem Deinterkalationsprodukt.	192

Tabelle 10.5 Gitterparameter von $\text{AgCrTa}(\text{PO}_4)_3$ im Vergleich mit dem Deinterkalationsprodukt.	194
Tabelle 11.1 Kristallographische Daten, Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von triklinem OsP_2O_7	200
Tabelle 11.2 Lageparameter und isotrope Auslenkungsparameter für triklinen OsP_2O_7	202
Tabelle 11.3 Interatomare Abstände (Å) in OsP_2O_7	202
Tabelle 11.4 Beobachtete und berechnete d-d-Elektronenübergänge in triklinem und kubischem OsP_2O_7	209
Tabelle 11.5 Ergebnis der EDX-Analyse dreier Kristalle von $(\text{Os}_{1-x}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$	215
Tabelle 11.6 Kristallographische Daten, Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von $(\text{Os}_x\text{Si}_{1-x})_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ ($x \sim 0,84$).	216
Tabelle 11.7 Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren und isotrope Auslenkungsparameter für $(\text{Os}_x\text{Si}_{1-x})_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$	218
Tabelle 11.8 Interatomare Abstände (Å) in $(\text{Os}_x\text{Si}_{1-x})_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$	218
Tabelle 13.1 $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. Indizierung des Pulverdiffraktogramms des Produkts aus Experiment Li12 (Abbildung 6.14, Abschnitt 6.5.1) mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = \sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}} \cdot 1000$	229
Tabelle 13.2 Unbekannte Phase I (Abbildung 8.3, Abschnitt 8.2). Liste der beobachteten 4θ -Werte der Reflexe mit zugehörigen Intensitäten.	231
Tabelle 13.3 Unbekannte Phase II (Abbildung 8.4, Abschnitt 8.2). Liste der beobachteten 4θ -Werte der Reflexe mit zugehörigen Intensitäten.	231
Tabelle 13.4 Unbekannte Phase III (Abbildung 8.5, Abschnitt 8.2). Liste der beobachteten 4θ -Werte der Reflexe mit zugehörigen Intensitäten.	232
Tabelle 13.5 AgCrP_2O_7 . Indizierung des Pulverdiffraktogramms des Produkts aus Experiment Ag1.1 (Abbildung 13.3 in Abschnitt 9.2.2) mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = \sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}} \cdot 1000$	234
Tabelle 13.6 $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$. Indizierung des Pulverdiffraktogramms des Produkts aus Experiment Ag9.1 (Abbildung 9.5 in Abschnitt 9.3.2) mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = \sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}} \cdot 1000$	237
Tabelle 13.7 $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$. Indizierung des Pulverdiffraktogramms des Produktes aus Experiment Ag3.2 (Abbildung 9.7 in Abschnitt 9.4.2) mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten. $\Delta = \sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}} \cdot 1000$	239

Tabelle 13.8 „AgCrTa(PO ₄) ₃ “. Indizierung des Pulverdiffraktogramms des Produkts aus Experiment Ag41 (Abbildung 9.17 in Abschnitt 9.6.2) mit beobachteten und berechneten 4θ-Werten. $\Delta = \sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}} \cdot 1000$	242
Tabelle 13.9 „AgCrNb(PO ₄) ₃ “. Indizierung des Pulverdiffraktogramms des Produkts aus Experiment Ag45 (Abbildung 13.7 in Abschnitt 9.6.2) mit beobachteten und berechneten 4θ-Werten. $\Delta = \sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}} \cdot 1000$	243
Tabelle 13.10 Ag ₃ Cr ₂ (PO ₄) ₃ . Indizierung des Pulverdiffraktogramms des Produkts aus Experiment Ag49 (Abbildung 9.19 in Abschnitt 9.6.3) mit beobachteten und berechneten 4θ-Werten. $\Delta = \sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}} \cdot 1000$	244
Tabelle 13.11 „AgCr ₂ (PO ₄) ₃ “. Indizierung des Pulverdiffraktogramms des Produkts aus Experiment Ag65 (Abbildung 10.7B in Abschnitt 10.3) mit beobachteten und berechneten 4θ-Werten. $\Delta = \sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}} \cdot 1000$	245
Tabelle 13.12 „Ag _{0,4} CrTa(PO ₄) ₃ “. Indizierung des Pulverdiffraktogramms des Produkts aus Experiment Ag67 (Abbildung 10.8B in Abschnitt 10.3) mit beobachteten und berechneten 4θ-Werten. $\Delta = \sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}} \cdot 1000$	246
Tabelle 13.13 Indizierung des Pulverdiffraktogramms der kubischen Modifikation von OsP ₂ O ₇ (Abbildung 11.1 in Abschnitt 11.2.1) mit beobachteten und berechneten 4θ-Werten. $\Delta = \sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}} \cdot 1000$	247
Tabelle 13.14 Indizierung des Pulverdiffraktogramms der triklinen Modifikation von OsP ₂ O ₇ (Abbildung 13.7) mit beobachteten und berechneten 4θ-Werten. $\Delta = \sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}} \cdot 1000$	248
Tabelle 13.15 Nicht-identifizierte Reflexe aus dem Experiment zur Synthese von (RuO) ₂ P ₂ O ₇ bei 500 °C (Abbildung 11.13, Abschnitt 11.4). Liste der beobachteten 4θ-Werte der Reflexe mit zugehörigen Intensitäten.....	249
Tabelle 13.16 Nicht-identifizierte Reflexe aus dem Experiment zur Synthese von (RuO) ₂ P ₂ O ₇ bei 500 °C (Abbildung 11.14, Abschnitt 11.4). Liste der beobachteten 4θ-Werte der Reflexe mit zugehörigen Intensitäten.....	250
Tabelle 14.1 Anisotrope Auslenkungsparameter (Å ²) für AgCrP ₂ O ₇	253
Tabelle 14.2 Anisotrope Auslenkungsparameter (Å ²) für Ag ₃ Cr ₃ (PO ₄) ₄	253
Tabelle 14.3 Anisotrope Auslenkungsparameter (Å ²) für triklines OsP ₂ O ₇	254
Tabelle 14.4 Anisotrope Auslenkungsparameter (Å ²) für (Os _{1-x} Si _x) ₃ [Si ₂ O(PO ₄) ₆].	254

15.3 Literaturverzeichnis

- [1] R. Glaum, *Habilitationsschrift*, Universität Gießen, **1999**.
- [2] G. J. Hutchings, *J. Mat. Chem.* **2004**, *14*, 3385.
- [3] M. S. Whittingham, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4271.
- [4] A. Rougier, I. Saadoune, P. Gravereau, P. Willmann, C. Delmas, *Solid State Ionics* **1996**, *90*, 83.
- [5] D. Guyomard, J. M. Tarascon, *Solid State Ionics* **1994**, *69*, 222.
- [6] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1188.
- [7] C. Delacourt, P. Poizot, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, C. Masquelier, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 93.
- [8] S. Patoux, C. Wurm, M. Morcrette, G. Rouse, C. Masquelier, *J. Power Sources* **2003**, *119 - 121*, 278.
- [9] H. Huang, S.C. Yin, T. Kerr, N. Taylor, L. F. Nazar, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1525.
- [10] K. Snyder, *Dissertation*, Universität Bonn, **2013**.
- [11] B. L. Ellis, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 691.
- [12] P. G. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2972.
- [13] A. S. Arico, P. Bruce, Br. Scrosati, J.-M. Tarascon, W. Van Schalkwijk, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 366.
- [14] N. N. Sinha, N. Munichandraiah, *Journal of the Indian Institute of Science* **2009**, *89*, 381.

-
- [15] J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature* **2001**, *414*, 359.
- [16] <http://www.citysax.eu/der-citysax>, 8.12.2016
- [17] <http://bydeurope.com/vehicules/ebus/>, 8.12.2016
- [18] T. Ohzuku, R. J. Brodd, *J. Power Sources* **2007**, *174*, 449.
- [19] D. Jugovic, D. Uskokovic, *J. Power Sources* **2009**, *190*, 538.
- [20] M. Yagi, M. Kaneko, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 21.
- [21] M. W. Kanan, D. G. Nocera, *Science* **2008**, *321*, 1072.
- [22] G. P. Gardner, Y. B. Go, D. M. Robinson, P. F. Smith, J. Hadermann, A. Abakumov, M. Greenblatt, G. C. Dismukes, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1648.
- [23] Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, *Nature* **2011**, *473*, 55.
- [24] P. Kurz, M. Wiechen, *Nachr. Chem.* **2012**, *60*, 24.
- [25] C. K. Jørgensen, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 164.
- [26] A. B. P. Lever, *Inorganic electronic spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- [27] G. C. Allen, K. D. Warren, *Struct. Bonding* **1971**, *9*, 49.
- [28] E. Mosymow, *Dissertation*, Universität Bonn, **2015**.
- [29] C. Feldmann, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 101.
- [30] D. Wang, M. Grätzel, *J. Power Sources* **2009**, *189*, 624.
- [31] C. Feldmann, *J. Mat. Sci.* **2002**, *37*, 3251.
- [32] S.L. González-Cortés, F.E. Imbert, *Appl. Catal., A* **2013**, *452*, 117.
- [33] J.J. Kingsley, K.C. Patil, *Mater. Lett.* **1988**, *6*, 427.

-
- [34] K.C. Patil, *Bull. Mater. Sci.* **1993**, *16*, 533.
- [35] A.B. Salunkhe, V.M. Khot, M.R. Phadatare, S.H. Pawar, *J. Alloys Compd.* **2012**, *514*, 91.
- [36] S. K. Ghosh, S. K. Roy, B. Kundu, S. Datta, D. Basu, *Mater. Sci. Eng. B* **2011**, *176*, 14.
- [37] H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1962**.
- [38] E. Prince, *International Tables for Crystallography, Vol. C*, 3rd Edition, Wiley & Sons, **2004**.
- [39] T. Droß, *Diplomarbeit*, Universität Gießen, **1997**.
- [40] Y. Amemiya, J. Miyahara, *Nature*, **1988**, *89*, 336.
- [41] Programm AIDA: Advanced Image Data Analyser (AIDA). Version 2,2, Raytest-Isotopenmeßgeräte GmbH, **1999**.
- [42] Origin 6.1G, OriginLab Corporation, **1991 – 2000**.
- [43] ICSD-Datenbank: RETRIEVE Version 2,01. Gmelin-Institut, FIZ Karlsruhe, **1997**.
- [44] ICSD-Datenbank: Find-It Version 1.7.1 Gmelin-Institut, FIZ Karlsruhe, **2010**.
- [45] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* **1977**, *10*, 73.
- [46] R. Hübenthal, *Programm Gina*, Universität Gießen, **1991**.
- [47] K. Brandenburg, H. Pütz, *Match! Phase Identification from Powder Diffraction – Version 2*, Bonn, Crystal Impact Gbr., **2003 – 2015**.
- [48] Powder Diffraction File, JCPDS - International Centre for Diffraction Data, **1997 – 2014**.
- [49] G. Meyer, J. Soose, „SOS-Programmpaket zur Auswertung von Guinier-Aufnahmen“, Staatsexamensarbeit, Universität Gießen, **1980**.

-
- [50] H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr.* **1967**, 22, 151.
- [51] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 65.
- [52] R. A. Young, *The Rietveld Method*, 1. Auflage, Oxford University Press, **1993**.
- [53] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung*, 2. Auflage, Vieweg + Teubner Verlag, Wiesbaden, **2009**.
- [54] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 6. Auflage, Teubner Verlag, **2009**.
- [55] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1990**, 46, 467.
- [56] J. Karle, H. Hauptmann, *Acta Crystallogr.* **1952**, 10, 267.
- [57] H. Hauptmann, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 600.
- [58] G.M. Sheldrick, „SHELXL-97: A Program Package for Crystal-Structure Solution and Refinement“ **1997**, Göttingen.
- [59] L. J. Faruggia, WinGX 1.64.05: „An Integrated System of Windows Programs for the Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data“ **1997-2003**, University of Glasgow.
- [60] R. H. Blessing, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1995**, 51, 33.
- [61] A. L. Patterson, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 372.
- [62] Skoog, Leary, *Instrumentelle Analytik*, 4. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, **1996**.
- [63] M. von Heimendahl, *Einführung in die Elektronenmikroskopie*, Vieweg Friedr. und Sohn Verlag, Braunschweig, **1970**.
- [64] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
- [65] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, 39, 1848.

-
- [66] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361.
- [67] D. Dollimore, P. Spooner, A. Turner, *Surface Technology* **1976**, *4*, 121.
- [68] http://www.quantachrome.com/gassorption/nova_series.html, 5.1.2015
- [69] E. Krausz, *Aust. J. Chem.* **1993**, *46*, 1041.
- [70] E. Krausz, *AOS news.* **1998**, *12*, 21.
- [71] H. Thauern, *Dissertation*, Universität Bonn, **2006**.
- [72] P. Kubelka, F. Munk, *Z. techn. Phys.* **1931**, *12*, 593.
- [73] S. Titlbach, *Diplomarbeit*, Universität Bonn, **2009**.
- [74] F. A. Cotton, B. G. DeBoer, M. D. LaPrade, J. R. Pipal, D. A. Ucko, *Acta Cryst.* **1971**, *B27*, 1664.
- [75] J. N. Van Niekerk, F. R. L. Schoening, *Acta Cryst.* **1952**, *6*, 501.
- [76] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**.
- [77] P. Niggli, *Z. Kristallogr.* **1922**, *57*, 253.
- [78] H. N. Ng, C. Calvo, R. Faggiani, *Acta Cryst.* **1978**, *B34*, 898.
- [79] S.-C. Yin, H. Grondey, P. Strobel, M. Anne, L. F. Nazar, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10402.
- [80] M. Herklotz, *Dissertation*, Technische Universität Dresden, **2013**.
- [81] D. Wang, X. Wu, Z. Wang, L. Chen, *J. Power Sources* **2005**, *140*, 125.
- [82] K. Hsu, S. Tsay, B. Hwang, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2690.
- [83] J. Sun, P. Kim, H. Yun, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2013**, *69*, i72.

-
- [84] L. S. Ivashkevich, K. A. Selevich, A. I. Lesnikovich, A. F. Selevich, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2007**, 63, i70.
- [85] R. E. Newnham, Y. M. de Haan, *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* **1962**, 117, 235.
- [86] O. V. Yakubovich, V. S. Urusov, *Crystallography Reports* **1997**, 74, 4027.
- [87] F. Capitelli, N. Dridi, E. H. Arbib, V. Valentini, G. Mattei, *Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct.* **2007**, 222, 521.
- [88] F. d'Yvoire, M. Pintard-Scrépel, E. Bretey, M. de la Rochère, *Solid State Ionics* **1983**, 9 & 10, 851.
- [89] G. Lucazeau, M. Barj, J. L. Soubeyroux, A. J. Dianoux, C. Delmas, *Solid State Ionics* **1986**, 18 & 19, 959.
- [90] Holleman, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, de Gruyter-Verlag, Berlin, **2007**.
- [91] C. Masquelier, C. Wurm, J. Rodriguez-Carjaval, J. Gaubicher, L. Nazar, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 525.
- [92] E. A. Genkina, V. B. Kalinin, B. A. Maksimov, A. M. Golubev, *Kristallogr.* **1991**, 36, 1126.
- [93] K. C. Patil, S. T. Aruna, T. Mimani, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, 6, 507.
- [94] N. Kalaiselvi, A. Manthiram, *J. Power Sources* **2010**, 195, 2894.
- [95] E. Breval, D. K. Agrawal, *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, 81, 1729.
- [96] M. A. Aghayan, M. A. Rodriguez, *Mater. Sci. Eng., C* **2012**, 32, 2464.
- [97] J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 15. Auflage, McGraw-Hill, Inc., New York, **1999**.

-
- [98] L. Vijayan, R. Cheruku, G. Govindaraj, S. Rajagopan, *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *130*, 862.
- [99] M. Binnewies, E. Milke, *Thermodynamic Data of Elements and Compounds*, 1. Auflage, Hannover, **1998**.
- [100] F. Burki, *Helv. Chim. Acta* **1919**, *2*, 27.
- [101] Q. Zhou, Y. Mou, X. Ma, L. Xue, Y. Yan, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2014**, *34*, 801.
- [102] L. Vijayan, R. Cheruku, G. Govindaraj, *Mater. Res. Bull.* **2014**, *50*, 341.
- [103] S. Vivekanandhan, M. Venkateswarlu, N. Satyanarayana, *J. Alloys Compd.* **2008**, *462*, 328.
- [104] L. Vijayan, R. Cheruku, G. Govindaraj, S. Rajagopan, *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *125*, 184.
- [105] S. R. S. Prabakaran, A. Fauzi, M. S. Michael, K. M. Begam, *Solid State Ionics* **2004**, *171*, 157.
- [106] S. R. S. Prabakaran, S. Ramesh, M. S. Michael, K. M. Begam, *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *87*, 318.
- [107] L. Vijayan, R. Cheruku, G. Govindaraj, *J. Appl. Phys.* **2012**, *111*, 064905.
- [108] S. Andreoli, F. A. Deorsola, R. Pirola, *Catal. Today* **2015**, *253*, 199.
- [109] N. A. Dhas, K. C. Patil, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1463.
- [110] L. Gade, *Koordinationschemie*, 1. Auflage, WILEY-VCH, Weinheim, **1998**.
- [111] F. Capitelli, N. Dridi, E. H. Arbib, V. Valentini, G. Mattei, *Z. Kristallogr.* **2007**, *222*, 521.
- [112] S. Poisson, F. d'Yvoire, H. D. Nguyen, E. Bretey, P. Berthet, *J. Solid State Chem.* **1998**, *138*, 32.

-
- [113] X.-X. Liu, C.-X. Wang, S. M. Luo, J. Mi, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2006**, *62*, i112.
- [114] M. Onoda, S. Ikeda, T. Ishibashi, *J. Phys.: Condens. Matter* **2012**, *24*, 085402.
- [115] D. Riou, N. Nguyen, R. Benloucif, B. Raveau, *Mat. Res. Bull.* **1990**, *25*, 1363.
- [116] L. S. Ivashkevich, K. A. Selevich, A. I. Lesnikovich, A. F. Selevich, A. S. Lyakhov, *Z. Kristallogr.* **2006**, *221*, 115.
- [117] S.-L. Wang, P. C. Wang, Y. P. Nieh, *J. Appl. Crystallogr.* **1990**, *23*, 520.
- [118] K.-H. Lii, Y.-P. Wang, Y. B. Chen, S.-L. Wang, *J. Solid State Chem.* **1990**, *86*, 143.
- [119] G. Vitins, Z. Kanepe, A. Vitins, J. Ronis, A. Dindune, A. Lulis, *J. Solid State Electrochem.* **2000**, *4*, 146.
- [120] T. Q. Duc, S. Hamdoune, Y. le Page, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1987**, *43*, 201.
- [121] H. Ben Yahia, E. Gaudin, J. Z. Darriet, *Z. Naturforsch.* **2009**, *B64*, 875.
- [122] J. Bennazha, F. Erragh, A. Boukhari, E. M. Holt *J. Chem. Cryst.* **2000**, *30*, 705.
- [123] J. Bennazha, A. ElMaadi, A. Boukhari, E. M. Holt, *Solid State Sci.* **2001**, *3*, 587.
- [124] E. V. Murashova, N. N. Chudinova, G. M. Balagina, *Zh. Neorg. Khim.* **2001**, *46*, 1427.
- [125] K. V. Terebilenko, A. A. Kirichok, V. N. Baumer, M. Sereduk, N. S. Slobodyanik, P. Gütlich, *J. Solid State Chem.* **2010**, *183*, 1473.
- [126] E. Quarez, O. Mentre, Y. Oumellal, C. Masquelier, *New. J. Chem.* **2009**, *33*, 998.
- [127] I. Tordjman, J. C. Guitel, A. Durif, M. T. Averbuch, R. Masse, *Mat. Res. Bull.* **1978**, *13*, 983.
- [128] A. Grandin, A. Leclaire, M. M. Borel, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **1995**, *115*, 521.

-
- [129] H.-Y. Kang, S.-L. Wang, P.-P. Tsai, K.-H. Lii, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1, 1525.
- [130] A. Daidouh, M. L. Veiga, C. Pico, *J. Solid State Chem.* **1997**, 130, 28.
- [131] N. Chouaibi, A. Daidouh, C. Pico, A. Santrich, M. L. Vaiga, *J. Solid State Chem.* **2001**, 159, 46.
- [132] K. Koteswara Rao, G. Rambabu, M. Raghavender, G. Prasad, G. S. Kumar, M. Vithal, *Solid State Ionics* **2005**, 176, 2701.
- [133] R. W. G. Wyckoff, *Z. Kristallogr.* **1925**, 62, 529.
- [134] T. Yamada, H. Koizumi, *J. Cryst. Growth* **1983**, 64, 558.
- [135] K. H. Jost, *Acta Crystallogr.* **1961**, 14, 779.
- [136] H. Hahn, C. de Lorent, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, 290, 68.
- [137] R. Glaum, M. Gruss, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1996**, 52, 2647.
- [138] M. Watanabe, S. Sato, H. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, 49, 3265.
- [139] R. Glaum, R. Gruehn, M. Moeller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 543, 111.
- [140] J. P. Attfield, P. D. Battle, A. K. Cheetham, *J. Solid State Chem.* **1985**, 57, 357.
- [141] B. Ayed, *C. R. Chimie* **2012**, 15, 603.
- [142] M. Gabelica-Robert, *Proceedings of the Second European Conference on Solid State Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **1983**.
- [143] A. Boultif, D. Louër, *J. Appl. Cryst.* **2004**, 37, 724.
- [144] L. Bohaty, J. Liebertz, R. Fröhlich, *Z. Kristallogr.* **1982**, 161, 53.
- [145] S. Gentil, D. Andreica, M. Lujan, J. P. Rivera, F. Kubel, H. Schmid, *Ferroelectrics* **1997**, 204, 35.

-
- [146] D. Zhao, F. Li, *Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct.* **2011**, 226, 443.
- [147] S. A. Linde, Y. E. Gorbunova, *Neorg. Mater.* **1982**, 18, 464.
- [148] W. Bensch, J. Koy, *Z. Kristallogr.* **1995**, 210, 445.
- [149] M. A. Strelkov, M. G. Zhizhin, L. N. Komissarova, *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 3664.
- [150] U. Fano, *Phys. Rev.* **1961**, 124, 1866.
- [151] M. Voda, J. García Solé, F. Jaque, *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 3755.
- [152] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* **1993**, 192, 55.
- [153] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **1976**, 32, 751.
- [154] M. J. Isasi, R. Saez-Puche, M. L. Veiga, C. Pico, A. Jerez, *Mat. Res. Bull.* **1988**, 23, 595.
- [155] R. Glaum, *Dissertation*, JLU Gießen, **1990**.
- [156] G. M. Sheldrick, TWINABS, University of Göttingen, **2002**.
- [157] S. Kouass, H. Boughzala, *Phosphorous, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **2006**, 181, 2641.
- [158] E. Hammer, *Dissertation*, Universität Bonn, **2011**.
- [159] H. Y. P. Hong, *Mater. Res. Bull.* **1976**, 11, 173.
- [160] N. Anantharamulu, K. Kotesware Rao, G. Rambabu, B. Vijaya Kumar, V. Radha, M. Vithal, *J. Mater. Sci.* **2011**, 46, 2821.
- [161] L. O. Hagman, P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.* **1968**, 22, 1822.
- [162] J. B. Goodenough, H. Y. P. Hong, J. A. Kafalas, *Mater. Res. Bull.* **1976**, 11, 203.
- [163] H. Ehrenberg, N. N. Bramnik, A. Senyshin, H. Fuess, *Solid State Sci.* **2009**, 11, 18-23.
- [164] M. Minakshi, P. Singh, D. Appadoo, D. E. Martin, *Electrochim. Acta* **2011**, 56, 4356.

-
- [165] J. Kretschmer, *Diplomarbeit*, Universität Bonn, **2009**.
- [166] A. Schnabel, *Diplomarbeit*, Universität Bonn, **2011**.
- [167] H. Mayer, *Monatsh. Chem.* **1974**, *105*, 46.
- [168] H. E. Swanson, G. M. Ugrinic, *National Bureau of Standards (U.S.), Circular* **1955**, *539*, 1.
- [169] M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt, P. Schmidt, *Chemische Transportreaktionen*, 1. Auflage, de Gruyter, Berlin, **2011**.
- [170] U. Kaiser, R. Glaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1755.
- [171] E. Tillmanns, W. Gebert, W. H. Baur, *J. Solid State Chem.* **1973**, *7*, 69.
- [172] S. T. Norberg, G. Svensson, J. Albertsson, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2001**, *57*, 225.
- [173] L. O. Hagman, P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.* **1969**, *23*, 327.
- [174] H. Fukuoka, H. Imoto, T. Saito, *J. Solid State Chem.* **1995**, *119*, 98.
- [175] A. Leclaire, M. M. Borel, A. Grandin, B. Raveau, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1988**, *25*, 323.
- [176] C. H. Huang, O. Knop, D. A. Othen, F. W. D. Woodhams, R. A. Howie, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 79.
- [177] K. M. White, P. L. Lee, P. J. Chupas, K. W. Chapman, E. A. Payzant, A. C. Jupe, W. A. Bassett, C.-S. Zha, A. P. Wilkinson, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3728.
- [178] V. V. Lisnyak, N. V. Stus', N. S. Slobodyanik, N. M. Belyavina, V. Y. Markiv, *J. Alloys Compd.* **2000**, *309*, 83.
- [179] A. Burdese, M. L. Borlera, *Ricerca Scientifica* **1960**, *30*, 1343.

-
- [180] G. Peyronel, *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* **1936**, *94*, 311.
- [181] H. Bethe, *Annalen der Physik* **1929**, *395*, 133.
- [182] C. K. Jørgensen, R. Pappalardo, H. H. Schmidtke, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1422.
- [183] D. E. Richardson, *J. Chem. Educ.* **1993**, *70*, 372.
- [184] B. N. Figgis, M. A. Hitchman, *Ligand Field Theory and Its Applications*, WILEY-VCH, New York, **2000**.
- [185] S. Minomura, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 903.
- [186] D. W. Smith, *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 2784.
- [187] M. Bermejo, L. Pueyo, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 854.
- [188] D. A. Cruse, J. E. Davies, J. H. Harding, M. Gerloch, D. J. Mackey, R. F. McMeeking, *CAMMAG, a FORTRAN Program*, Cambridge, **1980**.
- [189] M. Gerloch, *Magnetism and Ligand Field Theory*, Cambridge Univ. Press, **1983**.
- [190] M. Riley, *CAMMAG for PC. V 4.0*, University of Queensland, St. Lucia, **1997**.
- [191] M. Wermuth, C. Reber, H. U. Güdel, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3693.
- [192] B. A. Kozikowski, T. A. Keiderling, *Mol. Phys.* **1980**, *40*, 477.
- [193] B. A. Kozikowski, T. A. Keiderling, *Mol. Phys.* **1983**, *87*, 4630.
- [194] G. C. Allen, R. Al-Mobarak, G. A. M. El-Sharkawy, K. D. Warren, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 787.
- [195] B. N. Figgis, J. Lewis, *Progr. Inorg. Chem.* **1965**, *6*, 37.
- [196] H. P. Gunz, G. J. Leigh, *J. Chem. Soc.* **1971**, 2229.

-
- [197] A. Earnshaw, B. N. Figgis, J. Lewis, R. D. Peacock, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3132.
- [198] R. B. Johannesen, A. R. Lindberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5349.
- [199] R. B. Johannesen, G. A. Candela, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 67.
- [200] R. H. Blessing, *Acta Crystallogr.* **1995**, *A51*, 33.
- [201] H. Mayer, H. Voellenkle, *Monatsh. Chem.* **1972**, *103*, 1560.
- [202] M. S. Islam, *Dissertation*, Universität Bonn, **2011**.
- [203] K. Panagiotidis, R. Glaum, W. Hoffbauer, J. Weber, J. Schmedt auf der Günne, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2922.
- [204] C. Boman, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 123.
- [205] F. Liebau, *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 1103.
- [206] A. F. Reid, C. Li, A. E. Ringwood, *J. Solid State Chem.* **1977**, *20*, 219.
- [207] W. H. Zachariasen, *Z. Kristallogr.* **1930**, *73*, 1.
- [208] M. Schöneborn, *Dissertation*, Universität Bonn, **2008**.
- [209] M. Schöneborn, R. Glaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1843.
- [210] H. Fukuoka, H. Imoto, T. Saito, *J. Solid State Chem.* **1995**, *119*, 107.
- [211] H. Imoto, H. Fukuoka, S. Tsunesawa, H. Horiuchi, T. Amemiya, N. Koga, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4172.
- [212] C. E. Boman, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 116.
- [213] P. T. Nguyen, R. D. Hoffman, A. W. Sleight, *Mater. Res. Bull.* **1996**, *30*, 1055.
- [214] T. Saito, T. Terashima, M. Azuma, M. Takano, T. Goto, H. Ohta, W. Utsumi, P. Bordet, D.C. Johnston, *J. Solid State Chem.* **2000**, *153*, 124.